M. PINTA

recherche et dosage des éléments traces

RECHERCHE ET DOSAGE
DES
ÉLÉMENTS TRACES

RECHERCHE ET DOSAGE
DES
ÉLÉMENTS TRACES

SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION
SPECTROGRAPHIE D'ÉMISSION
POLAROGRAPHIE

PAR

Maurice PINTA
Ingénieur E.N.S.C.P.
Ingénieur - Docteur
Maître de Recherches à l'O.R.S.T.O.M.

PRÉFACE DE

Félix TROMBE
Directeur de Recherches au C.N.R.S.

DUNOD
PARIS
1962

© DUNOD, 1961

PRÉFACE

Pour le chimiste de 1900, la définition de la pureté d'un corps reposait surtout sur des critères chimiques, les uns fondamentaux donnant la valeur de la masse atomique, les autres secondaires bien que souvent très importants conduisant à la détection d'impuretés éventuellement présentes.

La réaction chimique reste, pour le contrôle de certains éléments comme le fer, par exemple, une méthode extrêmement sensible ; mais il est bien des cas où son domaine d'intervention est très limité et notoirement insuffisant pour la définition d'un corps pur comme on le conçoit actuellement.

Il existe même, dans certaines familles d'éléments, une telle parenté chimique que leur distinction et leur définition ne peuvent reposer que sur des tests physico-chimiques. Je citerai, en particulier, le cas des 14 éléments des terres rares qui se retrouvent pratiquement tous ensemble quelle que soit la méthode chimique employée et qui échappent même, sinon pour une identification grossière, au contrôle fondamental de la masse atomique ; leurs masses atomiques respectives sont, en effet, à la fois élevées et très voisines.

On comprend que Georges URBAIN, qui consacra plus de 40 ans de sa vie scientifique à l'étude des terres rares, se soit trouvé, dès le début de ses recherches, dans l'obligation d'étendre le clavier de ses méthodes de contrôle et de faire appel à des techniques physico-chimiques, alors toutes nouvelles.

Je voudrais rappeler ici quelques dates et quelques noms liés à l'histoire de la spectroscopie.

Après les travaux de NEWTON (1678) et YOUNG (1802) FRAUNHOFER construit, en 1814, le premier spectroscope à prisme. En 1842, BECQUEREL et DRAPER utilisent les premiers spectrographes (photographie du spectre solaire). C'est en 1859 que KIRCHHOFF et BUNSEN identifient le rubidium et le césium par spectrographie de flamme.

En 1869, ANGSTROM parvient à mesurer les longueurs d'ondes des raies solaires.

En 1875, LECOQ DE BOISBAUDRAN découvre le gallium, puis en 1895, plusieurs éléments des terres rares : c'est la première application de la spectroscopie à l'analyse des traces.

En 1909, URBAIN découvre le lutécium ; il professe le premier cours sur l'analyse spectrale et décrit les conditions d'utilisation de l'arc au carbone comme source des spectres caractéristiques des éléments pour la détection des impuretés dans un élément principal. C'est le premier pas vers la détermination quantitative des impuretés ; la qualification de corps spectroscopiquement pur devient synonyme de haute pureté.

En 1920, une étape importante est réalisée dans l'analyse des traces avec la mise en évidence par DE GRAMMONT, des raies les plus sensibles (*raies ultimes*) de chaque élément.

Depuis lors, d'innombrables travaux de recherches ont conduit à des progrès considérables. Les spectres de flammes, d'arc et d'étincelle permettent aujourd'hui des identifications et des dosages très sensibles dans les milieux les plus divers.

En polarographie, l'évolution des techniques est plus récente.

En 1898, PALMAER utilise la première électrode à goutte de mercure, mais c'est en 1922 que HEYROVSKY, en étudiant les caractéristiques de la courbe tension-courant dans l'électrolyse de substances électro-oxydables ou électro-réductrices, lance les bases théoriques et expérimentales de l'analyse polarographique. L'importance de cette méthode pour les analyses de traces minérales et organiques n'a fait que croître et les travaux qui la concernent sont aujourd'hui innombrables.

En 1959, 37 ans après la conception du premier polarographe, le prix Nobel est décerné à HEYROVSKY pour l'ensemble de son œuvre sur la polarographie.

La définition des corps et la recherche de leurs impuretés, souci majeur du chimiste de tous les temps, reste celui du chimiste moderne aussi bien dans le domaine de la science pure que dans celui des applications. La géochimie, la métallurgie, les industries céramiques, les industries électriques, l'électronique, etc... doivent, en effet, de spectaculaires progrès à la connaissance et au dosage des éléments traces. La détermination des éléments traces n'intéresse pas seulement les contrôles de pureté, car certains éléments, en quantité infime, jouent un rôle, parfois essentiel, pour obtenir ou exalter des phénomènes physiques déterminés.

Dans les milieux vivants, le rôle de l'élément trace est aussi fondamental. On doit à Claude BERNARD (1857) les directives de recherches conduisant à la connaissance des métalloenzymes et au professeur Gabriel BERTRAND, la découverte du rôle essentiel que jouent, au point de vue biochimique et biocatalytique, les éléments à l'état de traces. Il serait facile de donner bien d'autres exemples.

Le livre magistral « Recherche et dosage des éléments traces » que mon camarade et ami Maurice PINTA m'a fait l'honneur de me demander de présenter et de commenter est donc d'une opportunité indiscutable. Maurice PINTA était particulièrement qualifié pour l'écrire. Il avait, dès le début de sa carrière scientifique, abordé chez le professeur SERVIGNE, à l'Institut Agrono-

mique, les techniques difficiles de spectroscopie de flamme et d'arc. C'est à cette étude, faite en vue de la soutenance de sa thèse, que nous devons, en particulier, un moyen nouveau et sensible d'identification et de dosage des éléments des terres rares.

Après l'achèvement de sa thèse, Maurice PINTA eut rapidement d'importantes responsabilités, il mit son expérience au service de la recherche scientifique outre-mer, sous la direction du professeur COMBES. Depuis 1952, il dirige le Laboratoire de Spectrographie de l'Institut d'Enseignement et de Recherche Tropicale. A ce titre, il a non seulement fait de nombreuses études originales, mais également collaboré, sous la direction de Georges AUBERT aux vastes enquêtes faites sur les caractères physiques et chimiques des sols tropicaux. Auteur de nombreuses publications, Maurice PINTA a donc aussi à son actif de très nombreux rapports sur la présence des oligo-éléments et éléments traces dans les sols, les roches, les végétaux.

Ses travaux ne se bornent d'ailleurs pas à la mise en œuvre de techniques très fines et très précises ; il étudie, avec une curiosité toujours en éveil, les phénomènes fondamentaux de la spectrométrie, prêt à saisir le fait nouveau susceptible d'une application.

Ajoutons que, depuis quelques années, l'Organisation des Nations Unies a fait appel à la compétence de Maurice PINTA pour étudier par les méthodes physico-chimiques, la composition organique et minérale des opiums, en vue de définir leur origine géographique.

« Recherche et dosage des éléments traces » se rapporte principalement à la spectrophotométrie d'absorption, à la spectroscopie d'émission et à la polarographie, mais l'auteur est loin de se limiter à la description détaillée des techniques précédentes. Dès le début, il situe au premier plan des problèmes généraux l'échantillonnage, la solubilisation et l'enrichissement des échantillons par les méthodes physico-chimiques modernes : séparation électrolytique, échange d'ions, chromatographie.

La présentation générale des méthodes comporte aussi des exposés critiques sur les erreurs de divers ordres qui peuvent conduire à une interprétation erronée des résultats.

Dans les divers chapitres qui suivent, sont développées toutes les lignes générales d'études indiquées dans l'exposé général.

Sans vouloir reprendre, ni même commenter les détails de chacun d'eux, disons que l'on rencontre à chaque page le souci de l'auteur d'apporter au lecteur le maximum d'informations théoriques et pratiques sur les expériences décrites. Il est frappant également de constater le développement de certains séparations chimiques, préambule indispensable à la réalisation des mesures physiques proprement dites.

Le volume se termine par un commentaire relativement détaillé sur d'autres techniques d'avenir concernant la détermination des éléments traces : analyse par fluorescence X, activation aux neutrons et dilution isotopique. Une abon-

dante documentation bibliographique (plus de 2 000 références) augmente encore la valeur de cet important travail.

Je suis persuadé que l'ouvrage de Maurice PINTA, remarquable et original à bien des titres, constituera un document de base pour les laboratoires modernes. Il mérite la plus large diffusion dans les milieux scientifiques et techniques.

Félix TROMBE,
Directeur de Recherches
Membre du Comité National du C. N. R. S.
Directeur des Laboratoires
des Terres Rares et de l'Energie solaire

TABLE DES MATIÈRES

Pages

PRÉFACE v

INTRODUCTION 1

PREMIÈRE PARTIE

PROBLÈMES GÉNÉRAUX

CHAPITRE I

Les méthodes de recherches 13

1. Préparation et traitement de l'échantillon 14
   1.1. Minéralisation, solubilisation 14
   1.2. Séparation des éléments, enrichissement 14
      1.2.1. Extraction par complexes organiques 15
      1.2.2. Séparations électrolytiques 15
      1.2.3. Echange d'ions et chromatographie 16
   1.3. Méthodes de dosage 17

2. Analyse par spectrophotométrie d'absorption 18
   2.1. Principe et méthodes 18
   2.2. Techniques particulières 18

3. Analyse par spectroscopie d'émission 19
   3.1. Principe et méthodes 19
   3.2. Méthodes pratiques 20
      3.2.1. Spectrographie et spectrophotométrie de flamme 20
      3.2.2. Spectrographie d'arc 21
      3.2.3. Spectrographie d'étincelle 22
      3.2.4. Spectrométrie à lecture directe 22

4. Analyse polarographique 22
   4.1. Principes et méthodes 22
   4.2. Techniques particulières 23

5. Autres méthodes physico-chimiques d'analyse 24

6. Comparaison des méthodes 24

7. Méthodes statistiques d'interprétation des résultats 29
7.1. Intérêt de la méthode 29
7.2. Méthode d'interprétation des résultats 30
7.2.1. Courbe de fréquence, écart quadratique moyen 30
7.2.2. Interprétation pratique 31
7.3. Exemple pratique 33
7.4. Conclusion et autres applications 35

8. Problèmes de contamination 37
8.1. Contamination des échantillons au prélèvement 37
8.2. Contamination par les réactifs d'analyse et le matériel de laboratoire 38
8.2.1. Produits et réactifs 38
8.2.2. Matériel de laboratoire 39
8.2.3. Récipients, vases, verrerie 40
8.3. Contamination par l'atmosphère, le laboratoire, le personnel 42

Bibliographie 43

CHAPITRE II

Solubilisation des échantillons, extraction des éléments traces et oligo-éléments 44

1. Attaque et solubilisation des milieux minéraux 44
1.1. Solubilisation des sols 44
1.1.1. Extraction des éléments totaux 44
1.1.1.1. Calcination 44
1.1.1.2. Attaque acide 45
1.1.1.3. Attaque alcaline 47
1.1.1.4. Cas particulier du bore 49
1.1.2. Problème agronomique des éléments assimilables 49
1.2. Solubilisation des roches et minerais 55

2. Attaque et solubilisation des milieux végétaux et animaux 56
2.1. Minéralisation par calcination, insolubilisation de la silice 56
2.2. Minéralisation par attaque acide 57

3. Solubilisation des métaux et alliages 59

Bibliographie 60

CHAPITRE III

Séparation des éléments traces à l'aide des complexes organiques 64

1. Séparation des éléments à la dithizone 64

2. Séparation des éléments à l'hydroxyquinoléine, la thionalide, l'acide tannique 70
2.1. Hydroxyquinoléine ou oxine 70
2.2. Thionalide 73

2.3. Acide tannique 74
2.4. Séparation des éléments par l'emploi simultané d'oxine, thionalide, acide tannique 75

3. Séparation des éléments au dithiocarbamate, association à la dithizone et l'oxine, séparation du fer à l'éther 76
3.1. Dithiocarbamate 76
3.2. Extraction au diéthyldithiocarbamate, à la dithizone, à l'oxine. Séparation des éléments traces des milieux végétaux 77
3.3. Séparation du fer à l'éther 78
3.4. Application à la séparation des éléments traces dans les sols, les roches, les minéraux 79

4. Séparation des éléments à l'acide rubéanique 80
5. Réactifs divers utilisés dans la séparation des éléments traces 82
5.1. Cupferron 82
5.2. Oximes 83
5.2.1. Diméthylglyoxime 83
5.2.2. α-benzoïnoxime 83
5.2.3. Salicylaldoxime 83
5.3. α-nitroso-β-naphtol 84
5.4. Dithiol 85
5.5. Morin 85

Bibliographie 85

CHAPITRE IV

Séparation électrochimique des éléments traces 88

1. Electroséparation 88
1.1. Méthode pratique, dépôts des traces 88
1.2. Dépôts des éléments de base 90
1.3. Applications 90

2. Séparation électrolytique à potentiels contrôlés 90
2.1. Généralités 90
2.2. Méthodes expérimentales 93
2.3. Applications diverses 94

3. Séparation par électrolyse interne 95

Bibliographie 96

CHAPITRE V

Séparation des éléments traces par échanges d'ions et chromatographie 99

1. Séparation des éléments traces par échange d'ions 99
1.1. Généralités 99
1.2. Principes d'utilisation des échangeurs d'ions à la séparation des éléments traces 102

1.3. Utilisation des résines échangeurs de cations à la séparation des éléments traces 103
1.4. Applications pratiques des échangeurs de cations 105
1.5. Utilisation des résines échangeurs d'anions à la séparation des éléments traces 105
1.6. Application pratique des échangeurs d'anions 107

2. Chromatographie par adsorption 108
2.1. Généralités 108
2.2. Chromatographie sur colonne 108
2.3. Applications pratiques de la chromatographie sur colonne 109
2.3.1. Chromatographie sur adsorbant minéral 109
2.3.2. Chromatographie sur adsorbant organique 111

3. Chromatographie de partage sur papier 112
3.1. Généralités 112
3.2. Applications de la chromatographie sur papier 114
3.2.1. Chromatographie des complexes métalliques, analyse des sols et des produits végétaux et animaux 114
3.2.2. Chromatographie directe, analyse des minéraux et minerais 117
3.2.3. Méthodes de dosage après séparation chromatographique 118
3.2.4. Applications diverses 120

Bibliographie 120

DEUXIÈME PARTIE

ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION ET COLORIMÉTRIE

Chapitre VI

Dosage des éléments traces par spectrophotométrie d'absorption. Notions générales 127

1. Principe 127

2. Lois expérimentales 128

3. Méthodes et appareillages 129
3.1. Procédés visuels 129
3.2. Procédés photoélectriques 130

4. Mise au point d'une méthode de dosage 133

5. Fond spectral 134

6. Correction du fond spectral 134
6.1. Méthode de correction graphique 135
6.2. Méthode de correction géométrique 136

7. Sensibilités des dosages spectrophotométriques 137

Bibliographie 141

CHAPITRE VII

Dosage spectrophotométrique des éléments traces 142

1. Métaux alcalins 142
   1.1. Sodium, potassium 142
   1.2. Lithium, rubidium, césium 143
      1.2.1. Lithium 143
      1.2.2. Rubidium, césium 144

2. Béryllium, magnésium, calcium, strontium, baryum 144
   2.1. Béryllium 144
      2.1.1. Méthode à la quinalizarine 144
      2.1.2. Méthode au morin 145
      2.1.3. Applications 146
   2.2. Magnésium 146
      2.2.1. Méthodes au jaune titane et au jaune thiazol 146
      2.2.2. Méthode à l'hydroxyquinoléine 147
      2.2.3. Autres méthodes 148
   2.3. Métaux alcalino-terreux 149
      2.3.1. Détermination du calcium 149
      2.3.2. Détermination du baryum 149
      2.3.3. Détermination du strontium 150
      2.3.4. Conclusion 150

3. Scandium, yttrium, lanthane, terres rares 150
   3.1. Scandium, yttrium 151
   3.2. Lanthane 151
   3.3. Cérium 151
   3.4. Terres rares 152

Bibliographie 154

CHAPITRE VIII

Dosage spectrophotométrique des éléments traces 157

1. Titane, zirconium, hafnium, thorium 157
   1.1. Titane 157
      1.1.1. Dosage dans les aciers 158
      1.1.2. Dosage dans les milieux biologiques 159
      1.1.3. Autres méthodes 159
      1.1.4. Applications 160

1.2. Zirconium 160
1.2.1. Méthodes de dosage 168
1.2.2. Applications 161
1.3. Hafnium 161
1.4. Thorium 161

2. Vanadium, niobium, tantale 162

2.1. Vanadium 162
2.1.1. Méthode à l'eau oxygénée 162
2.1.2. Méthode au phosphotungstène 162
2.1.3. Méthode à l'acide benzo-hydroxamique, analyse des plantes et des sols 163
2.1.4. Dosage dans les aciers 164
2.1.5. Autres méthodes 164
2.1.6. Applications diverses 164
2.2. Niobium, tantale 165

3. Chrome, molybdène, tungstène, uranium 165

3.1. Chrome 165
3.1.1. Méthode à la diphénylcarbazide, analyse des roches, sols, et extraits de sols 165
3.1.2. Détermination du chrome sous forme d'ion chromique .. 166
3.2. Molybdène 167
3.2.1. Méthode au sulfocyanure, analyse des sols et des roches, des aciers 167
3.2.2. Méthode au dithiol, analyse des sols, roches 170
3.2.3. Méthodes diverses 171
3.3. Tungstène 171
3.3.1. Méthode au sulfocyanure 172
3.3.2. Méthode au dithiol 172
3.4. Uranium 173
3.4.1. Méthode fluorimétrique 173
3.4.2. Autres méthodes 174

4. Manganèse, rhénium 175

4.1. Manganèse 175
4.1.1. Méthode au permanganate, analyse des roches, sols, minéraux 175
4.1.2. Analyse des eaux 176
4.1.3. Analyse des produits végétaux et animaux 176
4.1.4. Analyse des aciers 177
4.1.5. Méthode à la formaldoxime 177
4.2. Rhénium 177

Bibliographie 178

Chapitre IX

Dosage spectrophotométrique des éléments traces 185

1. Fer, cobalt, nickel, métaux de la mine du platine 185
1.1. Fer 185
1.1.1. Méthode au sulfocyanure, analyse des milieux animaux, minéraux, végétaux 186
1.1.2. Méthode à l'orthophénanthroline, analyse des milieux végétaux et animaux 187
1.1.3. Méthode à l'acide thioglycolique 188
1.1.4. Méthode à l'αα'bipyridine 189
1.1.5. Autres méthodes 189
1.1.6. Applications diverses du dosage du fer à l'état de traces .. 190
1.2. Cobalt 190
1.2.1. Méthode au sel nitroso-R ; analyse des sols, milieux végétaux et animaux 190
1.2.2. Méthode au sulfocyanure, analyse des métaux et alliages. 192
1.2.3. Méthodes diverses de dosage des traces de cobalt 192
1.2.4. Applications 193
1.3. Nickel 193
1.3.1. Méthode à la diméthylglyoxime 193
1.3.2. Méthodes diverses de dosage des traces de nickel 195
1.3.3. Applications 195
1.4. Métaux de la mine du platine 195
1.4.1. Ruthénium 196
1.4.2. Rhodium 196
1.4.3. Palladium 196
1.4.4. Osmium 196
1.4.5. Iridium 197
1.4.6. Platine, dosage du platine au chlorure stanneux 197

2. Cuivre, argent, or 197
2.1. Cuivre 197
2.1.1. Méthode à la dithizone, analyse des sols, roches, milieux végétaux et animaux 198
2.1.2. Méthode au diéthyldithiocarbamate, analyse des sols et des végétaux 199
2.1.3. Méthode à la cuproïne, analyse des sols, des milieux végétaux et animaux, des métaux et alliages 200
2.1.4. Méthode à la bicyclohexanone, analyse des milieux biologiques 201
2.1.5. Méthodes aux phénanthrolines 202
2.1.5.1. Dosage à la néocuproïne 202
2.1.5.2. Dosage à la bathocuproïne 202
2.1.6. Méthode au zincon 203
2.1.7. Méthodes diverses 204
2.1.8. Applications 204
2.2. Argent 205
2.2.1. Méthode à la dithizone 205
2.2.2. Méthode à la rhodanine 205

2.3. Or 206
2.3.1. Méthode à la rhodanine 206
2.3.2. Méthode au chlorure stanneux 206
2.3.3. Autres méthodes 207

3. Zinc, cadmium, mercure 207
3.1. Zinc 207
3.1.1. Méthode à la dithizone, analyse des sols, roches, milieux végétaux et animaux 208
3.1.2. Autres méthodes 210
3.1.3. Applications diverses 211
3.2. Cadmium 211
3.3. Mercure 213
3.3.1. Méthode à la dithizone, analyse des milieux végétaux et animaux 213
3.3.2. Autres méthodes 214

Bibliographie 215

CHAPITRE X

Dosage spectrophotométrique des éléments traces 225

1. Bore, aluminium, gallium, indium, thallium 225
1.1. Bore 225
1.1.1. Méthode à la quinalizarine, analyse des végétaux 226
1.1.2. Méthode à la waxoline pourpre AS, analyse des sols, des végétaux 227
1.1.3. Méthode au curcumin, analyse des sols et des milieux biologiques 228
1.1.4. Méthode à la dianthrimide, analyse des sols et des végétaux 229
1.1.5. Méthode à l'acide carminique, analyse des roches, sols, milieux biologiques 229
1.1.6. Autres méthodes 230
1.1.7. Applications diverses 231
1.2. Aluminium 231
1.2.1. Méthode à l'hydroxyquinoléine 232
1.2.2. Méthode à l'aurinetricarboxylate ou aluminon 233
1.2.3. Méthode à l'ériochrome cyanine R, analyse des milieux végétaux 234
1.2.4. Autres méthodes 235
1.2.5. Applications 235
1.3. Gallium 235
1.3.1. Méthode fluorimétrique 236
1.3.2. Autres méthodes 236
1.4. Indium 237
1.4.1. Méthode à l'hydroxyquinoléine 237
1.4.2. Méthode à la dithizone 237
1.5. Thallium 237

2. Silicium, germanium, étain, plomb 238
2.1. Silicium 238
2.1.1. Méthode au silicomolybdate 238
2.1.2. Méthode au bleu de molydbène, analyse des milieux biologiques 239
2.1.3. Applications diverses 240
2.2. Germanium 240
2.2.1. Méthode au bleu de molybdène 240
2.2.2. Méthode à la phénylfluorone 241
2.3. Etain 241
2.3.1. Méthode au dithiol, analyse des produits biologiques et alimentaires 242
2.3.2. Méthode au phosphomolybdate 242
2.3.3. Méthode à la phénylfluorone 243
2.3.4. Méthode à l'hydroxyquinoléine 243
2.3.5. Applications diverses 244
2.4. Plomb 244
2.4.1. Méthode à la dithizone, analyse des roches, sols, produits biologiques, eaux, métaux et alliages 244
2.4.2. Applications pratiques 245

3. Phosphore, arsenic, antimoine, bismuth 245
3.1. Phosphore 245
3.1.1. Méthode par réduction du phosphomolybdate, analyse des produits minéraux, végétaux, animaux, des métaux et alliages 246
3.1.2. Méthode au phosphomolybdovanadate d'ammonium, analyse des produits minéraux, végétaux, animaux, des métaux 247
3.2. Arsenic 247
3.2.1. Méthode au bleu de molybdène 248
3.2.2. Autres méthodes 249
3.2.3. Applications diverses 249
3.3. Antimoine 249
3.3.1. Méthode à la rhodamine B 250
3.3.2. Méthode au violet de méthyle, autres méthodes 250
3.3.3. Applications diverses 250
3.4. Bismuth 251
3.4.1. Méthode à l'iodure 251
3.4.2. Méthode à la dithizone, analyse des sols et des végétaux. 251
3.4.3. Méthodes au dithiocarbamate, autres méthodes 252
3.4.4. Applications pratiques 253

4. Sélénium, tellure 253
4.1. Sélénium 253
4.2. Tellure 254

5. Fluor, chlore, brome, iode 254
5.1. Fluor 254
5.1.1. Séparation du fluor 254

5.1.2. Méthode de dosage au zirconium-alizarine, analyse des milieux végétaux et animaux 256
5.1.3. Autres méthodes 256
5.1.4. Applications diverses 257
5.2. Chlore 257
5.3. Brome 257
5.4. Iode 258
5.4.1. Séparation de l'iode 258
5.4.2. Méthode catalytique de dosage 261
5.4.3. Méthode par absorption ultra-violette 262

Bibliographie 262

TROISIÈME PARTIE

ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION

CHAPITRE XI

Analyse spectrographique : théorie, appareillage, méthode .. 275

1. Généralités 275
1.1. Notions théoriques élémentaires 275
1.2. Principe de l'analyse spectrale, méthodes 277
1.3. Méthodes des étalons internes 280

2. Appareillage, source d'excitation 282
2.1. Flammes 282
2.2. Arc électrique 285
2.2.1. Arc en courant continu 286
2.2.2. Arc alternatif haute tension 288
2.2.3. Arc intermittent 288
2.3. Etincelle 289
2.4. Conclusion 291

3. Appareillage spectrographique 291
3.1. Propriétés 292
3.2. Spectrographes à prisme 293
3.3. Spectrographes à réseau 294
3.4. Dispositif de projection de la source sur le spectrographe 295
3.5. Secteur à échelons logarithmiques 297

4. Instruments d'étude et de mesure des raies 299
4.1. Projecteur de spectres 299
4.2. Comparateur de spectres 299
4.3. Densitomètres 300
4.4. Appareillage divers 301

Bibliographie 302

Chapitre XII

Méthodes photométriques de mesures des raies 304

1. Principe 304

2. Courbe caractéristique d'une émulsion 305

3. Détermination pratique du rapport d'intensités de deux raies, dans la technique des étalons internes, analyse quantitative 306
   - 3.1. Principe de la méthode des caractéristiques 306
   - 3.2. Méthode pratique 309
   - 3.3. Détermination du rapport d'intensité de deux raies avec correction de fond spectral 311
   - 3.4. Influence de la concentration de l'étalon interne 314
   - 3.5. Utilisation d'un élément de base comme étalon interne 316

4. Méthode générale pratique 317

5. Détermination de l'intensité relative d'une raie dans la technique de comparaison, analyse semi-quantitative 319

6. L'erreur en analyse spectrographique 321

Bibliographie 322

Chapitre XIII

Méthodes d'analyse des éléments traces par spectrographie et spectrophotométrie de flamme 324

1. Généralités 324
   - 1.1. Appareillage 324
   - 1.2. Choix du type de flamme 326
     - 1.2.1. Flammes classiques 326
     - 1.2.2. Flammes à hautes températures 327
   - 1.3. Sensibilité des émissions de flamme 329
     - 1.3.1. Flammes acétylène-air et hydrogène-oxygène 329
     - 1.3.2. Flamme cyanogène-oxygène 332
     - 1.3.3. Augmentation de l'intensité des émissions dans les flammes 334
   - 1.4. Enregistrement des spectres de flammes 335
     - 1.4.1. Plaques photographiques 335
     - 1.4.2. Récepteurs photoélectriques 336

2. Interactions en spectrophotométrie de flamme 337

3. Méthodes pratiques de dosage des éléments 338
   - 3.1. Dosage des métaux alcalins, Li, Na, K, Rb, Cs 339
   - 3.2. Dosage des éléments Mg, Ca, Sr, Ba 341
   - 3.3. Dosage des éléments Ag, Cr, Cu, Fe, Mn 343
     - 3.3.1. Méthode générale 343
     - 3.3.2. Manganèse 344
     - 3.3.3. Fer 345
     - 3.3.4. Cuivre 345
     - 3.3.5. Argent, chrome 346

3.4. Dosage des éléments Al, B, Cd, Co, Ga, In, La, Ni, Pb, Sc, terres rares, Tl, Y, méthodes diverses 347

4. Méthode d'analyse avec extraction par solvants organiques et spectroscopie de flamme 348
4.1. Principe 348
4.2. Dosage du fer dans les alliages 349
4.3. Dosage du cuivre dans les alliages ferreux 349
4.4. Dosage simultané de Cu, Ni, Mn dans les alliages d'aluminium 350
4.5. Dosage du chrome dans les minéraux et les alliages 350
4.6. Dosage de l'aluminium 351
4.7. Dosage des éléments traces dans les produits biologiques 352

5. Spectrophotométrie d'absorption atomique dans la flamme 352
5.1. Notions générales 352
5.1.1. Principes 352
5.1.2. Propriétés de la méthode 354
5.1.3. Sensibilité 356
5.2. Appareillage pratique 358
5.3. Méthodes pratiques d'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique, applications diverses 359

Bibliographie 361

CHAPITRE XIV

Méthodes d'analyse spectrographique qualitative et semi-quantitative 369

1. Introduction 369

2. Analyse qualitative 369
2.1. Préparation de l'échantillon, excitation 370
2.1.1. Echantillon 370
2.1.2. Arc électrique 371
2.1.3. Purification des électrodes 372
2.1.4. Préparation des électrodes 372
2.2. Sensibilité des éléments dans l'arc électrique 373
2.3. Photographie du spectre 375
2.3.1. Excitation à couche cathodique 375
2.3.2. Excitation anodique 376
2.4. Examen du spectre, recherche des éléments, spectre de référence 377

3. Analyse semi-quantitative 380
3.1. Généralités 380
3.2. Méthodes d'analyse semi-quantitative 380
3.3. Méthode de comparaison des raies 382
3.4. Méthode de dilution 384
3.5. Méthode d'apparition des raies 385
3.6. Méthode de comparaison des caractéristiques 388

4. Quelques applications de l'analyse spectrale qualitative et semi-quantitative 390

Bibliographie 391

CHAPITRE XV

Méthodes d'analyse quantitative des éléments traces par spectrographie d'arc 394

1. Généralités 394
   1.1. Principe 394
   1.2. Stabilité de l'arc, arc en atmosphère contrôlée 394
   1.3. Choix du tampon spectral 397
   1.4. Choix de l'étalon interne. Couples de raies utilisées 401

2. Analyse quantitative avec excitation à couche cathodique 408
   2.1. Préparation des électrodes 408
   2.2. Mode opératoire spectrographique 408
   2.3. Exemple pratique, analyse des cendres de produits biologiques .. 409
   2.4. Remarques générales 409

3. Analyse quantitative avec l'arc à courant continu 411
   3.1. Propriétés générales 411
   3.2. Arc cathodique et arc anodique 413
      3.2.1. Arc cathodique 413
      3.2.2. Arc anodique 413
      3.2.3. Techniques particulières de préparation des électrodes .. 414
   3.3. Technique spectrographique 415

4. Analyse quantitative avec l'arc intermittent et l'arc alternatif 417
   4.1. Arc intermittent 417
   4.2. Arc alternatif 418

Bibliographie 420

CHAPITRE XVI

Applications pratiques de l'analyse quantitative des éléments traces par spectrographie d'arc 424

1. Généralités 424

2. Analyse spectrographique des roches, des minéraux, des minerais, des sols, des eaux 424
   2.1. Analyse des roches et des minéraux 425
   2.2. Analyse des minerais 426
   2.3. Analyse des sols 426
   2.4. Analyse des eaux 427

3. Analyse des plantes et produits végétaux 428

4. Analyse des milieux et tissus animaux 429
   4.1. Analyse des éléments traces dans les tissus 429
      4.1.1. Méthodes générales 429
      4.1.2. Méthodes spéciales 430
   4.2. Analyse du sang et de l'urine 430

4.3. Applications de la spectrographie d'arc dans la recherche médicale 430
4.4. Contrôle des produits alimentaires d'origine animale 431

5. Analyse des métaux et alliages divers 431
5.1. Alliages à base de fer 432
5.1.1. Aciers 432
5.1.2. Fontes 433
5.2. Alliages à base de cuivre 433
5.3. Alliages à base d'aluminium et de magnésium 433
5.4. Alliages à base de nickel et de chrome 434
5.5. Alliages à base de plomb, d'étain et de zinc 434
5.6. Métaux et alliages divers 434

6. Analyse des pétroles, huiles, essences, lubrifiants et produits dérivés 435
6.1. Pétroles, essences, combustibles 435
6.2. Huiles lubrifiantes et graisses 436

7. Applications diverses de la spectrographie d'arc 437
7.1. Produits chimiques, métaux, engrais, textiles 437
7.2. Matériaux utilisés pour l'énergie nucléaire 437
7.3. Semi-conducteurs 438
7.4. Analyse spectrographique en criminologie, en toxicologie et dans la détection des fraudes 439
7.5. Analyse spectrographique dans l'étude de la pollution atmosphérique 439

Bibliographie 439

CHAPITRE XVII

Analyse quantitative des éléments traces par spectrographie d'étincelle 451

1. Généralités 451

2. Analyse des poudres non conductrices 452
2.1. Echantillon introduit dans l'électrode 453
2.2. Echantillon aggloméré à l'électrode 453
2.3. Spectrographie d'étincelle après séparation des éléments traces .. 454

3. Analyse des solutions 456
3.1. Technique classique 456
3.2. Spectrographie d'étincelle à l'aide de l'électrode poreuse ou « porode » 457
3.2.1. Méthode générale 457
3.2.2. Technique pratique 460
3.3. Spectrographie d'étincelle à l'aide de l'électrode tournante ou « rotrode » 462
3.3.1. Principe et propriétés 462
3.3.2. Réalisation pratique 463
3.3.3. Méthodes et applications 464

3.3.3.1. Analyse des milieux minéraux, végétaux, animaux 464
3.3.3.2. Analyse des métaux et alliages..... 465
3.3.3.3. Analyse des pétroles et produits dérivés..... 465

4. Applications de la spectrographie d'étincelle à la recherche des éléments traces 466
4.1. Roches, sols, minéraux, minerais..... 466
4.2. Milieux biologiques..... 467
4.3. Métaux et alliages..... 467
4.3.1. Alliages ferreux..... 467
4.3.2. Alliages non ferreux : cuivre, aluminium, magnésium, étain, plomb..... 468
4.3.3. Alliages divers..... 468
4.4. Pétroles, produits pétroliers, huiles lubrifiantes..... 468
4.5. Applications diverses..... 469

Bibliographie 469

CHAPITRE XVIII

Analyse spectrale à lecture directe 472

1. Généralités 472

2. Principe et emploi des spectromètres..... 473
2.1. Appareillage général..... 473
2.2. Enregistrement photoélectrique..... 475
2.3. Mesures des raies..... 476
2.3.1. Appareils à mesure instantanée..... 476
2.3.2. Appareils intégrateurs..... 477
2.4. Propriétés générales des spectromètres..... 478

3. Appareillages pratiques..... 479
3.1. Spectrolecteur automatique CAMECA..... 479
3.2. Appareils HILGER..... 480
3.3. Spectromètre à réseau concave BAIRD..... 481
3.4. Quantomètre ARL 14 000..... 482
3.5. Appareils divers..... 482
3.6. Spectromètre monocellulaire..... 483

4. Applications 484
4.1. Domaine d'application..... 484
4.2. Applications pratiques..... 484
4.2.1. Analyse des métaux et alliages..... 484
4.2.2. Analyse des produits non conducteurs..... 488
4.2.2.1. Analyse des roches, minéraux, minerais..... 488
4.2.2.2. Analyse des sols et des plantes..... 490
4.2.2.3. Analyse des pétroles et des huiles..... 491
4.3. Conclusions 491

Bibliographie 491

QUATRIÈME PARTIE

ANALYSE POLAROGRAPHIQUE

CHAPITRE XIX

Méthode polarographique d'analyse 497

1. Principe 497

2. Lois fondamentales 498

3. Dispositions expérimentales 501
   3.1. Influence de certains facteurs physico-chimiques sur la courbe de polarisation 501
   3.2. Maxima des courbes de polarisation 502
   3.3. Vagues catalytiques 503

4. Montages pratiques et appareillages 503
   4.1. Principe du polarographe 503
   4.2. Appareils 504
      4.2.1. Enregistrement polarographique 504
      4.2.2. Polarographie dérivée 505
      4.2.3. Compensation des courants de diffusion et des courants résiduels 506
   4.3. Electrodes et cellule polarographique 507
      4.3.1. Cellules classiques, électrode à gouttes de mercure 507
      4.3.2. Microcellules 507
      4.3.3. Electrode indicatrice en platine 508
      4.3.4. Electrodes impolarisables 509
   4.4. Interprétation géométrique des polarogrammes 509

5. Application de la méthode polarographique à l'analyse des éléments traces 511
   5.1. Méthode générale et domaine d'application 511
   5.2. Dispositions particulières à l'analyse polarographique des éléments traces 514
      5.2.1. Purification de l'électrolyte de base et des réactifs, séparation du zinc de l'hydroxyde de sodium, séparation du nickel et du zinc d'une solution ammoniaque-chlorure d'ammonium, séparation du fer des solutions de citrate de sodium, séparation des métaux alcalins et alcalino-terreux dans les solutions d'hydroxyde de tétraéthylammonium 514
      5.2.2. Purification du mercure 517

6. Polarographie oscillographique 518

7. Polarographie alternative 519
   7.1. Polarographie alternative à tension superposée 519
   7.2. Polarographie à ondes carrées 520
   7.3. Propriétés et applications de la polarographie alternative 521

8. Classification des méthodes polarographiques d'analyses 522
9. Travaux et ouvrages généraux 522
Bibliographie 523

Chapitre XX

Dosage polarographique des éléments traces 525

1. Métaux alcalins 525
2. Métaux alcalino-terreux, béryllium, magnésium 525
   2.1. Béryllium 525
   2.2. Magnésium 526
   2.3. Calcium, strontium, baryum 526
3. Scandium, yttrium, lanthane, terres rares 527
4. Titane, zirconium, hafnium, thorium 528
   4.1. Titane 528
   4.2. Zirconium, hafnium, thorium 529
5. Vanadium, niobium, tantale 529
   5.1. Vanadium 529
      5.1.1. Analyse des aciers 530
      5.1.2. Analyse des produits végétaux et biologiques 530
   5.2. Niobium, tantale 531
6. Chrome, molybdène, tungstène, uranium 531
   6.1. Chrome 531
      6.1.1. Analyse des aciers 532
      6.1.2. Analyse des sols, végétaux et eaux 532
   6.2. Molybdène 533
      6.2.1. Analyse des milieux biologiques et des sols 533
      6.2.2. Analyse des métaux et alliages 535
      6.2.3. Analyse des alliages de titane 536
   6.3. Tungstène 537
      6.3.1. Analyse des aciers 537
      6.3.2. Analyse des minéraux et minerais 538
      6.3.3. Autres méthodes 538
   6.4. Uranium 538
      6.4.1. Analyse des roches, sols, minerais, après séparation chromatographique 539
      6.4.2. Analyse des roches, minéraux après séparation sur échangeur d'ions 539
      6.4.3. Méthodes diverses 540
7. Manganèse, rhénium 541
   7.1. Manganèse 541
      7.1.1. Analyse des milieux biologiques et des sols 541
      7.1.2. Analyse des métaux et alliages 542

7.1.3. Applications diverses du dosage polarographique du manganèse 543
7.2. Rhénium 543

Bibliographie 543

Chapitre XXI

Dosage polarographique des éléments traces

1. Fer, cobalt, nickel 547
1.1. Fer 547
1.1.1. Analyse des minerais, sols, produits biologiques 548
1.1.2. Analyse des métaux et alliages 549
1.1.2.1. Dosage des traces de fer dans le cuivre et les alliages à base de cuivre 549
1.1.2.2. Dosage du fer et du cuivre dans les alliages à base d'aluminium 549
1.1.2.3. Applications diverses du dosage polarographique du fer 550
1.2. Cobalt 550
1.2.1. Analyse des produits végétaux et animaux, des minéraux, sols, eaux 550
1.2.2. Analyse du nickel, dosage des traces de cobalt 552
1.2.3. Autres applications 553
1.3. Nickel 553
1.3.1. Analyse des roches, sols, milieux végétaux et animaux .. 554
1.3.2. Analyse des métaux et alliages 555

2. Platine et métaux de la mine du platine, ruthénium, palladium, osmium, iridium 555

3. Cuivre, argent et or 556
3.1. Cuivre 556
3.1.1. Analyse des roches, minéraux, sols 556
3.1.2. Analyse des produits biologiques et alimentaires 557
3.1.3. Analyse des métaux et alliages 559
3.2. Argent 561
3.3. Or 561

4. Zinc, cadmium, mercure 562
4.1. Zinc 562
4.1.1. Analyse des roches, minéraux, minerais, sols 563
4.1.1.1. Dosage du zinc après séparation du fer 563
4.1.1.2. Dosage du zinc après séparation des éléments traces 563
4.1.1.3. Dosage du zinc sans séparation 564
4.1.2. Analyse des milieux végétaux et animaux, des eaux 565
4.1.3. Analyse des métaux et alliages 566
4.1.4. Applications diverses du dosage du zinc 568

4.2. Cadmium 568
4.2.1. Analyse des sols, roches, minerais, eaux 569
4.2.2. Analyse des milieux végétaux et animaux, des eaux 569
4.2.3. Analyse des métaux, alliages et produits divers 571
4.3. Mercure 572

Bibliographie 573

CHAPITRE XXII

Dosage polarographique des éléments traces

1. Aluminium, gallium, indium, thallium 579
1.1. Aluminium 579
1.2. Gallium, indium 580
1.3. Thallium 581
1.3.1. Analyse des milieux biologiques 581
1.3.2. Analyse des métaux et alliages 582

2. Silicium, germanium, étain, plomb 582
2.1. Silicium 582
2.2. Germanium 583
2.3. Etain 583
2.3.1. Analyse des produits biologiques et alimentaires, sols, minerais 584
2.3.2. Analyse des métaux et alliages, produits divers 585
2.4. Plomb 588
2.4.1. Analyse des milieux biologiques et des eaux 588
2.4.1.1. Analyse du sang, urine et autres milieux 589
2.4.1.2. Méthode générale de dosage du plomb dans les milieux biologiques 590
2.4.1.3. Analyse des eaux 591
2.4.2. Analyse des roches, sols, minerais et produits divers 591
2.4.3. Analyse des métaux et alliages 592
2.4.4. Analyse de l'essence et des huiles 594

3. Azote, phosphore, arsenic, antimoine, bismuth 595
3.1. Azote 595
3.2. Phosphore 597
3.3. Arsenic 597
3.3.1. Analyse des eaux 598
3.3.2. Analyse des produits biologiques 599
3.3.3. Dosage de l'arsenic en présence d'antimoine 600
3.3.4. Applications diverses 600
3.4. Antimoine 601
3.5. Bismuth 602
3.5.1. Analyse des milieux biologiques, sols, minéraux 602
3.5.2. Analyse des métaux 603

4. Soufre, sélénium, tellure 605
4.1. Soufre 605

4.2. Sélénium 606
4.3. Tellure 608

5. Fluor, chlore, brome, iode 608
5.1. Fluor 608
5.2. Chlore 609
5.3. Brome 609
5.4. Iode 610

CINQUIÈME PARTIE

AUTRES MÉTHODES PHYSICO-CHIMIQUES D'ANALYSES

CHAPITRE XXIII

Spectrométrie de fluorescence, spectrométrie X, méthodes radioactives et isotopiques

1. Spectrographie et spectrophotométrie de fluorescence 621
1.1. Définition et principe 621
1.2. Appareillage 622
1.3. Applications 622

2. Spectrographie et spectrométrie X par émission directe et par fluorescence 624
2.1. Généralités, principe des méthodes 624
2.2. Méthode pratique 626
2.2.1. Dispositifs d'analyse 626
2.2.2. Les tubes à rayons X 627
2.2.3. Le cristal analyseur 628
2.2.4. Les détecteurs de radiations 629
2.2.5. Préparation de l'échantillon 629
2.3. Applications de la spectrométrie de fluorescence au dosage des éléments traces 631

3. Méthodes radiométriques et isotopiques d'analyse 635
3.1. Généralités 635
3.2. Analyse par activation 637
3.2.1. Principe et sensibilité 637
3.2.2. Analyse par radioactivation et mesure du rayonnement à l'aide d'un compteur 640
3.2.3. Radioactivation et spectrométrie γ 640
3.2.4. Méthodes pratiques 641
3.2.5. Applications analytiques de la radioactivation 643
3.3. Méthodes d'analyse par dilution isotopique 646
3.3.1. Principe 646
3.3.2. Dilution isotopique et spectrométrie de masse 647
3.4. Conclusion 648

Bibliographie 648

TABLES DE CONSTANTES ET DE CALCULS

TABLE 1. — Colorants indicateurs de *p*H 661

TABLE 2. — Chromatographie. Valeurs de *Rf* des ions 662

TABLE 3. — Mélanges tampons de *p*H 1 à *p*H 12 664

TABLE 4. — Spectrographie 668

I. — Raies ultimes des éléments et raies interférentes (classées par éléments) 668

II. — Raies ultimes des éléments (classées par longueurs d'ondes) .. 673

TABLE 5. — Spectrographie. Valeurs de log i_0/i pour $i_0 = 50$ 675

TABLE 6. — Spectrographie. Valeurs de $\delta - \gamma$ en fonction de γ 676

TABLE 7. — Polarographie. Analyse polarographique des éléments, électrolytes utilisés et potentiels de demi-palier 678

INDEX ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS CITÉS 685

INDEX ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES 709

INDEX ALPHABÉTIQUE DES ÉLÉMENTS 715

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

	GROUPE I_A	GROUPE II_A	GROUPE III_A	GROUPE IV_A	GROUPE V_A	GROUPE VI_A	GROUPE VII_A	GROUPE $VIII_A$		GROUPE I_B	GROUPE II_B	GROUPE III_B	GROUPE IV_B	GROUPE V_B	GROUPE VI_B	GROUPE VII_B	GROUPE 0	
0																	0 Nn NEUTRON 1.0088	0
1	1 H HYDROGÈNE 1.0080																2 He HÉLIUM 4.003	1
2	3 Li LITHIUM 6.940	4 Be BÉRYLLIUM 9.013										5 B BORE 10.82	6 C CARBONE 12.010	7 N AZOTE 14.008	8 O OXYGÈNE 16.0000	9 F FLUOR 19.00	10 Ne NÉON 20.183	2
3	11 Na SODIUM 22.997	12 Mg MAGNÉSIUM 24.32										13 Al ALUMINIUM 26.97	14 Si SILICIUM 28.09	15 P PHOSPHORE 30.974	16 S SOUFRE 32.066	17 Cl CHLORE 35.457	18 A ARGON 39.944	3
4	19 K POTASSIUM 39.100	20 Ca CALCIUM 40.08	21 Sc SCANDIUM 44.96	22 Ti TITANE 47.90	23 V VANADIUM 50.95	24 Cr CHROME 52.01	25 Mn MANGANÈSE 54.93	26 Fe FER 55.85	27 Co COBALT 58.94	28 Ni NICKEL 58.69	29 Cu CUIVRE 63.542	30 Zn ZINC 65.377	31 Ga GALLIUM 69.72	32 Ge GERMANIUM 72.60	33 As ARSENIC 74.91	34 Se SÉLÉNIUM 78.96	35 Br BROME 79.916	36 Kr KRYPTON 83.80	4
5	37 Rb RUBIDIUM 85.48	38 Sr STRONTIUM 87.63	39 Y YTTRIUM 88.92	40 Zr ZIRCONIUM 91.22	41 Nb NIOBIUM 92.91	42 Mo MOLYBDÈNE 95.95	43 Tc TECHNÉCIUM 98.91	44 Ru RUTHÉNIUM 101.7	45 Rh RHODIUM 102.91	46 Pd PALLADIUM 106.7	47 Ag ARGENT 107.880	48 Cd CADMIUM 112.41	49 In INDIUM 114.76	50 Sn ÉTAIN 118.70	51 Sb ANTIMOINE 121.75	52 Te TELLURE 127.61	53 I IODE 126.91	54 Xe XÉNON 131.3	5
6	55 Cs COESIUM 132.91	56 Ba BARYUM 137.36	57 La LANTHANE 138.92	72 Hf HAFNIUM 178.6	73 Ta TANTALE 180.88	74 W TUNGSTÈNE 183.92	75 Re RHÉNIUM 186.31	76 Os OSMIUM 190.2	77 Ir IRIDIUM 193.1	78 Pt PLATINE 195.23	79 Au OR 197.2	80 Hg MERCURE 200.61	81 Tl THALLIUM 204.39	82 Pb PLOMB 207.21	83 Bi BISMUTH 209.000	84 Po POLONIUM 210	85 At ASTATE 210	86 Rn RADON 222	6
7	87 Fr FRANCIUM 223	88 Ra RADIUM 226.05	89 Ac ACTINIUM 227 96 Cm CURIUM 247	90 Th THORIUM 232.12	91 Pa PROTACTINIUM 231	92 U URANIUM 238.07													7

LANTHANIDES	57 La LANTHANE 138.92	58 Ce CERIUM 140.13	59 Pr PRASÉODYME 140.92	60 Nd NÉODYME 144.27	61 Pm PROMÉTHÉUM 147	62 Sm SAMARIUM 150.43	63 Eu EUROPIUM 152.0	64 Gd GADOLINIUM 156.9	65 Tb TERBIUM 159.2	66 Dy DYSPROSIUM 162.46	67 Ho HOLMIUM 164.94	68 Er ERBIUM 167.2	69 Tm THULIUM 169.4	70 Yb YTTERBIUM 173.04	71 Lu LUTÉCIUM 175.0

URANIDES	92 U URANIUM 238.07	93 Np NEPTUNIUM 237	94 Pu PLUTONIUM 242	95 Am AMÉRICIUM 243	CURIES	96 Cm CURIUM 247	97 Bk BERKELIUM 249	98 Cf CALIFORNIUM 251	99 Es EINSTEINIUM 254	100 Fm FERMIUM 253	101 Md MENDELEVIUM 256	102 No NOBELIUM	103

(Les masses atomiques se rapportent à O 16.0000)

Maurice PINTA. *Recherche et dosage des éléments traces.*

INTRODUCTION

Il a longtemps été d'usage, en chimie analytique, de qualifier de « *trace* » tout élément dont la concentration dans un milieu défini, est insuffisante pour permettre sa détermination quantitative, et il est encore fréquent, en analyse gravimétrique ou volumétrique, de désigner par « *traces* » ou « *traces indosables* » toutes concentrations inférieures à la limite de sensibilité de la méthode d'analyse. On peut se demander s'il est correct de parler de « recherche des éléments traces ». En fait, les progrès techniques amènent à abaisser de plus en plus la limite inférieure des concentrations détectables dans un milieu donné ; par suite, des teneurs anciennement désignées « *traces* » entrent maintenant dans la zone des concentrations dosables par les méthodes physico-chimiques : spectrophotométrie, spectrographie, polarographie... On parle couramment et universellement aujourd'hui d'« *analyse de traces* ». Si l'on considère un élément chimique d'après sa concentration dans un milieu, on est conduit à distinguer les « *macro* » et les « *micro-éléments* », la limite de concentrations entre ces deux groupes pouvant être fixée, bien arbitrairement d'ailleurs, à 10^{-3} ou 10^{-4}. Il convient donc, pour désigner un élément dont la concentration est indosable, d'abandonner le terme de « trace » et de rechercher une expression nouvelle moins révélatrice d'une impossibilité technique d'investigation ; bien plus, les récents progrès de la chimie nucléaire permettent d'ajouter que la détermination analytique de teneurs comprises entre 10^{-6} et 10^{-9}, inaccessibles directement par spectroscopie et polarographie, entre aujourd'hui dans le domaine d'application de la *radioactivation aux neutrons*.

Il serait, en conséquence, souhaitable que dans toute analyse, et particulièrement dans toute analyse portant sur des « micro-concentrations », soit précisée la limite des concentrations dosables pour chaque élément, ces limites n'étant, bien entendu, valables que dans des cas précis définis par l'élément déterminé, le milieu étudié, la méthode employée.

L'expression de « *trace* », utilisée pour désigner les éléments en très petites quantités, est essentiellement analytique et ne vaut que pour un milieu donné bien défini : sol, plante, milieu ou tissu biologique précis... ; ainsi, un élément tel que l'aluminium entre dans la composition du sol comme élément de base à une concentration de 5 à 20 %, et dans la composition du végétal cultivé sur le même sol, comme « élément trace » à une concentration de quelques parties par million (p.p.m.).

On pourrait encore critiquer l'emploi du terme « trace » en raison de l'analogie avec le mot « traceur » parfois employé par quelques radiobiologistes pour désigner les isotopes radioactifs utilisés dans l'étude de certains phénomènes ou réactions biologiques.

Malgré ces objections, il est de plus en plus question d'éléments traces, dans la littérature scientifique des pays européens aussi bien qu'américains, pour désigner tout élément en très petite concentration, ou plus précisément, en concentration inférieure à 10^{-3} ou 10^{-4} dans le milieu étudié et sans indication de limite minimale.

L'expression « *micro élément* » utilisée dans un sens analogue peut être préférée puisqu'elle n'entraîne pas les objections citées plus haut. Son emploi, toutefois, ne semble pas devoir se généraliser, pour le moment du moins.

Les termes « *éléments mineurs* » ou « *éléments secondaires* », assez répandus dans la littérature scientifique pour désigner les éléments à l'état de traces par opposition avec les « *éléments majeurs* » et les « *éléments principaux* » sont impropres à qualifier des éléments dont le rôle est au contraire souvent essentiel : il est en effet important de ne pas introduire avec le mot désignant un élément chimique présent à l'état de trace, une ambiguïté sur les propriétés mêmes de cet élément.

L'expression « *élément rare* » employée par certains auteurs pour désigner les éléments traces, est également à proscrire, car elle qualifie plus précisément les éléments en très faible concentration dans la nature : par exemple les métaux de la « mine du platine ».

Dans les langues d'origine latine ou grecque, on parle fréquemment d'« *oligo-éléments* » (du mot grec oligos signifiant *peu nombreux*). Cette expression, introduite par Gabriel BERTRAND et reprise par de nombreux biologistes, est utilisée pour qualifier un élément en très faible concentration, ayant en outre une fonction biochimique ou biocatalytique, ou susceptible d'intervenir biochimiquement dans les milieux vivants. Bien que cette définition ne corresponde pas exactement au sens étymologique du mot « *oligo* », il semble qu'elle puisse cependant être retenue en raison du sens précis qu'on tend à lui donner. Les éléments : *cuivre*, *zinc*, *fer*, *manganèse*, *iode*, et parfois *cobalt*, constituent les oligo-éléments nécessaires à la vie humaine ou animale ; *bore*, *silicium*, *molybdène*, et parfois *vanadium*, sont en outre nécessaires à la croissance des végétaux. On peut ajouter à cette liste les éléments : sélénium, plomb, étain, arsenic, antimoine, cadmium, nickel... parfois trouvés dans les milieux végétaux ou animaux où ils peuvent avoir une influence toxique. Par extension, on considère comme oligo-élément du sol, la fraction des éléments traces susceptible d'être assimilée par le végétal cultivé sur le sol. Les métallurgistes tendent également à employer le terme d'*oligo-éléments* pour désigner les constituants intervenant en faibles quantités dans la composition des alliages.

Nous emploierons dans cet ouvrage, malgré les remarques qui viennent d'être faites, les termes d'« *élément trace* » dans un sens aussi général que possible, et d'« *oligo-élément* », au sens plus particulier défini ci-dessus, en souhaitant que

ces expressions, ou toute autre mieux adaptée, soient définies plus officiellement.

L'état de nos connaissances sur les *éléments traces* est étroitement lié au progrès des méthodes physico-chimiques d'analyse. C'est au siècle dernier qu'apparaissent les premiers travaux : COINDET [6] en 1820 découvre le rôle essentiel de l'iode dans le traitement du goître, et BAUMANN [1] en 1895 montrait l'accumulation des traces d'iode dans la thyroïde. ZINOFFSKY [18] en 1886 mettait en évidence la présence de fer dans la molécule d'hémoglobine ; les travaux de Claude BERNARD [2] publiés à partir de 1857 devaient conduire à la découverte des *métalloenzymes* et de leur *rôle catalytique.*

DUTOIT et ZBINDEN [7] en 1929 relèvent dans une étude spectrographique de la composition minérale du sang humain la présence systématique de l'argent, aluminium, cuivre, fer, potassium, magnésium, manganèse, phosphore, silicium, titane, zinc dans tous les échantillons étudiés et la présence occasionnelle du cobalt, chrome, germanium, plomb, étain, nickel, strontium dans certains échantillons.

Les remarquables travaux de Gabriel BERTRAND [3] conduisent à distinguer dans la matière vivante les *éléments plastiques* et les *oligo-éléments.* Le premier groupe comprend : carbone, oxygène, hydrogène, azote, chlore, soufre, phosphore, calcium, magnésium, potassium et sodium, à des concentrations relativement importantes et formant des combinaisons chimiques très variées. Le second groupe (*oligo-éléments*) comprend : manganèse, fer, cuivre, zinc, bore, molybdène, cobalt, arsenic, fluor, brome, iode..., en quantité souvent très faible et ayant un rôle dynamique dans le milieu : ce sont de véritables *catalyseurs* régissant la fonction des éléments plastiques. L'œuvre de Gabriel BERTRAND [3] a le mérite essentiel d'ouvrir la voie aux travaux systématiques, aujourd'hui entrepris, sur le rôle des éléments traces dans le monde vivant.

Avec GOLDSCHMIDT [10-11] débutent en 1935, les recherches sur les éléments traces dans les sols, les minéraux, les roches. Dès lors, les travaux et publications se multiplient dans les domaines géologique, pédologique, agronomique, biologique. L'essor des techniques physico-chimiques reste à la base de ce développement. Le rôle et la fonction biologiques sont aujourd'hui établis pour certains éléments : l'iode entre dans la composition chimique de la thyroxine ; on trouve du fer, du cuivre, du zinc, du manganèse, du molybdène dans la composition de plusieurs enzymes ; le cobalt est nécessaire à la constitution de la vitamine B 12... Ainsi, des éléments, autrefois considérés comme contaminants sans fonction définie dans des milieux biologiques, sont aujourd'hui reconnus pour avoir un rôle essentiel en physiologie animale ou végétale.

Dans de nombreux cas, il reste encore souvent à en préciser le mécanisme d'intervention ; ainsi, LINES [13], UNDERWOOD et FILMER [16] ont montré qu'une déficience des sols et herbages en *cobalt* provoquait sur le bétail et en particulier les ovins de graves troubles : perte de poids, accélération de la respiration et de la circulation, état léthargique... Malgré les nombreux travaux sur cette maladie, qui a causé d'importants ravages en Australie et en Nouvelle-

Zélande, l'action biologique du cobalt n'est pas encore complètement connue. Un aspect du rôle physiologique des oligo-éléments réside dans leur action toxique lorsque leur concentration dépasse certaines valeurs : par exemple, FERGUSON, LEWIS et WATSON [8] ont montré que le *molybdène*, élément trace indispensable à la croissance de certains végétaux et dont la concentration normale est de l'ordre de 0,5 p.p.m., peut avoir un effet toxique sur des ruminants si l'herbage, et spécialement le trèfle, contient des quantités de 20 à 200 p.p.m. On observe également des effets toxiques avec le *cuivre* (BOYDEN et coll. [4]), le *manganèse* (OLSEN [15], WALLACE et coll. [17]), le *vanadium* (FRANKE et MOXON [9]). Il est encore à noter le rôle toxique d'éléments tels que : arsenic, antimoine, sélénium... qui, malgré l'absence de fonction biologique connue, sont cependant assimilables par certains tissus végétaux ou animaux où ils peuvent produire des troubles graves : FRANKE et MOXON [9], CALVERY [5], MILLER et BYERS [14].

Ces exemples d'ordre pratique soulignent toute l'importance du problème analytique des éléments traces. La connaissance du milieu doit, bien souvent, permettre de déceler et même de prévoir certaine carence ou toxicité afin de pouvoir ensuite y remédier. Si le rôle biologique de quelques éléments est bien connu, il est totalement ignoré pour d'autres. Ainsi, on relève la présence, dans la plupart des milieux vivants, de métaux alcalins rares, lithium et rubidium ; ces éléments sont-ils nécessaires à la vie du milieu, ont-ils une fonction précise, accompagnent-ils systématiquement le potassium, ont-ils le même rôle que cet élément ? Ce sont là des problèmes encore peu connus aujourd'hui et que l'on ne pourra résoudre qu'avec l'aide des méthodes physico-chimiques d'analyse.

Notons encore le rôle essentiel des éléments traces en métallurgie. Le Professeur CHAUDRON et son Ecole sont à l'origine d'importants travaux établissant l'influence déterminante d'éléments à l'état de traces (de 10 à 100 p.p.m.), sur les propriétés physiques et physico-chimiques des métaux et alliages. Un autre problème, lié à la connaissance des éléments traces, est la fabrication des semi-conducteurs dont les propriétés électriques et électroniques sont étroitement liées à la nature et à la concentration des impuretés présentes. En chimie nucléaire également, on peut souligner l'influence d'éléments traces sur les vitesses de réaction. L'analyse des éléments traces intéresse encore la préparation et la purification des produits chimiques, pharmaceutiques, agricoles..., les problèmes de pollution : pollution des eaux naturelles et industrielles, pollution de l'atmosphère par poussières ou fumées : atelier, mines... On trouvera dans la bibliographie donnée au cours de cet ouvrage, un aperçu plus étendu de la diversité des problèmes d'éléments traces.

Les travaux relatifs aux éléments traces sont aujourd'hui assez nombreux pour permettre de dégager une répartition des éléments dans les principaux milieux naturels. GOLDSMIDT [12], recherchant l'origine et l'évolution des éléments traces dans la nature, donnait en 1937 un aperçu fort intéressant de la répartition des éléments dans les roches ignées ; ces valeurs, consignées dans le tableau 1 conservent, aujourd'hui encore, l'intérêt d'un travail de base. L'abon-

dance de nos connaissances permet de donner un ordre de grandeur des variations de concentration des éléments dans quelques milieux naturels : écorce terrestre, sols, milieux végétaux et animaux ; les données actuelles concernant ces milieux sont schématiquement résumées dans les figures 1 à 4. Ces valeurs, recueillies dans la littérature, peuvent parfois être soumises à contestation en raison du progrès des méthodes analytiques, et sans vouloir leur accorder un caractère absolu, elles n'en constituent pas moins un aspect intéressant de la répartition générale des éléments traces.

TABLEAU 1.

Teneur de quelques éléments traces dans les roches ignées (p. p. m.)

Ag	0,1	Mo	2,5
As	5	Ni	80
Au	0,005	P	800
B	3	Pb	15
Ba	250	Pd	0,01
Be	6	Pt	0,005
Bi	0,2	Rb	310
Cb	20	Re	0,001
Cd	0,15	S	520
Ce	46	Sb	1 (?)
Cl	480	Sc	5
Co	23	Se	0,09
Cr	200	Sn	40
Cs	7	Sr	150
Cu	70	Ta	15 (?)
F	300	Te	0,002 (?)
Ga	15	Th	11,5
Ge	7	Ti	4 400
Hf	4,5	Tl	0,3
Hg	0,5	U	4
I	0,3	V	150
In	0,1	Y	21
La	18	W	1
Li	65	Zn	80
Mn	1 000	Zr	220

L'examen de ces schémas appelle quelques remarques générales :

1° On observe des écarts relativement faibles entre concentrations maximales et minimales, par rapport aux autres milieux, des éléments dans l'écorce terrestre (fig. 1) ; ce fait résulte vraisemblablement de l'insuffisance des résultats concernant la composition de l'écorce terrestre.

2° La dispersion des concentrations qui va en s'accentuant dans les sols (fig. 2), les végétaux (fig. 3), les milieux animaux (fig. 4) peut s'expliquer par le fait que le végétal puise ses principes nutritifs dans le sol tandis que l'être vivant les trouve directement ou indirectement dans le milieu végétal, et en

second lieu par la diversité et la complexité croissante des milieux lorsque l'on passe du sol au végétal et du végétal au tissu biologique animal.

3° Les milieux animaux et végétaux opèrent une sélection parmi les élé-

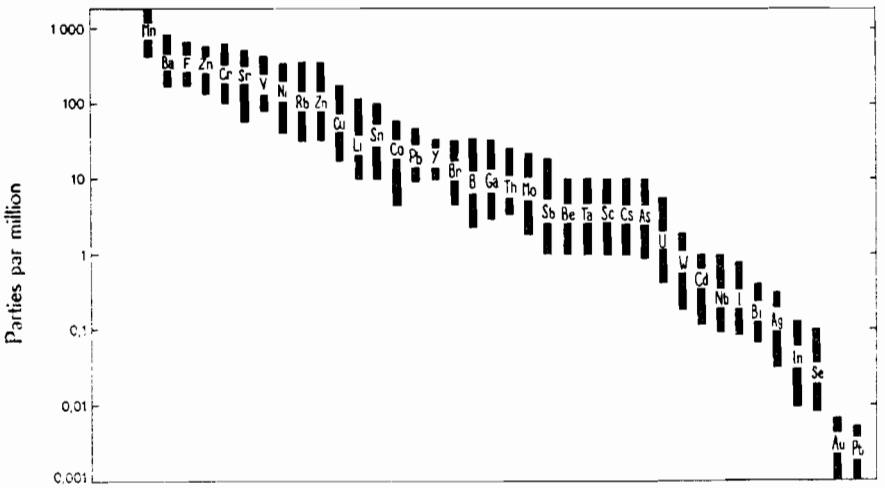


FIG. 1. — Répartition des éléments traces dans l'écorce terrestre.

ments traces ; considérés d'après leur concentration, les plus importants dans les tissus animaux sont : fer, fluor, zinc, cuivre, brome, lithium et dans les milieux végétaux : fer, manganèse, strontium, zinc, rubidium, baryum ; le

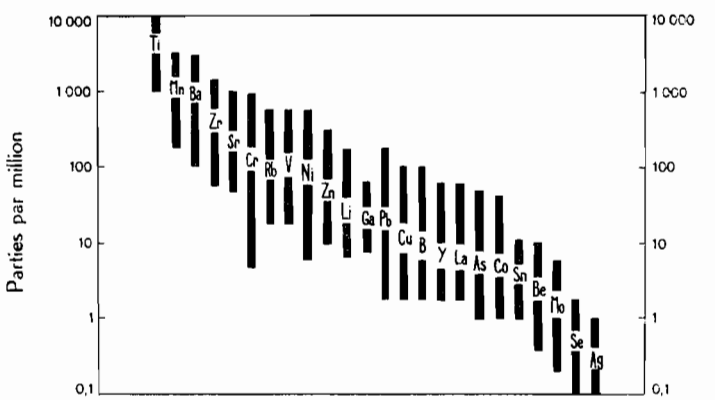


FIG. 2. — Répartition des éléments traces dans les sols.

sélénium, le molybdène qui sont parmi les éléments les plus rares dans le sol, figure 2, prennent une place plus importante dans les végétaux : figure 3 et les tissus animaux : figure 4 ; on peut noter la place caractéristique du titane dans

les figures 2, 3 et 4 ; celui-ci est parmi les éléments forts dans les sols, moyens dans les végétaux, faibles dans les tissus animaux.

Les exigences du règne végétal comme du règne animal se traduisent par des accumulations relatives de certains éléments : cet enrichissement est encore

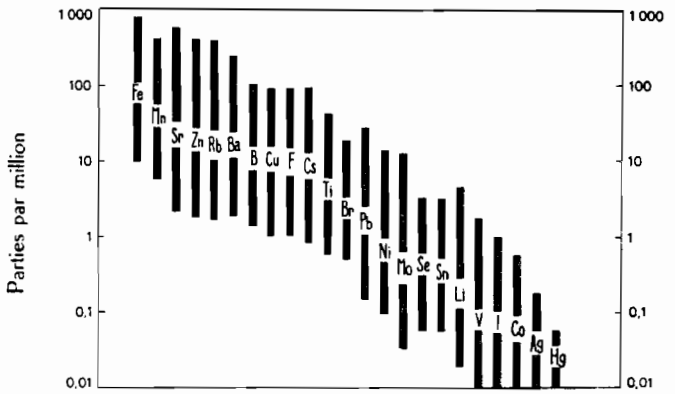


FIG. 3. — Répartition des éléments traces dans les tissus végétaux.

plus typique chez les espèces particulières animales ou végétales. Une constatation inverse peut être faite quand un élément du sol, sans utilité physiologique, se retrouve dans les végétaux placés sur ce sol ; il peut alors en résulter une action toxique sur le végétal.

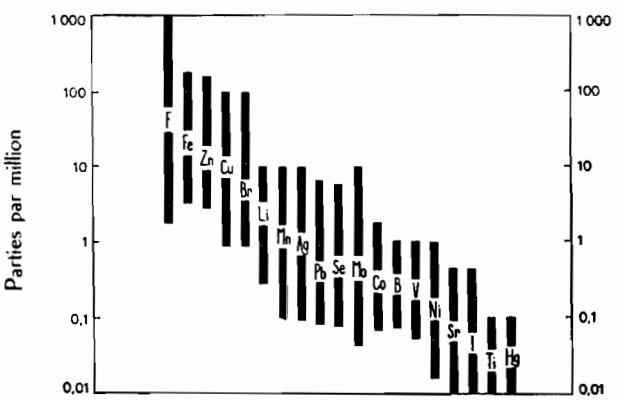


FIG. 4. — Répartition des éléments traces dans les milieux animaux.

4° Certains éléments en fortes concentrations dans les sols ne se retrouvent qu'à l'état de traces dans les milieux végétaux ou animaux.

5° Il convient enfin de souligner la disparité des données utilisées dans les figures 1 à 4. On trouve relativement peu de travaux d'ensemble sur les milieux

minéraux : roches, sols, mais ils portent sur un nombre important d'éléments ; il semble, au contraire, qu'en ce qui concerne les milieux végétaux ou animaux, l'attention se soit surtout portée sur les éléments susceptibles de jouer un rôle physiologique dans le milieu c'est-à-dire sur les *oligo-éléments*. Il en résulte que, si certains éléments ne sont pas notés dans les figures 1 à 4, on ne doit pas conclure à leur absence systématique du milieu ; l'insuffisance de sensibilité des techniques analytiques ou, le plus souvent, le manque de renseignements expérimentaux peuvent être des causes d'omission.

L'un des objectifs que nous nous sommes fixés est de dégager de la littérature, et principalement de celle parue au cours des quelques dix dernières années, les méthodes les plus générales, applicables dans les cas précis où se posent des problèmes d'éléments traces et oligo-éléments et possédant les qualités essentielles de sensibilité, précision, exactitude et rapidité requises. Il ne peut, en effet, être question de méthode universelle applicable à tous les milieux et à l'ensemble des éléments traces. La spectroscopie d'émission et d'absorption, la colorimétrie, la polarographie, offrent aujourd'hui d'excellentes méthodes utilisables pour l'analyse de milieux complexes tels que roches, minéraux, sols, milieux végétaux et animaux, produits chimiques, métallurgiques... Généralement, ces techniques analytiques ne sont applicables qu'aux substances minéralisées où toute matière organique a été au préalable détruite ou éliminée par calcination ou attaque acide oxydante. Une séparation des éléments traces est souvent utile sinon nécessaire pour éliminer les éléments interférents, et augmenter la sensibilité du dosage ; ce peut être, soit une séparation globale des éléments traces, soit une séparation particulière portant sur un élément déterminé.

Dans la *première partie* de cet ouvrage sont traités, d'une part, les méthodes de minéralisation des échantillons destinées à assurer la décomposition des matières organiques et la solubilisation de la fraction minérale, d'autre part, les procédés d'enrichissement éventuel des éléments traces : séparation des éléments sous forme de complexes organiques par précipitation ou extraction par solvant, séparation électrolytique des éléments traces (ou des éléments de base gênants), fractionnement par échange d'ions ou chromatographie ; ces méthodes peuvent intéresser soit un élément particulier, soit un groupe d'éléments.

Nous avons rassemblé, dans la *seconde partie*, les méthodes d'analyse par spectrophotométrie d'absorption ou colorimétrie, méthodes hautement éprouvées, pour lesquelles il a été tenu compte des récents progrès apportés par les chercheurs. Un choix était souvent à faire dans l'abondance des travaux relatifs à un élément donné, car il ne pouvait être question de les rapporter tous. Nous avons été guidé par les problèmes classiques et pratiques et, dans toute la mesure du possible, nous avons retenu les techniques d'application générale, adaptables au plus grand nombre possible de cas pratiques : milieux minéraux (roches, sols), milieux animaux et végétaux, métaux et alliages. Quelques techniques spéciales intéressant un élément et un milieu déterminés sont également décrites en raison de l'importance pratique du problème particulier.

Une *troisième partie* traite des méthodes spectrales d'émission. Après un exposé général des méthodes d'analyse qualitative, semi-quantitative et quantitative, sont présentées, avec quelques détails, les techniques de flamme, d'arc et d'étincelle avec discussion des possibilités d'application. Ces techniques intéressent les milieux cités plus haut et sont généralement applicables à un ensemble d'éléments dans des conditions opératoires analogues. Dans un chapitre spécial sont exposées les perspectives, dès à présent offertes par la spectrométrie d'émission autrement dit par l'analyse spectrale à lecture directe technique d'avenir où la cellule photo-électrique fait place à la plaque photographique.

L'analyse polarographique fait l'objet de la *quatrième partie* ; là encore, une sélection des méthodes a été faite comme en spectrophotométrie d'absorption. La polarographie, de création plus récente que la spectroscopie, se trouve de ce fait moins utilisée dans l'analyse des éléments traces. Toutefois, les publications et travaux sont suffisamment nombreux aujourd'hui pour que l'on puisse considérer la polarographie comme une technique convenant à l'analyse des éléments traces et oligo-éléments.

Dans une *cinquième partie* enfin, nous donnons un aperçu général de quelques autres techniques physico-chimiques : spectrométrie de fluorescence lumineuse et de rayons X, méthodes radiochimiques pour lesquelles il ne sera donné qu'un principe sommaire accompagné de quelques exemples d'applications pratiques ; le but est essentiellement de souligner les possibilités et perspectives offertes par ces techniques à l'analyse des éléments traces.

Ce livre est essentiellement pratique malgré les quelques paragraphes à caractère plus théorique, situés en tête de chaque partie et qui ont pour seul but de rappeler des *notions élémentaires* de nature à faciliter la compréhension des chapitres expérimentaux. Pour approfondir les principes de base de telle méthode, le lecteur se reportera aux ouvrages spécialisés, cités en référence. Ce livre ne doit pas être considéré cependant comme un traité bibliographique sur l'analyse des traces. Les références citées correspondent, soit à des mémoires originaux, soit à des travaux illustrant l'application d'une méthode dans tel ou tel cas particulier, soit encore à des techniques trop récentes et insuffisamment éprouvées pour être décrites en détail ; ceci ne retire d'ailleurs rien à la valeur et à l'intérêt de ces travaux. Aucune citation n'a cependant été systématiquement rejetée et l'auteur accueillera toujours favorablement tous mémoires, toutes remarques intéressant l'analyse des traces.

L'ouvrage peut intéresser le laboratoire d'application, ainsi que le laboratoire d'enseignement où les méthodes physico-chimiques sont de plus en plus recherchées par le chercheur et l'ingénieur, le chimiste et le technicien, à qui se posent des problèmes d'éléments traces, plus particulièrement du point de vue analytique. C'est là un vaste domaine englobant aussi bien la recherche fondamentale et théorique, que la recherche technique avec ses multiples applications industrielles.

BIBLIOGRAPHIE

[1] BAUMANN, E., Sur la présence normale de l'iode dans les tissus animaux (allemand), *Z. Physiol. Chem.*, **21**, p. 319 (1895-1896).

[2] BERNARD, C., *Leçons sur les effets des substances médicamenteuses*. Ed. Baillière, Paris (1857).

[3] BERTRAND, G., Sur le rôle des infiniment petits en agriculture, *Ann. Inst. Pasteur*, **26**, p. 852 (1912). L'importance des éléments oligo-synergiques en biologie. *Istituto di Sanita Publica Roma* (1937). *Jubilé Scientifique de* Gabriel BERTRAND. Ed. Gauthier-Villars. Paris, 1938.

[4] BOYDEN, R., POTTER, V. R., ELVERJEM, C. A., Effet d'une alimentation à forte teneur en cuivre sur les rats albinos (anglais). *J. Nutrition*, **15**, p. 397 (1938).

[5] CALVERY, H. O., Eléments traces dans les aliments (anglais). *Food. Res.*, **7**, p. 313-331 (1942).

[6] COINDET, J. F., Découverte d'un nouveau remède contre le goitre. *Ann. Chim. Phys.*, **15**, p. 49-59 (1820).

[7] DUTOIT, P. et ZBINDEN, C., Analyse spectrographique des cendres de sang et d'organes. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **188**, p. 16-29 (1929).

[8] FERGUSON, W. S., LEWIS, A. H. et WATSON, S. J., Action du molybdène dans la nutrition du bétail à lait (anglais). *Nature*, **141**, p. 553 (1938).

[9] FRANKE, K. W. et MOXON, A. L., Toxicité de As, Se, Te, V, et Mo par ingestion buccale (anglais). *J. Pharm. Exp. Ther.*, **61**, p. 89-102 (1937).

[10] GOLDSMIDT, V. M., Les éléments rares dans les cendres de charbon (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal., Ed.*, **7**, p. 1100-1102 (1935).

[11] GOLDSMIDT, V. M., Principes de distribution des éléments chimiques dans les minéraux et les roches (anglais). *J. Chem. Soc.*, p. 655 (1937).

[12] GOLDSMIDT, V. M., Lois de distributions géochimiques des éléments. Relation entre l'abondance des éléments et les types d'atomes (allemand). *Skrif. Norske Vid. Akad.*, I., *Mat. Nat. Kl. Oslo*, n° **4** (1937).

[13] LINES, E. W., Effets de l'ingestion de quantités minimes de cobalt par le mouton affecté par la «Coast disease». Notre préliminaire (anglais). *J. Counc. Sci. Ind. Res. Australia*, **8**, p. 117 (1935).

[14] MILLER, W. I. et BYERS, H. G., Le sélénium dans les plantes en relation avec sa présence dans les sols (anglais). *J. Agric. Res.*, **55**, p. 59 (1937).

[15] OLSEN, C., Toxicité du manganèse pour des espèces différentes de plantes (anglais). *Analyst.*, p. 788 (1936).

[16] UNDERWOOD, E. J. et FILMER, Dosage de l'élément biologiquement actif (Co) dans la limonite (anglais). *Australian Vet. Jour.*, **11**, p. 84 (1935).

[17] WALLACE, T., HEWITT, E. J. et NICHOLAS, D. J. D., Détermination des facteurs nuisibles aux plantes dans les sols acides (anglais). *Nature*, **156**, p. 778 (1945).

[18] ZINOFFSKY, Les grosses molécules d'hémoglobine (allemand). *Z. Physiol. Chem.*, **10**, p. 16-34 (1886).

PREMIÈRE PARTIE

PROBLÈMES GÉNÉRAUX

CHAPITRE I

LES MÉTHODES DE RECHERCHE

La recherche des éléments traces dans un milieu donné exige la mise en œuvre de techniques sensibles et précises. Les techniques chimiques classiques ne permettent généralement pas de résoudre à elles seules tous les problèmes d'éléments traces ; on doit faire appel aux propriétés physico-chimiques des éléments, souvent plus sensibles que les procédés gravimétriques ou volumétriques.

On utilise ainsi pour détecter et déterminer les *éléments traces*, les propriétés suivantes : *spectres d'absorption*, *spectres d'émission*, *courant de diffusion des électrolytes*, d'où résultent trois méthodes générales maintenant classiques : la *colorimétrie* ou la *spectrophotométrie d'absorption*, *la spectrographie d'émission*, *la polarographie*. Dans certains cas on peut faire appel à des propriétés plus spéciales, fondées notamment sur les émissions de rayons X : émission directe ou émission de fluorescence, sur l'activité catalytique des éléments, sur leurs propriétés radioactives... Le principe même de l'analyse gravimétrique, volumétrique ou titrimétrique peut être retenu dans certains cas : en particulier quand la teneur d'un élément est situé entre 10^{-3} et 10^{-2}, valeurs d'ailleurs fortes pour des éléments traces. Lorsque la teneur de l'élément recherché est inférieure à 10^{-3}-10^{-4}, un enrichissement chimique préalable est presque toujours indispensable et peut exiger une prise d'essai initiale de un kilogramme ou plus.

La figure I-1 schématise le domaine d'application des principales techniques d'analyse en fonction de la concentration des éléments dans le milieu étudié.

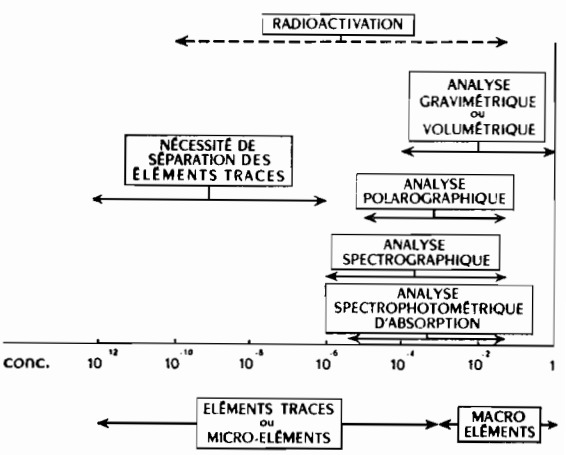


FIG. I-1. — Les méthodes de recherche des éléments traces.

Considérée d'un point de vue général, toute technique de dosage exige une préparation spéciale de l'échantillon destinée à, 1° éliminer les substances et éléments gênants, 2° amener les éléments étudiés entre des limites de concentrations conformes aux exigences du procédé de dosage, 3° mettre l'échantillon sous une forme appropriée, liquide ou solide, en présence des réactifs nécessaires au dosage.

Il y a lieu en conséquence d'envisager tout d'abord les techniques de préparation de l'échantillon avant d'étudier la détermination proprement dite.

Le choix d'une technique ayant été fait parmi les méthodes classiques, spectrophotométrie d'absorption, spectroscopie d'émission, polarographie, la validité du dosage pourra être éprouvée par une *étude statistique* des différentes causes d'erreur.

1. PRÉPARATION ET TRAITEMENT DE L'ÉCHANTILLON.

Ces techniques, dont le principe est énoncé ci-dessous, sont étudiées dans la première partie de l'ouvrage.

1. 1. Minéralisation, solubilisation.

Les procédés de préparation des échantillons, roches, sols, produits végétaux et animaux, métaux et alliages... sont décrits chapitre II.

D'une façon générale, les produits contenant des substances organiques (*produits biologiques*) doivent être minéralisés, soit par *calcination*, soit par *attaque acide*. Le résidu minéral peut parfois être analysé directement par spectrographie d'arc, c'est le cas, par exemple, du dosage de B, Cu, Mn, Fe, Al dans les cendres de produits biologiques.

Les *métaux* et *alliages* sont solubilisés par *attaque acide* si l'analyse n'est pas possible directement sur l'échantillon.

La minéralisation suivie de la solubilisation de l'échantillon, est nécessaire, d'une part lorsque l'analyse exige une séparation chimique, d'autre part, lorsque le dosage est effectué par toutes méthodes spectrophotométriques d'absorption et polarographiques ou par certaines techniques spectrographiques d'émission : flamme, étincelle...

1.2. Séparation des éléments, enrichissement.

Le traitement chimique de l'échantillon est un problème essentiel visant l'un des buts suivants :

— séparation d'un élément trace du milieu de base,

— séparation globale de plusieurs ou de l'ensemble des éléments traces, du milieu de base,

— séparation de l'un ou plusieurs des constituants de base susceptibles d'interférer dans le dosage,

— séparation des éléments traces entre eux en vue d'éliminer les interférences mutuelles,

— augmentation de la sensibilité de l'analyse en concentrant les éléments traces dans un poids ou un volume minimal.

Outre les procédés chimiques classiques par précipitation, distillation, solubilisation, les méthodes aujourd'hui les plus employées sont : *l'extraction* des éléments sous forme de *complexes organiques*, les *séparations électrolytiques*, la *chromatographie* et *l'échange d'ions*.

1.2.1. Extraction par complexes organiques.

L'extraction sous forme de complexes organiques étudiée chapitre III, consiste à former, à partir des éléments traces et dans des conditions bien définies, des complexes : *dithizonates*, *quinoléates*, *dithiocarbamates*... susceptibles soit de précipiter en milieu aqueux, du fait de leur très faible solubilité dans l'eau, soit d'être extraits dans un solvant organique tel que le chloroforme, l'éther... en raison de leur très grande solubilité dans ces milieux. L'association de plusieurs réactifs permet d'isoler un groupe d'éléments donnés. Ces méthodes sont largement exploitées :

— *à la séparation globale des éléments traces* dans les milieux tels que les sols et les végétaux ; *exemple*, dosage spectrographique des oligo-éléments: Ag, Co Cr, Mo, Ni, Pb, Sn, V, Zn après précipitation à l'hydroxyquinoléine, la thionalide et l'acide tannique ;

— *à la séparation d'un élément déterminé* ; *exemple*, dosage polarographique ou spectrophotométrique du zinc dans les milieux biologiques après extraction du dithizonate dans le chloroforme ;

— *à la séparation des éléments traces entre eux* ; *exemple*, séparation du cuivre, du cadmium et du zinc par extraction à *p*H contrôlé des dithizonates et dithiocarbamates dans le chloroforme.

1.2.2. Séparations électrolytiques.

Les séparations électrolytiques consistent à déposer sélectivement certains éléments sur la cathode ou l'anode au cours d'une électrolyse. Exécutée dans des conditions déterminées de tension, courant, électrodes, milieux de base..., il est possible de déposer soit les éléments traces, soit les éléments de base. L'application des méthodes électrolytiques à la séparation des traces est étudiée chapitre IV.

On distingue, l'*électroséparation* classique et l'*électrolyse à potentiel contrôlé*.

L'*électroséparation* permet, soit de déposer au cours d'une électrolyse sous un potentiel de quelques volts, les éléments traces sur cathode en laissant en solution les éléments de base : *exemple*, séparation de Bi, Cu, Cd, Co, Ni, Pb, Zn des composés d'uranium par déposition de ces métaux sur cathode de mercure, soit de déposer les éléments de base : *exemple*, séparation des traces de Al, Ti, V, Zr dans les aciers après séparation cathodique du fer.

L'*électrolyse à potentiel contrôlé* permet, en ajustant le potentiel de la cathode à une valeur déterminée, de déposer sélectivement les métaux : *exemple*, séparation des impuretés, Co, Mn, Ni, Sb, Pb dans le cuivre raffiné par déposition cathodique du cuivre à — 0,35 V. L'électrolyse à potentiel contrôlé est utilisée également à la séparation des éléments traces entre eux.

1.2.3. Echange d'ions et chromatographie.

La séparation des éléments par échange d'ions et chromatographie résulte d'une succession de phénomènes d'adsorption et de diffusion auxquels sont soumis les ions ou composés en solution lorsqu'ils parcourent une substance adsorbante.

L'adsorption peut être une véritable *réaction chimique* entre les composés du milieu et l'adsorbant ; elle est suivie aussitôt après de la réaction inverse ou désorption (diffusion), c'est l'*échange d'ions*. Le phénomène d'adsorption peut encore être purement *physique* et résulter d'actions de surface entre le composé à séparer et l'adsorbant, c'est la *chromatographie*.

La chromatographie, comme l'échange d'ions, comprend les opérations suivantes : *introduction* de la *solution* étudiée sur l'adsorbant chromatographique ou l'échangeur d'ions, *élution* sélective des éléments à séparer à l'aide d'une solution réactive convenable, enfin *régénération* de l'adsorbant par un solvant.

L'application de ces techniques à la séparation des éléments traces est étudiée chapitre V.

Tout élément, ion ou composé, est caractérisé par une constante spécifique d'échange ou d'adsorption, ce qui permet, en conséquence, la séparation des ions. Les ions participant à l'échange sont soit des *cations* (échange cationique), soit des *anions* (échange anionique) ; ceux-ci peuvent être des *ions simples*, c'est-à-dire formés d'un seul élément, ou des *ions complexes* renfermant les éléments traces étudiés.

L'échange d'ions permet en particulier soit d'isoler en les fixant sur échangeur un ou plusieurs éléments traces d'un milieu donné : *exemple*, séparation de Co, Cu, Mn, Ni, Zn dans les cendres végétales, soit de séparer le ou les éléments de base en les fixant sur échangeurs anioniques ou cationiques : *exemple*, séparation du nickel des minerais de fer et de cobalt après avoir fixé Co et Fe à l'état d'anions complexes sur un échangeur anionique. L'échange d'ions est encore utilisé à la séparation des éléments traces entre eux : *exemple*, séparation des éléments des *terres rares* les uns des autres.

On distingue parmi les méthodes chromatographiques les plus répandues, la *chromatographie sur colonne adsorbante* (alumine, silice, cellulose...) et la *chromatographie de partage sur papier* adsorbant.

La séparation des éléments sur colonne adsorbante repose sur les différences d'affinité de leurs composés à l'égard de l'adsorbant lorsque la solution des éléments étudiés parcourt la colonne. Le fractionnement peut être effectué à partir de complexes métalliques organiques : dithizonates, quinoléates, dithio-

carbamates... : *exemple*, séparation des traces de Cu et Zn dans les cendres végétales par chromatographie des dithiocarbamates sur colonne de silice activée. La chromatographie par adsorption sur colonne est surtout utilisée au fractionnement de solutions renfermant peu de constituants de base : *exemple* : séparation des traces de Co, Cu, Mn, Ni, V, dans les aciers par chromatographie d'une solution chlorhydrique 6 *N* sur cellulose.

La chromatographie sur papier met en jeu, sur un adsorbant constitué par une bande de papier, une phase aqueuse stationnaire renfermant sous forme de complexes les éléments étudiés et une phase mobile constituée généralement par un solvant organique, servant d'éluant. La chromatographie de partage convient spécialement à la séparation des éléments traces entre eux, ceux-ci ayant été au préalable isolés globalement du milieu de base. Ce fractionnement est utile surtout en spectrophotométrie d'absorption, *exemple* : séparation entre eux des dithizonates de Co, Cu, Ni, Zn dans les extraits de sol et de plante. En effet, il est actuellement difficile de séparer quantitativement par chromatographie de partage sur papier des traces de quelques µg d'élément en présence de quelques grammes de constituants de base ; pratiquement, un élément ne peut être séparé d'un milieu donné que s'il est à une concentration supérieure à 100 p.p.m. La chromatographie sur papier est une méthode *microanalytique*, utilisable au fractionnement de petites quantités de substances (inférieures à quelques milligrammes).

1.3. Méthodes de dosage.

Le *choix* de la méthode de dosage est fonction en premier lieu, des *éléments recherchés* et du *milieu analysé*, en second lieu de la *sensibilité* et de la *précision* exigées.

On peut retenir trois méthodes classiques : la spectrophotométrie d'absorption, la spectrographie d'émission, la polarographie, auxquelles s'ajoutent les méthodes plus récentes telles que la spectrométrie *X* et les techniques radioactives et isotopiques.

Le choix de la méthode à utiliser est discuté dans ce chapitre, paragraphe 6, en fonction des caractères généraux de chacune. Bien souvent, la spectrophotométrie d'absorption, la spectrographie d'émission, la polarographie peuvent convenir toutes les trois au dosage de certains éléments : manganèse, cuivre, molybdène, titane... en revanche, la spectrographie est généralement inapte au dosage de certains éléments traces tels que zinc, arsenic, antimoine, tellure... alors que la polarographie est une excellente méthode pour ces éléments.

Au point de vue sensibilité, la spectrophotométrie d'absorption est souvent préférable. La spectrographie d'émission est la meilleure méthode d'analyse qualitative et semi-quantitative de routine des éléments-traces.

L'utilisation d'une technique donnée de dosage doit être précédée d'une *étude statistique* mathématique des différentes causes d'erreur ; les principes généraux de la méthode sont indiqués ci-dessous, paragraphe 7.

2. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION.

2. 1. Principe et méthodes.

L'application de la spectrophotométrie d'absorption à l'analyse des éléments traces fait l'objet de la deuxième partie. L'analyse par absorption optique se présente sous deux aspects : la *colorimétrie* et la *spectrophotométrie.*

L'*analyse colorimétrique* est la détermination de la concentration des substances colorées d'après l'intensité de leur coloration, c'est-à-dire d'après l'absorption, dans une région spectrale caractéristique des ions colorés, d'un flux lumineux polychromatique.

L'*analyse spectrophotométrique* est la détermination de la concentration d'une substance d'après l'absorption par cette substance d'une radiation monochromatique caractéristique. L'analyse spectrophotométrique d'absorption exige une préparation spéciale pour le dosage de chaque élément ; elle convient pour la détermination en série d'un élément donné, dans un milieu déterminé ; elle se prête mal à l'analyse qualitative de série.

Les principes et caractères généraux de la méthode : théorie, appareillage, procédés pratiques de mesure, sensibilité... sont rapportés chapitre VI.

2.2. Techniques particulières.

Les applications de la spectrophotométrie d'absorption à l'analyse des éléments traces sont extrêmement nombreuses. Sur une prise d'essai moyenne de quelques grammes (quantité souvent inférieure à 1 g) on peut déterminer les éléments : Ag, Al, As, Au, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Hg, In, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Pt, Re, Rh, Sb, Si, Te, Ti, U, V, W, Zn, et Zr à des concentrations aussi faibles que 0.5 à 0,1 p.p.m. Il faut généralement une prise d'essai particulière pour doser un élément donné, à moins qu'une séparation quantitative ne permette sur la même prise d'essai d'isoler de façon suffisamment sélective les différents éléments à étudier. La nécessité de préparer une solution spéciale, destinée au dosage de chaque élément, est un inconvénient majeur qui vient compliquer l'analyse d'ensemble des éléments traces dans un milieu donné.

Les chapitres VII, VIII, IX et X contiennent les méthodes pratiques de dosage de chaque élément dans les principaux milieux : produits minéraux, végétaux, animaux, métaux, produits chimiques... avec description de techniques particulières lorsque l'élément présente un intérêt à l'état de traces dans un milieu précis, *par exemple* : dosage du molybdène dans les végétaux, dosage de l'iode dans les tissus animaux, dosage du vanadium dans les aciers...

Le classement est fait d'après la place de chaque élément dans le tableau de classification :

Chapitre VIII : éléments des colonnes I A à III A :
I A : Li, Na, K, Rb, Cs,
II A : Be, Mg, Ca, Sr, Ba,
III A : Sc, Y, terres rares.

Dans ce chapitre les éléments les plus importants au point de vue «*spectrophotométrique*» sont : béryllium, magnésium, calcium.

Chapitre VIII : éléments des colonnes IV A à VII A :
IV A : Ti, Zr, Hf, Th,
V A : V, Nb, Ta,
VI A : Cr, Mo, W, U,
VII A : Mn, Re.

Une place importante est faite aux éléments : titane, vanadium, chrome, molybdène, uranium et manganèse, en raison de leurs propriétés spectrophotométriques et de leur rôle important en physiologie végétale et animale (V, Mo, Mn), en métallurgie (Ti, V, Cr, Mo), en chimie nucléaire (U).

Chapitre IX : éléments des colonnes VIII A, I B, II B :
VIII A : Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt,
I B : Cu, Ag, Au,
II B : Zn, Cd, Hg.

Une large place est faite aux éléments : fer, cobalt, nickel, cuivre, zinc, cadmium, mercure pour leur importance en physiologie végétale et animale (Fe, Co, Cu, Zn), en toxicologie (Hg, Cd), en métallurgie (Fe, Co, Ni, Cu, Zn).

Chapitre X : éléments des colonnes III B à VII B :
III B : B, Al, Ga, In, Tl,
IV B : Si, Ge, Sn, Pb,
V B : P, As, Sb, Bi,
VI B : S, Se, Te,
VII B : F, Cl, Br, I.

Une large place est faite aux éléments : bore, aluminium, thallium, étain, plomb, arsenic, fluor, iode pour leur importance en physiologie végétale ou animale (B, F, I), en toxicologie (Sn, Pb, As, Bi), en métallurgie (Al, Sn, Pb).

Les méthodes rapportées dans ce livre sont choisies généralement dans la littérature scientifique parue depuis une dizaine d'années. Seules les techniques suffisamment éprouvées sont décrites en détail ; les autres références bibliographiques citées sont destinées à illustrer l'importance de chaque problème et à renvoyer le lecteur aux mémoires originaux.

3. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION

3.1. Principe et méthode.

L'analyse par *spectroscopie d'émission* est la détermination d'un élément au moyen de son spectre d'émission obtenu dans une source d'excitation

convenable ; l'analyse qualitative repose sur la recherche de raies caractéristiques de l'élément, l'analyse quantitative, sur l'intensité des raies émises.

La méthode spectroscopique d'analyse fait l'objet de la troisième partie.

Tout dosage comprend les opérations suivantes : préparation de l'échantillon, excitation des éléments recherchés, photographie du spectre, recherche des raies sur l'émulsion photographique, photométrie des raies, calcul des concentrations. Dans l'analyse *spectrométrique à lecture directe*, la plaque photographique est remplacée par un récepteur à cellule photoélectrique permettant la mesure directe de l'intensité des raies. Le chapitre XI contient une théorie rapide de la méthode, ainsi qu'un bref aperçu des principaux types de spectroscopes et d'instruments de mesure. L'appareillage est composé de façon classique d'une *source d'émission* : flamme, arc, étincelle, d'un *appareil dispersif* à prisme ou réseau, et d'*instruments de repérage* (comparateur de spectres) et de *mesure* des raies (densitomètre).

La *photométrie des raies* sur la plaque photographique, étudiée chapitre XII, est un problème essentiel commun à toutes les techniques spectrographiques ; elle permet d'apprécier l'intensité relative d'une émission spectrale en fonction du noircissement obtenu sur la plaque photographique. Pour éliminer certaines causes d'erreur : instabilité de la source d'excitation, hétérogénéité de l'émulsion photographique, on fait généralement appel à la technique des « *étalons internes* ». En analyse spectrale, celle-ci consiste à déterminer la concentration d'un élément par rapport à la concentration connue d'un élément choisi comme étalon interne, en se référant au rapport d'intensités de deux raies caractéristiques des éléments. Cette technique est à la base de l'analyse spectrale quantitative alors que la méthode fondée sur la seule mesure de la raie de l'élément étudié est généralement considérée comme semi-quantitative.

3.2. Méthodes pratiques.

En fonction de la source spectrale d'excitation, on distingue trois procédés classiques d'analyse spectrographique : 1° la spectrographie et la spectrophotométrie de *flamme*, 2° la spectrographie *d'arc*, 3° la spectrographie *d'étincelle*.

3.2.1. Spectrographie et spectrophotométrie de flamme.

Cette technique, étudiée chapitre XIII, a subi une évolution considérable depuis une quinzaine d'années. Elle consiste à introduire dans la flamme une solution pulvérisée de l'échantillon pour mesurer ensuite le spectre d'émission obtenu. Méthode de choix à l'origine pour le dosage des éléments alcalins, elle trouve de plus en plus sa place dans la chimie analytique des éléments traces.

La simplicité d'un spectre de flamme par rapport au spectre d'arc et la stabilité de la source rend la méthode applicable à l'analyse quantitative sans emploi d'étalon interne. Deux procédés d'enregistrement et de mesure sont pratiqués couramment en spectroscopie de flamme : la *photométrie directe* du

spectre à l'aide d'un récepteur photocellulaire, et la *photographie du spectre*, suivie de la mesure densitométrique du noircissement.

En ce qui concerne l'analyse des éléments traces, la flamme présente comme inconvénient majeur un manque de sensibilité par rapport à l'arc électrique. Ce défaut toutefois peut être réduit par l'emploi de flammes à haute température telle que la flamme au cyanogène, ou à l'aide d'un enrichissement préalable, *par exemple* par extraction dans un solvant des éléments traces sous forme de complexes organiques (oxinates, dithizonates, dithiocarbamates en solution chloroformique). Dans certaines conditions, il est possible de pulvériser directement l'extrait organique dans la flamme.

Une récente utilisation de la flamme en spectroscopie analytique est la *spectrophotométrie d'absorption atomique* : la flamme est utilisée comme source d'atomes neutres susceptibles d'absorber spectralement aux longueurs d'onde de leurs raies de résonance... Bien que cette méthode repose sur une mesure d'absorption optique, elle est cependant traitée dans le chapitre sur la spectroscopie d'émission de flamme en raison de l'analogie expérimentale des techniques.

3.2.2. Spectroscopie d'arc.

L'échantillon est placé dans une baguette en matière conductrice (carbone ou métal) destinée à servir d'électrode dans un arc électrique parcouru par un courant de quelques ampères sous une tension de quelques dizaines à quelques centaines de volts. Le courant est soit continu, soit alternatif.

Les modes d'excitation les plus utilisés sont : l'arc *continu anodique*, l'arc *continu cathodique*, l'arc à *couche cathodique*, l'arc *continu intermittent*, l'arc *alternatif*. Ces techniques diffèrent par la polarité de l'électrode recevant l'échantillon, par la région de la colonne de l'arc spectrographiée, par la forme et l'intensité du courant. Ces techniques sont décrites chapitres XIV et XV.

La première application de la spectroscopie d'arc est l'*analyse qualitative* ; après spectrographie à l'aide de l'arc électrique de l'échantillon minéralisé, on recherche dans le spectre les raies caractéristiques des éléments présents. Une seconde application très largement répandue aujourd'hui est *l'analyse semi-quantitative* ; c'est l'appréciation de la concentration d'un élément d'après le noircissement d'une raie caractéristique sur la plaque photographique. Avec les sources classiques d'excitation à l'arc ou l'étincelle, cette évaluation peut être effectuée généralement à 30 % près. Les techniques d'analyse qualitative et semi-quantitative sont décrites chapitre XIV. *L'analyse spectrographique quantitative* à l'arc électrique avec emploi d'étalonnage interne est traitée chapitre XV.

Un aperçu des nombreuses applications pratiques de la spectrographie d'arc est donné chapitre XVI. Ces applications intéressent les milieux minéraux : roches, sols, minerais, les milieux végétaux et produits dérivés, les milieux animaux : tissus, sang, urine... les produits alimentaires d'origines végétale et

animale, les métaux et alliages, les produits chimiques, les pétroles et les huiles...

3.2.3. Spectroscopie d'étincelle.

Plus récemment utilisée à la recherche des éléments traces, la spectrographie d'étincelle tend aujourd'hui à se développer dans l'analyse des *solutions*. La possibilité d'exciter spectralement par l'étincelle électrique les éléments en solution est un avantage essentiel de l'excitation en haute tension (étincelle) sur l'excitation basse tension (arc), qui résulte en particulier du faible échauffement des électrodes. L'emploi de la spectrographie d'étincelle dans l'analyse des traces est rapporté chapitre XVII.

3.2.4. Spectrométrie à lecture directe.

Parmi les techniques spectroscopiques actuellement en usage, une mention spéciale doit être faite de la *spectrométrie* à lecture directe (chapitre XVIII) : le récepteur photographique classique est remplacé par un récepteur photoélectrique constitué soit d'une cellule à photomultiplicateur d'électrons se déplaçant le long du spectre de manière à mesurer successivement l'intensité des raies caractéristiques, soit d'une série de photomultiplicateurs fixes, destinés à recevoir les raies étudiées. Actuellement la sensibilité de l'analyse à lecture directe est généralement inférieure à celle de l'analyse photographique ; le coût élevé d'une installation de spectrométrie à lecture directe limite l'application de la technique au contrôle industriel et aux problèmes de recherches où l'analyse des éléments traces doit être effectuée en grande série.

4. ANALYSE POLAROGRAPHIQUE

4.1. Principe et méthodes.

La polarographie est une méthode électrochimique d'analyse fondée sur la *réduction* ou *l'oxydation* des ions à des potentiels spécifiques et la *mesure* des courants de diffusion dont l'intensité est fonction de la concentration des ions. Bien que les applications pratiques de la polarographie soient relativement récentes, la méthode tend à se développer largement dans la chimie analytique des éléments traces. La polarographie et ses applications font l'objet de la quatrième partie.

Les principes généraux : théorie, appareillage, procédés pratiques de mesure et d'enregistrement, sensibilité... sont rapportés chapitre XIX. Une mention spéciale est faite aux développements récents de la polarographie oscilloscopique, de la polarographie alternative et de la polarographie à ondes carrées.

Les méthodes polarographiques de dosage exigent généralement une préparation spéciale adaptée au dosage de chaque élément. Tout comme la spectro-

photométrie d'absorption, la polarographie est une méthode d'analyse en série *d'un élément donné dans un milieu déterminé* : elle se prête mal à l'analyse qualitative.

4.2. Techniques particulières.

Les chapitres XX, XXI et XXII contiennent les méthodes pratiques de dosage de chaque élément dans les principaux milieux : produits minéraux, végétaux, animaux, métaux, produits chimiques... Les techniques particulières sont décrites en détail pour tout élément présentant un intérêt à l'état de traces dans un milieu précis. Les éléments sont groupées d'après leur place dans le tableau de classification :

Chapitre XX : éléments des colonnes I à VII A :

I A : Li, Na, K, Rb, Cs,
II A : Be, Mg, Ca, Sr, Ba,
III A : Sc, Y, terres rares,
IV A : Ti, Zr, Hf, Th,
V A : V, Nb, Ta,
VI A : Cr, Mo, W, U,
VII A : Mn, Re.

Quelques techniques particulièrement importantes sont rapportées de façon approfondie : dosage du *vanadium* dans les aciers et dans les milieux biologiques, dosage du *chrome* dans les sols et les végétaux, dosage du *molybdène* dans les sols, les milieux biologiques, les métaux, dosage du *tungstène* dans les minerais et les métaux, dosage de l'*uranium* dans les roches et les minéraux, dosage du *manganèse* dans les sols, les milieux biologiques, les métaux...

Chapitre XXI : éléments des colonnes VIII A, I B, II B,

VIII A : Fe, Ni, Co, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt,
I B : Cu, Ag, Au,
II B : Zn, Cd, Hg.

Les techniques plus particulièrement étudiées en détail sont les suivantes : dosage du *fer* dans les sols, les minerais, les produits biologiques, les métaux et alliages, dosage du *cobalt* dans les sols et les produits biologiques, dosage du *nickel* dans les sols, les produits biologiques, les métaux, dosage du *cuivre* dans les roches, les sols, les milieux biologiques, les métaux, dosage du *zinc* dans les roches, les sols, les milieux biologiques, les métaux et alliages, dosage du *cadmium* dans les sols et les milieux biologiques.

Chapitre XXII : éléments des colonnes III à VII B :

III B : B, Al, Ga, In, Tl,
IV B : Si, Ge, Sn, Pb,
V B : P, As, Sb, Bi,
VI B : S, Se, Te,
VII B : F, Cl, Br, I.

Les méthodes décrites en détail sont les suivantes : dosage du *thallium* dans les milieux biologiques, dosage de *l'étain* dans les roches, les sols, les milieux biologiques, les métaux et alliages, dosage du *plomb* dans les roches, les sols, les produits biologiques, les métaux et alliages, dosage de l'*arsenic* dans les eaux et les milieux biologiques, dosage du *bismuth* dans les milieux biologiques...

5. AUTRES MÉTHODES PHYSICO-CHIMIQUES D'ANALYSE

Dans un dernier chapitre constituant une cinquième partie, sont rapportées d'autres méthodes physico-chimiques utilisables à la recherche des éléments traces mais dont l'emploi reste cependant limité.

L'analyse fluorimétrique est fondée sur la mesure du rayonnement de fluorescence émis par des ions en solution sous un flux ultraviolet ; cette méthode spectrophotométrique de fluorescence est utilisée au dosage des traces d'aluminium, béryllium, gallium, terres rares, uranium, zirconium.

La spectrométrie de fluorescence X est l'étude du spectre X de fluorescence émis par une substance excitée par un rayonnement X convenable ; c'est une méthode d'application récente, actuellement utilisée surtout à l'étude des métaux lourds ; la sensibilité est souvent insuffisante pour permettre le dosage de traces directement sur l'échantillon étudié ; en spectrométrie de fluorescence l'échantillon n'est pas altéré et peut en conséquence être récupéré.

Les *méthodes radiométriques* de recherche des éléments traces sont actuellement en plein essor ; on doit citer en particulier l'analyse par *radioactivation aux neutrons* et l'analyse par *dilution isotopique*.

La radioactivation aux neutrons consiste à irradier par un flux de neutrons l'échantillon étudié, pour former à partir des éléments traces recherchés des isotopes radioactifs dont les rayonnements sont ensuite mesurés par spectrométrie γ. La radioactivation permet de déceler des traces d'éléments de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-10} ; c'est une méthode appelée à se développer considérablement dans la recherche des éléments traces.

6. COMPARAISON DES MÉTHODES

Il ne peut être question de recommander ou même de préconiser telle ou telle méthode si le problème analytique n'est pas posé avec le maximum de précision.

Considéré dans son ensemble, c'est-à-dire d'un point de vue très général englobant tous les éléments traces dans les divers milieux où ces éléments offrent un intérêt quelconque, le problème analytique requiert l'emploi à la fois de la spectrographie, de la spectrophotométrie d'absorption et de la polarographie. C'est, par exemple, le cas de l'étude générale des éléments traces dans les sols et les végétaux. Selon HERMANN [5], le spectrographe et le polarographe sont deux appareils essentiels pour l'étude des roches et minéraux : le spectro-

graphe étant surtout utilisé pour la recherche qualitative préliminaire tandis que le polarographe, plus précis, sert à la détermination quantitative. Cependant, si le problème ne porte que sur un nombre limité d'éléments, dans un milieu défini (*par exemple*, étude du cobalt et du cuivre dans une plante particulière) on peut n'employer que l'une ou l'autre des méthodes selon la sensibilité et la précision exigées.

La figure I-1 indique le domaine d'application de chaque technique en fonction de la concentration des éléments.

De nombreux auteurs ont tenté de comparer les avantages et inconvénients de chaque technique, aboutissant d'ailleurs à des conclusions souvent divergentes. Il convient cependant de souligner que la précision obtenue dans un dosage dépend pour une large part de la formation de l'opérateur ; il y a là un coefficient d'erreur qui n'est réduit au minimum qu'après un long entraînement. CHOLAK et HUBBARD [3] ont publié quelques résultats comparatifs d'analyses du cadmium dans l'urine, par spectrographie, spectrophotométrie, polarographie, les résultats donnés tableau I.1 sont assez satisfaisants. NICHOLS et ROGERS [13] déterminent de leur côté le molybdène dans divers milieux par ces trois techniques. Ils considèrent la méthode colorimétrique comme préférable si l'on dispose de quantités d'échantillon supérieures à 1 g pour les sols et à 10 g pour les plantes ; dans le cas contraire, la spectrographie plus sensible est préférable ; la polarographie n'a pas d'avantage particulier ; les résultats sont notés tableau I.2.

L'examen des tableaux I.1 et I.2 montre une concordance assez bonne entre des procédés, malgré tout, très différents ; il est fréquent que l'on utilise la spectrographie pour contrôler ou recouper les résultats obtenus par polarographie ou spectrophotométrie et inversement.

TABLEAU I.1.

Comparaison des méthodes spectrographique, polarographique et colorimétrique de dosage du cadmium

(dosage du cadmium ajouté dans 100 ml d'urine)

quantité de cadmium ajouté (µg/100 ml)	Cadmium dosé (µg/100 ml)		
	Spectrographie	Polarographie	Colorimétrie
0	1,0	2	1,2
1	2,5	.....	2,2
2	3,0	3,5	3,2
5	7	6,5	6
10	11	12	11
50	48	50	48

Spectrographie : dosage direct sur les cendres
Polarographie : dosage sur la solution des cendres dans KCl 0,1*N* et HCl 0,1*N*
Colorimétrie : méthode à la di-β- naphthylthiocarbazone, après extraction de Cd à la dithizone.

TABLEAU I.2.

Comparaison des méthodes spectrographique, polarographique et colorimétrique de dosage du molybdène.

(dosage dans les sols et les plantes).

Nature de l'échantillon	% de cendres	% de molybdène dans les cendres		
		Spectrographie	Colorimétrie	Polarographie
Tourbe ligneuse (0-9 pouces)	22,84	traces	0,00065	0,0004
Tourbe de Brighton (0-6 pouces)	52,95	indosable	0,0003	traces
Tourbe de Brighton (6-18 pouces)	8,81	0,0015	0,0011	0,0009
Tourbe d'Everglades (0-8 pouces)	11,41	0,0026	0,0021	0,0017
Terres d'Okeechobee (8-20 pouces)	48,63	0,0022	0,0019	0,0014
Herbage de Dallis	10,25	0,0035	0,0031	0,0025
Herbage de Para	5,07	0,037	0,032	0,031
Herbage de Napier	13,04	0,0057	0,0042	0,0035
Feuilles de canne à sucre	4,47	0,0028	0,0023	0,0020
Herbage de Saw	3,34	0,0031	0,0025	0,0019

Spectrographie : dosage direct de l'échantillon calciné
Colorimétrie : méthode au sulfocyanure de potassium
Polarographie : Séparation de Mo à l'α-benzoïnoxime et dosage polarographique dans HNO_3, 2*N* et NH_4NO_3, 4*N*.

Une étude comparative des méthodes spectrophotométrique et spectrographique, portant sur le cuivre, le manganèse, le molybdène et le zinc dans le milieu végétal a été récemment rapportée par SCHARRER, JUNG et JUDEL [16] : quelques résultats de dosages dans divers échantillons de maïs sont notés au tableau I.3 ; les dosages spectrographiques sont faits simultanément, sur l'extrait des éléments traces au dithiocarbamate de pyrrolidine et de sodium ; les dosages spectrophotométriques sont effectués selon les méthodes suivantes : *manganèse* : méthode au persulfate d'ammonium, *cuivre* : méthode au diéthyldithiocarbamate de sodium, *molybdène* : méthode au dithiol, *zinc* : méthode à l'indooxime.

Les écarts entre les deux techniques sont satisfaisants puisqu'ils sont inférieurs à 7 % de la teneur moyenne.

SMYTHE et GATEHOUSE [17] se sont, plus récemment, livrés à une étude comparative des procédés de détermination des traces de cuivre, nickel, cobalt, zinc et cadmium dans les roches par différents procédés spectrographiques, chimiques, colorimétriques et polarographiques, effectués chaque fois

TABLEAU I.3.

Comparaison des méthodes spectrographiques et spectrophotométriques de dosages de Cu, Mn, Mo, Zn, *dans le maïs.*

(concentration en p. p. m.)

N°	Cuivre		Manganèse		Molybdène		Zinc	
	S	C	S	C	S	C	S	C
1	4,7	4,8	23,6	22,6	0,42	0,44	38,6	38
2	10,4	10,2	21,1	19,5	0,89	0,85	52,6	51
3	5,6	5,3	19,8	19,0	0,55	0,53	39,5	38
4	6,6	6,9	37,3	35,0	0,53	0,55	40,9	38
5	5,2	4,9	92,5	86,0	0,48	0,45	39,6	37
6	0,9	0,9	55,6	51,5	1,03	1,00	58,9	58
7	2,1	2,2	38,0	35,0	0,66	0,65	35,6	38
8	4,8	4,8	44,5	42,5	0,65	0,65	34,5	31
9	10,5	11,3	73,3	75,0	0,94	0,95	32,8	32
11	6,2	6,4	43,9	46,5	0,70	0,77	22,0	22
12	4,7	5,1	41,2	44,0	0,53	0,57	76,6	73
13	5,9	6,0	46,5	47,0	0,63	0,67	122,8	131
15	6,0	6,1	75,1	79,5	1,04	1,01	51,7	54
16	5,9	6,3	61,2	59,5	0,96	0,90	35,6	38
17	5,5	5,7	38,2	35,5	0,57	0,53	34,8	33
18	9,0	8,8	75,8	77,5	1,05	0,98	53,9	54
19	4,4	4,5	43,5	42,0	0,63	0,63	30,1	30
20	6,0	5,9	42,6	45,0	0,65	0,63	28,5	31

S : Spectrographie
C : Spectrophotométrie ou colorimétrie.

par un personnel spécialisé. Le tableau I.4 contenant ces résultats montre des variations importantes suivant la méthode et l'opérateur. Il apparaît difficile à la lecture de ce travail de se faire une idée sur la valeur exacte de chaque procédé puisqu'en effet les auteurs ne font pas mention des méthodes de préparation et d'enrichissement chimique des traces : elles peuvent être responsables pour une part des écarts relevés. Le travail de SMYTHE et GATEHOUSE a cependant le mérite important de souligner les difficultés relatives à l'analyse des traces et cela quelle que soit la technique employée : une étude comparative systématique, plus générale encore, mériterait d'être entreprise sur ces bases ; elle pourrait incontestablement faciliter le choix de la technique à employer aussi bien en ce qui concerne la préparation de l'échantillon que le dosage proprement dit.

Cependant ce ne sont pas là les conclusions de tous les auteurs et nombreux sont ceux qui ont déjà fait un choix : ainsi, par exemple, BOTTINI et POLESELLO [1] emploient la colorimétrie pour déterminer cuivre, bore, manganèse, molybdène, fer et la spectrographie pour : cuivre, titane, cobalt, béryllium, lithium, vanadium ; PICKETT et DINIUS [15] déterminent fer, manganèse et

TABLEAU I.4.
Dosage des éléments traces dans les roches
(résultats en p. p. m.)

échantillon	méthodes	Cu	Ni	Co	Zn	Cd
Granite G I	Spectrographie A	8	5	0	.....	.....
	Spectrographie B	15	0	3	.....	.....
	Spectrographie C	5	....	0	.....	.....
	Chimie D	8	63	1	.....	.....
	Chimie E	20	0	3	54	.....
	Polarographie F	17	2	0	38	5
Diabase WID	Spectrographie A	130	47	35	.....	.....
	Spectrographie B	88	79	25	.....	.....
	Spectrographie C	44	....	30	.....	.....
	Chimie D	80	157	16	.....	.....
	Chimie E	130	79	41	.....	.....
	Polarographie F	100	64	23	81	4
Dolerite WI	Spectrographie G	160	280	.....	.....	.....
	Spectrographie H	100	85	50	.....	.....
	Colorimétrie I	60	64	< 1	197	.....
	Colorimétrie J	.....	.....	45	.....	.....
	Polarographie F	68	53	39	75	6
Basalte W B	Spectrographie H	.....	150	50-60	.....	.....
	Colorimétrie I	128	130	< 1	98	.....
	Colorimétrie J	.....	.....	54	.....	.....
	Polarographie F	68	155	21	171	7
Dolerite W 2 Q	Spectrographie G	190	180	.....	.....	....
	Spectrographie H	.....	.....	450	.....	.....
	Colorimétrie J	.....	.....	42	.....	.....
	Polarographie F	40	38	19	81	1.5

Méthodes :
Spectrographie A : MITCHELL
Spectrographie B : MURATA
Spectrographie C : GORFINKLE et AHRENS
Chimie D : LAKIN et coll
Chimie E : BLOOM
Polarographie F : SMYTHE et GATEHOUSE
Spectrographie G : WILSON
Spectrographie H : MUIR
Colorimétrie I : JACK
Colorimétrie J : SMITH
(Les méthodes spectrographiques, chimiques et colorimétriques sont décrites dans *U. S. Geol. Survey* Bull. 980 (1951).

magnésium par colorimétrie, et cuivre, cobalt, zinc, par spectrographie d'étincelle. On pourrait citer bien d'autres cas analogues.

En fait, chaque technique est applicable à un certain nombre d'éléments ; le tableau I.5 indique pour chaque élément les procédés qu'il est généralement possible d'employer. Le choix de l'un ou l'autre dépend de la complexité du

milieu étudié, du nombre d'éléments à doser, de leurs interactions éventuelles, de la sensibilité et de la précision exigées. Pour l'analyse qualitative et quantitative de *routine*, on emploie utilement la spectrographie d'émission ; pour des analyses particulières, analyses isolées ou de série, la spectrophotométrie d'absorption ou la polarographie peuvent souvent être recommandées. Les séparations ou enrichissements chimiques sont fréquemment nécessaires, en particulier pour les méthodes spectrophotométriques et polarographiques. Enfin, la mise au point d'une technique doit comprendre une étude statistique des résultats suivant les principes énoncés au paragraphe 7, ci-dessous. Cette étude doit permettre d'établir les conditions de reproductibilité de la technique et ainsi de faire le choix entre plusieurs méthodes également valables.

TABLEAU I.5.

Méthodes possibles de dosage des éléments traces.

Aluminium	C	S	P	Mercure	C	—	—
Antimoine	C	—	P	Molybdène	C	S	P
Argent	C	S	—	Nickel	C	S	P
Arsenic	C	—	P	Or	C	S	P
Baryum	—	S	—	Platine	C	S	P
Béryllium	C	S	—	Plomb	C	S	P
Bismuth	C	—	P	Potassium	—	S	—
Bore	C	S	—	Rhodium	—	S	—
Cadmium	C	—	P	Rubidium	—	S	—
Calcium	—	S	—	Ruthénium	—	S	—
Cérium	C	—	—	Sélénium	C	—	P
Césium	—	S	—	Silicium	C	—	—
Chrome	C	S	P	Sodium	—	S	—
Cobalt	C	S	P	Strontium	—	S	—
Cuivre	C	S	P	Tellure	C	—	P
Etain	C	S	P	Thallium	C	S	—
Fer	C	S	P	Thorium	C	—	—
Gallium	C	S	—	Titane	C	S	P
Germanium	C	S	—	Tungstène	C	S	P
Indium	C	S	—	Uranium	C	—	P
Lanthane	—	S	—	Vanadium	C	S	P
Lithium	—	S	—	Zinc	C	—	P
Magnésium	C	S	—	Zirconium	C	S	—
Manganèse	C	S	P				

C : Colorimétrie ou spectrophotométrie d'absorption
S : Spectrographie de flamme, arc ou étincelle
P : Polarographie.

7. MÉTHODES STATISTIQUES D'INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

7.1. Intérêt de la méthode.

Si l'on considère une méthode physico-chimique d'analyse comme la mesure d'un phénomène régi par la loi du *hasard*, la statistique mathématique peut

apporter une aide précieuse au problème de l'interprétation des mesures considérées comme aberrantes : les résultats numériques de plusieurs dosages, théoriquement identiques, se trouvent dispersés quelles que soient les précautions prises au cours de l'analyse ; cette dispersion a des causes multiples : hétérogénéité de l'échantillon, erreurs de pesée, impuretés des réactifs, fluctuations du phénomène mesuré, variation des appareils de mesure ou d'enregistrement... Il en résulte que les résultats obtenus ont une signification statistique. Lorsqu'ils sont groupés autour d'une valeur centrale, l'interprétation est simple et l'on adopte comme valeur réelle la moyenne arithmétique des résultats expérimentaux. Si, au contraire, une ou deux mesures s'écartent sensiblement de l'ensemble des autres, on est tenté d'éliminer les valeurs considérées comme aberrantes pour ne calculer la moyenne arithmétique que sur les seules valeurs groupées. Ce principe, pour logique qu'il paraisse, est dangereux car il implique l'élimination de certaines mesures pouvant se situer à l'intérieur de la dispersion de la méthode, telle qu'elle résulte des conditions expérimentales classiques. Il importe donc, par une étude statistique, de connaître la dispersion propre de la méthode de dosage employée.

7.2. Méthode d'interprétation statistique.

7.2.1. Courbe de fréquence, écart quadratique moyen.

Lorsqu'un dosage est exécuté plusieurs fois dans les mêmes conditions, les résultats x obtenus se répartissent selon les lois du hasard, autour d'une valeur réelle x_0, dont elles diffèrent d'une quantité ε ($\varepsilon = x - x_0$) définie comme l'erreur de *mesure* ou *écart*.

Si la valeur de cette erreur est entièrement due au hasard, elle est aussi bien par excès que par défaut. Lorsque l'on effectue n analyses théoriquement identiques, on obtient chaque valeur x, p fois ; autrement dit, x est obtenue avec la fréquence :

$$y = \frac{p}{n}$$

les résultats des n analyses peuvent être représentés par une courbe :

$$y = f(x)$$

définie en abscisses par les valeurs x trouvées et en ordonnées par la fréquence y définie plus haut, c'est-à-dire le nombre de mesures comprises entre deux valeurs voisines : x et $x + \Delta x$.

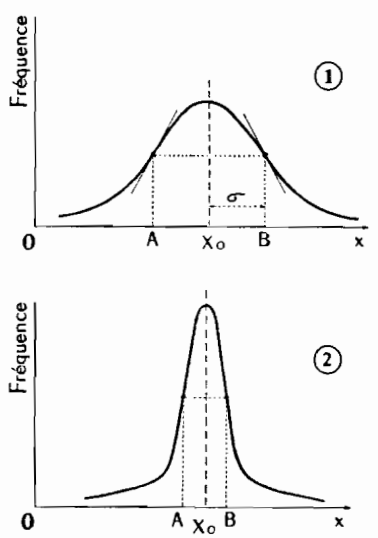


FIG. 1-2. — Courbes de fréquence.

Cette courbe de fréquence, plus souvent

appelée courbe « en cloche » ou courbe de Gauss, a une forme semblable à celles représentées sur la figure I-2 et répond à l'équation de *Gauss-Laplace* :

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma^2}\right]$$

La fréquence est maximale pour la valeur x_0, et décroît symétriquement de part et d'autre, en passant par les points d'inflexion A et B. La distance σ entre les points A ou B et l'axe de symétrie passant par x_0 est appelée couramment *écart-type* ou *écart quadratique moyen.* Cette notion d'écart-type est importante puisqu'elle permet de caractériser la *reproductibilité* d'une analyse et par suite, sa précision ; elle met en évidence la dispersion des mesures autour de la valeur x_0, dispersion d'autant plus faible que σ est plus petit (figure I-2, courbe 2).

La courbe de Gauss permet la discrimination des mesures aberrantes.

7.2.2. Interprétation pratique.

La courbe de Gauss n'a de valeur pratique que si elle résulte d'un nombre suffisamment grand de mesures : 20 à 30 par exemple.

Supposons que l'on effectue n dosages semblables, on peut calculer la moyenne arithmétique des n résultats :

$$\frac{\Sigma x}{n}$$

que l'on peut assimiler à la valeur réelle x_0 ; la courbe de Gauss est tracée en portant en abscisses les résultats x et en ordonnées la fréquence définie par le nombre de résultats compris entre x et $x + \Delta x$.

L'écart quadratique moyen défini plus haut est donné par la formule

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma(x_0 - x)^2}{n - 1}}$$

ou

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma \varepsilon^2}{n - 1}}$$

ε étant l'erreur absolue de chaque dosage.

On utilise également l'expression :

$$\sigma' = \frac{\sigma}{x_0} \times 100\,,$$

définissant l'écart quadratique moyen relatif.

La surface de la courbe $y = f(x)$ comprise entre deux des lignes d'abscisse, $x_0 + \varepsilon$ et $x_0 - \varepsilon$ caractérise le nombre de résultats de dosages compris entre ces deux valeurs ; on en déduit la probabilité que l'on a d'avoir une erreur

comprise entre $-\varepsilon$ et $+\varepsilon$. On considère l'écart quadratique moyen σ comme une valeur moyenne de l'erreur propre à la méthode et l'on peut admettre comme résultats aberrants, tous ceux qui ne sont pas compris dans l'intervalle $x_0 + k\sigma$ et $x_0 - k\sigma$ (k : facteur fonction de la probabilité exigée) ; il s'agit là de résultats entachés d'une erreur considérée exceptionnelle, non décelée au cours de l'analyse, et ne faisant pas partie des causes normales d'erreur dont rend compte la courbe de dispersion statistique.

Un résultat est exact à une erreur près et avec une probabilité donnée ; l'intégration de l'équation Gauss montre que l'on a 68 % de résultats valables si l'on admet comme corrects tous les résultats dont l'erreur absolue est inférieure à l'écart quadratique moyen σ et l'erreur relative, à l'écart quadratique moyen relatif σ'.

Pour fixer les idées, on peut préciser également que :

50 % des résultats sont obtenus avec une erreur inférieure à 0,67 σ, 68 % des résultats sont obtenus avec une erreur inférieure à 1σ, 95,4 % des résultats sont obtenus avec une erreur inférieure à 2σ, 99,7 % des résultats sont obtenus avec une erreur inférieure à 3 σ.

Supposons, par exemple, un écart quadratique moyen relatif de $\sigma' = 1{,}5$ %, si l'on veut affirmer, avec une certitude de 99,7 chances sur 100, le résultat d'un dosage isolé exécuté dans les conditions classiques, on doit admettre que l'erreur relative est inférieure ou égale à 3 σ', soit 4,5 % ; autrement dit, connaissant la dispersion de la méthode, si l'analyse comprend un dosage unique, celui-ci est valable à 4,5 % près, avec 99,7 chances sur 100. Si au contraire, on effectue plusieurs fois le même dosage et que l'on fasse la moyenne des résultats l'erreur maximale est $\sqrt{N}$ fois plus faible que pour un dosage unique : l'écart-type de la moyenne de N mesures, est :

$$\sigma_1 = \sigma/\sqrt{N}.$$

σ est l'écart-type d'un grand nombre de mesures, théoriquement infini et pratiquement valable comme il a été dit plus haut, pour une vingtaine de dosages. Si l'on considère les écarts relatifs correspondants on a :

$$\sigma'_1 = \sigma'/\sqrt{N}.$$

Si, dans l'exemple précédent le dosage est exécuté trois fois, la valeur moyenne obtenue a 99,7 chances sur 100 d'être juste, à une erreur près de :

$$\pm \frac{4{,}5}{\sqrt{3}} = \pm 2{,}6\ \%\ .$$

Il est encore intéressant de déterminer le nombre de dosages nécessaires pour que la moyenne des résultats soit comprise entre deux limites données définissant l'*intervalle de confiance* permis, autrement dit, pour que l'erreur absolue soit inférieure à une valeur donnée.

Nous avons vu précédemment que s'il est effectué un nombre théoriquement infini de dosages, il y a 95,4 chances sur 100 pour que les erreurs ε de chaque

dosage soient inférieures à 2 σ. On peut de la même façon déterminer le nombre utile de dosages pour que l'erreur sur la moyenne des résultats soit inférieure à une valeur définie par un certain nombre de fois l'écart quadratique moyen soit :

$\varepsilon = k\sigma$ ($\varepsilon' = k\sigma'$ s'il s'agit de valeurs relatives) et cela avec une probabilité déterminée ; le tableau I-6 indique le nombre de dosages à exécuter et les valeurs approximatives du rapport ε/σ (ou ε'/σ') pour une probabilité de 95 %

Par exemple, supposons une technique dont l'écart quadratique moyen relatif est de 1,5 %, pour affirmer le résultat à 5 % près et avec une probabilité de 95 %, on détermine le nombre de dosages utiles sachant que :

$$\frac{\varepsilon'}{\sigma'} = \frac{5}{1{,}5} = 3{,}3$$

et en adoptant le nombre de dosages indiqué dans le tableau I-6 et correspondant au rapport ε'/σ' immédiatement inférieur à 3,3 : pour $\varepsilon'/\sigma' = 3{,}2$, le nombre utile de dosages est 4.

TABLEAU I.6.

Détermination du nombre de dosage à effectuer en fonction de l'erreur permise

n	3	4	5	10	20	∞
$\frac{\varepsilon}{\sigma}$ ou $\frac{\varepsilon'}{\sigma'}$	4,3	3,2	2,8	2,3	2,1	2

7.3. Exemple pratique.

Nous donnons ci-dessous un exemple de dosage de cuivre dans les végétaux par spectrographie d'arc selon la technique décrite chapitre XV, paragraphe 23 ; il est effectué 20 répétitions dont les valeurs trouvées sont portées dans la 1re colonne du tableau I-7 ; les 2e et 3e colonnes comportent les écarts ε de chaque résultat et les carrés de ces écarts par rapport à la moyenne arithmétique $x_0 = 3{,}33$ p.p.m. ; l'écart-type calculé a pour valeur $\sigma = 0{,}182$.

Si l'on admet que la dispersion obtenue pour cette série de 20 dosages est caractéristique de la méthode d'analyse, toute mesure individuelle, c'est-à-dire tout dosage exécuté en un seul exemplaire, a 95 chances sur 100 d'être à l'intérieur des limites :

$$x_0 + 2{,}1 \times 0{,}182 \text{ et } x_0 - 2{,}1 \times 0{,}182$$

soit :

$$3{,}33 \pm 0{,}38 \text{ (p.p.m.)}$$

on a par suite :

$$2{,}95 \leqslant x \leqslant 3{,}71 \text{ (p.p.m.)}$$

TABLEAU I.7.

Etude statistique du dosage spectrographique du cuivre dans les végétaux (résultats en p.p.m).

N°	Valeurs trouvées	$\pm \varepsilon$	ε^2
1	3,10	0,23	0,0529
2	3,30	0,03	0,0009
3	3,50	0,17	0,0289
4	3,60	0,27	0,0729
5	3,40	0,07	0,0049
6	3,00	0,33	0,1089
7	3,50	0,17	0,0289
8	3,30	0,03	0,0009
9	3,60	0,27	0,0729
10	3,20	0,13	0,0169
11	3,35	0,02	0,0004
12	3,10	0,23	0,0529
13	3,40	0,07	0,0049
14	3,25	0,08	0,0064
15	3,70	0,37	0,1369
16	3,20	0,13	0,0169
17	3,30	0,03	0,0009
18	3,40	0,07	0,0049
19	3,20	0,13	0,0169
20	3,30	0,03	0,0009

Moyenne : 3,33 p.p.m,

$\sigma = \sqrt{\frac{0,6310}{19}} = 0,182$ $\qquad \Sigma \varepsilon^2 = 0,6310$

l'erreur relative est :

$$\varepsilon'(\%) \leqslant \frac{0,38 \times 100}{3,33} = 11\ \%.$$

On peut encore conclure que, le dosage étant exécuté en un seul exemplaire, le résultat est entaché d'une erreur inférieure à 11 % et avec une probabilité de 95 %.

Supposons qu'après l'étude statistique précédente on décide d'effectuer les dosages en cinq exemplaires ; on peut considérer l'écart déterminé précédemment

$$\sigma = 0,182$$

pour calculer ensuite l'écart-type sur la moyenne soit :

$$\sigma_1 = \frac{0,182}{\sqrt{5}} = 0,081 :$$

la valeur moyenne des cinq résultats est, avec une probabilité de 95 %, comprise entre les limites :

$$x_0 + 2{,}8 \times 0{,}081 \text{ et } x_0 - 2{,}8 \times 0{,}081$$

soit :

$$x_0 \pm 0{,}23 .$$

Pour la valeur réelle : $x_0 = 3{,}33$ p.p.m., on a l'intervalle de confiance :

$$3{,}10 < x < 3{,}56 \text{ (p.p.m.)} :$$

l'erreur relative est :

$$< \pm 6{,}8\ \% .$$

La moyenne arithmétique des cinq dosages n'a de valeur que si leur dispersion est conforme à la courbe de Gauss, c'est-à-dire soumise aux seules lois du hasard. Pour s'en assurer, on détermine l'écart-type à partir de ces cinq résultats ; cet écart doit être inférieur ou égal à l'écart déterminé statistiquement ; dans le cas contraire, toute mesure aberrante contribuant à fausser cet écart doit être éliminée.

7.4. Conclusion et autres applications.

La méthode statistique ne met pas en évidence l'exactitude de la méthode et laisse inaperçue toute erreur systématique résultant par exemple de l'interférence due à un élément ou un facteur particulier ; l'exactitude d'une méthode doit être étudiée par les procédés d'étalonnage synthétique ou étalonnage interne ou par contrôle à l'aide d'une autre méthode analytique.

C'est en revanche un test essentiel de fidélité ou de *reproductibilité* permettant la détermination des conditions expérimentales nécessaires pour réduire l'erreur à une valeur donnée. Les considérations précédentes permettent de juger la valeur de l'ensemble de la méthode. Il est souvent intéressant, dans la mise au point d'une méthode physico-chimique, d'étudier statistiquement chacune des opérations élémentaires, chacun des phénomènes intervenant dans le dosage : l'amélioration d'une technique exige en général la réduction des erreurs ; à cet effet on doit, dans la mesure du possible, étudier statistiquement chaque facteur expérimental pour déterminer celui ou ceux qui sont responsables des plus fortes erreurs, ce n'est qu'après cet examen que l'on peut efficacement et rationnellement rechercher les moyens d'améliorer la méthode d'analyse.

Considérons par exemple le dosage spectrographique du cuivre dans les milieux biologiques décrit chapitre XV, paragraphe 2.3 ; il comprend principalement les opérations suivantes : échantillonnage, calcination et pesée des cendres, préparation de l'électrode, obtention du spectre, développement de la plaque, photométrie des raies. On peut mettre à part les opérations de pesée pour lesquelles les erreurs, essentiellement fonction de la balance employée,

peuvent être réduites à une valeur minimale par le simple choix d'un instrument convenable.

On peut envisager l'examen des autres erreurs en étudiant successivement chacune des opérations dans l'ordre inverse de leur exécution : la photométrie des raies est étudiée du point de vue statistique, en répétant 20 ou 30 fois les mesures densitométriques d'une raie pour déterminer les courbes *caractéristiques* résultantes ; l'écart type relatif à la photométrie résulte de la variation, soit de la *caractéristique* tracée graphiquement, soit des rapports d'intensité de raies selon la méthode des étalons internes décrite chapitre XII paragraphe 3 ; l'erreur liée à cette dispersion est déterminée comme indiqué paragraphe 7.3.

Le développement de la plaque et la qualité de l'émulsion sont difficilement contrôlables statistiquement puisqu'ils exigent la répétition des opérations de préparation des électrodes et de photographie du spectre ; pour étudier cette erreur il convient d'effectuer un nombre utile de spectres à partir d'une source spectrale dont la stabilité est rigoureusement connue et inférieure à la limite de l'erreur recherchée.

On élimine souvent, en analyse quantitative, les facteurs « *plaque* et *développement* » par l'emploi d'un *étalon interne* comme indiqué chapitre XV, paragraphe 1.4.

Les opérations « *préparation des électrodes* » et « *obtention du spectre* » doivent être étudiées en même temps puisque chaque spectre exige la préparation d'un couple d'électrodes : on prépare donc à partir d'un mélange homogène 20 à 30 électrodes suivant le nombre d'essais adopté et l'on effectue les spectres autant que possible sur une même plaque dont l'homogénéité de l'émulsion a été éprouvée au préalable ; en comparant la dispersion des résultats avec la dispersion propre à la photométrie, on en déduit l'écart type lié aux opérations « *électrode* et *spectre* ». Le facteur « *électrode* » peut être étudié ensuite en préparant une série d'électrodes aussi identiques que possible en dimension et homogénéité, dans le but d'améliorer la courbe de dispersion précédente.

Enfin, le facteur « *calcination* » est déterminé en comparant les résultats de vingt dosages effectués à partir du même produit de calcination avec ceux de vingt dosages sur vingt calcinations différentes, compte tenu de tout autre facteur.

Il convient encore de souligner l'intérêt des méthodes statistiques dans le contrôle permanent de toute méthode analytique pour déceler les erreurs survenant avec le temps et l'opérateur, et provenant de toutes modifications des conditions initiales passées inaperçues.

Ces notions élémentaires essentiellement pratiques ont pour but à la fois d'orienter l'analyste dans la mise au point et l'exécution d'une méthode, et de lui permettre de juger des possibilités d'applications d'une méthode donnée à tel problème particulier ; cette remarque permet souvent de faire le choix convenable entre différentes méthodes, théoriquement valables, telles que spectrophotométrie d'absorption, spectrographie, polarographie.

Pour de plus amples informations sur la théorie et la pratique des méthodes

statistiques, on se reportera aux traités de mathématiques générales, aux ouvrages de VESSEREAU [20], FISCHER [4], ainsi qu'aux travaux et publications de MANDEL [9] KOLTHOFF et SANDELL [7], LAROCHE [8], CHARLOT et BÉZIER [2], et aux revues périodiques publiées par MANDEL et LINNIG [10] qui rapportent de façon très complète les publications concernant l'emploi de la méthode statistique dans l'analyse chimique et physico-chimique. Les publications de KAISER et SPECKER [6], OGU [14], NELSON [12] intéressent spécialement l'emploi de l'analyse statistique en spectrographie. On peut enfin noter le récent symposium sur le « contrôle statistique des opérations de laboratoire » [18].

8. PROBLÈMES DE CONTAMINATION

Parmi les problèmes généraux concernant l'analyse des éléments traces, une mention spéciale des risques de contamination doit être faite. En effet, une importante source d'erreur provient de pollutions diverses de l'échantillon. Il s'agit d'un apport accidentel ou constant d'éléments au cours des différentes opérations analytiques. Cette contamination, qui peut porter sur des quantités de l'ordre du microgramme, peut fausser complètement un dosage ; des précautions rigoureuses doivent être prises.

Les principales sources de contamination dans la recherche des éléments traces sont : la contamination au moment du prélèvement de l'échantillon, la contamination par le matériel, les réactifs et les produits employés au cours de l'analyse, enfin la contamination par l'atmosphère du laboratoire.

Les paragraphes qui suivent sont destinés à attirer l'attention du lecteur sur les principales causes de contamination et à donner dans la mesure du possible le moyen de les prévenir ou à défaut d'y remédier.

8.1. Contamination des échantillons au prélèvement.

L'échantillon à prélever doit, au départ, être exempt de toute souillure, poussière, humidité, graisse..., d'une façon générale de tout corps étranger susceptible d'altérer la composition du milieu étudié. Lorsqu'un outillage est nécessaire au prélèvement (roches, sols, produits végétaux et animaux...) il convient de choisir la nature du matériel en fonction des éléments recherchés ; ainsi, les outils en fer, acier, laiton, métal galvanisé ou nickelé... doivent être rejetés si l'analyse porte sur les éléments Fe, Cu, Sn, Ni... L'échantillon prélevé doit ensuite être séché ; on opère soit à l'air mais à l'abri de toute poussière, soit dans une étuve en silice chauffée à 70 °C.

Le produit est ensuite conservé dans un emballage approprié. Il est commode pour les échantillons solides, d'utiliser des sachets souples en toile, papier ou matière plastique ; cependant, la toile et le papier doivent être utilisés avec prudence, en effet, on peut trouver dans les cendres de ces produits jusqu'à 2 000 p.p.m. de Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn et 100 p.p.m. de Ag, Be, Co, Ga, Mo,

Sn, Sr, V, Y, Zr (MITCHELL) [11] ; il peut en résulter une contamination par simple contact de l'échantillon en poudre avec l'emballage. Les sachets en matière plastique souple, en particulier en polyéthylène sont recommandés ; les éléments Ag, Al, B, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si et Zn entrent généralement dans la composition du polyéthylène à une concentration inférieure à 1 p.p.m., on trouve, par exemple : Ag 0,02 p.p.m., Al 0,3, B 0,09, Ca 0,2, Cr 0,3, Cu 0,004, Fe 0,6, Mg 0,08, Pb 0,2 (THIERS) [19].

La conservation des produits liquides est souvent difficile ; deux réactions peuvent se produire : contamination du liquide par les constituants du récipient, ce qui entraîne une erreur par excès sur le dosage de certains éléments traces, ou rétention sur les parois du récipient de certains éléments à l'état de traces ; il en résulte une erreur par défaut. Selon THIERS [19] une solution de Au, Mn, Mo, Ni, Pt, Ru, Ti, V à 10μg/ml dans l'acide chlorhydrique à 6%, conservée dans un flacon de verre, ne renferme plus, après 75 jours, que 1 μg/ml de chaque élément. En revanche, les adsorptions sur les parois sont négligeables dans les récipients en matière plastique, polyéthylène, chlorure de polyvinyle...

8.2. Contamination par les réactifs d'analyse et les appareils de laboratoire.

Dans les opérations d'analyse des éléments traces, il existe deux causes principales de contamination : les réactifs et les produits chimiques d'une part, le matériel de laboratoire d'autre part.

8.2.1. Produits et réactifs chimiques.

On doit craindre un apport d'éléments à partir de tout réactif entrant en jeu dans l'analyse.

L'eau est souvent utilisée en grandes quantités dans la *préparation* des échantillons, la *séparation* des éléments, la préparation des solutions à mesurer par spectrophotométrie d'absorption, spectroscopie d'émission, polarographie ; elle sert également dans le nettoyage et lavage des appareils et récipients. La purification de l'eau ainsi que son contrôle permanent sont des opérations indispensables. Le meilleur procédé de purification d'une eau est l'*échange d'ions* ; en particulier, l'emploi de lits mélangés d'échangeurs permet une très bonne purification, contrôlable par la résistivité de l'eau obtenue, qui peut atteindre couramment 2 à 3 000 000 d'ohms. THIERS [19] rapporte les concentrations suivantes en parties par billion de quelques éléments dans une eau « échangée » : Mg 2, Ca 0,2, Sr $<$ 0,06, Ba 0,006, Pb 0,02, Zn 0,06, Cr 0,02, Fe 0,02, Mn $<$ 0,02, Co $<$ 0,002, Ni 0,002, Mo $<$ 0,02 ; on peut trouver également des traces de Ag, B, Cu, Si, Sn, V ; ce sont là des valeurs acceptables pour l'analyse d'éléments traces ; les traces de matière organique ne sont en général pas gênantes. Les eaux distillées, une ou plusieurs fois n'atteignent pas ce degré de pureté et sont à déconseiller. L'eau doit être conservée dans des bonbonnes en polyéthylène. Les acides peuvent amener des quanti-

tés parfois importantes d'éléments. L'acide chlorhydrique « *pour analyse* » renferme souvent des traces de B, Ba, K, Na, Pb. L'acide nitrique peut contenir Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Na, Ni, Pb, Si. D'une façon générale, il est recommandé de purifier les acides par distillation dans un appareil en quartz. Toutefois, la meilleure qualité d'acide chlorhydrique est obtenue par dissolution du gaz chlorhydrique (HCl) dans de l'eau « échangée ». L'acide nitrique est purifié par distillation d'un mélange azéotropique (65 % HNO_3 et 35 % H_2O). L'acide sulfurique distillé est en général d'excellente qualité. L'ammoniaque contient parfois du molybdène. On prépare de l'ammoniaque pur par distillation ou par dissolution du gaz ammoniac NH_3 dans l'eau glacée.

D'une façon générale, tout réactif doit être contrôlé « analytiquement » avant d'être utilisé dans un but particulier. Les procédés classiques de purification des réactifs sont la *distillation*, la *sublimation*, l'*extraction par solvants organiques*, l'*électrodéposition*, la *cristallisation*. Cependant, de nombreux produits de haute qualité, « spectroscopiquement purs » sont aujourd'hui fabriqués commercialement avec de bonnes garanties de pureté.

Les solvants organiques de qualité « pour analyse », d'usage fréquent dans les opérations de séparation d'éléments traces, ont en général une pureté suffisante.

Un point essentiel en spectroscopie d'émission est la pureté des électrodes employées : il existe de bonnes qualités commerciales de carbone et de graphite pour usage spectroscopique, cependant il est prudent de contrôler chaque lot d'électrodes dans des conditions expérimentales semblables à celles des dosages (voir chapitre XIV, paragraphe 2.1.3.).

En polarographie, la qualité du mercure utilisé dans l'électrode à gouttes est essentielle : le mercure doit être bidistillé dans un appareil rigoureusement propre ; un mercure ayant déjà servi peut être récupéré à l'aide d'une purification convenable (voir chapitre XIX, paragraphe 5.2.2.).

8.2.2. Matériel de laboratoire.

Le matériel de laboratoire en contact avec l'échantillon, soit dans son état initial, soit à tout stade préparatoire au dosage, doit être rigoureusement propre, et en matière compatible avec la nature du produit traité et des éléments recherchés.

On doit distinguer, d'une part, les instruments de laboratoire : balance, broyeur, tamis, étuve, four, plaque chauffante, bain-marie, brûleur... et les récipients et vases en verre, silice... destinés à l'exécution des préparations et réactions préliminaires aux dosages.

L'échantillon prélevé doit subir en général un certain nombre de traitements physiques : séchage, broyage, tamisage... Le séchage est effectué dans une étuve à revêtement d'aluminium ou de silice, chauffée électriquement à 70 °C et convenablement ventilée.

Le *broyage* de l'échantillon est une des sources de contamination les plus importantes. Les appareils en métal doivent être utilisés avec prudence. Avec un broyeur en acier dur, il faut craindre surtout la contamination par le fer ;

cette contamination est d'ailleurs fonction de la dureté du produit étudié. On doit veiller à ce que toutes les pièces accessoires (vis, écrous, rivets...), qui ne sont pas en fer, ne soient pas en cuivre ou en laiton ou tout autre métal susceptible de contaminer le matériel.

Le broyage d'échantillons de quelques dizaines de grammes est effectué dans de bonnes conditions avec les broyeurs mécaniques en agate ; le seul élément pouvant contaminer les échantillons est le silicium ; ces broyeurs sont inaptes au broyage de produits en milieu liquide. Sont utilisables également les mortiers et broyeurs à marteaux ou à billes en carbure de tungstène.

Les *tamis* sont encore des causes de contamination importantes ; dans la mesure du possible, on doit éviter les tamisages ; en cas de nécessité, on emploie des tamis en acier inoxydable (le fer ne peut dans ces conditions être déterminé) ou en matière plastique telle que le nylon.

Les *fours* utilisés aux calcinations sont en silice fondue, à chauffage électrique, ils doivent être munis d'un dispositif de ventilation réglable. Les fours en métal, en terre réfractaire, argile... sont à rejeter. Les fours sont généralement montés dans un coffrage métallique, portant les connections et boutons de commande ; il faut éviter que ces pièces métalliques soient en chrome, nickel, zinc, cadmium... ; l'acier inoxydable ou l'aluminium conviennent bien.

Les *plaques chauffantes* utilisées dans la recherche des éléments traces seront en fonte d'aluminium ou en alliage d'aluminium-magnésium à 5 % de magnésium ; avec ces alliages la corrosion par les vapeurs acides est assez faible. Les bains-marie en cuivre sont tout à fait déconseillés ; on peut utiliser des appareils en acier inoxydable dont la plaque supérieure est en verre Pyrex. Les bains de sable sont à utiliser avec prudence en raison des poussières qu'ils dégagent. Les brûleurs à gaz peuvent provoquer une contamination par suite de dégagement de cuivre ; si le chauffage au gaz est indispensable, on doit utiliser des brûleurs type Meker munis d'une grille supérieure en acier inoxydable.

8.2.3. Récipients, vases, verreries, matériel divers.

La contamination par le petit matériel de laboratoire (creuset, capsule, fiole, ballon, pipette) peut très souvent être réduite par l'emploi d'un matériel rigoureusement propre, et conservé à l'abri de l'humidité et de la poussière.

Dans les opérations de calcination, on doit utiliser de préférence des creusets et capsules en *platine* ; à défaut, le matériel en *silice* peut convenir, mais il risque d'amener du lithium.

La porcelaine vernissée est utilisable pour la calcination de précipités et de substances non corrosifs.

En ce qui concerne la verrerie classique de laboratoire, le matériel en Pyrex peut être utilisé dans la plupart des recherches sur les éléments traces à l'exception du bore, du lithium et du zinc. Cependant, dans la mesure du possible, il est préférable de conserver les réactifs, solutions, solvants, dans des bouteilles en polyéthylène. THIERS [19] a étudié l'évolution d'une solution d'hydroxyde de sodium 0,1 M contenant des traces d'éléments, conservés 16 mois dans des

récipients en polyéthylène, verre ordinaire et verre Pyrex ; les résultats sont notés tableau I-8 ; ils montrent que la meilleure conservation est obtenue avec le polyéthylène. Le verre peut contaminer la solution en certains éléments (Al, B, Ba, Ca, Zn...). De même les solutions acides sont mieux conservées dans le polyéthylène que dans le verre : une solution d'acide nitrique *p*H2 ne se trouve pas contaminée après 12 mois dans un récipient en polyéthylène ; en revanche, après la même période, on retrouve dans la solution conservée en récipient de verre (verre ordinaire et verre Pyrex) des traces de Al, B, Ca, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Na, Si, Sr.

TABLEAU I.8.

Contamination d'une solution d'hydroxyde de sodium 0,1 *N conservée* 16 *mois dans différents matériaux*

(Valeurs en parties par billion)

Éléments	Solution initiale	Polyéthylène	Verre ordinaire	Verre pyrex
Al	< 60	< 60	4 000	1 500
B	< 20	< 20	400	1 500
Ba	< 40	< 40	500	< 40
Ca	60	< 60	1 200	< 60
Cr	3	< 3	< 3	< 3
Cu	2	< 2	< 24	< 2
Fe	30	< 30	< 30	< 30
K	< 400	< 400	< 400	< 400
Mg	2	< 2	10	< 2
Sr	30	< 30	150	< 30
Zn	< 600	< 600	2 000	< 600

Le matériel en matière *plastique* ne doit pas cependant être utilisé aveuglément : les procédés catalytiques de fabrication des plastiques peuvent être responsables de la présence de certains éléments ; le polyéthylène contient notamment des traces de Al, Fe, Mo, Ti, V, le chlorure de polyvinyle, le métacrylate de méthyle, le polystyrène, Cd, Cu, Pb, Sn, Ti. En outre, la surface des récipients neufs peut être contaminée par certains éléments (Fe, Zn...) provenant des moules et des lubrifiants utilisés pour le façonnage. Avant d'employer un type particulier de matière plastique pour la conservation d'un produit ou d'un réactif donné, il convient de s'assurer de la résistance physique vis-à-vis du réactif en question. Enfin, la matière organique peut être gênante en polarographie.

Le *caoutchouc* utilisé en tubes, bouchons, garnitures d'agitateurs... est susceptible d'amener dans le milieu en contact des traces importantes de zinc : il est maintenant facile de remplacer le caoutchouc par un matériel similaire en matière plastique.

8.3. Contamination par l'atmosphère, le laboratoire, le personnel.

Les sources de contamination par l'atmosphère même du laboratoire sont nombreuses et variées.

Toute opération ou traitement physico-chimique effectué à l'air libre peut être contaminé si l'atmosphère est polluée.

En premier lieu, le sol, les murs, le plafond, les meubles de laboratoire doivent être tenus rigoureusement propres, la poussière régulièrement aspirée et évacuée. Les lessives et détergents seront utilisés avec prudence : il peut y avoir contamination soit par la poudre répartie accidentellement dans l'atmosphère, soit par suite d'un rinçage insuffisant du matériel.

La peinture et le revêtement des murs et plafonds peuvent aussi être une source de contamination : de nombreuses peintures contiennent des quantités notables de Ba, Pb, Sb, Ti, Zn... susceptibles de polluer l'atmosphère du laboratoire. MITCHELL [11] recommande l'emploi de peintures à base de résine époxyde amidée.

Il faut encore craindre la contamination du laboratoire d'analyse par l'atmosphère des pièces voisines : les courants d'air peuvent amener des poussières ou vapeurs perturbatrices. La présence dans le voisinage du laboratoire d'établissements industriels dégageant des fumées est également une source de contamination. Le laboratoire doit être convenablement isolé pour être soustrait à ces actions.

Les vapeurs corrosives dégagées dans le laboratoire lui-même sont des sources de pollution avec apport d'éléments (Cd, Cu, Ni, Pb, Sn, Zn...) résultant d'une attaque des pièces métalliques apparentes : boutons électriques poignées de portes, tuyauteries... ; toutes ces pièces seront efficacement protégées par un vernis à base de silicone ; une ventilation des salles de travail est toujours utile.

La contamination par les poussières de l'atmosphère est particulièrement préjudiciable à l'analyse par spectroscopie d'émission : il convient de protéger la source d'excitation de l'air ambiant.

Enfin, le personnel chargé de travaux sur la recherche des éléments traces doit être parfaitement averti de tous ces risques de contamination. La propreté est la première qualité exigée dans ce travail. La manipulation de produits tels que les poudres de beauté à base de titane, zinc, bore, magnésium... doit être prohibée. On ne doit fumer qu'avec prudence ; les cendres de cigarette et de tabac seront recueillies dans un récipient fermé pour qu'elles ne puissent se disperser dans l'atmosphère.

En conclusion, si les risques de contamination sont nombreux dans les travaux de recherche sur les éléments traces, ils sont en revanche prévisibles la plupart du temps, et bien souvent il est facile d'y remédier. D'une façon générale, les causes d'erreur provenant d'une contamination quelconque peuvent être facilement mises en évidence par l'exécution d'un essai témoin à

« *blanc* » comprenant toutes les opérations d'analyse, sans l'échantillon étudié ou à l'aide d'un échantillon « *inerte* » c'est-à-dire ne renfermant aucun élément trace décelable. La détection des causes d'erreur résultant de la contamination relève directement de l'analyse statistique.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Bottini, E. et Pelesello, A., Eléments mineurs dans les sols italiens. I. Comment les plantes et le sol sont affectés par les éléments mineurs principaux. II. Contenu des éléments traces assimilables et non assimilables (italien). *Ann. Sperimenti Agri. ital.*, **8**, n° 2, p. 549-574 (1954).

[2] Charlot, G. et Bézier, D., *Méthodes modernes d'analyses quantitatives minérales*. Ed. Masson, Paris (1949). Charlot, G. *Les méthodes de la chimie analytique*. Ed. Masson, Paris 1961.

[3] Cholak, J. et Hubbard, D. M., Dosage du cadmium dans le matériel biologique par des méthodes polarographiques, spectrographiques, et colorimétriques (anglais). *Ing. Eng. Chem. Anal. Ed.* **16**, p. 333 (1944).

[4] Fisher, *Les méthodes statistiques adaptées à la recherche scientifique*. Ed., Presses Universitaires de France, Paris (1947).

[5] Herman, J., Le spectrographe et le polarographe (anglais). *J. of Mines and Geology*, V, n° 4, p. 379-409 (1948).

[6] Kaiser, H. et Specker, H., Evaluation et comparaison des méthodes d'analyses (allemand). *Z. Anal. Chem.*, **149**, p. 46-66 (1956).

[7] Kolthoff, I. M. et Sandell, E. B., *Ouvrage sur l'analyse quantitative inorganique* (anglais). Ed. The Macmillan Soc., New-York (1952).

[8] Laroche, R., Le laboratoire de contrôle des fabrications. Etude de l'échantillonnage. *Chim. Anal.*, **30**, p. 139 (1948).

[9] Mandel, J., Amélioration de la précision par des mesures répétées. Application des méthodes au contrôle analytique (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal.* Ed., **18**, p. 280 (1946).

[10] Mandell, J. et Linnig, F. J., Les méthodes Statistiques en chimie (anglais). *Anal. Chem.*, **26**, p. 770-777 (1956) ; **28**, p. 739-747 (1958) ; **30**, p. 161 R-168 R (1960).

[11] Mitchell, R. L., Problèmes de contamination dans l'analyse des sols et des plantes (anglais). *Symposium on Advances in Chemical Analysis of soils, Fertilizers and plants*. Londres, 1960. id. *Jour. Sci. Food. Agri.* **10**, P. 553-560 (1960).

[12] Nelson, B. N., Evaluation statistique et méthodes spectroscopiques (anglais). *Appl. Spectroscopy*, **11**, p. 123-127 (1957).

[13] Nichols, M. L. et Rogers, L. H., Détermination de petites quantités de molybdène dans les sols et les plantes. *Ind. Eng. chem. Anal. Ed.*, **16**, p. 137-140 (1944).

[14] Ogu, E., Recherches des meilleures conditions de travail pour la détermination spectroscopique des impuretés dans le paratungstate d'ammonium par application des méthodes statistiques (japonais). *Bunkô Kenkyû*, **5**, p. 14-19 (1957).

[15] Pickett, E. E. et Dinius, R. H., Les éléments traces dans les sols du Missouri (anglais *Missouri Agri. Exp. Sta. Res. Bull.*, **553**, p. 20 (1954).

[16] Scharrer, K., Jung, J. et Judel, G. K., Recherches comparatives sur le dosage des éléments traces par les méthodes photométriques et spectrochimiques (allemand) *Z. Pflanzer. Dung*, **79**, p. 102-107 (1957).

[17] Smythe, L. E. et Catehouse, B. M., Dosage polarographique des traces de Cu, Ni, Co, Zn et Cd dans les roches (anglais). *Anal. Chem.*, **27**, p. 901-903 (1955).

[18] Symposium, Contrôle statistique des opérations de laboratoire (anglais). *Pittsburg Conf. Anal. Chem.* (1960).

[19] Thiers, R. E., Séparation, Concentration et Contamination (anglais). Dans le livre de Yoe et Koch « *Trace Analysis* » (anglais). Ed. J. Wiley and sons, New York (1955).

[20] Vessereau, *Méthodes statistiques en biologie et en agronomie*. Ed. J. Baillière, Paris (1960).

CHAPITRE II

SOLUBILISATION DES ÉCHANTILLONS EXTRACTION DES ÉLÉMENTS TRACES ET OLIGO-ÉLÉMENTS

Les milieux étudiés dans ce chapitre sont classés d'après leur nature ; on peut distinguer les *milieux minéraux naturels* : roches, sols, minéraux, minerais ; les *milieux organiques biologiques* : tissus végétaux et animaux et produits dérivés ; les *métaux et alliages*. Tout autre milieu particulier, artificiel ou synthétique, peut en général être traité comme l'un des cas précédents.

1. ATTAQUE ET SOLUBILISATION DES MILIEUX MINÉRAUX

1.1. Solubilisation des sols.

Le problème des éléments traces dans les sols se présente sous deux aspects : problème général des *éléments totaux* : cuivre, manganèse, zinc, nickel, cobalt, molybdène, vanadium, étain, plomb, chrome, bore..., problème agronomique, intéressant la fraction des éléments traces *utilisable* ou *assimilable* par le végétal : on conçoit ici toute l'importance du procédé d'extraction des *oligo-éléments* pour lesquels de très nombreuses techniques ont été étudiées.

1.1.1. Extraction des éléments totaux.

Bien que la technique d'extraction soit guidée par le processus analytique qui doit suivre, elle comprend généralement l'élimination de la matière organique souvent suivie d'une séparation de la silice et d'une mise en solution.

Trois procédés classiques restent largement employés : calcination, attaque acide, attaque alcaline.

1.1.1.1. *Calcination.*

La calcination de l'échantillon est souvent effectuée avant la solubilisation ; elle est nécessaire lorsque les éléments sont recherchés par spectrographie d'arc. La méthode classique est la suivante : 20 g de sol sont broyés et homogénéisés au mortier d'agate pendant 30 mn ; une fraction aliquote est calcinée

dans un creuset de platine, au four à moufle électrique en silice, pendant 4 heures à 550 °C. L'échantillon est intimement mélangé à de la poudre de carbone ou de graphite pour être ensuite introduit dans l'arc électrique en vue de l'analyse spectrale. Dans cette technique, se trouvent supprimées les causes d'erreur, résultant des traitements chimiques, constitués par l'extraction et la solubilisation des éléments.

1.1.1.2. *Attaque acide.*

Si l'on excepte l'analyse par spectrographie d'arc directement effectuée sur l'échantillon calciné, la plupart des méthodes d'analyse exigent une solubilisation de l'échantillon.

De multiples variantes de l'attaque acide ont été proposées par les auteurs, elles visent soit l'ensemble des éléments traces, soit un élément en particulier.

La méthode de HARRISON [1] rapportée par BRUNEL et BETREMIEUX [17] pour l'analyse de la terre totale peut être utilisée avec intérêt à l'analyse des oligo-éléments : un gramme de terre finement pulvérisée est attaqué dans une capsule de quartz par 30 ml de réactif triacide (acide sulfurique $d = 1{,}84$: 4 parties, acide chlorhydrique $d = 1{,}19$: 2 parties, acide nitrique $d = 1{,}40$: 1 partie) ; le chauffage doit être modéré au début puis poussé jusqu'à dégagement complet de fumées blanches ; la masse pâteuse est reprise à l'acide chlorhydrique dilué chaud, puis filtrée ; l'insoluble est lavé à l'acide et à l'eau chaude ; le résidu est formé de minéraux inaltérés et de la silice libérée des silicates. Les oligo-éléments seront recherchés dans le filtrat.

BOTTINI et POLESELLO [16] analysent les éléments traces totaux sur un extrait de sol à l'eau régale : 100 g de terre sont traités par 250 ml d'eau régale, la solution refroidie est étendue à 500 ml, puis filtrée ; une fraction aliquote est concentrée à petit volume : les éléments Cu, Mn, Mo, Fe, Ti, Co, V, Be, Li... sont dosés sur cet extrait par colorimétrie ou spectrographie d'arc ; c'est une méthode intéressante, d'emploi facile, mais l'on peut craindre qu'elle n'extraie pas la totalité des éléments ; elle est cependant utile dans un travail de recherche où l'analyse en série tient un rôle important.

De nombreux auteurs préfèrent l'attaque perchlorique ou fluoro-perchlorique ; HOLMES [39], CARRIGAN et ERWIN [19] procèdent de la manière suivante : 2 g de sol pulvérisé et passé au tamis de 100, sont traités dans un Erlenmeyer par de l'acide perchlorique (à 60 %) et portés à ébullition pendant une heure ; le produit est évaporé à sec, repris par 50 ml d'acide chlorhydrique normal, de nouveau porté à ébullition à reflux pendant une demi-heure et filtré en fiole jaugée. Le résidu sur filtre (silice) est éventuellement retraité à l'acide pour redissoudre les éléments adsorbés sur la silice.

Il peut être avantageux de procéder en premier lieu à une attaque fluorhydrique qui éliminera la plus grande partie de la silice ; cette technique mise au point par SHERMAN et MC HARGUE [75] est utilisée par VERDIER, STEYN et EVE [82] ; FIELDES et ses collaborateurs [28], SHIMP, CONNOR, PRINCE et BEAR [76] préfèrent détruire la matière organique en attaquant deux grammes

de sol par un mélange d'acides nitrique et perchlorique concentrés chauds ; la silice est déplacée par l'acide fluorhydrique et le résidu, évaporé à sec, pour éliminer les excès d'acide : cette préparation convient à l'analyse spectrochimique.

La totalité du cuivre du sol est facilement solubilisée par attaque nitro-perchlorique (COPPENET, DUCET, CALVEZ et BATS [23], COPPENET et CALVEZ [22]) : 1 g de sol séché est traité dans un matras Kjeldahl par 2 ml d'acide perchlorique et 5 à 7 ml d'acide nitrique ; après attaque, la solution est concentrée à 0,5 ml : un traitement à l'acide fluorhydrique éliminera la silice. L'attaque nitro-perchlorique est encore utilisée par TUCKER et KURTZ [80] : deux grammes de sol sont mis à digérer dans une solution de 20 ml d'acide nitrique, 30 ml d'acide perchlorique, 20 ml d'eau ; après une nuit, la liqueur est concentrée à 20 ml, le résidu est séparé par centrifugation et la solution évaporée à sec.

POHL [58] préfère l'attaque sulfurique après élimination de la silice à l'acide fluorhydrique : 2 g de sol broyé sont calcinés à 450 °C, et mis dans un creuset de platine avec quelques gouttes d'eau, 10 ml d'acide fluorhydrique et 2 ml d'acide sulfurique concentré ; le mélange est chauffé au bain de sable jusqu'à apparition de mousse abondante ; le résidu est évaporé presque à sec et traité à nouveau par 5 ml d'acide fluorhydrique et chauffé jusqu'à dégagement de fumées blanches (SO_3) ; après une dernière attaque fluorhydrique (5 ml), le résidu est évaporé à sec jusqu'à élimination totale des acides. Pour des échantillons riches en baryum, l'auteur recommande d'employer 2 ml d'acide perchlorique à la place d'acide sulfurique.

Il signale toutefois des pertes, par volatilisation, de manganèse, chrome, germanium, rhénium, arsenic, antimoine, dans l'attaque perchlorique ; on peut par contre employer sans risque l'attaque par fusion alcaline. L'enrichissement des éléments traces est effectué sur l'extrait. L'extraction du cobalt total des sols espagnols est effectuée par BURRIEL et GALLEGO [18] par digestion à chaud dans un mélange d'acide sulfurique et nitrique.

THUN, HERMANN et KNICKMANN [79] rapportent, dans leur traité sur l'analyse des sols, quelques techniques d'extraction des éléments totaux par l'acide chlorhydrique ; le sol est calciné à 500 °C, une quantité de 1 à 20 g suivant la richesse est traitée en capsule de platine au bain-marie par 5 à 10 fois son poids d'acide chlorhydrique ; le résidu est filtré et lavé, le filtrat évaporé à sec et traité éventuellement par quelques gouttes d'acide nitrique pour détruire la matière organique ; la silice est ensuite insolubilisée et filtrée. On peut retenir également les travaux de SCHARRER et TAUBEL [70], FISCHER et LÉOPOLDI [30] sur les métaux suivants : cobalt, cuivre, zinc, plomb. SCHARRER et JUDEL [68] appliquent cette technique à l'extraction des éléments du sol : cobalt, cuivre, fer, manganèse, molybdène, nickel, plomb, étain, vanadium, zinc, argent, bismuth, cadmium, gallium, indium, palladium.

On peut encore noter quelques méthodes particulières à l'extraction du molybdène. GRIGG [34] solubilise le molybdène total en attaquant 5 g de sol à

l'acide fluorhydrique et en reprenant le résidu par de l'acide chlorhydrique ; dans le cas d'échantillons contenant plus de 0,3 p.p.m. de molybdène, KIDSON [42] attaque 2 à 3 g de sol par 10 ml du mélange suivant : 4 parties d'acide sulfurique, 3 parties d'acide perchlorique à 20 %, 1 partie d'eau et 5 parties d'acide nitrique ; la destruction totale de la matière organique peut nécessiter une nouvelle addition d'acide nitrique. SAUERBECK [65] utilise pour sa part, le mélange sulfonitrique (10 ml d'acide sulfurique concentré et 3 ml d'acide nitrique pour 5 g de sol). PFLUMACHER et BECK [55] commencent par détruire la matière organique, par calcination en creuset de platine, de 1 g de sol à 450 °C ; ils éliminent la silice par traitement à l'acide fluorhydrique et à l'acide sulfurique : le résidu est finalement repris par de l'acide chlorhydrique 6,5 *N*. SANDELL [64] comparant quelques procédés d'attaque acide, met en évidence des pertes par volatilisation, plus ou moins importantes suivant les éléments et les procédés utilisés ; les résultats sont rapportés dans le tableau II-1.

Les méthodes d'attaque acide présentent certains avantages : elles permettent une solubilisation de l'échantillon sans introduction de produits étrangers en quantités importantes : les excès d'acide sont faciles à éliminer, il est possible d'utiliser les réactifs suffisamment purs pour ne pas risquer de souiller l'échantillon, enfin l'extrait amené à sec ou en solution se prête facilement aux analyses spectrophotométriques, spectrographiques ou polarographiques ; en revanche, la solubilisation des éléments traces peut parfois être incomplète en attaque chlorhydrique ou nitrique. L'attaque fluorhydrique suivie d'une solubilisation par l'acide sulfurique ou perchlorique semble la plus efficace du point de vue quantitatif.

1.1.1.3. *Attaque alcaline.*

Quelques auteurs préfèrent cependant l'attaque par fusion alcaline ; les procédés couramment employés sont décrits ci-dessous.

Pour l'étude totale d'un sol, BRUNEL et BETREMIEUX [17] indiquent la technique suivante : une quantité convenable de sol, finement pulvérisé, est intimement mélangée avec quatre à six fois son poids d'un mélange équimoléculaire de carbonate de potassium et de sodium ; cette masse est mise dans un creuset et recouverte par un ou deux grammes de carbonate ; le chauffage, modéré pendant la déshydratation du produit, est ensuite poussé jusqu'à fusion complète et dégagement total de gaz carbonique ; après refroidissement le mélange est introduit dans un bécher contenant de l'eau distillée chaude ; une quantité convenable d'acide chlorhydrique y est ajoutée jusqu'à dissolution complète ; la silice est insolubilisée par évaporation à sec et reprise à l'acide chlorhydrique.

HOFFMANN [38], CLARK et AXLEY [20] mettent en solution : sols, roches, argiles... en fondant 2 g d'échantillon avec 4 g de carbonate de sodium, dans un creuset de platine et en chauffant 30 minutes sur brûleur Bunsen ; les auteurs peuvent doser sur l'extrait : molybdène, manganèse, cuivre, zinc, toutefois, lors de l'insolubilisation de la silice, la liqueur chlorhydrique doit être évaporée

TABLEAU II.1.

Volatilisation de quelques composés métalliques solubilisés par les acides perchlorique, sulfurique, phosphorique à 200-220 °C. *(valeurs exprimées en % d'élément volatilisé).*

Procédé 1. — ($HClO_4$ - HCl) : 20 à 100 mg de chlorure sont attaqués par 15 ml de $HClO_4$ à 60 % : la température est portée à 200 °C ; 15 ml de HCl sont ajoutés lentement (15 minutes) en maintenant la température à 200-220 °C.

Procédé 2. — ($HClO_4$ - H_3PO_4 - HCl) : comme procédé 1 mais avec 15 ml de $HClO_4$, 5 ml H_3PO_4 à 85 % et HCl.

Procédé 3. — (H_2SO_4 - HCl) : comme procédé 1 en remplaçant $HClO_4$ par H_2SO_4, $d = 1,84$.

Les éléments suivants ne sont pas volatilisés, dans aucun des 3 procédés : Ag, alcalins (Na, K, Rb, Cs), Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Hf, In, Ir, Mg, Ni, Pb, Pd, Pt,terres rares, Rh, Si, Ta, Th, Ti, U, W, Zn, Zr.

Éléments	Proc. 1 $HClO_4$ - HCl	Proc. 2 $HClO_4$ - H_3PO_4 - HCl	Proc. 3 HCl - H_2SO_4
As (III)	30	30	100
As (V)	5	5	5
Au	1	0,5	0,5
B	20	10	50
Bi	0,1	0	0
Cr (III)	99,7	99,8	0
Ge	50	10	90
Hg (I)	75	75	75
Hg (II)	75	75	75
Mn	0,1	0,02	0,02
Mo	3	0	5
Os	100	100	0
P	1	1	1
Re	100	80	90
Ru	99,5	100	0
Sb (III)	2	2	33
Sb (V)	2	0	2
Se (IV)	4	2-5	30
Se (VI)	4	5	20
Sn (II)	99,8	0	1
Sn (IV)	100	0	30
Te (IV)	0,5	0,1	0,1
Te (VI)	0,1	0,1	0,1
Tl	1	1	1
V	0,5	0	0

sans être complètement amenée à sec ; dans le cas contraire, il peut y avoir pertes de molybdène par adsorption sur la silice.

BISWAS [13] propose pour l'extraction du manganèse total une fusion au bisulfate de potassium.

Quelques auteurs (ROBINSON [61], PURVIS et PETERSON [59]), préfèrent également l'attaque alcaline à l'attaque acide pour le dosage du molyb-

dène total. Ils recommandent au préalable une destruction de la matière organique par calcination et une élimination de la silice par l'acide fluorhydrique ; la fusion est faite ensuite en creuset de platine à l'aide de carbonate de soude.

WARD [84] opère sur 0,1 g de sol qu'il fond avec 0,5 g de carbonate de sodium et potassium dans un tube à essai en verre ; le creuset de platine n'est pas recommandé car ce métal interfère dans la mesure colorimétrique du molybdène au sulfocyanure. Le même auteur [85] détermine également le tungstène dans les sols par colorimétrie du sulfocyanure de tungstène après fusion de l'échantillon par le mélange : carbonate de sodium, chlorure de sodium, nitrate de sodium.

Les minerais et minéraux *réfractaires* riches en fer sont facilement solubilisés après fusion au métafluoroborate ; la technique opératoire est la suivante selon BIEN et GOLDBERG [11] : mélanger 0,1 à 0,2 g de minéral pulvérisé avec six fois son poids de métafluoroborate de sodium ; placer le mélange dans un creuset de platine ; fondre progressivement sur brûleur Mecker en portant la température de 1 000 à 1 500 °C ; maintenir la fusion 5 minutes jusqu'à obtention d'un mélange homogène clair ; refroidir et dissoudre le résidu.

Ainsi, une grande variété de procédés de fusion alcaline sont proposés à l'analyste, il est certain que cette technique offre le maximum de garanties dans l'analyse quantitative, cependant, elle met en jeu d'importantes quantités relatives de produits étrangers (carbonates...) qui risquent d'introduire des impuretés ; il est important de tester ces réactifs avec le plus grand soin par un essai à blanc ; enfin, il est souvent nécessaire d'effectuer sur cet extrait un enrichissement chimique des éléments traces.

1.1.1.4. *Cas particulier du bore.*

Une extraction spéciale est généralement employée pour l'analyse du bore, où un certain nombre de précautions doivent être prises : la solubilisation est faite par fusion alcaline, car une attaque acide entraînerait d'inévitables pertes de bore ; les réactifs doivent être rigoureusement contrôlés et les acides redistillés dans un appareil en silice ou en quartz ; enfin, la fusion est effectuée en creuset de platine ou de silice.

On adopte généralement la technique de BERGER et TRUOG [9] modifiée par DIBLE, TRUOG et BERGER [26] : 0,5 g de sol sont fondus avec 3 g de carbonate de sodium anhydre, le produit est repris par 50 ml d'eau et la quantité suffisante d'acide sulfurique 4 *N* pour dissoudre totalement les carbonates. REEVE, PRINCE et BEAR [60] utilisent une technique analogue : la fusion est faite au four électrique à 900 °C et le résidu repris à l'eau et à l'acide chlorhydrique concentré.

1.1.2. Le problème agronomique des éléments assimilables.

Cet aspect particulier du problème des éléments traces a, du point de vue pratique, une importance capitale tant en physiologie végétale qu'en physiologie animale : la nutrition animale trouve ses réserves d'*oligo-éléments* princi-

palement dans le milieu végétal qui les puise dans le sol, lui-même issu de la roche mère, source naturelle des oligo-éléments. MITCHELL [46] estime qu'il est souvent possible de prévoir des toxicités ou des carences par la connaissance de la composition de la roche mère, mais de nombreux chercheurs préfèrent une extraction chimique de la fraction des éléments traces du sol directement utilisable par le végétal. Les éléments existent dans le sol sous des formes très diversement adsorbées. Les techniques proposées doivent permettre d'extraire les éléments traces dits « *assimilables* », « *disponibles* » ou « *utilisables* », encore désignés plus prudemment par certains auteurs : « *éléments facilement extractibles* » ; elles visent finalement la recherche de l'état de fertilité du sol.

Les techniques d'extraction restent classiques : *digestion*, *percolation*, *agitation*, en présence de réactifs chimiques suffisamment dilués dans l'eau : acétate d'ammonium, acides chlorhydrique ou sulfurique dilués...

Il semble encore prématuré de dégager de la littérature une méthode d'extraction applicable à l'ensemble des oligo-éléments principaux : fer, cuivre, manganèse, molybdène, cobalt, zinc, vanadium, bore. Il existe cependant de nombreux travaux dont il faut tenir compte.

MITCHELL [47 à 50] trouve commode l'extraction à l'acide acétique à 2,5 % (approximativement $N/2$, pH 2,5) ; 20 g de sol sont agités pendant 16 heures dans 800 ml d'acide acétique à 2,5 % ; l'extrait est filtré, évaporé à sec, la matière organique est détruite par l'eau oxygénée sur bain-marie. Les éléments : fer, cuivre, manganèse, nickel, cobalt, molybdène, zinc, peuvent être recherchés sur le résidu. Toutefois, certains éléments comme le molybdène sont extraits en plus grande quantité par des solutions extractives, neutres ou alcalines. Si, dans bien des cas et pour un certain nombre d'oligo-éléments tels que chrome, cuivre, nickel, plomb, étain et principalement cobalt, l'analyse de l'extrait acétique peut donner des indications utiles sur l'état de fertilité du sol, MITCHELL ne pense pas que l'on puisse généraliser l'emploi de cette technique, qui est cependant la plus appropriée pour déceler les doses toxiques de presque tous les oligo-éléments à l'exception du bore, manganèse et sélénium [46].

PICKETT et DINIUS [56] utilisent également l'extraction acétique (20 g de sol et 400 ml d'acide acétique à 2,5 %) pour déterminer les éléments assimilables : fer et manganèse ; ils préfèrent en revanche l'extraction chlorhydrique 0,1 N pour les éléments cuivre, cobalt et zinc.

Dans une étude sur la toxicité du plomb en physiologie végétale et animale, SCHELTINGA [73] emploie l'acide acétique à 2,5 % pour la détermination du plomb assimilable.

BARON [5] propose une méthode applicable à l'extraction simultanée de « la fraction facilement soluble des éléments : bore, fer, cobalt, cuivre, manganèse, molybdène et zinc ». 50 g de terre fine sont agités pendant deux heures avec 250 ml du réactif acétique suivant : 20 g d'acétate d'ammonium, 66 g de sulfate d'ammonium, 62,5 g d'acide acétique dans 1 litre d'eau ; les éléments sont dosés colorimétriquement sur des fractions aliquotes. Cette méthode serait

certainement intéressante s'il était bien établi que ces extraits correspondent aux éléments utilisables par le végétal.

L'acide chlorhydrique est souvent employé pour l'extraction des oligo-éléments assimilables. BONIG et HEIGENER [15] extraient du sol : cuivre, cobalt, zinc et nickel par agitation de 50 g de sol dans 500 ml d'acide chlorhydrique *N*/10, mais BOTTINI et POLESELLO [16] préfèrent utiliser l'acide *N*/100 (100 g de sol et 400 ml HCl *N*/100) pour déterminer zinc et cuivre.

Les procédés classiques d'extraction des bases échangeables (K, Na, Ca, Mg) sont aussi employés pour la recherche des oligo-éléments : ainsi, SCHULLER [71] traite 100 g de sol par 500 ml d'acétate d'ammonium et détermine dans l'extrait : manganèse, cuivre, zinc, cobalt, nickel, molybdène, vanadium, chrome, plomb et étain.

Cobalt, cuivre, nickel, zinc.

BANERJEE, BRAY et MELSTED [4] ont étudié la fixation du *cobalt* dans le sol en utilisant du ^{60}Co radioactif, ils constatent ainsi trois formes de cobalt ; du cobalt *échangeable*, extractible à l'acétate d'ammonium normal, du cobalt *plus fortement fixé* et que l'on peut extraire à l'acide chlorhydrique 0,1 *N* par percolation après une heure de digestion ; au bout de quelques jours, cette dernière forme de cobalt devient *très fortement adsorbée* et difficile à extraire.

Le problème de l'extraction du zinc fait l'objet de nombreux travaux : LYMAN et DEAN [44] emploient l'acétate d'ammonium amené au *p*H 4,6 des sols acides d'Hawaï pour en extraire le zinc et diagnostiquer les symptômes de déficience. WEAR et SOMMER [86] étudiant les sols acides d'Alabama préfèrent en revanche l'extraction, soit à l'acide acétique 0,04 *N*, soit à l'acide chlorhydrique 0,1 *N*. Ces méthodes, selon SHAW et DEAN [72] ne sont pas applicables aux sols neutres ou calcaires ; ils recommandent l'acétate d'ammonium normal, *p*H 7, en ajoutant au réactif d'extraction une solution de dithizone dans le chloroforme : c'est là un procédé fort original séparant du même coup les éléments majeurs et pouvant être applicable aux autres oligo-éléments : 2,5 g de sol sont agités pendant une heure dans une ampoule à décanter avec 25 ml d'acétate d'ammonium normal et 25 ml de solution dithizone-chloroforme (0,1 g de dithizone par litre de chloroforme), après décantation le zinc est déterminé sur une fraction aliquote de la phase chloroformique. La chimie du zinc dans les sols est encore étudiée par NELSON et MELSTED [54] qui appliquent au sol une solution de zinc contenant du ^{65}Zn comme traceur : sur sol neutre ou acide, la totalité du zinc ainsi fixée est pratiquement extractible par percolation à l'acétate d'ammonium normal tandis que sur sol calcaire, ce réactif n'en extrait qu'une partie (60 à 80 % du zinc fixé) le reste étant extractible à l'acide chlorhydrique dilué.

TUCKER et KURTZ [80] après avoir passé en revue les différents réactifs d'extraction du zinc (acétate d'ammonium, acide éthylènediamine tétracétique (EDTA), dithizone, acide chlorhydrique, acide acétique) et comparé les méthodes chimiques aux méthodes biologiques (*Aspergillus Niger*), préfèrent

finalement l'acide chlorhydrique 0,1 *N* : 5 g de sol et 50 ml HCl 0,1 *N* sont agités 45 minutes ; la solution est séparée par centrifugation.

Un procédé analogue est employé par BONIG et HEIGENER [15] à la détermination des éléments assimilables : *cuivre*, *zinc*, *cobalt*, *nickel*.

On peut encore retenir la technique de BIGHI et TRABANELLI [12] qui extraient le *cuivre* assimilable à l'aide d'une solution *N*/10 de cyanure de potassium tamponné au *p*H du sol avec l'acide acétique, et celle de DE VIRO [83] : agitation pendant 15 minutes de 15 g de sol avec 25 ml de solution d'EDTA, 0,05 *M*. COPPENET et CALVEZ [22] ont un point de vue quelque peu différent et estiment préférable l'analyse du cuivre total pour mettre en évidence une carence.

Manganèse.

Les nombreux travaux relatifs au *manganèse* ont fait largement progresser nos connaissances sur cet oligo-élément qui existe dans le sol à des états d'oxydation très différents. Seuls les composés de Mn^{++} sont immédiatement assimilables par le végétal, toutefois, ce manganèse divalent est chimiquement ou microbiologiquement oxydable dans le sol avec formation de composés Mn^{3+} ou Mn^{4+} ; les composés du manganèse tétravalent (MnO_2) sont facilement réductibles et peuvent, plus ou moins lentement, devenir assimilables. On a coutume d'appeler manganèse « *actif* », l'ensemble des deux formes de manganèse *di* et *tétravalent* ; l'analyse comporte le dosage de ces deux formes. Le manganèse, dit « *échangeable* » (manganèse de la solution du sol et manganèse adsorbé sur les colloïdes), est extractible à l'acétate d'ammonium normal tandis que le manganèse sous forme dioxyde doit être réduit, à l'aide d'un réducteur tel que l'hydroquinone, en Mn^{++} pour être extrait à l'acétate d'ammonium normal : deux extractions successives sont nécessaires pour mettre en évidence les deux formes de manganèse utilisable.

La méthode de LEEPER [43] modifiée par SHERMAN, MC HARGUE et HODGKISS [74] et adaptée aux sols calcaires par JONES et LEEPER [40] est aujourd'hui la plus répandue : 25 g de terre séchée à l'air sont agités pendant 30 minutes avec 250 ml d'acétate d'ammonium normal neutre (*p*H 7), puis filtrés ; le filtrat est évaporé à sec, traité à l'acide nitrique et calciné : le manganèse échangeable est dosé sur ce résidu ; après la filtration précédente, la terre est à nouveau agitée pendant un temps variable (entre 30 minutes et une heure) dans 250 ml d'acétate d'ammonium normal (*p*H 7) contenant 0,2 % d'hydroquinone, le filtrat est traité comme précédemment et le manganèse facilement réductible est dosé sur le résidu.

COPPENET et CALVEZ [21] emploient la méthode avec succès pour étudier les sols de France, BISWAS [13] les sols d'Inde, BIGHI et TRABANELLI [12] les sols d'Italie, FINK [29] les sols d'Allemagne...

Cependant BITTEL [14] apporte quelques modifications intéressantes à cette méthode pour la simplifier et la rendre applicable à une plus grande variété possible de sols. Manganèse échangeable et manganèse réductible sont dosés

sur le même extrait, préparé comme suit : 10 g de sol sont agités 30 secondes, avec 20 ml d'un tampon acétique, moléculaire en acétate de sodium, additionné de 0,2 % de chlorhydrate d'hydroxylamine et dont le *p*H est ajusté à une valeur sensiblement égale à celle d'une suspension de sol dans une solution *M*/50 de chlorure de potassium ; après décantation, l'extrait est filtré, traité à l'acide nitrique à 36°B à ébullition pendant quelques secondes ; on peut souligner les avantages de la technique : l'extraction est faite à un *p*H égal à celui du sol, le réducteur, chlorhydrate d'hydroxylamine, est très facile à détruire, la méthode est rapide et les résultats sont conformes à ceux des méthodes classiques.

SCHACHTSCHABEL [66] recherche également la totalité du manganèse « *actif* » dans le même extrait, mais utilise des réactifs un peu différents : 10 g de sol sont agités une heure avec 0,2 g de charbon actif et 100 ml d'une solution normale en sulfate de magnésium et contenant 1 g de sulfite de sodium et 1 g de pyrosulfite de sodium ($Na_2 S_2O_5$) par litre. Le même auteur donne aussi des procédés de détermination du manganèse *soluble* à l'eau froide et à l'eau chaude, du manganèse *échangeable*, du manganèse *total réductible* et *échangeable*.

HOFF et MEDERSKI [37] ont expérimenté neuf techniques d'extraction, utilisant notamment le phosphate d'ammonium et l'hydroquinone en solution alcoolique et l'acide phosphorique. Cette multiplicité des méthodes montre la complexité du problème.

On peut noter enfin le travail de BECKWITK [8] qui constate que les solutions extractives classiques d'acétate d'ammonium ou de calcium peuvent dans certains cas solubiliser une partie de manganèse trivalent inassimilable ; il propose, pour y remédier, la technique suivante, solubilisant uniquement l'ion Mn^{++} (composés manganeux naturels ou formés par réduction) : le sol est agité avec une solution à *p*H 8, normale en ions acétiques, comprenant par moitié, de l'acétate d'ammonium et de l'acétate de calcium et contenant d'autre part 1 % de versénate disodique-monocalcique ; l'addition d'hydroquinone permet l'extraction du manganèse tétravalent facilement réductible ; cette technique est applicable aussi bien aux sols acides que calcaires (*p*H 5 à 8,4).

Sans vouloir normaliser le problème de l'extraction du manganèse « actif », il semble qu'une confrontation des différentes techniques, appliquées à divers types de sol soit éminemment profitable sinon nécessaire pour les recherches futures.

Molybdène.

L'ampleur des travaux récents sur le *molybdène* montre toute l'importance de cet oligo-élément dont le rôle dans la fixation de l'azote atmosphérique est maintenant démontré. De nombreuses maladies végétales jusqu'alors inexpliquées sont aujourd'hui attribuées à des carences en molybdène. L'analyse doit permettre, là encore, de prévoir le degré de fertilité du sol. Certains auteurs, BERTRAND [10], FUMIJO et SHERMAN [31], ROBINSON et ALEXAN-

DER [62] et ROBINSON et EDGINTON [63] déterminent l'état de *carence* ou de *toxicité* du molybdène par l'analyse totale du sol, selon les techniques d'attaque acide ou alcaline précédemment décrites. Il semble cependant préférable de rechercher les formes de molybdène « *assimilable* », extractibles du sol à l'aide de réactifs faibles : MITCHELL [47] utilise l'acétate d'ammonium normal à *p*H 7, BEAR [7] l'acétate d'ammonium normal, ajusté à *p*H 9 à l'ammoniaque, GAMMON [32], l'ammoniaque normal ; BARSHAD [6], STEWART et LÉONARD [78] recherchent le molybdène soluble à l'eau. Cependant le procédé semblant donner les meilleurs résultats est le réactif de Tamm, à l'oxalate d'ammonium à *p*H 3,3 : il y a dans cette extraction échange entre les ions oxalates et les ions MoO_4, qui se trouvent ensuite complexés par l'acide oxalique en excès ; la totalité du molybdène échangeable est ainsi solubilisée.

On doit à GRIGG [34-35], la technique suivante d'extraction du molybdène « utilisable » : 25 g de sol sont agités 16 heures avec 250 ml de solution de Tamm, *p*H 3,3 (24,9 g d'oxalate d'ammonium et 12,6 g d'acide oxalique par litre) ; la détermination du molybdène est faite sur une fraction aliquote du filtrat après destruction des ions oxalates par calcination. Les résultats obtenus par cette méthode sont confirmés par les essais avec l'*Aspergillus Niger* ; la dose utile de molybdène est fonction, toutefois, du *p*H du sol : l'assimilabilité augmente avec le *p*H. La méthode de GRIGG [35] est aujourd'hui très répandue; on peut citer en particulier les travaux de CULLEN [24], KIDSON [42] et DAVIES [25] sur les sols de la Nouvelle-Zélande, ceux de SCHARRER et EBERHARDT [67] en Allemagne, ceux de PURVIS et PERTERSON [59] aux U.S.A...

Il ne peut être question de citer tous les travaux relatifs à ce problème, mais on pourra se reporter à la revue « Soil Science » dont le numéro de mars 1956 constitue une mise au point de nos connaissances actuelles sur le molybdène (392 références bibliographiques sur le molybdène).

Bore.

Les méthodes d'extraction du bore assimilable diffèrent sensiblement de celles des autres oligo-éléments. Il est établi que l'ion borique « *utilisable* » est soluble à l'eau ; le procédé généralement adopté est dû à BERGER et TRUOG [9] : 10 g de sol séché à l'air sont traités par 40 ml d'eau dans une fiole munie d'un réfrigérant à reflux, après 5 minutes d'ébullition le mélange est refroidi et centrifugé ; il est souvent utile d'ajouter à l'extrait 0,02 g de chlorure de calcium pour faciliter la floculation de l'argile. HIGGONS [36], GORFINKEL et POLLARD [33] emploient cette technique et utilisent du matériel en quartz ou en silice ; ils recommandent d'ajouter 2 ml de solution saturée d'hydroxyde de calcium à l'extrait centrifugé qui est ensuite évaporé à sec et calciné une heure à 400 °C pour détruire la matière organique ; on évite ainsi le risque de perte de bore à la calcination. Le procédé de REEVE, PRINCE et BEAR [60] est quelque peu différent : les auteurs préfèrent traiter 100 g de sol avec 200 ml d'eau bouillante, en agitant la suspension, par intermittence, pendant 25 minutes.

BAIRD et DAWSON [3], tout en conservant le principe de BERGER et TRUOG [9], adoptent une technique d'extraction au Soxhlet qui déplace de façon plus quantitative la totalité du bore « utilisable ».

Conclusion :

Il serait difficile et prématuré de dégager de cet ensemble de travaux, cités d'ailleurs très incomplètement, une technique capable d'extraire simultanément l'ensemble des oligo-éléments « *utilisables* » ; le problème analytique des oligo-éléments en vue de connaître l'état de fertilité d'un sol peut exiger l'*analyse totale* (extraction aux acides forts) et l'*analyse des éléments assimilables* (extraction à l'acétate d'ammonium, l'acide acétique dilué, l'acide chlorhydrique *N*/10...) ; on décèle ainsi, dans de nombreux cas, les carences ou toxicités en *cuivre*, *zinc*, *fer*, *manganèse*, *molybdène*, *cobalt*, *nickel* ; cependant, pour les éléments manganèse, molybdène et bore, une extraction propre est plus exacte.

1.2. Solubilisation des roches et des minerais.

Le problème n'est pas étudié ici en détail, puisqu'il est sensiblement analogue à celui des sols (extraction des éléments totaux). Les attaques perchlorique et sulfurique, utilisées par POHL [58] pour la solubilisation des sols, sont aussi applicables aux roches et minerais. SMYTHE et GATEHOUSE [77] emploient l'*attaque perchlorique-fluorhydrique* pour solubiliser les roches et déterminer polarographiquement cuivre, nickel, cobalt, zinc, cadmium. Cependant, il faut employer des réactifs plus énergiques que pour les sols et l'on recommande souvent l'*attaque par fusion alcaline* : une quantité convenable de roche ou minerai séché et pulvérisé est fondue avec cinq fois son poids de carbonate de sodium et de potassium, selon les techniques de WARD [85], CLARK et AXLEY [20], ROBINSON [61], PURVIS et PETERSON [59], BIEN et GOLDBERG [11] déjà mentionnées au sujet des sols (voir paragraphe 1.1, p. 44).

En fait, les techniques d'attaque sont utilisées en fonction de la suite de l'analyse : enrichissement chimique des éléments traces, dosage spectrophotométrique par absorption, dosage polarographique. L'analyse spectrochimique (AHRENS [2], WARING et ANNELL [87]...) utilisant l'échantillon calciné, directement incorporé à la source d'émission, supprime tout traitement préalable et tend ainsi à supplanter les autres techniques. Il ne peut être question toutefois de résoudre tous les problèmes analytiques d'éléments traces à l'aide de la spectrographie : des éléments comme les halogènes, le soufre, le sélénium, le tellure, l'arsenic, l'antimoine... ne sont pas dosés actuellement avec une sensibilité suffisante. Les concentrations minimales des cations spectrographiquement dosables (1 à 1 000 p.p.m. suivant les éléments) peuvent être, parfois, jugées insuffisantes, ce qui rend nécessaire l'enrichissement chimique.

2. ATTAQUE ET SOLUBILISATION DES MILIEUX VÉGÉTAUX ET ANIMAUX

Si l'on excepte la méthode spectrographique particulière de MUNTZ et MELSTED [53] qui incorporent à la source spectrale l'échantillon végétal simplement séché et pulvérisé, tous les procédés analytiques chimiques ou physiques exigent une minéralisation avec destruction de la matière organique.

On trouvera dans le recueil « *Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists* » (A.O.A.C.) [1] toute une série de techniques particulières de dosage des éléments traces : cuivre, manganèse, fer, aluminium, zinc, cobalt, plomb, molybdène... dans des milieux précis : plantes, produits alimentaires d'origine végétale ou animale, produits pharmaceutiques, insecticides... Sont exposées, ci-dessous, les méthodes générales, susceptibles d'être appliquées à l'ensemble des éléments traces sous réserve que certaines adaptations puissent être nécessaires selon les cas.

2.1. Minéralisation par calcination, insolubilisation de la silice.

Le poids d'échantillon est choisi en fonction de la teneur des éléments recherchés dans un milieu donné et de la sensibilité de la méthode de dosage utilisée. Le matériel est placé dans une capsule en silice ou en platine, séché à l'étuve à 80 °C et calciné dans un four électrique en silice pendant 12 à 15 heures ; la température est progressivement amenée à 450 °C ; au début du chauffage il est prudent de laisser passer dans le four un léger courant d'air pour faciliter l'oxydation et prévenir les dépôts de goudron. MITCHELL [47] trouve cette technique satisfaisante pour un grand nombre d'espèces végétales, FARMER [27] l'emploie pour déterminer spectrographiquement : fer, cuivre, manganèse, strontium, baryum..., tandis que VANSELOV et BRADFORD [81], sur des principes analogues, étendent l'analyse spectrographique des cendres végétales aux éléments : Ag, B, Cd, Cu, Ga, Hg, In, Li, Mo, Pb, Sb, Zn, Ba, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Sr, Sn, V, Al, Cs, Ce, Si, Ti, Ta, W et Zr ; c'est là une méthode séduisante dont on peut craindre, parfois, un défaut de sensibilité. Après calcination les cendres peuvent être redissoutes à l'acide chlorhydrique après insolubilisation de la silice. Le matériel de laboratoire utilisé est en quartz ou silice, platine ou verre Pyrex (sauf pour le bore), les réactifs sont au préalable contrôlés par des essais à blanc.

La méthode appelle quelques remarques ; il est parfois long et difficile d'obtenir des cendres homogènes, par suite de la formation de particules de carbone insolubles englobant des produits minéraux ; il faut alors traiter les cendres, plusieurs fois à l'acide nitrique ; il peut y avoir perte de certains métaux au cours de la calcination, par formation de composés organiques volatils (métaux carbonyles) ; enfin l'insolubilisation de la silice à l'acide chlorhydrique peut entraîner des pertes de certains cations, soit sous forme de complexes siliciques insolubles, soit par simple adsorption. PIPER [57] note ainsi des pertes de manganèse, cuivre et zinc pouvant atteindre 25 %. Il existe de nombreux

remèdes à ces causes d'erreur. Si la silice doit être éliminée sur le produit de calcination, il est préférable d'effectuer un traitement à l'acide fluorhydrique selon la méthode de BONIG : 10 à 20 g de plantes sont calcinés à 450 °C ; les cendres sont additionnées d'acide sulfurique concentré pour achever l'élimination de la matière organique puis traitées deux fois à l'acide fluorhydrique (5 ml et 2 ml) pour volatiliser la silice sous forme de fluosilicate ; le résidu est finalement repris à l'acide chlorhydrique.

Cependant, si une solubilisation des cendres est nécessaire, par exemple en vue d'un enrichissement chimique, il est préférable de passer par l'intermédiaire d'une fusion alcaline. On peut utiliser la technique classique décrite par MITCHELL [47] : 20 g de végétal séché sont calcinés à 450 °C; les cendres obtenues sont fondues dans un creuset de platine, avec 4 g de carbonate de sodium purifié anhydre ; le mélange est repris par 50 ml d'acide chlorhydrique dilué au demi, évaporé à sec sur bain-marie, repris à nouveau par 50 ml d'acide chlorhydrique ; la silice insolubilisée est filtrée et lavée à l'eau chaude.

Le filtrat est traité en vue d'un enrichissement chimique des éléments traces. On peut faire, sur ce procédé, les remarques déjà faites au sujet de la solubilisation des sols par fusion alcaline ; la technique est quantitative pour les éléments suivants : Co, Ni, Mo, Cr, V, Sn, Pb, Ti et Zn (MITCHELL et SCOTT) [51] ; elle est recommandée lorsque l'on doit minéraliser une quantité relativement importante de matériel végétal ou animal ; elle exige l'emploi de réactifs très purs qu'il est indispensable de contrôler au préalable.

2.2. Minéralisation par attaque acide.

De plus en plus on s'oriente vers la minéralisation de l'échantillon par digestion acide (acides nitrique, sulfurique, perchlorique) selon des formules très diverses : MENZEL et JACKSON [45] qui recherchent cuivre et zinc, traitent 2 g de végétal par 10 ml d'acide nitrique et 10 ml d'un mélange d'acide sulfurique, nitrique et perchlorique. COPPENET, DUCET, CALVEZ et BATS [23] emploient l'attaque nitroperchlorique (1 g de matière sèche, 2 ml d'acide perchlorique ($d = 1{,}61$) et 5 ml d'acide nitrique ($d = 1{,}33$) pour doser le cuivre. PURVIS et PETERSON [59] traitent 2 g d'échantillon par 15 ml d'acide nitrique et 2 ml d'acide perchlorique pour doser le molybdène. Une attaque nitroperchlorique est aussi utilisée par VERDIER, STEYN et EVE [82] qui déterminent colorimétriquement ou polarographiquement le zinc dans les végétaux. SCHARRER et MUNK [69], comparant les méthodes de minéralisation par calcination et attaque acide, trouvent le second procédé plus quantitatif ; ils utilisent l'attaque sulfoperchlorique pour la détermination du zinc. Cependant, c'est l'attaque sulfo-nitroperchlorique qui nous paraît la plus efficace pour minéraliser quantitativement les éléments traces d'un milieu biologique en détruisant complètement la matière organique ; ce procédé, convenablement mené, permet ensuite d'effectuer les dosages par les méthodes physico-chimiques classiques.

On trouvera dans l'ouvrage de KAHANE [41] les applications de l'acide per-

chlorique avec son mode d'utilisation dans la destruction des matières organiques d'un milieu biologique.

L'attaque sulfo-nitro-perchlorique des milieux végétaux et animaux est ainsi rapportée par BELEY dans le « Traité de Chimie Végétale » de BRUNEL [17] : dans un matras Kjeldahl de 500 ml, 4 à 10 g de produit séché et pulvérisé sont mélangés avec de l'acide sulfurique (1 ml par g de végétal) ; après chauffage modéré on ajoute très lentement 15 à 25 ml d'acide nitrique ($d = 1{,}4$) et l'on chauffe pour chasser l'excès d'acide nitrique tandis que le liquide se décolore, puis brunit ; on verse alors goutte à goutte le mélange nitro-perchlorique (acide perchlorique $d = 1{,}54$, 2 volumes, acide nitrique $d = 1{,}40$, 1 volume) ; il y a dégagement de fumées blanches (acide perchlorique) et la solution se décolore ; l'acide nitroperchlorique est versé jusqu'à décoloration totale de la solution (durée 30 mm à 1 h), on concentre ensuite à petit volume ; si l'extrait doit être amené à sec, on transvase la solution précédente dans une capsule en silice pour éviter le risque d'explosion de l'acide perchlorique au contact des parois de verre. Dans l'attaque de produits riches en matières grasses, il peut se produire des mousses abondantes qui seront facilement détruites par addition de quelques gouttes d'alcool octylique.

La méthode de PIPER [57] est un peu différente : 5 à 10 g de produit végétal séché sont mis dans un matras Kjeldahl de 300 ml à fond plat avec 4 ml d'acide perchlorique ($d = 1{,}54$) et une quantité suffisante d'acide nitrique pour oxyder complètement la matière organique (7 ml par g de produit végétal). On ajoute ensuite 2 à 5 ml d'acide sulfurique (plus si nécessaire) ; le mélange est agité puis chauffé doucement sur plaque chauffante jusqu'à apparition de fumées brunes denses ; le chauffage est alors arrêté 5 minutes pour ralentir la réaction, puis, poursuivi à température modérée jusqu'à apparition de fumées blanches d'anhydride sulfurique. Si l'ébullition est trop rapide l'oxydation est incomplète et le liquide reste noir ; il convient alors, d'ajouter à nouveau 1 à 2 ml d'acide nitrique et poursuivre la digestion 5 à 10 minutes en chauffant modérément. La solution est ensuite évaporée à petit volume et éventuellement à sec selon la suite de l'analyse.

L'attaque sulfo-nitro-perchlorique est incontestablement le procédé le plus efficace pour minéraliser un milieu organique, mais elle est cependant assez longue et peut exiger des quantités importantes de réactifs si l'on doit attaquer des quantités d'échantillons supérieures à 10 g. Le contrôle des réactifs par essai à blanc est indispensable ; les acides pourront être redistillés au préalable. Les procédés de minéralisation acide peuvent donner lieu à des pertes d'éléments traces par volatilisation : le tableau II-1, p. 48, indique les pertes relatives à quelques éléments, observées dans divers procédés d'attaques perchlorique, phosphorique, sulfurique.

Bore.

On adopte généralement pour le bore une technique de minéralisation spéciale : l'attaque acide, qui risque d'apporter du bore à l'état d'impureté, est une

source d'erreur importante de plus, des pertes par volatilisation ont été signalées plus haut (paragraphe 1.1.1.4) ; la calcination classique n'est pas recommandée, du moins dans le cas général : si un tissu végétal peut parfois être calciné sans risques à 550 °C, des produits riches en matières grasses peuvent subir des pertes importantes par volatilisation de complexes organiques du bore ; c'est là un point important discuté depuis longtemps ; il a en revanche été prouvé que la calcination d'un produit végétal, en présence d'une base (chaux, potasse...) réduit considérablement les pertes de bore. Ainsi MITCHELL et SCOTT [52] trouvent utile d'ajouter 0,1 g d'acétate de calcium à la matière séchée avant de la calciner. HIGGONS [36] calcine à 500 °C, pendant 1 heure, 1 g de plante mélangé à 0,1 g de chaux ; GORFINKEL et POLLARD [33] ajoutent à 0,5-0,8 g de végétal sec 10 ml de solution saturée de chaux (environ 18 mg de Ca $(OH)_2$), le mélange est évaporé à sec et calciné à 450-500 °C pendant 3 heures environ ; le produit de calcination est facilement redissous par un acide dilué pour être analysé colorimétriquement ou spectrographiquement.

3. SOLUBILISATION DES MÉTAUX ET ALLIAGES

Il s'agit ici de milieux de composition relativement simple mais cependant très différents entre eux : il est en conséquence difficile de proposer une méthode générale simple. Le procédé de solubilisation doit être adapté d'une part à la nature des éléments traces étudiés, d'autre part, à la méthode de dosage choisie. Les procédés les plus fréquemment employés sont les attaques chlorhydrique, nitrique, perchlorique, sulfurique ; on opère généralement par digestion du métal ou de l'alliage, en poudre, copeaux ou limaille dans l'acide concentré ou faiblement dilué.

Les métaux *oxydables*, zinc, aluminium, étain, sont attaqués par l'acide chlorhydrique ; les métaux et alliages *peu réducteurs*, par les acides oxydants : acide nitrique ; les métaux *blancs* par l'acide chlorhydrique et le brome ou l'acide sulfurique ; les aciers *inoxydables* par l'acide perchlorique concentré chaud. La formation de complexe favorise l'attaque : étain et antimoine sont facilement attaqués par l'acide nitrique et l'acide tartrique ; les aciers au tungstène, par les mélanges nitrique-fluorhydrique ou perchlorique-phosphorique. A titre d'exemple, la méthode d'attaque d'un acier est la suivante : 0,2 à 2 g d'acier dégraissé et propre sont placés dans une fiole *Erlenmeyer* de 300 ml avec 15 ml d'acide chlorhydrique, 5 ml d'acide nitrique et 20 ml d'eau ; après ébullition et attaque, on ajoute 20-25 ml d'acide perchlorique à 70 % et l'on chauffe pour chasser les excès d'acides nitrique et chlorhydrique ; on porte à la température d'ébullition de l'acide perchlorique (200 °C) pendant 10 à 15 minutes ; le résidu ne doit plus contenir de particules noires ; on refroidit, on ajoute 50 ml d'eau et l'on porte à ébullition 3 minutes pour chasser l'excès de chlore.

Les modes d'attaque, propres à chaque métal ou alliage sont décrits avec les méthodes particulières de dosages spectrophotométriques et polarographiques.

BIBLIOGRAPHIE

[1] A. O. A. C., *Méthodes offfcielles d'analyses de l'association des chimistes officiels de l'agriculture.* (anglais). Ed. A. O. A. C., Washington.

[2] AHRENS, L. H., *Spectrochemical Analysis* (anglais). Ed. Addison-Wesley Press Inc., Londres (1950).

[3] BAIRD, G. B. et DAWSON, J. E., Dosage dans les sols du bore assimilable par les plantes (anglais). *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **19**, p. 219-222 (1955).

[4] BANERJEE, D. K., BRAY, R. H. et MELSTED, S. W., Certains aspects de la chimie du cobalt dans les sols (anglais). *Soil. Sci.*, **75** p. 421-431 (1953).

[5] BARON, H., Extraction simultanée et détermination chimique des fractions facilement solubles des oligo-éléments : B, Fe, Co, Cu, Mn, Mo, et Zn dans les sols (allemand). *Landw. Forsch.* **7**, p. 82-89 (1955).

[6] BARSHAD, I., Facteurs affectant le molybdène contenu dans les plantes des pâturages (anglais). *Soil Sci.*, **71**, p. 297-313 (1951).

[7] BEAR, F. E., Bibliographie des progrès des éléments traces dans la recherche, avec références particulières aux sols du New-Jersey (anglais). *J. Agr. and Food Chem.* **2**, p. 244-251 (1954).

[8] BECKWITH, R. S., Etude des sols manganeux (anglais). *Aus. Jour. Agric. Res.*, **6**, p.299 307 (1955).

[9] BERGER, K. C. et TRUOG, E., Dosage du bore dans les sols et les plantes en utilisant la réaction à la quinalizarine (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **11**, p. 540-545 (1939).

[10] BERTRAND, D., Diffusion du molybdène dans la terre arable et dans l'eau de mer. *C R. Acad. Paris*, **211**. p. 406-408 (1940).

[11] BIEN, G. S. et GOLDBERG, E. D., Détermination polarographique du fer ferreux et ferrique dans les minéraux réfractaires (anglais). *Anal. Chem.*, **28**, p. 97-98 (1956).

[12] BICHI, C. et TRABENELLI, G., Détermination du cuivre et du manganèse assimilables dans les sols (italien). *Ann. Chim. Roma*, **44**, p. 371-379 (1954).

[13] BISWAS, T. D., Evaluation du manganèse dans certains sols indiens (anglais). *Indian J. of Agric. Sci.*, XXI-II, p. 97-107 (1951).

[14] BITTEL, R., Etude d'une technique de détermination du manganèse actif du sol. *Ann. Agro.*, **67**, p. 91-109 (1957).

[15] BONIG, G. et HEIGENER, H., Détermination en série des oligo-éléments disponibles dans les sols : Cu, Zn, Co, Ni au moyen de la chromatographie (allemand). *Landw. Forsch.*, **9**, p. 89-96 (1956).

[16] BOTTINI, E. et POLESELLO, A., Eléments mineurs dans les sols italiens. I : comment les plantes et le sol sont affectés par les éléments mineurs principaux. II : contenu des éléments traces assimilables et non assimilables (italien). *Ann. Speriment. Agric. Ital.*, **8**, n° 2 p. 549-574 (1954).

[17] BRUNEL, A. BELEY, J. et BETREMIEUX, R., *Traité pratique de chimie végétale.* Ed. Georges Frères Tourcoing, Tome II.

[18] BURRIEL, F. et GALLEGO, R., Cobalt dans les sols espagnols (espagnos). *Ann. Edalfo Fisiol, Veg. Esp.*, II, p. 569-600 (1952).

[19] CARRIGAN, R. A. et ERWIN, T. C., Dosage du cobalt dans les sols par analyse spectrographique suivant une préconcentration chimique (anglais). *Soil Sci. Soc. Amer.*, **15**, p. 145-149 (1951).

[20] CLARK, L. J. et AXLEY, J. H., Dosage du molybdène dans le sol et les roches avec le dithiol. *Anal. Chem.*, **27**, p. 2000-2003 (1955).

[21] COPPENET, M. et CALVEZ, J., Dosage du manganèse actif dans les terres de Bretagne. *Ann. Agro.*, **3**, p. 351-358 (1952).

[22] COPPENET, M. et CALVEZ, J., L'origine de la défieience en cuivre dans les sols de Bretagne. *C. R. Acad. Paris*, **241**, p. 1068-1070 (1955).

[23] COPPENET, M. DUCET, G. CALVEZ, J. et BATS, J., Microdosage colorimétrique du cuivre dans les végétaux par la 2-2' Diquinoléine. *Ann. Agro.*, **4**, p. 597-600 (1954).

[24] CULLEN, N. A., Essais sur les éléments traces à la station de recherche d'Invernay en Nouvelle Zélande (anglais). *Ass. Proc.*, p. 163-169 (1956).

[25] DAVIES, E. B., Facteurs affectant l'assimilabilité du molybdène dans les sols (anglais). *Soil Sci.*, **81**, p. 209-221 (1956).
[26] DIBLE, W. T. TRUOG, E. et BERGER, K. C., Détermination du bore dans le sol et les plantes. Procédé simplifié au curcumin (anglais). *Anal. Chem.*, **26**, p. 418-421 (1954).
[27] FARMER, V. C., Analyse spectrographique des cendres de plantes dans l'arc au charbon (anglais). *Spectrochim. Acta*, n° **4**, p. 224-228 (1950).
[28] FIELDES, M. SWINDALE, L. D. RICHARDSON, J. P. et MC DONALL, J. C., Analyse des argiles des sols et autres silicates (anglais). *New-Zeeland J. Sci. Technol.*, **35**, p. 433 439 (1954).
[29] FINK, A., Méthode de détermination du manganèse échangeable (allemand). *Z. Pflanzen.*, **3**, p. 198-211 (1954).
[30] FISCHER, H. et LEOPOLDI, G., Détection et dosage de petites quantités de zinc avec la dithizone (anglais). *Z. Anal. Chem.*, **107**, p. 241-269 (1936).
[31] FUMIJO, G et SHERMAN, G. D., Contenu en molybdène des sols et des plantes des îles Hawaï (anglais). *Agron. J.*, **43**, p. 424-429 (1951).
[32] GAMMON, N., Les facteurs des sols influant sur l'absorption du molybdène par le choux-fleur (anglais). *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **18**, p. 302-305 (1954).
[33] GORFINKEL, E. et POLLARD, A. G., Un procédé modifié pour doser le bore dans le matériel végétal et les sols (anglais). *J. Sci. Food Agri.*, **3**, p. 622-624 (1952).
[34] GRIGG, J. L., Méthode rapide de dosage du molybdène dans les sols (anglais). *Analyst.*, **78**, p. 470-473 (1953.)
[35] GRIGG, J. L., Dosage du molybdène assimilable (anglais). *New-Zealand Soil News Molybdenum Symposium*, **3**, p. 37-40 (1953). *New Zealand J. Sci. Tech.*, **34** A, p. 405 (1953).
[36] HIGGONS, D. J., Une méthode colorimétrique rapide pour le dosage du bore avec ses applications pour le sol et les plantes (anglais). *J. Sci. Food Agri.* **2**, p. 498-502 (1951).
[37] HOFF, D. J. et MEDERSKI, H. J., Estimation chimique du manganèse utilisable du sol aux plantes (anglais). *Soc. Sci. Soc. Amer. Proc.*, **22**, p. 129-132 (1958).
[38] HOFFMANN, J. I., Décomposition des roches et du matériel utilisé en céramique avec une petite quantité de carbonate de sodium (anglais). *J. Res. Nat. Eur. Stand.*, **25**, p. 379-383 (1940).
[39] HOLMES, R. S., Dosage total du Cu, Zn, Co, et Pb dans les sols et solutions de sols (anglais) *Soil Sci.*, **59**, n° 1, p. 77-84 (1945).
[40] JONES, L. H. P. et LEEPER, G. W., Les oxydes de manganèse utilisables dans les sols neutres et alcalins (anglais). *Plant and Soil*, **3**, p. 154-159 (1951).
[41] KAHANE, E., L'action de l'acide perchlorique. *Actualités Scientifiques et Industrielles* n° **167-168** (1934).
[42] KIDSON, E. B., Molybdène contenu dans les sols de Nelson (anglais). *J. Sci. Tech. New-Zeeland*, **36** A, p. 38-45 (1954).
[43] LEEPER, G. W., Déficience en manganèse des céréales. Dispositifs expérimentaux et nouvelles hypothèses (anglais). *Proc. Roy. Soc. Vict.*, **47**, p. 227-261 (1935).
[44] LYMAN, C. et DEAN, L. A., Déficience du zinc dans les ananas en fonction de la composition du sol et des plantes (anglais). *Soil Sci.*, **54**, p. 315-324 (1942).
[45] MENZEL, R. G. et JACKSON, M. C., Dosage du cuivre et du zinc dans les sols et les plantes (anglais). *Anal. Chem.*, **23**, p. 1861-1863 (1951).
[46] MITCHELL, R. L., *Analyse des sols et oligo-éléments.* O. E. C. E., projet 156, Ed. Agence Européenne de productivité de l'O. E. C. E. Paris (1956).
[47] MITCHELL, R. L., *Spectrographic analisis of soils, plants and related materials.* (anglais). Commonwealth Bureau of Soil Science - Harpenden - England T. C. 44 (1948).
[48] MITCHELL, R. L., Les méthodes spectrochimiques dans l'étude des sols (anglais). *Soil Sci.*, **83**, p. 1-13 (1957).
[49] MITCHELL, R. L., Constituants à l'état de traces dans le sol (anglais). *Pure and App. Chem. Trans.*, **3**, p. 157-164 (1951).
[50] MITCHELL, R. L., La distribution des éléments traces dans les sols et les herbages (anglais). *Proc. Nut. Soc.*, **1**, p. 183 (1944).
[51] MITCHELL, R. L. et SCOTT, R. O., Méthodes de concentration dans les analyses spectrographiques (anglais). *J. Soc. Chem. Ind.*, **66**, p. 330 (1947).
[52] MITCHELL, R. L. et SCOTT, R. O., Applications des méthodes spectrochimiques aux problèmes agricoles (anglais). *Appl. Spectroscopy*, **11**, p. 6-12 (1957).

[53] MUNTZ, J. H. et MELSTED, S. W., Analyse spectrographique des produits végétaux non calcinés et agglomérés (anglais). *Anal. Chem.*, **25**, p. 751-753 (1955).
[54] NELSON, J. L. et MELSTED, S. W., La chimie du zinc appliquée aux sols et aux argiles (anglais). *Soil Sci. Soc. Ann. Proc.* **19**, p. 439-443 (1955).
[55] PFLUMACHER, A. et BECK, H., Teneur des sols en molybdène (allemand). *Z. Pfanzen Düng*, **77**, 3 p. 219-221 (1957).
[56] PICKETT, E. E. et DINIUS, R. H., Les éléments traces dans les sols du Missouri (anglais). *Missouri Agri. Exp. Sta. Res. Bull.* 553, p. 20 (1954).
[57] PIPER, C. S., *Soils and Plants analysis.* Ed. The University of Adelaïde. Adélaïde.
[58] POHL, F. A., Méthode d'analyse des traces par voie spectrographique. III Analyse des éléments traces dans les minerais et les sols (allemand). *Z. Anal. Chem.*, **141**, p. 81-86 (1954).
[59] PURVIS, E. R. et PETERSON, N. K., Méthode d'analyse du molybdène dans le sol et les plantes (anglais). *Soil Sci.*, **81**, p. 223-228 (1956).
[60] REEVE, E. PRINCE, A. L. et BEAR, F. E., Les besoins de bore dans les sols de New-Jersey (anglais). *New Jersey Agri. Exp. Station Bull.*, p. 709 (1948).
[61] ROBINSON, W. O., Le molybdène dans les sols et des méthodes pour son dosage (anglais). U. S. A., **38**, p. 246-249 (1955). *Jour. A. O. A. C.*,
[62] ROBINSON, W. O. et ALEXANDER, L. T., Molybdène contenu dans les sols (anglais). *Soil Sci.* **75**, p. 287-291 (1953).
[63] ROBINSON, W. O. et EDGINTON, G., Disponibilité du molybdène du sol à l'aide de la teneur en molybdène dans plusieurs plantes différentes (anglais). *Soil Sci.*, **77**, p. 237-251 (1954).
[64] SANDELL, E. B., *Colorimetric determination of traces of metals.* Ed. Interscience Pub., New-York (1952).
[65] SAUERBECK, D., Expériences sur la détermination du molybdène dans les sols et les plantes au sulfocyanure (allemand). *Land. Forschung.*, **9** n° 2 p. 106-109 (1956).
[66] SCHACHTSCHABEL, P., Détermination du taux de distribution du manganèse dans les sols (allemand). *Z. Pflanzen Düng*, **78**, p. 147-167 (1957).
[67] SCHARRER, K. et EBERHARDT, W., Détermination de petites quantités de molybdène en analyse chimique agricole (allemand). *Z. Pflanzen Dung.*, **73**, n° 2, p. 115-127 (1956).
[68] SCHARRER, K. et JUDEL, G. K., Dosage des éléments traces par une méthode spectrochimique (allemand). *Z. Pflanzen Dung.*, **73**, p. 107-115 (1956).
[69] SCHARRER, K. et MUNK, H., Détermination quantitative de très petites quantités de zinc dans les sols, les substances animales et végétales, les engrais (allemand). *Z. Pflanzen. Dung.*, **74**, p. 24-42 (1956).
[70] SCHARRER, K. et TAUBEL, N., Sur le dosage de très petites quantités de cobalt dans les milieux biochimiques et dans les sols (allemand). *Landw. Forschung*, **7**, p. 105 (1955).
[71] SCHULLER, H., Détermination des oligo-éléments en chimie agricole (allemand). *Mikrochimica Acta*, **1-6**, p. 393-400 (1956).
[72] SHAW, E. et DEAN, L. A., Utilisation de la dithizone comme agent d'extraction pour doser le zinc assimilable dans les sols (anglais). *Soil Sci.*, **73**, p. 341-347., n° 5 (1952).
[73] SCHELTINGA, H., Le plomb dans les sols, les plantes et les animaux (flamand). *Landbouwk. Tijdsch.*, **67**, p. 153-164 (1955).
[74] SHERMANN, G. D., Mc HARGUE, J. S. et HODGKISS, W. S., Dosage du manganèse actif dans les sols (anglais). *Soil Sci.*, **54**, n° 4 ,p. 253-257 (1942).
[75] SHERMANN, G. D. et Mc HARGUE, J. S., Méthodes pour doser le cuivre et le zinc dans les sols (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **25**, p. 510-515 (1942).
[76] SHIMP, N. F., CONNOR, J., PRINCE, A. L. et BEAR, F. E., Analyse spectrochimique des sols et matériaux biologiques (anglais). *Soil Sci.*, **83**, n° 1, p. 51-64 (1957).
[77] SMYTHE, L. E. et GATEHOUSE, B. M., Dosage polarographique des traces de cuivre, nickel, cobalt, zinc et cadmium dans les roches (anglais). *Anal. Chem.*, **27**, p. 901-903 (1955).
[78] STEWART, I. et LEONARD, C. D., Déficience du molybdène dans les citrons de Floride (anglais). *Nature*, **170**, p. 714-715 (1952).
[79] THUN, R., HERRMANN, R. et KNICKMANN, E., *Methodenbuck.* band 1 (allemand). Ed. Neumann. Verlag. Radebeul und Berlin. 271 pp (1955).

[80] TUCKER, T. C. et KURTZ, L. T., Une comparaison de plusieurs méthodes chimiques avec le procédé biologique, pour extraire le zinc des sols (anglais). *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **19**, p. 477-481 (1955).

[81] VANSELOV, A. et BRADFORD, G. R., Techniques et applications de la spectroscopie dans l'étude de la nutrition des plantes (anglais). *Soil Sci.*, **83**, p. 75-84 (1957).

[82] VERDIER, E. T., STEYN, W. J. A. et EVE, D. J., Dosage du zinc dans les plantes et les sols (anglais). *Agri. and Food. Chem.*, 5, n° **5**, p. 354-360 (1957).

[83] VIRO, (DE), P. J., Utilisation de l'acide éthylène diamine tétracétique dans l'analyse des sols (anglais). *Soil Sci.*, **79**, p. 459-465 (1955).

[84] WARD, F. N., Dosage du molybdène dans les sols et les roches. Une méthode d'analyse semi-microgéochimique applicable sur le terrain (anglais). *Anal. Chem.*, **23**, p. 788-791, n° 5 (1951).

[85] WARD, F. N., Une méthode applicable sur le terrain pour le dosage de tungstène dans les sols (anglais). *U. S. A. Geol. Surv. Circ. U. S. A.*, **19**, p. 1-4 (1951).

[86] WEAR, J. I. et SOMMER, A. L., Une méthode d'analyse pour le zinc des sols, extractible aux acides, en fonction de l'apparition des symptômes de déficience en zinc du blé (anglais). *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **12**, p. 143-144 (1947).

[87] WARING, C. L. et ANNEL, C. S., Méthode spectrographique semi-quantitative pour l'analyse des minéraux, roches et minerais (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1174-1179 (1953).

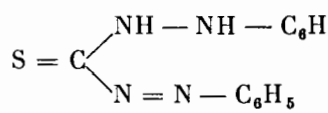
CHAPITRE III

SÉPARATION DES ÉLÉMENTS TRACES A L'AIDE DES COMPLEXES ORGANIQUES

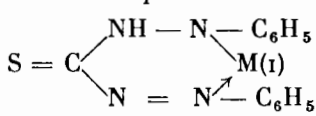
Les techniques décrites dans ce chapitre visent soit à séparer globalement les éléments traces du milieu de base, en vue d'augmenter la sensibilité des dosages, soit à séparer un ou plusieurs éléments traces de la masse des autres éléments pouvant causer d'importantes interactions en spectrophotométrie, spectrographie ou polarographie. Nombre de techniques modernes sont fondées sur la formation de complexes métalliques organiques, séparés ensuite par précipitation ou extraction dans un solvant en raison soit de leur très faible solubilité en milieux aqueux de *p*H déterminé, soit au contraire, de leur très forte solubilité dans certains liquides organiques : éther, chloroforme, tétrachlorure de carbone. Le tableau III-1 indique les procédés les plus utilisés dans la séparation des éléments par précipitation ou extraction de complexes formés avec la diphénylthiocarbazone ou dithizone, les dithiocarbamates, l'hydroxyquinoléine ou oxine, la thionalide, l'acide tannique, le cupferron, l'acide rubéanique... Ces techniques utilisent soit un seul réactif, soit une association de plusieurs réactifs.

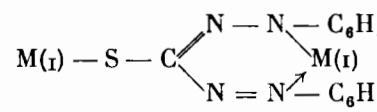
1. SÉPARATION DES ÉLÉMENTS A LA DITHIZONE

La dithizone ou diphénylthiocarbazone $C_{13}H_{12}SN_4$ (P. M. = 256,32) a pour formule développée :



elle donne avec les métaux monovalents M (I) des complexes de formes cétoniques ou énoliques :





(forme cétonique, milieu acide neutre) (forme énolique milieu alcalin)
(M (I) métal monovalent, → liaison de coordinence).

TABLEAU III.1.

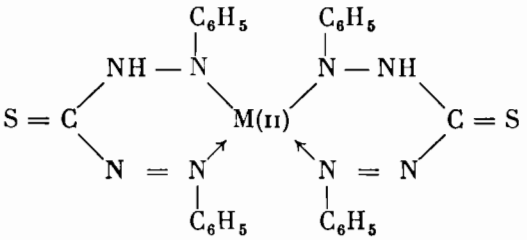
Réactifs organiques utilisés à la séparation des éléments traces

Aluminium	oxine (P) – oxine (E) – tan (P) – morin (E)
Antimoine	oxine (E) – thional (P) – dtc (E)
Argent	dit (E) – thional (P) – dtc (E)
Arsenic	thional (P) – tan (P) – dtc (E)
Baryum	tan (P)
Béryllium	tan (P) – morin (E)
Bismuth	dit (E) – oxine (P) – oxine (E) – thional (P) – dtc (E) – cup (P) dith (E)
Cadmium	dit (E) – oxine (P) – oxine (E) – thional (P) – tan (P) – dtc (E) – rub (P)
Calcium	oxine (P) – tan (P)
Cérium	oxine (P) – tan (P)
Chrome	oxine (P) – tan (P) – dtc (E)
Cobalt	dit (E) – oxine (P) – oxine (E) – tan (P) – dtc (E) – rub (P) – nnap (P) – nnap (E)
Cuivre	dit (E) – oxine (P) – oxine (E) – thional (P) – tan (P) – dtc (E) – rub (P) – cup (E) – nnap (P)
Etain	dit (E) – oxine (E) – thional (P) – dtc (E) – cup (P) – cup (E) – dith (E)
Fer	dit (E) – oxine (P) – oxine (E) – tan (P) – dtc (E) – cup (P) – cup (E) – nnap (P)
Gallium	oxine (P) – oxine (E) – tan (P) – dtc (E) – cup (P) – morin (E)
Indium	dit (E) – oxine (P) – oxine (E) – dtc (E) – morin (E)
Lanthane	oxine (E)
Magnésium	oxine (P) – tan (P)
Manganèse	dit (E) – oxine (P) – oxine (E) – tan (P) – dtc (E)
Mercure	dit (E) – oxine (E) – thional (P) – tan (P) – dtc (E)
Molybdène	oxine (P) – oxine (E) – dtc (E) – cup (P) – dith (E)
Nickel	oxine (P) – oxine (E) – tan (P) – dtc (E) – rub (P) – dmg (P)
Niobium	tan (P) – cup (P) – cup (E)
Or	dit (E) – thional (P) – dtc (E)
Palladium	dit (E) – oxine (P) – oxine (E) – thional (P) – dtc (E) – rub (P) – nnap (P)
Platine	dit (E) – thional (P) – dtc (E)
Plomb	dit (E) – oxine (P) – oxine (E) – thional (P) – tan (P) – dtc (E)
Rhénium	dith (E)
Rhodium	dtc (E)
Tantale	tan (P) – cup (P) – cup (E)
Tellure	dit (E) – dtc (E)
Thallium	oxine (E) – thional (P)
Thorium	oxine (P) – oxine (E) – tan (P) – cup (E) – morin (E)
Titane	oxine (P) – oxine (E) – tan (P) – cup (P) – morin (E)
Tungstène	oxine (P) – cup (P) – dit (E)
Uranium	oxine (P) – tan (P) – dtc (E) – nnap (P)
Vanadium	oxine (P) – oxine (E) – dtc (E) – cup (P) – cup (E) – nnap (P)
Zinc	dit (E) – oxine (P) – oxine (E) – tan (P) – dtc (E) – rub (P)
Zirconium	oxine (P) – oxine (E) – tan (P) – cup (P) – cup (E) – morin (E)

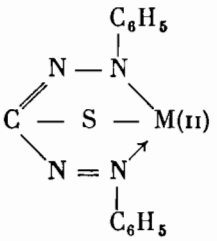
Légende du tableau

dit	dithizone
oxine	8-hydroxyquinoléine ou oxine
thional	thionalide
tan	acide tannique
dtc	diéthyldithiocarbamate
rub	acide rubéanique
cup	cupferron
dmg	diméthylglyoxime
nnap	α nitroso β naphtol
morin	morin
dith	toluène 3,4 dithiol ou dithiol
(E)	extraction du complexe par un solvant donné
(P)	précipitation du complexe dans un milieu donné

et avec les métaux divalents M (II) des complexes analogues, de formules :



(forme cétonique)



(forme énolique)

Si les formes cétoniques existent pour tous les métaux, les formes énoliques sont, en revanche, pour la plupart inconnues.

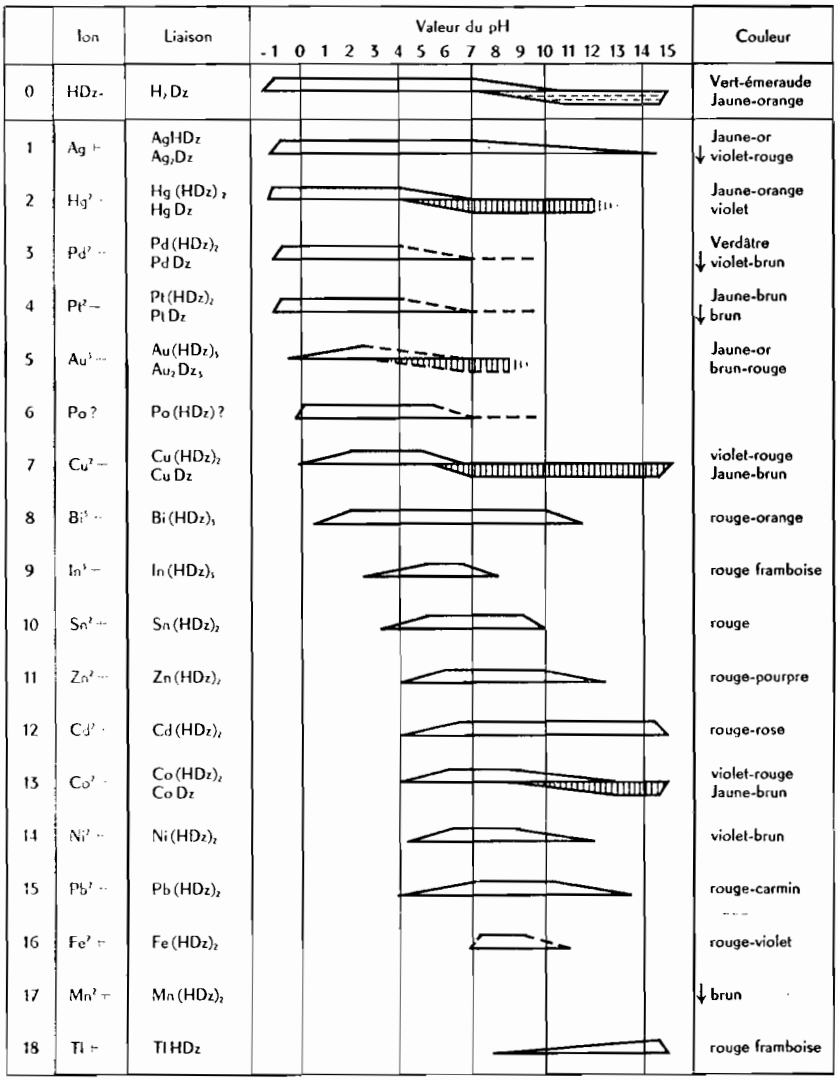
Les dithizonates métalliques sont généralement colorés et beaucoup plus solubles dans les solvants organiques (chloroforme, tétrachlorure de carbone, toluène) que dans l'eau. La formation de ces complexes dépend du *p*H de la solution aqueuse des éléments : en milieu acide dilué, 0,1-0,5 *N*, on extrait des dithizonates de Pd (II), Ag (I), Hg (II), Cu (II), en milieu neutre de *p*H 7-9 : Co (II), Pb (II), Sn (II), Zn (II), enfin en milieu basique : Cu (II), Cd (II), Pb (II), Ni (II), Tl (I), Zn (II). Les éléments donnant des dithizonates extractibles sont notés dans le cadre porté sur le tableau de classification, figure III-1. Les zones

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	A
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	X
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												

FIG. III-1. — Eléments extractibles à la dithizone.

d'extractibilité de quelques cations ont été étudiées par IWANTSCHEFF [9] et résumées figure III-2.

Les enrichissements à la dithizone reposent sur la séparation d'un groupe d'éléments traces ou sur la séparation d'un élément en particulier : on trouvera dans les ouvrages de SANDELL [22] et de CHARLOT et BÉZIER [4] quelques applications pratiques. En fait, le nombre d'éléments traces qu'il est possible de déplacer simultanément et quantitativement reste très limité. Inversement l'isolement quantitatif d'un élément déterminé est parfois difficile : la dithizone, dont on ne doit pas généraliser l'emploi, reste cependant fort utile dans des cas précis.



Extraction à 100 % du dithizonate primaire

Extraction à 100 % du dithizonate secondaire

Extraction à 100 % de H_2Dz en HDz^- dans la solution aqueuse.

↓ Le dithizonate secondaire est insoluble dans CCl_4 ; l'indication de la couleur se rapporte à la suspension aqueuse.

FIG. III-2. — *p*H d'extraction des dithizonates.

Toute réaction à la dithizone est fondée sur l'équilibre suivant :

M(II)	+	2 Dit	⇄	M Dit	+	2 H^-
(dans l'eau)		(dans le solvant)		(dans le solvant)		(dans l'eau)

L'extraction d'un dithizonate dans un solvant repose sur le déplacement de l'équilibre par action du *p*H ou par formation de composés complexes ou insolubles, ainsi, par exemple, la séparation Bi (III) - Pb (II) est possible à *p*H 3, car le plomb reste dans la phase aqueuse tandis que le bismuth passe dans la phase organique ; le cuivre est séparé du plomb et du zinc par agitation d'une solution d'acide chlorhydrique 0,05 *N* avec la solution des dithizonates dans le tétrachlorure de carbone : Zn (II) et Pb (II) passent dans la solution aqueuse, Cu (II) reste dans la phase organique.

L'addition, à la solution étudiée, d'ions formant des complexes, permet de réduire le nombre des éléments extractibles par une solution chloroformique de dithizone : par exemple, dans une solution légèrement alcaline et contenant des cyanures, les seuls éléments réagissant à la dithizone sont Pb(I), Tl, Sn(II), Bi, les autres métaux sont complexés sous forme de cyanures et restent dans la phase aqueuse. Le tableau III-2, d'après SANDELL [22], indique quelques ions complexants utilisables dans les milieux basiques et faiblement acides, et les dithizonates stables correspondants, c'est-à-dire extractibles à la dithizone.

TABLEAU III.2.

Agents complexants utilisés dans les séparations à la dithizone

Milieu	Ions complexants	dithizonates stables
Basique	CN^-	Pb (II), Sn (II), Tl (I), Bi (III)
Peu acide	CN^-	Pd (II), Hg (II), Ag (I), Cu (II)
Peu acide	SCN^-	Hg (II), Au (III), Cu (II)
Peu acide	$SCN^- + CN^-$	Hg (II), Cu (II)
Peu acide	$Br^- + I^-$	Pd (II), Au (III), Cu (II)
*p*H 5	$S_2O_3^{--}$	Pd (II), Sn (II), Zn (II), Cd (II)
*p*H 4-5	$S_2O_3^{--} + CN^-$	Sn (II), Zn (II)

Certains métaux donnant des ions de différentes valences ne forment des dithizonates que s'ils sont à la valence minimale, ainsi le fer, l'étain, le platine ne réagissent avec la dithizone que s'ils sont à l'état divalent ; Fe (III), Sn (IV), Pt (IV) ne donnent pas de dithizonates stables.

Les techniques d'applications sont fort nombreuses, quelques-unes sont décrites ci-dessous à titre d'exemple.

WARK [35] sépare sous forme de dithizonates les éléments Cu, Co, Zn, des extraits de sols et de plantes : l'échantillon minéralisé est dissous par la quantité minimale d'acide ; la solution, étendue à 150 ml, est additionnée de 20 ml de

citrate d'ammonium à 40 % ; le *p*H est ajusté à 8,3 avec de l'ammoniaque ; le mélange est placé dans une ampoule à décanter de 250 ml, et extrait deux ou trois fois par 10 ml d'une solution de dithizone à 0,10 % dans le chloroforme : la fin de l'extraction est contrôlée par une agitation de la phase aqueuse avec du chloroforme pur : l'excès de dithizone resté en solution dans cette phase doit colorer en vert le chloroforme (coloration de la dithizone pure dans le chloroforme). La phase chloroformique est évaporée à sec et les dithizonates métalliques sont détruits à l'acide nitrique ou à l'eau oxygénée, ou par calcination au four à 450 °C.

Carrigan et Erwin [3], Burriel et Gallego [2] emploient des techniques semblables pour l'extraction du cobalt mais ajustent le *p*H à 9-9,5 en présence de phénol-phtaléine comme indicateur. Verdier, Steyn et Eve [34] qui déterminent le zinc, extraient à *p*H 9-9,5 les dithizonates dans le tétrachlorure de carbone et séparent ensuite le zinc des autres complexes métalliques par agitation de la phase organique avec 40 ml d'acide chlorhydrique 0,02 *N* : le zinc repasse sélectivement à l'état de chlorure dans la phase aqueuse.

Menzel et Jackson [11] préfèrent dissoudre la dithizone dans le citrate d'ammonium servant à tamponner la solution à extraire : 300 ml de citrate d'ammonium sont agités avec 0,1 g de dithizone et 5 ml de tétrachlorure de carbone, il y a formation de dithizonate d'ammonium, soluble dans l'eau. L'extraction du cobalt et du zinc d'une solution aqueuse est faite en agitant la solution ajustée à *p*H 9-10 (bleu de thymol), avec 25 ml de citrate d'ammonium contenant la dithizone et 5 ml de tétrachlorure de carbone ; la solution aqueuse séparée de la phase organique est lavée deux fois avec 5 ml de tétrachlorure de carbone ; les trois fractions de tétrachlorure sont réunies et évaporées à sec puis traitées par quelques ml d'un mélange acide sulfonitroperchlorique pour détruire complètement les produits organiques.

Baron [1], Scharrer et Munk [23], recommandent l'emploi du toluène à la place du chloroforme et du tétrachlorure de carbone ; ce solvant, plus léger que l'eau facilite les manipulations lorsque le complexe doit être détruit et repris par un acide dilué.

Les métaux du groupe de Fe (III) ne forment pas de composés stables avec la dithizone : quand les extractions sont faites à *p*H alcalin, les hydroxydes de ces métaux précipitent et gênent l'extraction ; on les complexe par addition d'ions tartriques ou citriques. Le seul emploi de la dithizone ne peut servir à l'extraction de la totalité des oligo-éléments d'un milieu biologique : vanadium, molybdène ne sont pas extractibles.

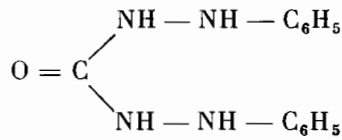
D'autres méthodes d'extraction sont également décrites dans les chapitres traitant de la détermination spectrophotométrique ou polarographique des éléments particuliers.

A consulter également : Friedeberg [6], Marczenko [10].

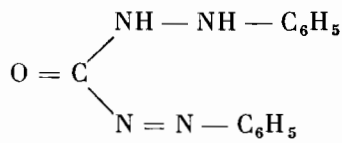
Les principales sources d'erreur dans l'emploi de la dithizone comme agent extractif sont les suivantes : produits et réactifs impurs contenant des élé-

ments traces, extraction incomplète des dithizonates par le solvant, décomposition partielle des dithizonates lors d'un lavage avec une solution alcaline, séparation des dithizonates peu solubles, en particulier dans le tétrachlorure de carbone, utilisation d'une dithizone oxydée, adsorption ou coprécipitation d'éléments traces par des produits précipitant dans le milieu à extraire. Il est en général facile de prévenir ces causes d'erreur.

Quelques réactifs de formule analogue à celle de la dithizone ont été étudiés dans le même but : la dinaphthylthiocarbazone donne des complexes colorés avec certains métaux mais ne semble pas présenter d'avantage notable par rapport à la dithizone ; ainsi, la diphénylcarbazide :



et la diphénylcarbazone :

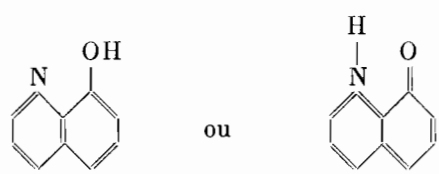


peuvent servir à l'extraction de Co, Cd, Cr, Hg, Mo non extractibles par la dithizone.

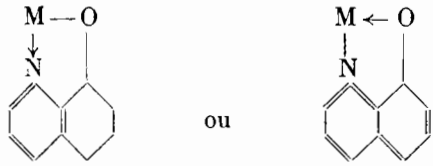
2. SÉPARATION DES ÉLÉMENTS A L'HYDROXYQUINOLÉINE, LA THIONALIDE, L'ACIDE TANNIQUE

2.1. Hydroxyquinoléine ou oxine.

L'oxine ou 8-hydroxyquinoléine, C_9H_7ON, (PM = 145,15) est un corps amphotère, avec comme acide pK = 9,7 et comme base pK = 5 ; elle est peu soluble dans l'eau et en milieu neutre pH = 7,2 (0,52 g par litre) mais très soluble dans l'alcool et de nombreux réactifs organiques, dans les acides et les bases ; la formule développée a l'une des formes suivantes :



L'oxine donne avec presque tous les métaux des complexes (oxinates ou quinoléates), insolubles à pH déterminé ; les métaux monovalents donnent des complexes de formule :



Le tableau III-3 donne le *p*H de *début de précipitation* et la zone de *p*H de précipitation totale des principaux quinoléates ; ces données permettent d'établir les conditions expérimentales de séparation simultanée de plusieurs éléments.

TABLEAU III.3.

*Zones de p*H *de précipitation de quelques métaux à l'hydroxyquinoléine*

Elément	*p*H de début de précipitation	Région dans laquelle la précipitation est complète.
Aluminium	2,8	4,2 - 9,8
Antimoine	...	1,5
Bismuth	3,5	4,5 - 10,5
Cadmium	4,0	5,4 - 14,6
Calcium	6,1	9,2 - 13,0
Cérium (III)	...	très légèrement basique
Chrome (III)	...	légèrement basique
Cobalt	2,8	4,2 - 11,6
Cuivre	2,2	5,3 - 14,6
Fer (III)	2,4	2,8 - 11,2
Gallium	...	environ 6 - 8
Indium	...	acide acétique-acétate d'ammonium
Magnésium	6,7	9,4 - 12,7
Manganèse	4,3	5,9 - 10,0
Molybdène	...	3,6 - 7,3
Nickel	2,8	4,3 - 14,6
Palladium	...	acide chlorhydrique dilué
Plomb	4,8	8,4 - 12,3
Thorium	3,7	4,4 - 8,8
Titane	3,5	4,8 - 8,6
Tungstène	...	5,0 - 5,7
Uranium	3,1	4,1 - 8,8
Vanadium	...	acide acétique-acétate d'ammonium
Zinc	2,8	4,6 - 13,4
Zirconium	...	acide acétique-acétate d'ammonium

(à *p*H 12-13 les précipités de Al, Ni, Mn, Ti, U, Th, Bi, se redissolvent).

Les quinoléates sont, au contraire, très solubles dans certains solvants organiques ; en solution aqueuse de *p*H déterminé, il est possible d'extraire par un solvant tel que le chloroforme, un nombre plus ou moins limité de quinoléates métalliques ; la figure III-3 indique, dans le tableau de classification, les métaux extractibles à l'hydroxyquinoléine et le tableau III-4 donne le *p*H convenable des solutions aqueuses permettant l'extraction des éléments sous forme de quinoléates dans le chloroforme.

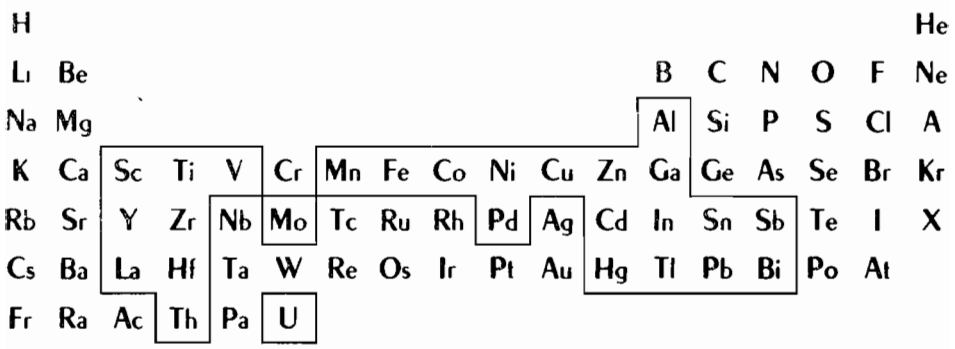


FIG. III-3. — Eléments extractibles à l'hydroxyquinoléine ou oxine.

L'oxine permet la séparation quantitative des éléments traces à des concentrations très faibles, soit 10^{-6} à 10^{-8}.

TABLEAU III.4.

pH d'extraction de quelques quinoléates, en solution aqueuse, par le chloroforme.

Al (III)	> 4,0
Ga (III)	> 2,0
In (III)	> 3,2
Fe (III)	1,9 - 3,0
Bi (III)	4,0 - 5,2
Co (II)	> 6,8
Ni (II)	> 6,7
Cu (II)	2,7 - 7,0
Oxine	5,0 - 10,5

SCOTT et MITCHELL [26] donnent une méthode de précipitation quantitative de Co, Ni, Mo, Cu, Zn à partir des extraits de sols ou de plantes ; les éléments traces se trouvent concentrés trois à cinq cents fois par rapport à l'échantillon initial. Cet enrichissement permet la détermination quantitative de plusieurs éléments à l'aide d'un seul examen spectral. La précipitation est faite dans une base d'alumine, en présence d'oxyde ferrique qui sert d'étalon interne pour le dosage spectrographique.

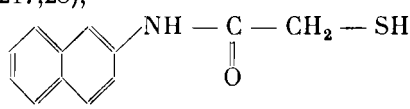
La méthode pratique est la suivante pour Co, Ni, Mo, Cu, Zn : la solution chlorhydrique des éléments après minéralisation, est additionnée d'une solution de chlorure ferrique en quantité équivalente à 2-4 mg de Fe_2O_3 et d'une solution de chlorure d'aluminium en quantité équivalente à 30 mg de Al_2O_3 puis diluée à 150 ml ; on y ajoute ensuite 10 à 15 ml d'une solution de 8-hydroxyquinoléine à 5 % dans l'acide acétique 2 *N*, puis goutte à goutte et sans excès de l'ammoniaque concentrée (à 17 % de NH_3) jusqu'à ce que la coloration devienne vert émeraude (coloration due au complexe fer-oxine, au *p*H 1,8-1,9) ; 50 ml d'acétate d'ammonium 2 *N*, *p*H 7 sont ensuite ajoutés pour tampon-

ner le milieu à *p*H 5,1-5,2. La solution est agitée fortement, abandonnée 15 heures et filtrée ; le résidu sur filtre, lavé à l'eau froide, calciné en creuset de porcelaine au four à 450 °C, est prêt pour l'analyse spectrographique. Le fer qui doit servir d'étalon interne est titré colorimétriquement sur une fraction aliquote. Les auteurs donnent comme quantité de matériel utile : *plante séchée*, 10 à 20 g ; *sol*, 20 g pour la détermination des éléments assimilables.

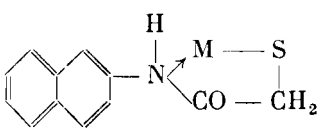
Un exemple d'enrichissement à l'oxine par extraction des oxinates dans le chloroforme, est décrit paragraphe 3.2.

2. 2. Thionalide.

La thionalide ou acide thioglycolique β-aminonaphtalide, de formule $C_{12}H_{11}ONS$ (PM = 217,28),



est également un réactif très peu soluble dans l'eau et très soluble dans les solvants organiques ; elle donne, en milieux aqueux en particulier avec les ions précipitables à l'acide sulfhydrique (Ag, As, Au, Bi, Cu, Hg, Sn) des complexes insolubles de formule



ou

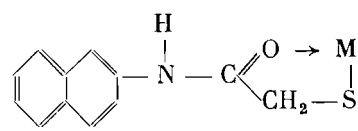


TABLEAU III.5.

Eléments précipités à la thionalide

Métal	Acide dilué	Na OH + tartrate	KCN + tartrate	Na OH + KCN tartrate
Cu	P	P	NP	NP
Ag	P			
Au	P	P	P	NP
Cd	NP	P	NP	NP
Hg	P	P	P*	P*
Tl	NP	P	P	P
Sn	P	NP	P	NP
Pb	NP	P*	P	P*
As	P	NP	NP	NP
Sb	P	NP	P	NP
Zn	NP	NP	NP	NP
Bi	P	P*	P	P*
Pd	P	NP	NP	NP
Pt	P	NP	NP	NP

P : précipite
NP : ne précipite pas
* : précipite en milieu faiblement alcalin.

permettant la séparation de ces éléments à des concentrations de 10^{-7} à 10^{-8}. D'après la solubilité et la stabilité des complexes à la thionalide, on distingue les éléments précipitables : en milieu *acide dilué*, en milieu *tartrique* et *cyanhydrique*, en milieu *alcalin*, en présence d'*ions tartriques*, en milieu *alcalin* et en présence d'ions *tartriques* et *cyanhydriques* ; les éléments précipitables dans chacun de ces milieux sont donnés dans le tableau III-5 (d'après WELCHER) [36] ; ainsi, en choisissant convenablement le milieu, on réalise des séparations très sélectives parmi les éléments : Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Hg, Pb, Pd, Pt, Sb, Sn, Tl, Zn. Un exemple d'application est décrit au paragraphe 2.4.

2.3. Acide tannique.

L'acide tannique ou gallotannique, de formule $C_{76}H_{52}O_{46}$, est un ester pentadigalloyle dérivé du glucose ; il donne à des *p*H déterminés, avec de nombreux ions des composés très peu solubles et souvent colorés, permettant la séparation des métaux à l'état de traces : Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Cu, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn. Le *p*H de précipitation des composés formés avec l'acide tannique est donné tableau III-6 (d'après CHARLOT et BÉZIER) [4]. En complexant certains ions dans un milieu tartrique ou oxalique, on facilite certaines séparations en groupe comme indiqué tableau III-7. Un mode opératoire est décrit paragraphe 2.4.

TABLEAU III.6.

*p*H *de précipitation de quelques ions en solution* 10^{-2} *M par l'acide tannique en solution à* 0,3 %.

Ti (IV)	0,55	Cd (II)	5,3
Pb (II)	2,1	Ni (II) - Co (II)	5,3
Hg (II)	2,4	As (III)	6,0
Al (III)	3,0	Ca (II)	6,0
Cu (II)	3,25	Mn (II)	6,3
Be (II)	4,3	Ba (II)	6,45
Zn (II)	4,95	Mg (II)	6,45

TABLEAU III.7.

Métaux précipités à l'acide tannique

Milieux aqueux	Métaux précipitables
milieu oxalique faiblement acide et à moitié saturée de NH_4Cl	Ta, Nb, Ti
milieu tartrique neutre contenant un acétate alcalin	U, Zr, Th, Hf, Al, Cr, Ga, Fe.
milieu tartrique ammoniacal	Mn, Be, terres rares

2.4. Séparation des éléments par l'emploi simultané d'oxine, thionalide, acide tannique.

L'association des réactifs, oxine, thionalide, acide tannique, permet la précipitation quantitative globale de Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ge, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, Zn. La méthode est due à MITCHELL et SCOTT (13). Les éléments traces sont précipités dans une base d'alumine, en présence d'oxyde ferrique devant servir ensuite d'étalon interne dans les dosages spectrographiques : à l'extrait minéralisé des éléments traces (*plante* : 20 g, *extrait de sol* sur 20 g de sol), on ajoute une solution de chlorure ferrique en quantité équivalente à 2 à 4 mg de Fe_2O_3, une solution de chlorure d'aluminium en quantité équivalente à 20 mg d'alumine, puis 10 ml d'acide chlorhydrique, 150 ml d'eau, 10 à 15 ml d'hydroxyquinoléine à 5 % dans l'acide acétique 2 *N*, goutte à goutte de l'ammoniaque concentrée jusqu'à virage au vert, et 30 ml d'acétate d'ammonium 2 *N* ; on ajoute alors 2 ml d'une solution fraîchement préparée d'acide tannique à 10 % dans l'acétate d'ammonium 2 *N*, puis après agitation, 2 ml d'une solution de thionalide à 1 %, fraîchement préparée dans l'acide acétique glacial, et, environ 25 ml d'ammoniaque pour neutraliser les 2 ml d'acide acétique et amener le *p*H à 5,1. Le mélange est agité, abandonné 15 heures et filtré ; le résidu sur filtre est lavé et calciné à 450 °C la précipitation des éléments cités plus haut est quantitative avec une erreur inférieure à $\pm$ 10 %, pour des quantités absolues de 1 à 100 μ g.

Les méthodes d'enrichissement mises au point par MITCHELL et ses collaborateurs sont aujourd'hui largement appliquées lorsqu'on cherche à isoler globalement l'ensemble des éléments traces de milieux tels que les sols, les roches, les minerais, les produits végétaux et animaux... On doit prendre toutes les précautions classiques à l'analyse de traces si l'on veut éviter des erreurs importantes ; en particulier la pureté des réactifs et la propreté du matériel doivent être contrôlées par un essai à blanc ; il est très difficile, selon MITCHELL [12], de doser avec précision le cuivre dans l'extrait des éléments traces après enrichissement car cet élément contamine presque toujours les réactifs même purifiés.

PICKETT et coll. [16], SHIMP, CONNOR, PRINCE et BEAR [27], VANSELOV et BRADFORD [33], PINTA [17-18] emploient la technique de MITCHELL pour concentrer les éléments Bi, Cd, Co, Cr, Ga, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V et Zn à partir d'extraits de sols ou de milieux biologiques lorsque ces éléments ne sont pas directement dosables par spectrographie de l'extrait minéralisé.

SMIT et SMIT [28] précipitent Co, Mo et Cu à partir d'échantillons de plantes minéralisées à l'acide sulfonitroperchlorique.

CHICHILO, SPECHT et WHITTAKER [5] extraient les éléments traces, Co, Cu, Mn, Mo, V, Al, Fe et Zn des calcaires agricoles en les précipitant à *p*H 5,9 par des solutions d'oxine et d'acide tannique.

HEGGEN et STROCK [7] utilisent l'oxyquinoléine dans les conditions données

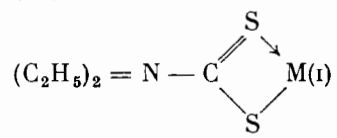
par MITCHELL pour précipiter Al, Co, Cu, Cr, Fe, Ga, Mo, Ni, Sn, V, Zn et Mn et un mélange oxyquinoléine, acide tannique, thionalide pour précipiter en outre : Ag, Bi, Cd, Ge, In et Ti.

3. SÉPARATIONS DES ÉLÉMENTS AU DITHIOCARBAMATE, ASSOCIATION AVEC LA DITHIZONE ET L'OXINE, SÉPARATION DU FER A L'ÉTHER

3.1. Dithiocarbamate.

Dans le groupe des dithiocarbamates :

$R_2 = N — CS — SNH_4$, $R_2N — CS — SNa$, le diéthyldithiocarbamate de sodium : $(C_2H_5)_2 — N — CS — SNa$ a la propriété de donner avec de nombreux métaux des complexes de formule :



(→ liaison de coordinence, M(I) : métal monovalent ou équivalent de métal polyvalent). Ces complexes métalliques sont solubles dans les solvants organiques tels que le chloroforme, l'alcool amylique... Les éléments extractibles au diéthyldithiocarbamate sont indiqués figure III-4 dans le cadre inscrit sur le tableau de classification. En milieu aqueux, les complexes sont peu solubles et donnent une opalescence ou une turbidité plus ou moins intense, de couleur blanche, jaune ou brun clair peu caractéristique du métal ; la précipitation des dithiocarbamates métalliques en solution aqueuse n'est pas utilisable pour la séparation des traces.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	A
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	X
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												

FIG. III-4. — Eléments extractibles au diéthyldithiocarbamate.

Le diéthyldithiocarbamate de diéthylammonium :
$(C_2H_5)_2 = N — CS — S — NH_2(C_2H_5)_2$ est utilisé notamment pour l'extraction du cuivre et de l'arsenic et pour le dosage colorimétrique du cuivre.

Dans toute extraction aux dithiocarbamates, on se débarrasse du fer (III) en le complexant dans la solution aqueuse initiale à l'aide de citrate ammoniacal.

3.2. Extraction au diéthyldithiocarbamate, à la dithizone, à l'oxine. Séparation des éléments traces des milieux végétaux.

L'extraction au diéthyldithiocarbamate associée aux extractions à la dithizone et à l'hydroxyquinoléine permet l'enrichissement des éléments suivants : Ag, Al, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, Hg, In, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, terres rares, Sb, Se, Sn, Th, Ti, Tl, U, V, Y, Zn, et Zr.

Une utilisation convenable d'un ou deux de ces réactifs limite l'enrichissement à certains éléments parmi ceux encadrés dans des tableaux de classification, figures III-1, III-3 et III-4.

POHL [19, 20, 21] donne une méthode générale d'enrichissement de la totalité des éléments nommés ci-dessus, et applicable à des milieux très divers : eaux, végétaux.

Les réactifs utilisés sont :

— *diéthyldithiocarbamate* : solution à 10 % dans l'eau,
— 8-*hydroxyquinoléine* : solution à 0,1 % dans le chloroforme,
— *dithizone* : solution à 0,01 % dans le chloroforme.

L'échantillon (1 litre d'eau, 10 à 20 g de végétal), après destruction de la matière organique est redissous à l'acide chlorhydrique, filtré et mis dans une ampoule à décanter avec 100 à 150 ml d'eau ; le *p*H est ajusté à 3 avec de l'ammoniaque (contrôle au papier indicateur). La solution est agitée, après addition de 2 ml de solution de dithiocarbamate ; 15 ml de solution d'hydroxyquinoléine sont ajoutés et le mélange, fortement agité pendant une minute ; après décantation, la phase organique est séparée. L'extraction au dithiocarbamate et à l'oxine est répétée ainsi trois ou quatre fois, jusqu'à décoloration presque totale de la solution chloroformique (la solution d'oxine est incolore dans le chloroforme mais légèrement jaune au contact de l'eau).

Le *p*H de la phase aqueuse est amené à 5 avec de l'ammoniaque et l'opération d'extraction est recommencée comme précédemment (les solutions chloroformiques sont réunies dans un ballon.

La phase aqueuse est additionnée de 10 ml de tartrate d'ammonium (solution aqueuse à 10 %), quantité pouvant être supérieure pour des produits riches en hydroxydes susceptibles de précipiter à *p*H élevé ; le *p*H est ajusté à 7 et l'extraction est poursuivie avec addition de 2 ml de dithiocarbamate, 15 ml d'oxine et 5 ml de dithizone, et cela plusieurs fois jusqu'à ce que la phase chloroformique reste verte.

Cette opération est répétée dans les mêmes conditions mais à *p*H 9-9,5 ; une seule extraction suffit généralement.

Les extraits chloroformiques sont réunis ; le chloroforme est éliminé par distillation et les complexes organiques sont minéralisés, soit à l'acide perchlo-

rique (2 ml) lorsque la teneur en éléments traces est faible, soit par calcination à 350 °C en présence d'une goutte d'acide nitrique lorsque les éléments sont en quantités importantes. Le résidu des éléments traces est repris par 0,020 ml d'acide chlorhydrique ; cette solution est prête pour l'analyse spectrographique. On peut également poursuivre les dosages par spectrophotométrie ou polarographie.

3.3. Séparation du fer à l'éther.

Il est fréquemment utile de procéder avant l'enrichissement, à une séparation préliminaire du fer : l'emploi, dans l'analyse, d'un spectrographe de faible dispersion, l'étude d'un milieu riche en fer, exigent cette séparation. On doit alors faire appel à une méthode d'extraction par solvant plutôt qu'à une méthode de précipitation qui risque d'entraîner avec le précipité une fraction des éléments traces recherchés (phénomènes d'occlusion, d'adsorption, d'entraînement, de co-précipitation).

On effectue la séparation du fer à l'éther : la solution chlorhydrique des cendres est agitée avec de l'éther qui extrait le fer sous forme de chlorure et plus ou moins quantitativement quelques éléments : As, Au, Ga, Mo, Sb, Sn, Tl ainsi que des traces de Cu, Hg, V, Zn ; ces éléments sont transformés en sulfocyanures solubles dans l'éther en présence d'un réducteur destiné à former un sulfocyanure ferreux insoluble dans l'éther. Cependant, As, Sb, Tl, forment également par réduction des sulfocyanures insolubles dans l'éther et par suite, ne peuvent être dosés avec les autres éléments traces.

Méthode pratique (d'après POHL).

Réactifs :

— acide chlorhydrique 0,5 *N*,
— acide chlorhydrique *N*,
— éther éthylique,
— sulfocyanure d'ammonium, solution aqueuse à 20 %,
— eau oxygénée à 30 volumes,
— hydrosulfite de sodium solide.

L'échantillon minéralisé après élimination de la silice à l'acide fluorhydrique est dissous en capsule de platine par 5 ml d'acide chlorhydrique 6,5 *N* et transvasé dans une ampoule à décanter avec 20 ml d'acide chlorhydrique 6,5 *N* et 3 gouttes d'eau oxygénée ; après refroidissement, la solution est extraite trois ou quatre fois par agitation avec 25 ml d'éther éthylique saturé d'acide chlorhydrique 6,5 *N*. Après séparation des phases, la couche éthérée est aspirée et recueillie ; soit *A* la phase aqueuse et *B* l'ensemble des phases éthérées réunies ; la solution *A* est recueillie dans une capsule de quartz et évaporée avec 1 ml d'acide nitrique concentré. Après addition de 5 ml d'acide chlorhydrique *N* aux extraits éthérés *B*, l'éther est évaporé et le résidu transvasé dans une ampoule à décanter avec 5 à 10 ml d'acide chlorhydrique *N* ;

on ajoute ensuite la solution de sulfocyanure d'ammonium (le volume de la solution de sulfocyanure doit être égal au 1/20 de la solution chlorhydrique totale) et en agitant, de petites quantités d'hydrosulfite de sodium solide (par milligramme) jusqu'à ce que la solution se décolore (réduction de Fe (III) → Fe (II) ; on ajoute un excès d'hydrosulfite, soit la moitié de la quantité déjà ajoutée. On extrait ensuite deux à trois fois avec 10 ml d'éther en ajoutant quelques gouttes de sulfocyanure et un peu d'hydrosulfite : le fer reste dans la phase aqueuse. Les extraits éthérés sont recueillis dans la solution *A* pour être évaporés ; avant la fin de l'évaporation on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique concentré pour détruire le sulfocyanure ; la destruction est totale quand l'acide ajouté ne se colore plus en rouge. Le résidu est finalement redisssous avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique et 200 ml d'eau distillée, en chauffant éventuellement. Cette solution est ensuite extraite comme indiqué plus haut en vue de la séparation des éléments traces.

Moore et coll. [14] séparent le fer d'un milieu nitrique par extraction avec le 2-thénoyltrifluoroacétonexylène.

3.4. Application à la séparation des éléments traces dans les sols, les roches, les minéraux.

L'application des techniques précédentes à l'extraction des éléments traces des sols, des roches, des minéraux, des minerais et d'une façon générale des produits riches en fer, aluminium, titane, exige quelques aménagements.

Les grandes lignes de la technique de séparation du fer restent valables mais l'on doit ajuster certaines quantités de réactifs : quatre extractions à l'éther peuvent être nécessaires pour séparer le fer à l'état de chlorure ; l'extrait éthéré est repris par 25 ml d'acide chlorhydrique *N* avant évaporation de l'éther, puis transvasé dans l'ampoule à décanter avec encore 25 ml d'acide chlorhydrique *N* ; on utilise 3 ml de solution de sulfocyanure ; enfin, l'extraction finale des sulfocyanures à l'éther est faite avec trois fois 25 à 30 ml d'éther.

L'enrichissement des éléments traces à partir d'échantillons riches en aluminium, titane... doit être fait avec des réactifs ne donnant pas de complexes extractibles avec Al et Ti. Pohl [21] modifie la technique précédemment décrite et emploie comme agents extracteurs le dithiocarbamate de pyrolidine et d'ammonium et la dithizone ; les éléments ainsi séparés sont : Ag, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Sn, V, Zn et, si le fer n'a pas été séparé au préalable As, Au, Tl.

Méthode pratique.

Réactifs : — acide chlorhydrique 6 *N* (1/1),
— tartrate d'ammonium : solution aqueuse à 10 %,
— dithiocarbamate de pyrrolidine et d'ammonium, solution

aqueuse à 3 %,
— dithizone, solution chloroformique à 0,01 %,
— papier indicateur de *p*H,
— chloroforme.

Le dithiocarbamate de pyrrolidine et d'ammonium est préparé comme suit, à partir de pyrrolidine, de sulfure de carbone et d'ammoniaque : 45 ml de pyrrolidine sont dissous dans 100 ml d'alcool éthylique dans un erlenmeyer de 300 ml muni d'un réfrigérant à reflux et refroidi dans un bain de glace. On ajoute par le tube central du réfrigérant trois fois 10 ml de sulfure de carbone en agitant, puis 75 ml d'ammoniaque 8 *N* ; le réactif, précipité en cristaux blancs, est refroidi dans un bain de glace puis lavé à l'alcool sur entonnoir de Büchner ; le rendement est de 45 g et le point de fusion du produit 113 à 115 °C.

L'échantillon minéralisé, en solution chlorhydrique après séparation du fer, est placé dans une ampoule à décanter avec 30 ml de tartrate d'ammonium (solution à 10 %) et le *p*H est ajusté à 3,5-4 avec de l'ammoniaque ou de l'acide chlorhydrique (vérification au papier *p*H) ; on y ajoute 2 ml de solution de dithiocarbamate de pyrolidine et d'ammonium et 20 ml de chloroforme ; après agitation et décantation la phase chloroformique est séparée et l'extraction est recommencée 3 ou 4 fois jusqu'à ce que le chloroforme reste incolore ; la solution chloroformique est réunie. La phase aqueuse est ensuite amenée à *p*H 8-9 avec de l'ammoniaque pour être extraite avec 2 ml de solution de dithiocarbamate et 20 ml de solution de dithizone ; l'opération est répétée jusqu'à ce que la phase chloroformique reste verte. Les extraits chloroformiques sont transvasés dans un bécher de quartz et le chloroforme est éliminé par distillation, les produits organiques résiduels sont détruits à l'acide nitrique ou par calcination, le produit final peut être redissous, si nécessaire, à l'acide chlorhydrique.

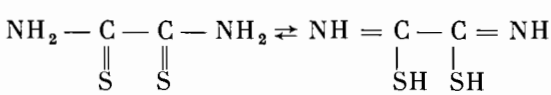
Sur des prises d'essai de 1 g on peut extraire quantitativement : Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Pd et V à partir de 1 µg et Bi, Pb, Sn, Zn à partir de 5 à 10 µg.

Les procédés d'extraction à la dithizone et au dithiocarbamate sont utilisés également dans de nombreux cas particuliers ; on peut consulter, entre autres, les travaux de HOLMES [8] sur l'extraction de Cu, Co, Zn et Pb des solutions de sols, de WESTERHOFF [37] sur l'extraction du cuivre, de PFLUMACHER et BECK [15] sur le molybdène, et ceux de SCHULLER [25] sur l'extraction de Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Mo, V, Cr, Pb et Sn des sols, plantes, engrais, fourrages...

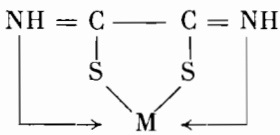
A consulter également : SPECKER [31] : extraction du fer à l'éther, STETTER et EXLER [32], SCHOFFMANN et MALISSA [24] : extraction des métaux aux dithiocarbamates.

4. SÉPARATION DES ÉLÉMENTS A L'ACIDE RUBÉANIQUE

L'acide rubéanique ou dithiooxamide de formule : $C_2H_4N_2S_2$ (poids moléculaire 120,19) donne en solution les formes tautomères :



réagissant avec les sels de Zn, Cu, Pd, Co, Ni, Cd... en formant des rubéanates insolubles :



(M est un métal tel Cu, Co, Ni, Zn et Cd). L'insolubilité est maximale à *p*H 8.

Ce procédé très sensible est utilisable pour la séparation de ces éléments d'un milieu complexe.

SMYTHE et GATEHOUSE [30] proposent la technique suivante permettant la séparation de traces de Cu, Ni, Co, Zn, Cd dans les roches :

Méthode pratique.

Réactifs : acide nitrique concentré,

— hydroxyde de sodium, solution à 500 g par litre pour ajuster le *p*H,
— acide citrique, solution à 10 %,
— ammoniaque, solution $d = 0{,}88$,
— acide rubéanique, solution à 0,5 % dans l'alcool éthylique,
— chlorure d'ammonium, solution à 1 %.

L'échantillon après minéralisation et élimination de la silice à l'acide fluorhydrique est repris par 4 ml d'acide nitrique et 20 ml d'eau ; l'insoluble est séparé par centrifugation et la solution est transvasée dans un bécher de 100 ml avec 10 ml de solution d'acide citrique et une quantité suffisante d'hydroxyde de sodium pour amener le *p*H à 8-8,5 (on utilise un *p*H-mètre à électrode de verre) ; 10 ml de solution d'acide rubéanique sont ajoutés ; le bécher, recouvert d'un verre de montre, est abandonné 15 heures à la température ambiante pour permettre la précipitation. Le précipité des rubéanates est séparé par centrifugation, lavé avec une solution de chlorure d'ammonium à 1 % puis séché en capsule et traité par 2 ml d'acide perchlorique pour détruire le complexe organique ; le produit est ensuite évaporé à sec, repris par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, de nouveau évaporé et finalement redissous par 2 ml d'eau.

Les métaux fer et aluminium ne sont pas précipités par l'acide rubéanique.

Cette méthode est intéressante pour sa simplicité et sa rapidité d'exécution, elle peut vraisemblablement être étendue à d'autres cations, ou utilisée en association à d'autres procédés d'enrichissement.

Préparation de l'acide rubéanique.

On prépare l'acide rubéanique en ajoutant de l'ammoniaque à une solution concentrée de sulfate de cuivre jusqu'à ce que le précipité d'hydroxyde de

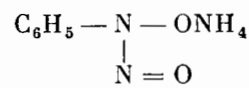
cuivre se redissolve. Après refroidissement, on ajoute lentement et en agitant fortement, une solution de cyanure de potassium jusqu'à ce que la coloration bleue disparaisse ; après filtration on fait passer dans le filtrat un rapide courant d'hydrogène sulfuré. On refroidit dès que la coloration jaune apparaît. Les cristaux rouge-oranges sont recueillis, lavés à l'eau froide et recristallisés dans l'alcool.

5. RÉACTIFS DIVERS UTILISÉS DANS LA SÉPARATION DES ÉLÉMENTS TRACES

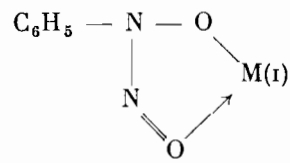
Dans ce paragraphe sont étudiés succinctement quelques réactifs plus ou moins spécifiques permettant la séparation et le dosage colorimétrique de certains éléments.

5.1. Cupferron.

Le cupferron est un sel d'ammonium de la nitrosophénylhydroxylamine :

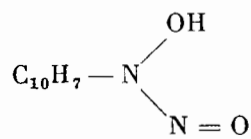


donnant avec les métaux des complexes très peu solubles en milieu aqueux de formule :



En milieu acide dilué (H_2SO_4 1,8 à 5 *N* ; HCl et HNO_3 1,5 à 2 *N*), le cupferron, en solution à 6 %, est utilisé pour précipiter les traces de Bi (III), Fe (III), Ga(III), Mo (VI), Nb (V), Sn (IV), Ta (V), Ti (IV), V (V), W (VI), Zr (IV). L'addition d'ions tartriques empêche la précipitation des complexes Bi (III), Fe (III), Mo (VI), Sn (IV), W (VI). Certains complexes sont très solubles dans les solvants organiques non miscibles à l'eau : éther, acétate d'éthyle, chloroforme... ; l'éther permet ainsi la séparation des traces de Cu (II), Fe (III), Nb (V), Sn (IV), Ta (V), Th (IV), V (V), Zr (IV).

Le cupferron est un composé peu stable qui doit être conservé à l'abri de la chaleur et de la lumière, on le remplace souvent par le néocupferron



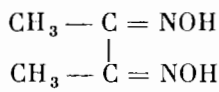
de propriétés analogues mais donnant des complexes encore moins solubles.

A consulter : SMITH [29].

5.2. Les oximes.

5.2.1. Diméthylglyoxime.

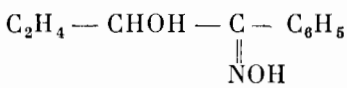
C'est un composé de formule :



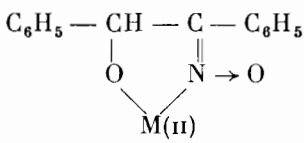
principalement utilisé à la séparation du nickel (II) en milieu acide neutre ou alcalin ; le complexe formé est insoluble dans l'eau et très soluble dans le chloroforme ; on ajoute généralement à la solution aqueuse des ions citriques pour complexer Al (III), Co (II), Cr (III), Fe (III) ; le cuivre qui réagit également à la diméthylglyoxime est séparé du nickel par agitation avec de l'ammoniaque.

5.2.2. α-benzoïnoxime.

Cette oxime de formule :



donne en milieu acide très dilué des complexes insolubles :

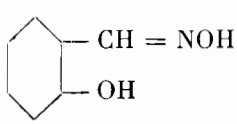


(M (II) : métal divalent)
sont ainsi précipités : Cr (VI), Mo (VI), Nb (V), Pd (II), Ta (V), V (V), W (VI).

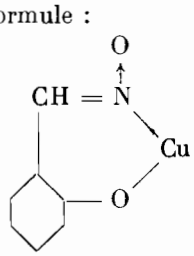
Ce réactif est surtout utilisé pour la séparation du molybdène.

5.2.3. Salicylaldoxime.

La salicylaldoxime



donne en milieu aqueux de *p*H donné, avec les métaux divalents tels que Cu (II), des complexes insolubles de formule :



Le tableau III-8 donne les *p*H de précipitation de quelques métaux ; on en déduit les conditions de précipitation convenable à une telle séparation.

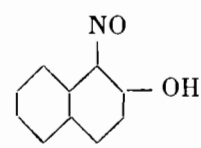
TABLEAU III.8.

*p*H *de précipitation des métaux à la salicylaldoxime.*

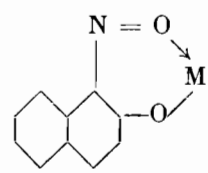
	*p*H début de précipitation	Précipitation et solubilité
Ag (I)	6,3	
Bi (III)	6,7 - 7,0	Précipitation totale à *p*H 7,2 à 9,5
Cd (II)	7	
Co (II)	5,3 - 5,6	Soluble à *p*H > 9,4
Cu (II)		Précipitation totale à *p*H 2,6
Fe (III)	6,8 - 7,0	
Hg (II)	5,3	
Mn (II)	8,8 - 9	Soluble dans NaOH
Ni (II)	3,3	Précipitation totale à *p*H 7 à 9,9
Pb (II)	5	Soluble dans NaOH
Pd (II)	acide	
U (VI)	alcalin	
V (V)	acide	
Zn (II)	6,2 - 6,8	Précipitation totale à *p*H 7 à 8 Soluble à *p*H 8,8 à 9,4

5.3. α-nitroso-β-naphtol.

Ce réactif de formule



insoluble dans l'eau, et très soluble dans l'alcool, le benzène, l'acide acétique, donne avec plusieurs métaux, à *p*H donné, des complexes de formule



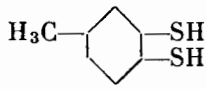
insolubles dans l'eau et extractibles à l'acétate d'amyle, la pyridine...

En milieu aqueux, la précipitation est totale aux *p*H suivants : Co(II) < 8,7, Cu (II) 4 à 13,2, Fe (III) 1 à 2, V (V) 2 à 3,2, Pd (II) < 11,8, U (IV) 4 à 9,4.

Le complexe de cobalt en solution chloroformique sert au dosage spectrophotométrique de cet élément (voir chapitre IX).

5.4. Dithiol.

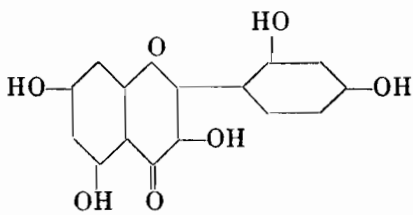
Le toluène 3,4 dithiol ou dithiol, de formule



donne avec les métaux Bi, Mo, Re, Sn, W des complexes peu solubles en milieu acide, extractibles dans les solvants organiques tels que les acétates de butyle ou d'amyle ; la coloration très sensible du complexe formé avec le molybdène est utilisée pour le dosage spectrophotométrique (voir chapitre VIII).

5.5. Morin.

Le morin ou 3,5,7,2′,4′ flavone, de formule



donne avec de nombreux métaux, Al, Be, Ga, In, Sc, Th, Ti, Zr et en milieu acide acétique-acétate de sodium, des complexes colorés ou fluorescents, extractibles par les alcools butylique, amylique et le cyclohexanol. Le morin est utilisé également pour le dosage fluorimétrique de nombreux métaux à l'état de traces : Al, Be, Ce (III), Ga, In, Sn (IV), Th, Ti, Zr.

BIBLIOGRAPHIE

[1] BARON, H., Détermination colorimétrique des oligo-éléments : Co, Mo, Fe, Zn, Mn et Cu dans le fourrage (allemand). *Landw. Forschung*, **6**, p. 13 (1954).

[2] BURRIEL, F. et GALLEGO, R., Cobalt dans les sols espagnols (espagnol). *Ann. Edafol Fisiol. Veg. Esp.*, II, p. 569-600 (1952).

[3] CARRIGAN, R. A. et ERWIN, T. C., Dosage du cobalt dans les sols par analyse spectrographique suivant une préconcentration chimique (anglais). *Soil Sci. Soc. Amer.* **15**, p. 145-149 (1951).

[4] CHARLOT, G. et BEZIER, D., *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale.* Ed. Masson, Paris (1949). CHARLOT G. *Les méthodes de la chimie analytique.* Ed. Masson, Paris (1961).

[5] CHICHILLO, P., SPECHT, A. W. et WHITTAKER, C. W., Détermination de certains éléments dans les calcaires agricoles par séparation de groupes et spectrographie (anglais). *Jour. A. O. A. C.*, **38**, p. 903-912 (1955).

[6] FRIEDEBERG, H., Séparation et dosage de quantités de l'ordre du microgramme de Ag, Hg, Cu avec la dithizone (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 305-306 (1955).

[7] HEGGEN, G. E. et STROCK, C. W., Dosage des éléments traces (anglais). *Anal. Chem.*, **25**, p. 859-863 (1953).

[8] HOLMES, R. S., Dosage total de Cu, Zn, Co et Pb dans les sols et solutions de sols (anglais). *Soil Sci.*, **59**, p. 77-84 (1945).
[9] IVANTSCHEFF, Emploi de la dithizone en analyse chimique. Son développement dans les quinze dernières années (allemand). *Angewandte Chem.*, **13/14**, p. 472-477 (1957)
[10] MARCZENKO, Z., La dithizone, principal réactif organique pour déterminer les traces de métaux (polonais). *Chem. Anal.*, **2**, p. 393-408 (1957).
[11] MENZEL, R. G. et JACKSON, M. C., Dosage du cuivre et du zinc dans les sols et les plantes (anglais). *Anal. Chem.*, **23**, p. 1861-1863 (1951).
[12] MITCHELL, R. L., Analyse des sols et des oligo-éléments. O. E. C. E., projet 156, Ed. Agence Européenne de productivité de l'O. E. C. E., Paris (1956).
[13] MITCHELL, R. L. et SCOTT, R. O., Méthodes de concentration dans les analyses spectrographiques (anglais). *J. Soc. Chem. Ind.*, **66**, p. 330 (1947).
[14] MOORE, F. L., FAIRMAN, W. D., GANCHOFF, J. G. et JURAK, J. G., Extraction sélective liquide-liquide du fer avec le 2 thénoyltrifluoroacétone-xylène. Application aux solutions homogènes des réacteurs (anglais). *Anal. Chem.*, **31**, p. 1148-1181 (1959).
[15] PFLUMACHER, A. et BECK, H., Teneur des sols en molybdène (allemand). *Z. Pflanzen, Dung.* **77**, p. 219-221 (1957).
[16] PICKETT, E. E. et DINIUS, R. H., Les éléments traces dans les sols du Missouri (anglais) *Missouri Agri. Exp. Sta. Res. Bull.*, 553, p. 20 (1954).
[17] PINTA, M., Applications de la spectrographie de flamme et d'arc à l'analyse agronomique. *Ann. Agro.*, **2**, p. 189-202 (1955).
[18] PINTA, M., Quelques applications de la spectrographie d'émission en agronomie. *XVII^e Congrès du G. A. M. S.*, Paris, p. 153-169 (1954).
[19] POHL, F. A., Méthode d'analyse des traces par voie spectrographique. I : analyse des traces dans les eaux (allemand). *Z. Anal. Chem.*, **139**,p. 241-249 (1953).
[20] POHL, F. A., Méthode d'analyse des traces par voie spectrographique. II : analyse des traces dans les produits végétaux (allemand). *Z. Anal. Chem.*, **139**, p. 423-429 (1953).
[21] POHL, F. A., Méthode d'analyse des traces par voie spectrographique. III : analyse, des éléments traces dans les minerais et les sols (allemand). *Z. Anal. Chem.*, **141**, p. 81-86 (1954).
[22] SANDELL, E. B., *Colorimétric détermination of traces of metals* (anglais). Ed. Interscience Pub., New-York (1952).
[23] SCHARRER, K. et MUNK, H., Détermination quantitative de très petites quantités de zinc dans les sols, substances animales et végétales, engrais (allemand). *Z. Pflanzen Dung*, **74**, p. 24-42 (1956).
[24] SCHOFFMANN, E. et MALISSA, H., Détermination des petites quantités de titane dans les alliages à base de fer et les minerais après séparation des métaux lourds sous forme de dithiocarbamate de pyrolidine (allemand). *Arch. Eisen*, **28**, p. 623-624 (1957).
[25] SCHULLER, H., Détermination des oligo-éléments en chimie agricole (allemand). *Mikrochimica*, **1-6**, p. 393-400 (1956).
[26] SCOTT, R. O. et MITCHELL, R. L., Méthodes de concentration dans les analyses spectrographiques (anglais). *J. Soc. Chem. Ind.*, **62**, p. 4-8 (1943).
[27] SHIMP, N. F., CONNOR, J. ,PRINCE, A. L., BEAR, F. E., Analyses spectrochimiques des sols et matériaux biologiques (anglais). *Soil Sci.*, **83**, p. 51-64 (1957).
[28] SMIT, J. et SMIT, A., Dosage spectrochimique du Co, Mo, et Cu dans les plantes (anglais *Anal. Chim. Acta.*, **8**, n° 3, p. 274-281 (1953).
[29] SMITH, G. F., *Cupferron and Neo-cupferron* (anglais). Ed. G. F. Smith Chemical Co., Colombus, Ohio (1938).
[30] SMYTHE, L. E. et GATEHOUSE, B. M., Dosage polarographique des traces de Cu, Ni, Co, Zn et Cd dans les roches (anglais). *Anal. Chem.*, **27**, p. 901-903 (1955).
[31] SPECKER, H., Nouvelles recherches pour la séparation sélective du fer en vue de l'enrichissement des substances à l'état de traces (allemand). *Angew. Chem. Dtsch.*, **66**, p. 341 (1954).
[32] STETTER, A. et EXLER, H., Méthode rapide d'enrichissement des traces de métaux lourds au moyen de dithiocarbamate de sodium et de pyrolidine (allemand). *Naturwissen*, **42**, p. 45 (1955).

[33] VANSELOV, A. et BRADFORD, G. R., Techniques et applications de la spectroscopie dans l'étude de la nutrition des plantes (anglais). *Soil Sci.*, **83**, p. 75-84 (1957).
[34] VERDIER, E. T., STEYN, W. J. A. et EVE. D. J., Dosage du zinc dans les plantes et les sols (anglais). *Agri. and Food. Chem.*, **5**, p. 354-360 (1957).
[35] WARK, W. J., Analyses spectrographiques des éléments mineurs extraits des plantes et des sols comme dithizonates (anglais). *Anal. Chem.*, **26**, p. 203-205 (1954).
[36] WELCHER, *Organic Analytical reagents* (anglais). Ed. Van Nostrand Co., New-York, Vol. **1** à 4.
[37] WESTERHOFF, H., Détermination du cuivre dans le sol (allemand). *Landw. Forsch.* **7**, p. 190-193 (1955).

CHAPITRE IV

SÉPARATION ÉLECTROCHIMIQUE DES ÉLÉMENTS TRACES

On peut envisager de séparer les éléments traces d'un milieu complexe par électrodéposition anodique ou cathodique ; en fait, les procédés électrochimiques sont assez peu utilisés et ne répondent pas toujours aux exigences du problème général de l'analyse rapide d'éléments traces dans les milieux complexes tels que les sols et les végétaux. Néanmoins la méthode est théoriquement valable et les lois de l'électrochimie sont encore applicables aux concentrations 10^{-12} à 10^{-15} *M* (Gosh-Mazumdar et Haissinsky) [16].

Nous donnons dans ce chapitre les principes de base des modes de séparation électrolytique avec application au problème des traces. Pour plus de détails on pourra se reporter aux ouvrages de Charlot et Bezier [5-6], Audubert et Quintin [1], Lassieur [23], Kolthoff et Sandell [22], Lingane [24], et Cooke [10].

1. ÉLECTROSÉPARATIONS

Les procédés les plus classiques d'électro-séparation consistent à électrolyser la solution de l'échantillon dans une cellule à cathode de mercure type *Melaven*, représentée sur les figures IV-1 et IV-2. On peut, dans des conditions convenables, déposer sur la cathode à l'état d'amalgame soit les *éléments traces* à l'état de cations qui seront ensuite isolés par distillation du mercure, soit les *métaux de base* pour déterminer ensuite les éléments traces dans la solution.

1.1. Méthode pratique, dépôts des traces.

Les techniques décrites ci-dessous sont données à titre d'exemple.

Sambucetti et coll. [37] séparent électrolytiquement les impuretés à l'état de traces Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn dans les composés d'uranium : un échantillon de 5 à 10 g d'oxyde UO_3 en solution dans l'acide perchlorique *N* est mis dans une cellule (fig. IV-2) contenant 20 ml de mercure, puis électrolysé pendant deux heures avec un courant de 1 à 2 ampères à la température de 25 °C ;

le mercure est ensuite soutiré et recueilli dans un creuset de quartz pour être soumis à une distillation en atmosphère d'azote ; le résidu, contenant les éléments traces (Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) est redissous dans 25 ml d'acide nitrique ; Cd, Cu, Zn sont dosés polarographiquement sur une première fraction aliquote dans un électrolyte de chlorure d'ammonium *N* et d'ammoniaque *N* ; Bi et Pb sont dosés sur une seconde fraction, dans un électrolyte de tartrate de sodium, enfin Ni et Co sur une troisième fraction, dans un électrolyte de pyridine 0,5 *M* et de chlorure de potassium *M*.

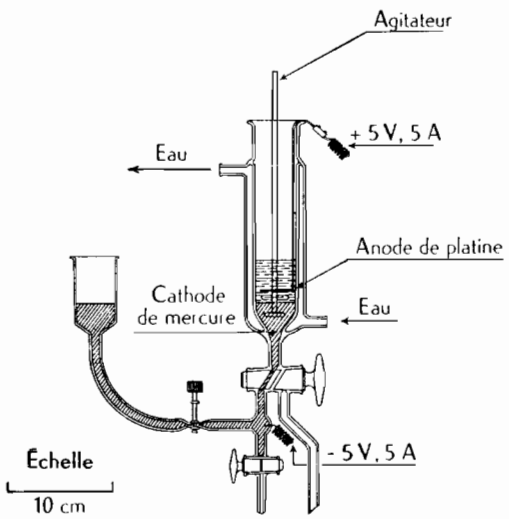


FIG. IV-1. — Cellule électrolytique de Melaven à cathode de mercure.

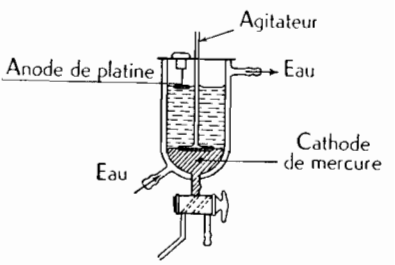


FIG. IV-2. — Cellule électrolytique à cathode de mercure.

FURMAN et Coll. [14] ont montré qu'il était possible, dans des conditions électrolytiques données de séparer quantitativement les éléments traces : Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Zn dans les solutions dont les éléments de base sont Ba, Be, Ca, Cr, Mn, Mo, Na, Ti, U, V. L'application est faite à l'analyse des sels d'uranium : la solution de l'échantillon est étendue à 100 ml et électrolysée entre une cathode de mercure (2,5 ml) et une anode de platine irridié, sous une tension de 10 volts et avec un courant de 0,8 ampère (0,08 ampère par cm^2) ; on constate la fin de l'électrolyse lorsque le courant tombe à la moitié de sa valeur initiale. Les métaux fixés sur la cathode sont ensuite séparés par distillation du mercure.

PAVLOVIC et ASPERGER [35] utilisent une séparation microélectrolytique du mercure en vue de son dosage dans les milieux biologiques : l'échantillon est traité à l'acide nitrique puis distillé ; le distillat contenant le mercure est électrolysé dans une microcellule entre deux électrodes en fils de platine, sous 3,5 à 4 V et 40 à 80 mA, le mercure est déposé au bout de 24 heures.

On peut encore retenir les travaux de DESCHAMPS [12] sur la séparation électrolytique du fer dans les eaux, de CORIOU et coll. [11] sur la séparation des traces de manganèse, de JONES [21] sur le dosage du vanadium dans les

plantes après séparation de Cr, Cu, Fe et Zn sur la cathode de mercure d'une cellule *Melaven* (voir chapitre XX, paragraphe 5.1.2), de CHOLAK et BAMBACH [7] sur la séparation et le dosage du plomb dans les milieux biologiques (voir chapitre XXII, paragraphe 2.4.1.2).

1.2. Dépôts des éléments de base.

On peut citer comme exemple de séparation des éléments traces par déposition cathodique des éléments de base, la méthode de dosage de Al, Ti, V et Zr dans les aciers (BAGSHAWE et coll. [2]) : un échantillon de 10 g d'acier est solubilisé dans 160 ml d'acide sulfurique à 10 % ; la solution est filtrée, additionnée de 50 ml de carbonate de sodium à 15 % et étendue à 400 ml. L'électrolyse est ensuite faite dans un bécher de 750 ml contenant 150 ml de mercure agités mécaniquement et servant de cathode, l'anode est constituée par des lamelles de platine refroidies par une circulation d'eau, et placée à 25 mm de la cathode ; la différence de potentiel appliquée est de 5 à 7 volts et le courant de l'ordre de 15 ampères ; avec une densité de courant de 0,117 A/cm^2, il faut environ 2 h à 2 h 30 mn pour déposer cathodiquement la totalité du fer, du chrome et du nickel de l'alliage. Les métaux Al, Ti, V et Zr sont ensuite déterminés dans la solution.

1.3. Applications.

On peut consulter également les travaux de LINGANE et MEITES [26] sur le dosage du vanadium dans les aciers (voir chapitre XX, paragraphe 5.1.1), MIGEON [34] sur le dosage du zinc dans le fer et les aciers (voir chapitre XXI, paragraphe 4.1.3), TSCHANUN [42] sur le dosage du cuivre et du zinc dans les laitons, HYNEK et WRANGELL [18] sur la séparation des impuretés gênantes dans le dosage de l'aluminium dans les métaux ferreux, ROSOTTE [36] sur le dosage des traces d'aluminium dans les aciers après déposition du fer sur cathode de mercure, BRECKPOT [4] sur la séparation nickel-cobalt, BAGSHAWE et coll. [23] sur la séparation des métaux Fe, Cr, Ni dans les alliages ferreux en vue de la détermination des traces de Al, Ti, Zr et V.

2. SÉPARATION ÉLECTROLYTIQUE A POTENTIEL CONTROLÉ

2.1. Généralités.

Lorsqu'au cours d'une électrolyse, on fait croître la force électromotrice aux bornes des électrodes, il se manifeste tout d'abord un courant très faible (courant résiduel) puis à partir d'une tension E_M, dite tension de décomposition de l'électrolyte, le courant augmente tandis que se déposent l'anion et le cation constituant l'électrolyte. Si E_A et E_C sont les potentiels de décharge de l'anion et du cation, on a : $E_M = E_A - E_C$, les valeurs E_A et E_C étant

données par la formule de NERNST (voir ci-dessous). Si l'on considère, par exemple, une solution de sulfate de cuivre de concentration normale en ions SO_4^{--} et Cu^{++}, les potentiels de décharge sont, par rapport à une électrode normale à hydrogène, respectivement + 1,900 et + 0,329 V : la tension de décomposition est donc :

$$1{,}900 \text{ V} - 0{,}329 \text{ V} = 1{,}571 \text{ V}.$$

De même pour une solution normale de chlorure de nickel, les tensions de décharge des deux ions sont : + 1,40 et — 0,50 V, ce qui correspond à une tension de décomposition de l'électrolyte de + 1,90 V. Si, maintenant, on a en solution normale un mélange de sulfate de cuivre et de chlorure de nickel, il y a électrolyse quand la tension est suffisante pour libérer l'un des anions de l'un des cations ; pratiquement c'est le cuivre, dont le potentiel de décharge est le plus faible, qui est le premier cation à se déposer tandis que l'anion chlore se décharge le premier à l'anode, la réaction débutant à la tension de décomposition du chlorure de cuivre, soit 1,07 V. Lorsque la totalité du cuivre est déposée, alors commence l'électrolyse du sulfate de nickel à une tension supérieure, soit 2,40 V.

Les tensions de décomposition de quelques sels sont rapportées au tableau IV-1 (d'après KOLTHOFF et SANDELL) [22].

TABLEAU IV.1.

Tension de décomposition des électrolytes

Electrolytes	Concentrations (molécule/litre)	Tensions de décomposition (V)
$ZnSO_4$	0,5	2,35
$ZnBr_2$	0,5	1,80
$CdSO_4$	0,5	2,03
$CdCl_2$	0,5	1,88
$Cd(NO_3)_2$	0,5	1,98
$NiSO_4$	0,5	2,09
$NiCl_2$	0,5	1,85
$CoSO_4$	0,5	1,92
$CoCl_2$	0,5	1,78
H_2SO_4	0,5	1,67
$HClO_4$	1	1,65
HNO_3	1	1,69
HCl	1	1,31
$Pb(NO_3)_2$	0,5	1,52
$AgNO_3$	1	0,70

En règle générale, il y a dépôt au cours de l'électrolyse d'une solution renfermant plusieurs sels lorsque la tension entre les électrodes est suffisante pour libérer à la fois l'un des cations et l'un des anions. Si les potentiels de décharge des cations sont suffisamment différents, on peut obtenir leur séparа-

tion ; à un potentiel cathodique convenable, il y a dépôt sélectif d'un cation donné. En fait, le potentiel de dépôt varie avec la concentration. Autrement dit, au cours de l'appauvrissement de la solution en un cation donné, le potentiel de dépôt du cation varie vers une valeur plus négative, conformément à l'équation de *Nernst* :

$$E = e_0 + \frac{RT}{nF} \log (a)$$

E : potentiel de dépôt pour une activité (a) de l'ion étudié
R : constante des gaz
T : température absolue
F : nombre de Faraday
n : nombre d'électrons prenant part à la réaction
e_0 : potentiel de décharge (au début de l'électrolyse).

Les courbes de la figure IV-3 montrent la variation des potentiels de dépôt de quelques cations sous forme de sulfates dans de l'acide sulfurique N. Ces courbes sont définies :

en ordonnée, potentiel cathodique des dépôts,
en abscisse, logarithme négatif de la concentration ou plus exactement de l'activité de l'ion étudié.

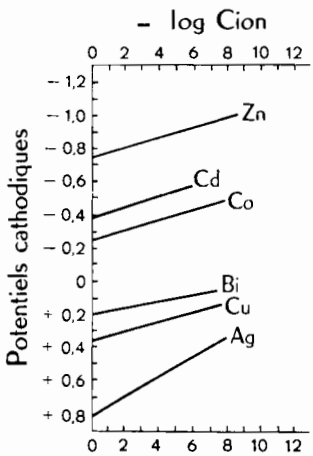


FIG. IV-3. — Tension de décomposition des ions métalliques à l'état de sulfates dans H_2SO_4, N.

La valeur zéro en abscisse correspond à une concentration moléculaire ($1M$) et la valeur 6 à une concentration 10^{-6} moléculaire ($10^{-6}M$). Ainsi, au potentiel de + 0,4 V tout l'argent est pratiquement séparé tandis que les autres cations restent en solution. On dépose ensuite le cuivre en portant le potentiel cathodique à une valeur inférieure soit + 0,3 V ; l'on procède de la même façon pour les autres éléments.

L'équation de Nernst montre que la zone de dépôt d'un cation est liée à l'activité des ions dans la solution électrolysée ; on peut, en conséquence,

déplacer vers les potentiels négatifs la zone de dépôt, en complexant convenablement le métal. Le tableau IV-2 donne un exemple de la variation du potentiel de dépôt du cuivre, cadmium, zinc, en solution de sulfates et de cyanures.

TABLEAU IV.2.

Potentiels de dépôt des ions

	Sulfate	Cyanure complexe + cyanure libre
Cuivre	+ 0,34 V	— 1,0 V
Cadmium	— 0,40 V	— 0,9 V
Zinc	— 0,76 V	— 1,1 V

Le tableau IV-3 indique les variations des potentiels de dépôts des mêmes éléments sous forme de cyanure à diverses concentrations de cyanure de potassium, comparativement à leur potentiel en solution sulfate 0,1 *M* (d'après KOLTHOFF et SANDELL) [22].

TABLEAU IV.3.

Potentiels de dépôt de Zn, Cd, Cu en solution sous forme de sulfate et de cyanure.

Métaux	Concentrations 0,1 *M* solution sulfate	Concentration 0,1 *M* solution cyanure en présence d'un excès de cyanure de potassium (0,2 à 1 *M*)		
		0,2 *M*	0,4 *M*	1 *M*
Zn	— 0,79 V	— 1,03 V	— 1,18 V	— 1,23 V
Cd	— 0,43 V	— 0,71 V	— 0,87 V	— 0,90 V
Cu	+ 0,315 V	— 0,61 V	— 0,96 V	— 1,17 V

Pratiquement, on admet qu'un métal est complètement déposé lorsque sa concentration ou plus exactement son *activité* est inférieure à 10^{-6} ion-gramme. Ceci entraînant, comme on l'a vu, une variation de potentiel cathodique il en résulte que la zone des potentiels de dépôt d'un métal est limitée. Il faut en tenir compte et, dans les problèmes d'enrichissement d'éléments traces on peut soit déposer sur la cathode les éléments traces eux-mêmes, soit au contraire électrolyser le ou les éléments constituant la base du milieu.

2.2. Méthodes expérimentales.

Le dispositif expérimental permettant les séparations électrolytiques à potentiels contrôlés est représenté par la figure IV-4. La cuve électrolytique renferme une anode (**A**) et une cathode (**C**) classique connectées à un potentiomètre qui permet de faire varier la tension (*V*) appliquée entre les électrodes,

l'intensité I du courant étant d'autre part mesurée par l'ampèremètre ; une troisième électrode (**B**) (électrode de référence) placée dans la cuve sert à régler la différence de potentiel entre **B** et **C** ; à cet effet, on fait passer dans le circuit

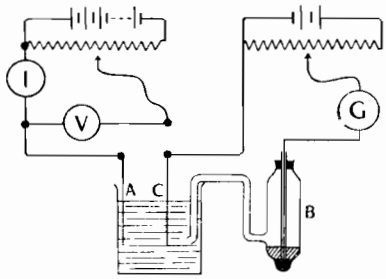


FIG. IV-4. — Séparation électrolytique à potentiel contrôlé.

auxiliaire **BC** une intensité de courant très faible. En augmentant la tension $E_B - E_C$, on atteint la tension de décomposition de l'électrolyte E_M et l'intensité I prend une valeur mesurable ; la tension est alors maintenue à une valeur fixe pendant tout le temps nécessaire à la déposition des ions électrolysés.

Une cellule électrolytique avec cathode de mercure a été étudiée par MEITES [32], elle est représentée sur la figure IV-5. LASSIEUR [23], LINGANE [25],

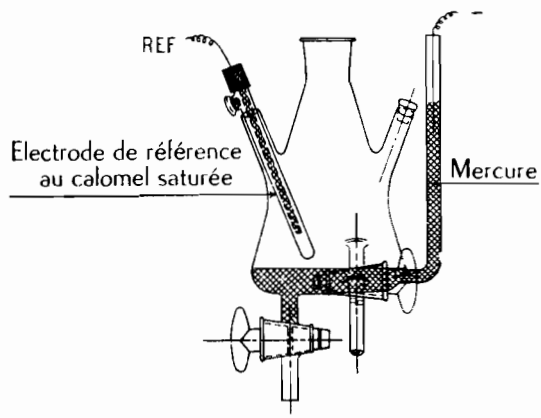


FIG. IV-5. — Cellule pour électrolyse à potentiel contrôlé.

MERRITT et coll. [33] ont mis au point et décrit des appareils automatiques d'électrolyse à potentiel contrôlé utilisables à l'électro-séparation des ions en milieux complexes.

2.3. Applications pratiques.

LINGANE [25] sépare les traces de plomb, étain, nickel et zinc des alliages à base de cuivre par électro-déposition du cuivre à potentiel contrôlé : 0,5 à 1 g d'alliage sont attaqués à l'acide chlorhydrique 12 N puis repris par 1 ml d'acide nitrique et 50 ml d'eau. La solution, additionnée de 2 g de chlorhydrate

d'hydrazine est étendue à 200 ml puis électrolysée entre deux électrodes de platine en forme de cylindre de 5 cm de hauteur et disposées coaxialement : l'anode a un diamètre de 2,5 cm, la cathode de 5 cm. La solution est agitée mécaniquement pendant l'électrolyse et le potentiel cathodique, maintenu à — 0,35 V ± 0,02 V par rapport à une électrode à calomel saturée, pendant 45 minutes environ : le courant est de l'ordre de 8 ampères. L'électrolyse est achevée quand l'intensité du courant tombe à une valeur faible et constante ; le cuivre est déposé tandis que Ni, Pb, Sn, Zn restent dans la solution : Pb et Sn sont dosés polarographiquement. Si l'on poursuit l'électrolyse au potentiel cathodique — 0,70 V, on dépose le plomb et l'étain : le courant, de l'ordre de 3 à 5 ampères au début tombe à 1 ampère après 15 minutes ; l'électrolyse est poursuivie pendant quelques minutes. Le nickel et le zinc qui restent dans la solution sont ensuite dosés polarographiquement.

Des méthodes analogues sont décrites par ISHIBASHI et FUJINAGA [20], EVE et VERDIER [13] en vue de la détermination de Co, Mn, Ni, Pb, Sb dans le cuivre (voir chapitre XX, paragraphe 7.1.2). GOSH-MAZUMDAR et HAISSINSKY [16] déposent les traces de bismuth en solution 10^{-3} à 10^{-10} N sur cathode de mercure à potentiel contrôlé. MEITES [30] sépare le zinc du cuivre en déposant ce dernier sur électrode de mercure (voir chapitre XXI, paragraphe 4.1.3). L'électrolyse à potentiel contrôlé est également utilisée par MEITES [31] pour la purification des solutions d'électrolytes de base destinées à l'analyse polarographique (voir chapitre XIX, paragraphe 5.2.1) et par LINDSEY et TUCKER pour le dosage de Pb, Sn, Zn dans les bronzes et laitons [27] et de Cu, Pb, Sb, Sn dans les métaux blancs et les soudures [28].

SCHMIDT et BRICKER [39] séparent les impuretés des sels de vanadium : Cu, Cd, Co, Fe, Ni, Pb, Zn sur cathode de mercure par électrolyse classique sous une tension de 10 à 20 V avec une densité de courant convenable ; les métaux fixés sont ensuite séparés en deux groupes : Cd, Cu, Pb, Zn et Co, Fe, Ni par électrolyse inverse d'une solution de 5 à 10 ml de sulfate ou chlorure de potassium 0,1 à 0,5 N le mercure précédemment amalgamé étant, cette fois, utilisé comme anode. A un potentiel anodique convenable (0,5-0,1 V) les métaux Cd, Cu, Pb, Zn sont séparés et passent en solution ou précipitent sous forme d'hydroxydes. Les autres métaux, Co, Fe, Ni, restés sur le mercure sont ensuite séparés par distillation du mercure.

L'électro-dissolution anodique à potentiel contrôlé des métaux amalgamés sur électrode est susceptible de nombreuses applications. SCACCIATI et D'ESTE [38] séparent ainsi les traces de zinc dans le cadmium, les aspects théoriques de la méthode ont été étudiés par HICKLING et MAXWELL [17].

3. SÉPARATION PAR ÉLECTROLYSE INTERNE

Si dans une solution on introduit deux électrodes différentes et de nature appropriée, on réalise une pile qui débite un courant avec échange d'électrons, il y a alors oxydation sur une électrode et réduction sur l'autre, c'est là

le principe de l'*électrolyse interne*. Le dispositif expérimental est schématisé figure IV-6, l'électrode **A** est un cylindre en toile de platine, l'autre électrode **B** est un barreau de métal réducteur, zinc par exemple. Une solution d'ions cuivre donne la pile suivante :

$$Pt \mid Cu^{++} \parallel Zn^{++} \mid Zn$$

en court-circuit le flux d'électrons passe, à l'intérieur de la pile, du zinc vers le platine avec réduction des ions cuivre et dépôt du métal sur le platine :

$$Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu.$$

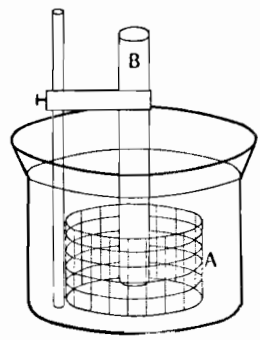


FIG. IV-6. — Electrolyse interne.

Le platine se recouvre de cuivre et se comporte comme une électrode de cuivre ; simultanément à la réduction des ions cuivre, se produit une oxydation du zinc sur électrode de zinc selon la réaction :

$$Cu^{++} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{++}.$$

Du fait de la grande différence entre les potentiels des électrodes de cuivre et de zinc, on obtient une séparation quantitative des ions cuivre. On sépare suivant le même principe des traces de nickel, cobalt, bismuth, sur électrode de platine.

Les propriétés, applications et réalisations pratiques de l'*électrolyse interne* ont été discutées et rapportées par GIORDANI et Coll. [15], CLARKE, WOOTEN et LUKE [9], CLARKE et WOOTEN [8] ; ces derniers isolent notamment le cuivre et le bismuth des alliages, en utilisant une anode de plomb et une cathode de platine. On peut citer également les travaux de SEITH et GREMM [40] sur la séparation des éléments traces dans le zinc et ses alliages, SOMMER [41] sur le microdosage de l'argent et l'or, LUPAN [29] sur la séparation du bismuth dans les minerais, IPPOLITI et coll. [19] sur la séparation de Sb, Pb, Sn dans les métaux.

BIBLIOGRAPHIE

[1] AUDUBERT, R. et QUINTIN, M., *Electrochimie*. Ed. Presses Universitaires de France, Paris.

[2] BAGSHAWE, B. et Coll., L'électrolyse sur cathode de mercure et ses applications pour l'analyse des aciers (anglais). *J. Iron and Steel Inst.*, **176**, p. 29-36 (1954).

[3] BAGSHAWE, B. et Coll., Détermination de l'aluminium dans le fer et l'acier (anglais). *J. Iron and Steel Inst.*, **176**, p. 263-267 (1954).

[4] BRECKPOT, R., La séparation du cobalt et du nickel par l'électrolyse d'amalgame. *Ind. Chem. Belg.*, **20**, p. 468-472, n° 11 (1955).

[5] CHARLOT, G. et BEZIER, D., *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale.* Ed. Masson, Paris (1949). CHARLOT, G., *Les méthodes de la chimie analytique.* Ed. Masson, Paris (1961).

[6] CHARLOT, G. et BEZIER, D., *Méthodes électrochimiques, d'analyse.* Ed. Masson, Paris (1954).

[7] CHOLAK, J. et BAMBACH, K., Détermination du plomb dans les milieux biologiques. Méthode polarographique (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **13**, p. 583-586 (1941).

[8] CLARKE, B. L. et WOOTEN, L. A., L'électrolyse interne comme méthode d'analyse (anglais). *Soc. Chem. Electro. Trans.*, **76**, p. 10 (1939).

[9] CLARKE, B. L., WOOTEN, L. A. et LUKE, C. L., Analyse par électrolyse interne. I: Dosage de Bi et de Cu dans les alliages de plomb contenant de l'antimoine et de l'étain (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **8**, p. 411-414 (1936).

[10] COOKE, W. D., Les méthodes électroanalytiques dans l'analyse des traces. Dans le livre de BERL, W. G. : *Physical methods in chemical analysis* (anglais). Ed. Academic Press, New-York, vol III, p. 71-105 (1956).

[11] CORIOU, H., DIRIAN, J. et HURE, J., Séparation des traces de manganèse par électrolyse sur cathode de mercure renouvelée. *Anal. Chim. Acta*, **12**, p. 368-381 (1955).

[12] DESCHAMPS, P., Sur un procédé de concentration par électrolyse du fer contenu dans une solution. *Chim. Anal. Fr.*, **39**, p. 329-330 (1957).

[13] EVE, A. J. et VERDIER, E. T., Détermination polarographique des traces de Bi, Fe, Pb, Sb, Ni, Co, et Mn dans le cuivre raffiné (anglais). *Anal. Chem.*, **28**, p. 537-538 (1956).

[14] FURMAN, N. H., BRICKER, C. E. et Mc DUFFIEB, J., Méthode pour le dosage de certains métaux présents sous une faible concentration dans diverses substances (anglais). *J. Wash. Acad. Sci.*, **38**, p. 159-166 (1948).

[15] GIORDANI, M., IPPOLITI, P. et SCARANO, E., Electrolyse interne avec anolyte coulant. I. Appareil et séparation de Cu, Cd et Sn (italien). *Ricerca Sci.*, 24, p. 2316-2325 (1954).

[16] GOSH-MAZUMDAR, A. S. et HAISSINSKY, M., Dépôt de bismuth sur une cathode de mercure à partir de solutions comprises entre $N/10^{-3}$ et $N/10^{-10}$. *J. Chim. Phys.*, **51**, p. 296-298 (1954).

[17] HICKLING, A. et MAXWELL, J., Dissolution anodique d'amalgames à électrodes stationnaires (anglais). *Trans. Farad. Soc.*, **51**, p. 44-54 (1955).

[18] HYNEK, R. J. et WRANGELL, L. J., Dosage spectrophotométrique de l'aluminium dans les alliages ferreux et non ferreux. Application du 8-hydroxyquinaldine (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1520-1527 (1956).

[19] IPPOLITI, P. et SCARANO, E., Analyses par électrolyse interne. Dosage de Sb, Pb, Sn dans le métal type (italien). *Ann. Chim. Rome*, 45, p. 492-501 (1955).

[20] ISHIBASHI, M. et FUJINAGA, T., Electrolyse à potentiel contrôlé. VI. Construction d'un instrument automatique sensible (japonais). *Japan. Analyst.*, **3**, p. 96-98 (1954).

[21] JONES, G. B., Détermination du vanadium dans les plantes (anglais). *Anal. Chim. Acta*, **17**, p. 254-258 (1957).

[22] KOLTHOFF, I. M. et SANDELL, E. B., *Textbook of quantitative inorganic analysis* (anglais). Ed. The Mac Millan Soc., New-York (1952).

[23] LASSIEUR, A., *Electrolyse rapide.* Ed. Presses Universitaires, Paris.

[24] LINGANE, J. J., *Electroanalytical Chemistry* (anglais). Ed. Interscience Pub., New-York (1953).

[25] LINGANE, J. J., Analyse polarographique systématique des métaux. Détermination de Sn, Pb, Ni, Zn dans les alliages à base de cuivre (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **18**, p. 429 (1946).

[26] LINGANE, J. J. et MEITES, L., Détermination polarographique du vanadium : dans les aciers et autres ferro-alliages (anglais). *Anal. Chem. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **19**, p. 158-161 (1947).

[27] LINDSEY, A. J. et TUCKER, E. A., L'analyse électrolytique microchimique des alliages en solutions chlorhydriques. I : Laitons et bronzes (anglais). *Anal. Chim. Acta*, **11**, p. 149-152 (1954).

[28] LINDSEY, A. J. et TUCKER, E. A., L'analyse électrolytique microchimique des alliages en solutions chlorhydriques. II : Métaux blancs et soudures (anglais). *Anal. Chim. Acta.*, **11**, p. 260-263 (1954).

[29] LUPAN, S., Application de la méthode d'électrolyse interne à l'analyse du bismuth dans les minerais (roumain). *Acad. Rep. Popul. Rom. Bul. Stunt. Sect. Stunt. Teh. Si. Chim.*, **4**, p. 15-22 (1952).

[30] MEITES, L., Détermination des traces de nickel et de zinc dans le cuivre et ses sels (anglais). *Anal. Chem.*, **27**, p. 977-979 (1955).

[31] MEITES, L., Purification des électrolytes supports pour l'analyse polarographique des traces, par électrolyse à potentiel contrôlé sur cathode de mercure (anglais). *Anal. Chem.*, **27**, p. 416-417 (1955).

[32] MEITES, L., Cellules, appareillages et méthodes d'analyses précises par coulométrie à potentiel contrôlé (anglais). *Anal. Chem.*, **27**, p. 1116-1119 (1955).

[33] MERRITT, L. L., MARTIN, E. L. et BEDI, R. D., Appareillage pour électrolyse à potentiel contrôlé, utilisant un coulomètre électronique (anglais). *Anal. Chem.*, **30**, p. 487-492 (1958).

[34] MIGEON, J., Dosage des traces de zinc dans les métaux ferreux. *Chim. Anal.*, **40**, p. 287-292 (1958).

[35] PAVLOVIC, D. et ASPERGER, S., Détermination des traces de mercure dans le matériel biologique par action catalytique des ions mercuriques (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 939-942 (1959).

[36] ROSOTTE, R., Dosage de l'aluminium dans les aciers. *Chim. Anal.*, **38**, p. 250-252 (1956).

[37] SAMBUCETTI, C. J., WITT, E. et GORI, A., Détermination polarographique de Cu, Cd, Zn, Ni, Co, Pb, Bi, dans l'uranium et ses composés. « *Peaceful uses of atomic energy* ». *Proc. Inter. Conf. Genève* (août 1955). *Nations Unies*, New-York, **8**, p. 266-270 (1956).

[38] SCACCIATI, G. et D'ESTE, A., Dosage du zinc à l'état d'impuretés dans le cadmium par amalgame de l'échantillon et électrodissolution du zinc (italien). *Chimica Industria Milan*, **37**, p. 270 (1955).

[39] SCHMIDT, W. E. et BRICKER, C. E., Séparation sur cathode de mercure. Détermination de certaines impuretés métalliques dans les sels de vanadium (anglais). *Jour. Electrochem. Soc.*, **102**, p. 623-630 (1955).

[40] SEITH, W. et GREEN, W., Recherches spectrographiques des traces après enrichissement par électrolyse interne (allemand). *Mikrochim. Acta*, **1-3**, p. 339-342 (1956).

[41] SOMMER, L., Microdosage de Au et Ag par électrolyse interne (russe). *Collection Czech. Chem. Comm.*, **20**, p. 46-50 (1955).

[42] TSCHANUN, G. B., Séparation et microdosage électrolytique du cuivre et du zinc dans les laitons. *Ach. Sciences*, **6**, p. 101-143 (1953).

CHAPITRE V

SÉPARATION DES ÉLÉMENTS TRACES PAR ÉCHANGES D'IONS ET CHROMATOGRAPHIE

1. SÉPARATION DES ÉLÉMENTS TRACES PAR ÉCHANGE D'IONS

1.1. Généralités.

L'échange d'ions est devenu, avec le développement des résines synthétiques, une technique classique employée aussi bien au laboratoire que dans l'industrie, et ayant pour but essentiel la séparation des éléments ou ions composant un milieu complexe.

On peut très schématiquement représenter la réaction d'échanges de cations par l'exemple :

$$H{-}R + NaCl \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} NaR + HCl$$

HR : résine échangeur de cations sous forme hydrogène, c'est-à-dire résine dont le cation échangeable est l'hydrogène ; NaCl : électrolyte.

Cette réaction est réversible ; la réaction 1 correspond à l'adsorption, la réaction 2, à la régénération ou élution.

D'une façon générale, pour un échange de cations portant sur un élément M de valence n la réaction peut s'écrire :

$$nHR^{+} + M^{n+} \rightleftarrows M^{n+}{-} R_n + nH^{-}$$

équation régie par la loi d'action de masse.

Les *échangeurs de cations* sont généralement des acides de types suivants :

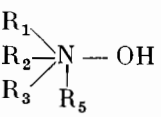
— *résines sulfoniques* : H — SO_3R, produits fortement acides, se comportant comme un électrolyte fort, capables de fixer les *bases faibles* ; l'ionisation est indépendante du pH ; exemple : **Dowex** 50, **Cécation** 90R, **Amberlite** IR-120, **Allasion** CS ;

— *résines carboxyliques* : H—CO_2R produits faiblement acides, *électrolytes*

faibles, fixant les bases fortes seulement ; l'ionisation augmente avec le *p*H ; exemple : **Imac** C19 et C12, **Amberlite** IRC-50, **Permutite** 216, **Zeo Karb**, **Cécation** 60 H, **Dowex** 30...

— *résines phénoliques* : $H—OC_6H_4R$, produits très faiblement acides, ionisés seulement en milieu alcalin.

Les *échangeurs d'anions* sont des bases portant des groupements fonctionnels d'amines primaires, secondaires, tertiaires ou quaternaires, définissant là encore des échangeurs faiblement, moyennement ou fortement basiques. Une résine de type ammonium quaternaire, fortement basique :



est un électrolyte fort capable de fixer les acides faibles. L'ionisation de ces produits est indépendante du *p*H ; on peut citer comme exemple : la **Dowex** 1 [$R_5(CH_3)_3N — OH$], la **Dowex** 2 [$R_5CH_3CH_3C_2H_4OHN — OH$], la **Dowex** 3, l'**Amberlite** IRA-410, l'**Amberlite** IRA-400, la **Déacidite** FF... Les produits moyennement basiques ont une ionisation qui est fonction du *p*H, on peut citer la **Déacidite** E, l'**Imac** A 17... On distingue enfin les produits faiblement basiques [$R — NH_2$] : l'**Amberlite** IR 4 B...

Toutes les réactions d'échange ont leur siège dans un groupement ionique (échangeur) capable de former une liaison électrostatique avec un ion de charge opposée (ion en solution), le composé formé avec la résine étant d'autre part insoluble.

Les forces d'adsorption ou *affinité* entre ions et résine régissent les *lois* de l'*échange*. Pour des solutions *diluées* et à température ordinaire ces lois, brièvement résumées, sont les suivantes :

1° le taux d'échange croît avec la *valence* de l'ion échangé :

$$Na^+ < Ca^{++} < Al^{+++}$$

2° pour une valence donnée, le taux d'échange croît avec le *nombre atomique* :

valence + 1	Li < Na < K < Rb < Cs
valence + 2	Mg < Ca < Sr < Ba
valence + 3	Al < Ce < La
valence — 1	F < Cl < B < I

3° l'affinité d'adsorption augmente avec la force de l'échangeur et de l'électrolyte. On peut classer les résines cationiques d'après leur force :

$$H — SO_3R > H — CO_2R > H — OR$$

sulfonique *carboxylique* *phénolique*

En ce qui concerne l'*affinité* des résines anioniques vis-à-vis des acides on a le classement schématique :

acide phosphorique > sulfurique > chlorhydrique > nitrique > acétique > phénolique. Autrement dit, dans un mélange de deux acides ayant des constantes de dissociation différentes, c'est le produit à acidité la plus forte qui est adsorbé le premier.

4° enfin, les sels complexes, *non dissociables*, ne sont pas absorbés sur échangeurs d'ions. Les réactions d'échanges d'ions s'effectuent pratiquement dans un simple tube rempli de résine ; les figures V-1, V-2 et V-3 schématisent

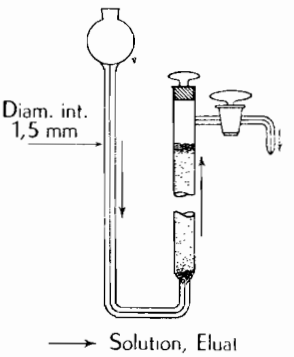


FIG. V-1. — Colonne d'échangeurs d'ions.

les montages les plus fréquemment utilisés ; la figure V-4 représente une installation de fractionnement en série.

Ces quelques considérations tant théoriques que pratiques sont destinées à montrer les très vastes possibilités que peut offrir la technique des échangeurs d'ions dans la séparation des éléments traces.

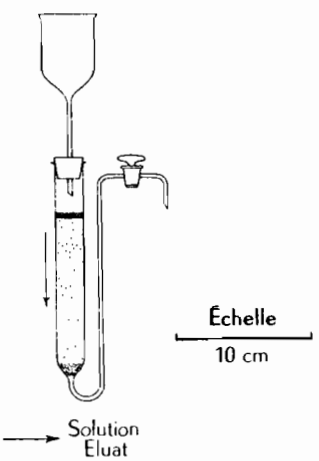


FIG. V-2. — Colonne d'échangeurs d'ions.

Pour une étude plus approfondie, il convient de se reporter aux ouvrages de LEDERER et LEDERER [62], SAMUELSON [78], AUSTERWEIL [8] où l'on trouvera tous les éléments utiles à l'application des échanges d'ions en chimie analytique.

1.2. Principes d'utilisation des échangeurs d'ions à la séparation des éléments traces.

Les méthodes de séparation et fractionnement des éléments traces découlent directement des considérations précédentes.

La séparation des électrolytes peut présenter différents aspects :

1° Séparations d'ions de *charges opposées* : séparations cations-anions : l'un des ions peut d'ailleurs se présenter sous forme complexe, par exemple l'anion molybdique, MoO_4^{--}) ;

2° Séparations des ions avec les *composés non électrolytes* ; seuls, les ions, par définition, sont adsorbables sur résine-échangeur. Ainsi un métal transformé en *sel complexe non dissociable* n'est pas retenu par les échangeurs de cations, c'est par exemple, le cas de certains composés tartriques, citriques ;

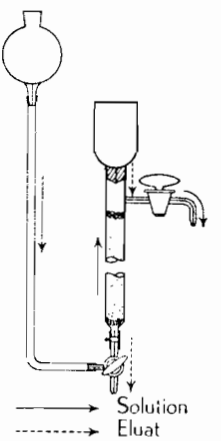


FIG. V-3. — Colonne d'échangeurs d'ions.

3° Séparations des ions de même polarité en fonction de leur *rayon ionique* et de leur *valence* puisque l'affinité d'un ion pour une résine échangeur dépend de ces valeurs. Sur cationite, les cations faiblement fixés sont élués les premiers.

4° Séparations fondées sur des *différences* de *basicité* ou d'*acidité* des électrolytes. Ainsi, au moyen d'échangeur possédant un groupe fonctionnel faiblement acide, il est possible de séparer les substances très basiques (échangeables) de celles moins basiques (non échangeables).

En fait, il n'existe encore que peu de méthodes générales permettant une séparation globale des éléments traces d'un milieu ; ce problème a été récemment envisagé d'un point de vue général par SPECKER et HARTKAMP [85]. Cependant bien des méthodes ont été étudiées afin de séparer un ou plusieurs éléments traces d'un milieu de base déterminée. Les quelques exemples décrits dans les paragraphes qui suivent, ont été choisis pour illustrer des procédés dont les principes viennent d'être énumérés. Grâce à la très grande variété des

résines synthétiques échangeurs d'ions cette technique prend aujourd'hui une place importante dans la plupart des problèmes de chimie minérale et organique.

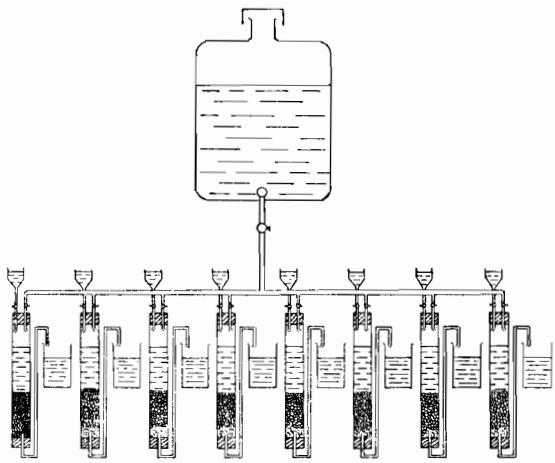


FIG. V-4. — Installation d'échangeurs d'ions en série.

KUNIN et ses collaborateurs [54-55] publient régulièrement dans une revue bibliographique les récentes applications des échanges d'ions, notamment dans les problèmes de géologie, biologie, hydrologie...

1.3. Utilisation des résines échangeurs de cations à la séparation des éléments traces.

RICHES [76] isole les éléments traces : Cd, Cu, Mn, Ni, Zn des solutions nitriques de cendres végétales par passage sur résines échangeurs de cations pour doser ensuite les éléments par polarographie : la solution des cendres (2 ml) est introduite dans une colonne d'**Amberlite** IR-100 (1 ml) sous forme NH_4, en présence de chlorure d'ammonium $N/10$; les cations sont élués à l'acide chlorhydrique : l'acide $N/10$ déplace Cd, l'acide N déplace Cu, Mn, Ni, Zn. C'est là une méthode intéressante qui mériterait d'être étudiée plus à fond.

Le même échangeur est utilisé par CRANSTON et THOMPSON [17] pour la séparation du cuivre dans le lait et les produits laitiers : la protéine est tout d'abord séparée par précipitation, en acidifiant le lait à pH = 1 à l'acide perchlorique ; le filtrat est ajusté à pH = 5 puis passé sur résine **Amberlite** IR-100 sous forme hydrogène ; le cuivre est ensuite élué à l'acide chlorhydrique 2 N ; le procédé est quantitatif et applicable aux milieux biologiques alimentaires ; il peut servir à la séparation d'autres cations.

Pour séparer les ions *bivalents* des ions *trivalents* dans les *produits de fission* TOMPKINS, KHYM et COHN [87] fixent l'ensemble des cations sur échangeur

cationique sulfonique : un lavage de la colonne à l'acide oxalique-citrique enlève les produits colloïdaux et les ions tétravalents, une élution citrique à *p*H 3 (5 % de citrate) entraîne les métaux *trivalents* (terres rares) enfin une élution citrique à *p*H 5 enlève les métaux *bivalents* (alcalino-terreux). Cette méthode peut avoir d'intéressantes applications dans l'analyse des éléments traces, comme procédé d'enrichissement et d'élimination des produits gênants.

La séparation des éléments des terres rares est rapportée par TROMBE et coll. [88].

Les produits riches en *phosphates* ; roches, minerais peuvent être traités sur échangeurs de *cations* de manière à séparer les ions phosphoriques et également les alcalins et alcalino-terreux ; on peut s'inspirer des travaux de HELRICH et RIEMAN [37], USATENKO et DATSENKO) [89], KLEMENT et DMYTRUK [46]. Le fer et l'aluminium qui peuvent être complexés par l'acide citrique ou tartrique ne sont pas retenus dans ces conditions sur résine sulfonique sous forme hydrogène (USATENKO et DATSENKO) [89], tandis que Ca et Mg sont fixés, cette séparation intéresse l'analyse des minerais : 0,5 g d'échantillon de minerais sont dissous après minéralisation par la quantité minimale d'acide chlorhydrique, additionnée ensuite de 30 ml d'eau et 20 ml d'acide tartrique à 20 %. Cette solution est filtrée à travers une colonne de **Wofatite** (60 ml) sous forme hydrogène ; Fe et Al passent dans le filtrat ; Ca et Mg sont ensuite élués à l'acide chlorhydrique ; dans une analyse de routine, il est nécessaire d'étudier avec plus de précision les conditions expérimentales pour obtenir une séparation quantitative.

Les éléments Al, Cr, Mo, Sb, Sn, V, W, Zn présentant un caractère *amphotère* peuvent être facilement séparés des métaux non *amphotères* : la totalité des cations est fixée sur résine sulfonique (**Wofatite** P, 10 g) ; les métaux susceptibles de former des complexes anioniques sont élués sélectivement à l'aide de solutions alcalines : Mo et W, avec une solution d'hydroxyde de sodium à 2 %, Zn et Al une solution à 5 %, Sb une solution à 20 %, Sn une solution à 20 %.

Cette méthode, décrite par LUR'E et FILIPOVA [65, 66] trouve des applications très variées : séparation fer-aluminium, — séparation de traces de molybdène et tungstène en présence de grandes quantités de fer, — détermination du molybdène dans le ferromolybdène...

Les propriétés amphotères de certains éléments permettent leur séparation des métaux alcalins et alcalino-terreux : SAMUELSON [77] sépare ainsi le vanadium des métaux alcalins ; la solution à étudier est oxydée à l'eau oxygénée pour transformer le vanadium en *vanadate*, puis échangée sur résine cationique (**Wofatite** KS), sous forme ammonium ; une élution à l'eau entraîne quantitativement l'anion vanadate tandis que Na et K sont retenus sur la résine. Dans des conditions analogues on peut séparer les ions *chromique*, *molybdique*, *tungstique*, *phosphotungstique*, *phosphomolybdique*, *silicotungstique*...

Des méthodes de fractionnement reposent sur les différences de basicité des ions complexes ; ainsi les acides phosphorique, borique, citrique, tartrique peuvent donner avec les métaux des ions de polarité variable présentant,

par suite, des affinités différentes vis-à-vis d'un échangeur de cations. Des méthodes extrêmement sélectives reposent sur ce principe. On peut encore complexer les cations (Fe, Zn...) sous forme d'anion à l'aide d'agent complexant tel que l'acide uréetétracétique ou éthylène-diamine-tétracétique (E. D. T. A.). SCHWARZENBACH [81] a introduit en chimie analytique un très grand nombre de dérivés de ce genre offrant de nombreuses et intéressantes perspectives dans la séparation des éléments traces.

1.4. Applications pratiques des échangeurs de cations.

On trouve dans la littérature scientifique récente des applications intéressant des domaines très divers : roches, minéraux, sols, plantes, milieux animaux, métaux et alliages, produits chimiques... MUTO [70] isole les traces de bore dans les minéraux après avoir fixé les cations sur résines synthétiques. ALESKOVSKY et coll. [5] séparent les éléments traces Ag, Cu, Ni, Pb, Zn dans les eaux naturelles à l'aide d'échangeur de cations. HAMM [35] sépare les éléments Ca, Fe, Mg, Zn dans les tissus animaux : la solution des cendres est passée sur un échangeur de cations qui fixe Cu, Mg et Zn ; les phosphates et la plus grande partie du fer passent dans le filtrat ; une méthode analogue est étudiée par JACKSON et BROWN [40] pour séparer et doser le zinc dans les plantes.

GIERST et DUBRU [32] isolent les traces de zinc du cadmium à l'aide d'une résine **Dowex** 50 sous forme ammonium et une élution au citrate d'ammonium ; on peut ainsi séparer 0,002 % de zinc dans le cadmium (voir chapitre XXI, paragraphe 4.1.3). Mc NEVIN et Mc KAY [69] ont étudié quelques méthodes de séparation sur **Dowex** 50 de métaux du groupe du platine : Rh-Pt, Rh-Pd, Rh-Ir, Rh-Pt et Pd, Rh-Pd et Ir...

La séparation des traces de molybdène dans les aciers est réalisée par PECSOK et PARKHURST [72] après fixation du fer sur **Dowex** 50 (voir chapitre XX, paragraphe 6.2.2).

Certains complexes colorés de caractère *cationique* sont retenus sélectivement par les échangeurs de cations avec une forte augmentation de l'intensité de la coloration du complexe qui permet la détection de traces de métaux inférieures à 1 µg. FUJIMOTO [27] sépare ainsi sur échangeur fortement acide le cuivre (0,03 à 0,05 µg) à l'aide du complexe formé avec la *p*-phénylènediamine et le sulfocyanure d'ammonium ; les traces de bismuth 0,1 à 0,8 µg sont séparées dans des conditions analogues sous forme de complexe bismuth-thiourée [28] ; le cobalt est détecté à la concentration de 0,001 µg à l'aide du sel nitroso-R [24]. Le nickel à la concentration de 0,1 à 0,002 µg à l'aide de l'acide rubéanique [25] et le fer (0,001 µg) avec la 2-2'bipyridile [23].

1.5. Utilisation des résines échangeurs d'anions à la séparation des éléments traces.

Le fractionnement sur échangeurs anioniques trouve de nombreuses applications dans la séparation des anions complexes métalliques. Un problème parti-

culièrement intéressant est la séparation *fer-aluminium* ; TEICHER et GORDON [86] fixent le fer à l'état de complexe sulfocyanhydrique sur échangeur d'anion tandis que l'aluminium passe dans l'éluat ; l'échangeur d'anion de type fortement basique **Amberlite** IR-400 est traité à l'acide chlorhydrique 3 à 4 *N* puis rincé avec 50 ml de solution de sulfocyanure d'ammonium 0,3 *M*, *p*H 1 (*p*H ajusté à l'acide chlorhydrique) ; la solution à étudier est additionnée de sulfocyanure d'ammonium en quantité suffisante pour faire 1,5 *M*, ajustée à *p*H 1 puis filtrée à travers la résine qui est finalement lavée avec une solution de sulfocyanure 0,3 *M*, *p*H 1,0 ; l'aluminium passe dans le filtrat, et le fer est ensuite élué à l'acide chlorhydrique 4 *N* ; on sépare ainsi des traces de fer en présence d'aluminium.

Une autre méthode de séparation Fe-Al est basée sur la propriété que possède le fer de former un anion complexe $FeCl_4^-$ avec l'acide chlorhydrique : selon KRAUS et MOORE (51), en milieu HCl 9 *M*, le fer trivalent est fortement adsorbé sur échangeurs d'anions tels que **Dowex** 1 et peut ainsi être séparé de Al, Cr, terres rares... Un échangeur d'anions saturé par un acide capable de donner des complexes avec les métaux (acide citrique) pourra retenir quantitativement Co (II), Ni (II), Fe (III), V (IV) tandis que les métaux alcalins et alcalino-terreux passeront dans l'éluat ; la méthode est rapportée par SAMUELSON, LUNDEN et SCHRAMM [79].

On trouve de nombreux exemples de séparation de métaux (Au, In, Ga, Pd, Pt, Sc, Ti, Tl, V...) à l'état de complexes anioniques fixés par les échangeurs d'anions dans les travaux de KRAUS et NELSON [52], NELSON et KRAUS [71], HAGUE, BROWN et BRIGHT [33], HAGUE, MACZKOWSKI et BRIGHT [34]...

Une autre application des échangeurs d'anions résulte de leurs possibilités de former, à l'aide de leurs groupements polaires aminés, des complexes métalliques, cupriammoniums, mercuriammoniums... ; ces métaux sont ainsi fixés de façon très stable sur échangeurs d'anions.

GADDIS [29] utilise une résine anionique (**Amberlite** IR-4 B) saturée d'hydrogène sulfuré pour séparer les ions des 2e et 3e groupes analytiques (As, Hg, Sb, Sn et Bi, Cd, Cu, Pb) par précipitation à l'état de sulfures au contact de l'échangeur ; les métaux du 2e groupe sont ensuite solubilisés par lavage au sulfure de sodium. La résine est préparée en laissant en contact plusieurs jours de l'**Amberlite** IR-4 B avec de l'hydrogène sulfuré, il se forme un produit stable contenant jusqu'à 12 % de H_2S, et que l'on conserve plusieurs mois en flacon bouché.

La technique opératoire est la suivante : les métaux du premier groupe sont éventuellement précipités par la méthode classique ; le filtrat est amené à sec, traité par 1 goutte d'acide nitrique concentré, de nouveau évaporé et redissous par 4 ml d'acide chlorhydrique 0,35 *N* ; cette solution additionnée d'environ 400 mg de résine saturée d'hydrogène sulfuré, est mise sur un bain-marie d'eau bouillante pendant 10 minutes puis filtrée. Le résidu sur filtre, comprenant les métaux des 2e et 3e groupes, est lavé par 1 ml d'acide chlorhydrique 0,35 *N* puis traité par percolation avec une solution chaude de polysulfure de

sodium pendant trois minutes ; le filtrat contient les sulfures du 2e groupe : étain, antimoine, arsenic et mercure ; les sulfures insolubles du 3e groupe : cuivre, plomb, bismuth, cadmium restent sur filtre ; ils sont ensuite solubilisés par traitement à chaud par 2 ml d'acide nitrique 4 *N*.

KUNIN [54-55] a montré que les échangeurs d'anions fortement basiques et sous forme cyanure peuvent servir à séparer des ions tels que Co, Cu, Ni et Zn qui précipitent au contact de la résine.

1.6. Applications pratiques des échangeurs d'anions.

Les échangeurs d'anions offrent, dans la chimie des éléments traces, des possibilités d'applications encore plus étendues que les échangeurs de cations.

FISCHER et KUNIN [20] rapportent une méthode de séparation de l'uranium dans les minerais et les solutions : l'uranium est fixé à l'état de sulfate complexe sur une résine de type ammonium quaternaire ; les métaux fer et vanadium ne sont pas retenus ; l'uranium est ensuite élué à l'acide perchlorique normal. Le problème est également étudié par KORKISCH et coll. [48, 50], HECHT et coll. [36] ; ces auteurs fixent l'ion uranyle sur **Amberlite** IRA-400 à l'état nitrique (voir chapitre XX, paragraphe 6.4.2). Le dosage dans les eaux de mers et de rivières est étudié par KORKISCH et coll. [49] ; ARNFELT [7], isole les traces d'uranium dans les solutions renfermant principalement Al, Fe, Mg, SO_4^{2-}.

LIBERMAN [64] emploie l'échange d'ions pour séparer le nickel dans les minerais contenant en particulier du fer et du cobalt ; ces métaux sont fixés sur échangeur à l'état anions complexes $CoCl_4^{2-}$ et $FeCl_4^-$.

JOHNSON et POLHILL [42] séparent les traces de plomb dans les aliments : la solution des cendres en milieu chlorhydrique *N* est passée sur anionite sous forme de chlorure ; le plomb fixé est ensuite élué par une solution d'acide chlorhydrique 0,01 *N*.

BAGGOTT et WILLCOCKS [9] séparent les traces de zinc (0,005 %) du cadmium en échangeant sur anionite **De-Acidite** FF la solution des sulfates en présence d'iodure de potassium ; le complexe formé avec le cadmium est fixé sur résine.

La séparation des traces d'étain (IV), d'antimoine (V) et de tellure (IV) à partir de solutions complexes est réalisée par SMITH et REYNOLDS [83] sur échangeur **Dowex** 1 avec élution à l'acide oxalique 0,1 *M* et l'acide sulfurique *M*. Le même échangeur est utilisé par HORTON et THOMASON [39] pour la séparation de l'aluminium dans les alliages : cuivre-aluminium, uranium-aluminium, plomb-étain, aciers et métaux ferreux.

On constate que l'intensité de coloration de nombreux complexes colorés est plus sensible et plus spécifique en présence d'échangeurs d'anions ; KAKIHAMA [43] détecte dans ces conditions : 0,16 µg de cobalt (II) par la coloration bleue formée sur anionite avec le sulfocyanure d'ammonium, et 0,3 µg de chrome (VI) par la coloration bleue violacée formée avec l'eau oxygénée. Cette

application micro-analytique est exploitée par FUGIMOTO à l'isolement de traces très faibles de nombreux métaux. L'auteur peut ainsi fixer sélectivement, sur résine fortement basique, le molybdène (0,02 à 0,5 μg) sous forme de complexe avec le sulfocyanure d'ammonium [22] et le nickel (0,01-0,2 μg) sous forme de complexe avec la diméthylglyoxime [26].

2. CHROMATOGRAPHIE PAR ADSORPTION

2.1. Généralités.

Alors que l'échange d'ions résulte de réactions chimiques, la *chromatographie* est un phénomène physique d'adsorption fractionnée en surface; il s'agit d'une réaction purement physique à laquelle succède la réaction contraire ou désorption, qui se produit au moment de l'élution par un solvant convenable.

En chromatographie par *adsorption sur colonne*, la solution des éléments étudiés passe à travers une colonne remplie d'une substance adsorbante ; il y a entraînement sélectif des constituants de la solution qui se déposent le long de la colonne adsorbante conformément à un processus qui dépend à la fois de la qualité de la substance adsorbante du produit adsorbé, du solvant employé et des conditions opératoires.

La chromatographie de *partage*, réalisée en général sur *papier*, met à profit les différences de solubilité des constituants étudiés, dans deux solvants non miscibles définissant une phase stationnaire et une phase mobile ; la chromatographie sur papier est étudiée au paragraphe 3.

Pour améliorer le rendement des séparations chromatographiques, on peut appliquer aux extrémités de la colonne ou de la bande de papier, une différence de potentiel convenable : c'est l'*électro-chromatographie.*

Quelques ouvrages généraux sur la chromatographie ont été publiés ces dernières années par CASSIDY [15], LEDERER [62], CRAMER [16], POLLARD et MCOMIE [74], BRIMLEY et BARRETT [13], WILLIAMS [94], BLOCK et coll. [10], SAVIDAN [80]... Ils contiennent également de nombreuses applications pratiques sur la séparation des éléments traces.

2.2. Chromatographie sur colonne.

La substance adsorbante est constituée, soit par des *produits minéraux* : alumine, silice, magnésie, carbonate de calcium, soit par des *produits organiques* : amidon, cellulose, hydroxyquinoléine, charbons actifs, utilisés seuls ou en mélange. Le produit est disposé dans une colonne de verre dont le principe est analogue à celles utilisées dans l'échange d'ions (Fig. V-1, V-2, V-3).

La séparation des cations sur colonne fait appel à leurs différences d'affinité à l'égard de l'adsorbant. Ainsi LEDERER [62] rapporte le classement suivant des cations en solution aqueuse sous forme de nitrates, sur colonne d'alu-

mine : Ca, Pd, Pt, — Au, Mo, — As, Bi, — Ga, Os, Th, ZrO, — Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, UO_2, V, — Ag, — Be, Cd, Mg, Mn, Tl, Zn. Cet ordre n'a aucun caractère absolu puisqu'il peut varier avec les conditions opératoires telles que la concentration des ions et de l'acide ou le *p*H de la solution. La présence d'agents complexants permet d'améliorer certaines séparations : ainsi, en solution d'acide tartrique et en présence de tartrates, on sépare l'arsenic, l'antimoine et l'étain, pratiquement impossibles à séparer en solution nitrique.

Les plus grands progrès réalisés dans le fractionnement chromatographique sont relatifs à l'adsorption (ou la désorption) sélective de *complexes métalliques*. Les oxinates, les dithizonates, les dithiocarbamates... métalliques sont adsorbables sélectivement sur alumine, silice... : ainsi, lorsque l'on fait passer une solution chloroformique de dithizonates sur une colonne d'alumine, il y a fixation des complexes dans un ordre déterminé ; on peut encore disposer la solution aqueuse des éléments à séparer, sur une colonne d'adsorbant imprégné d'une solution chloroformique de dithizone ; le chromatogramme d'un mélange composé de dithizonates se présente de la façon suivante : Sb (II), Sn (II), Ni (II), Mn (II) sont complètement adsorbés au sommet de la colonne ; Cu (II) forme en haut de l'absorbant un anneau gris-vert, le cadmium (II) présente ensuite un anneau orangé suivi des anneaux de fer (II) (orangé), du cobalt (II) (bleu-violet), du zinc (rouge carmin) du mercure Hg (II) et Hg (I) (jaune orangé).

De nombreuses méthodes d'enrichissement ou de fractionnement d'éléments traces reposent sur la séparation chromatographique des complexes.

2.3. Applications pratiques de la chromatographie sur colonne.

Les travaux cités dans ce paragraphe sont choisis pour illustrer les principes donnés précédemment ; ils peuvent servir d'exemple dans la mise au point de telle technique particulière.

2.3.1. Chromatographie sur adsorbant minéral.

Smith et Hayes [82] séparent les traces de zinc et de cuivre dans les cendres végétales par chromatographie des *chélates* formés avec le diéthyldithiocarbamate de sodium, sur colonne de silice activée ; les complexes formés avec Cu (II), Co (III), Ni (II), Fe (III), Zn (II), Cd (II), Bi (III), en solution dans le tétrachlorure de carbone sont fortement adsorbés sur silice ; le cuivre et le cobalt sont séparés par migration à l'aide d'un éluant composé de volumes égaux de chloroforme et tétrachlorure de carbone, les autres métaux restent sur la colonne. On observe pour chaque complexe les anneaux colorés : Cu (II), brun ; Co (III), vert ; Ni (II), légèrement brun ; Fe (III), vert foncé ; Zn (II), bleu-vert ; Cd (II), bleu ; Bi (III), jaune.

La méthode pratique est la suivante : une quantité de 1 g de végétal sec est attaquée par l'acide nitrique et sulfurique ; après destruction totale de la matière organique et élimination des excès d'acide, le résidu est repris par quel-

ques ml d'eau et neutralisé avec de l'hydroxyde de sodium à 50 %, en présence de trois gouttes de rouge de méthyle comme indicateur ; on ajoute ensuite 3 ml d'eau, 1 goutte d'acide sulfurique concentré et quelques gouttes d'hydroxyde de sodium *N*. Les éléments traces sont ensuite extraits au diéthyldithiocarbamate ; à cet effet, la solution est placée dans une ampoule à décanter avec 35 ml de tampon d'hydroxyde d'ammonium-chlorure d'ammonium *p*H 9,6 à 9,8, 15 ml de solution de pyrophosphate de sodium à 10 % et 2,0 ml de diéthyldithiocarbamate de sodium à 0,1 % ; le mélange est agité trois fois avec 2 à 3 ml de tétrachlorure de carbone ; les phases organiques, séparées et séchées par passage dans un tube contenant du sulfate de sodium, sont alors chromatographiées. L'adsorbant est préparé à partir d'acide silicique (réactif pour analyse) passé au tamis de 150 et activé par calcination 24 heures à 500 °C ; une quantité de trois grammes est disposée dans un tube de 10 mm de diamètre sur 30 cm de longueur ; la hauteur de l'adsorbant est de 7,5 cm ; la solution des diéthyldithiocarbamates dans le tétrachlorure de carbone est versée sur la colonne, le débit de l'écoulement est réglé à environ 0,5 ml par minute ; les chélates sont fixés sur la silice qui est ensuite rincée deux à trois fois avec du tétrachlorure de carbone. L'élution est ensuite effectuée avec un mélange à 50 % de chloroforme-tétrachlorure de carbone au débit de 0,3 à 0,4 ml par minute, l'élution totale du cuivre et du cobalt demande environ une à deux heures ; 25 ml d'éluat sont suffisants pour récupérer chaque métal. Des traces de nickel risquent d'être entraînées à l'élution si celui-ci est au départ en quantités importantes : des traces de nickel inférieures à 50 µg ne gênent pas.

Provotorova [75] propose un procédé chromatographique permettant l'extraction du nickel dans les tissus humains et basé sur la fixation du complexe Ni-diméthylglyoxime sur silice : un échantillon de 25 g est minéralisé par attaque nitrique ; la solution est additionnée d'acide tartrique pour complexer le fer et autres ions, et traitée à la diméthylglyoxime (solution ammoniacale) ; la solution est passée à travers une colonne de 7 g de silice qui est ensuite lavée avec une solution d'ammoniaque à 3 % ; le complexe nickel forme un anneau rouge, élué ensuite à l'acide chlorhydrique concentré puis à l'acide chlorhydrique à 5 %.

La séparation des traces de cobalt dans les produits végétaux est étudiée par King et coll. [45] qui fixent le complexe formé avec le sel nitroso-R sur colonne d'alumine : un échantillon de 5 à 100 g est minéralisé par attaque chlorhydrique et perchlorique puis dissous à l'eau ; la solution est additionnée de 10 à 15 ml de solution aqueuse de sel nitroso-R à 1 % ; le *p*H est amené à 5,0-5,5 avec de l'acétate de sodium 4 *N*. Après avoir porté à ébullition, on ajoute 0,5 ml d'acide perchlorique à 72 % pour chaque ml d'acétate de sodium puis un excès de 20 ml d'acide perchlorique. Cette solution est versée sur une colonne de 5 g d'alumine lavée au préalable à l'acide perchlorique *M*, le débit d'écoulement est réglé à 7-12 ml par minute ; après fixation du complexe, la colonne est lavée avec quelques ml d'acide perchlorique *M* et l'excès

de réactif est élué à l'acide nitrique 0,5 *N* ; la colonne est encore lavée à l'acide nitrique *N* chauffé à 80 °C, jusqu'à ce que l'éluat passe incolore ; le complexe de cobalt est finalement élué par 25 à 50 ml d'acide sulfurique 2 *M*.

2.3.2. Chromatographie sur adsorbant organique.

La cellulose, sous diverses formes, s'est révélée être un excellent adsorbant des complexes métalliques. Une intéressante méthode est étudiée par CARRITT [14] ; elle permet l'extraction en série des éléments Pb, Zn, Cd, Mn, Co, Cu dans les eaux. L'échantillon d'eau est passé sur une colonne de cellulose imprégnée d'une solution chloroformique de dithizone ; les métaux sont fixés sur l'adsorbant à l'état de dithizonates puis élués à l'acide chlorhydrique (Pb, Zn, Cd, Mn) ou à l'ammoniaque (Co, Cu). La méthode est la suivante : un volume d'eau de 0,5 à 10 litres suivant la concentration des éléments traces, amené à *p*H 7,0 ± 0,1, est versé dans la colonne chromatographique préparée comme suit : dix grammes de poudre d'acétate de cellulose dont les particules sont comprises, soit entre 1 000 et 750 μ, soit entre 750 et 500 μ, sont traités sur plaque chauffante avec 100 ml de solution de dithizone à 0,05 % dans le tétrachlorure de carbone, jusqu'à évaporation du solvant ; le chauffage est poursuivi jusqu'à ce que la masse passe de la coloration vert foncée à vert claire ; deux grammes d'acétate de cellulose non traités sont disposés au fond du tube chromatographique (diam. 1 cm, longueur 25 cm), recouverts ensuite par 3 g de produit traité à la dithizone ; 3 ml de tétrachlorure de carbone sont versés sur la colonne puis aspirés sous vide à la partie inférieure, la colonne est finalement lavée avec 100 ml d'acide chlorhydrique *M* et 250 ml d'eau. L'échantillon d'eau est introduit dans la colonne et soutiré sous vide à un débit d'environ deux litres par heure ; la colonne, préparée comme indiqué, permet de fixer jusqu'à 3 mg d'éléments à l'état de dithizonates. Les métaux Pb, Zn, Cd et Mn (II) sont alors extraits par une élution avec 50 ml d'acide chlorhydrique *N* puis Cu et Co avec 50 ml d'ammoniaque concentré ; ce dernier traitement altère la cellulose, qui ne peut être récupérée (voir chapitre XXI, paragraphe 4.2.2).

VENTURELLO et GHE [91] emploient l'oxycellulose pour séparer Co, Mn, V, Ni et Cr dans les aciers : un échantillon de 100 mg est solubilisé dans 2 ml d'acide chlorhydrique 6 *N* ; la solution est versée sur une colonne d'oxycellulose de 0,5 cm de diamètre et 11,5 cm de longueur, imprégné d'acétylacétone. Les métaux sont ensuite élués successivement comme suit : fer et molybdène, par 7 ml d'acétylacétone, cobalt et manganèse, par 7 ml de méthyl-*n*-propylcétone contenant 5 % d'acide chlorhydrique concentré, vanadium, par 13 ml du même réactif, enfin nickel et chrome, par 10 ml d'acide sulfurique à 1,25 % ; on peut suivre le cours de l'élution à l'aide des anneaux colorés, bien différenciés sur la colonne.

Une technique semblable (VENTURELLO et GHE) [92] est applicable aux alliages d'aluminium et permet de séparer des traces de Mn, Ni, Mg, Cr, Cu,

Zn et Fe comprises entre 0,1 et 1 % dans l'aluminium ; on verse sur une colonne d'oxycellulose imprégnée de 5 ml de méthyléthylcétone, 0,4 ml de solution contenant 10 mg d'alliage ; l'élution est faite comme suit : Cu, Zn et Fe sont élués par 7 ml de méthyléthylcétone, Mn par 20 ml de méthyléthylcétone contenant 2 % d'acide chlorhydrique, Ni par 6 ml d'un mélange de pyridine et dioxane à 40/60 en volumes, Mg par 15 ml d'un mélange collidine-ammoniaque 0,4 *N* à 60/40 en volumes, enfin Cr par 15 ml d'acide sulfurique à 1 % ; les métaux Cu, Zn et Fe, élués ensemble au début, peuvent ensuite être séparés dans des conditions chromatographiques particulières.

GHE et FIORENTINI ont étudié, sur le même principe, l'analyse des alliages de titane [30] et le dosage du molybdène dans les aciers [31].

LEGGE [63] sépare l'uranium des minerais par chromatographie sur cellulose (voir chapitre XX, paragraphe 6.4.1).

3. CHROMATOGRAPHIE DE PARTAGE SUR PAPIER

3.1. Généralités.

La chromatographie de partage sur papier, définie ci-dessus (paragraphe 2.1) est, parmi les nombreuses méthodes chromatographiques, celle qui offre aujourd'hui le plus de perspective d'application dans les problèmes analytiques d'éléments traces ; le caractère micro-analytique de la chromatographie sur papier en fait une méthode de choix dans les problèmes de séparation portant sur des quantités d'éléments de l'ordre du microgramme.

Une substance séparée par chromatographie de partage dans un système de solvants donné est caractérisée par son *coefficient de migration* ou *Rf*, défini par le rapport des distances parcourues par la substance et par le solvant à un instant donné :

$$Rf = \frac{\text{distance moyenne parcourue par la substance}}{\text{distance parcourue par le front du solvant}}.$$

La notion de *Rf* est importante car deux substances ou éléments ne sont chromatographiquement séparables que si leurs *Rf* sont différents.

Plusieurs facteurs influent sur la valeur du *Rf* : température, nature du papier adsorbant, concentration et nature des anions, présence d'agents formant des complexes, impuretés dans le solvant et le papier.

Une seconde constante caractéristique en chromatographie est le *coefficient de partage*. C'est le rapport des concentrations de la substance chromatographiée, dans la solution aqueuse initiale et dans le solvant d'élution.

Les solvants les plus utilisés en chromatographie sur papier sont : le phénol, le butanol, l'alcool benzylique, l'acétone, la méthyléthylcétone, les acides acétique et formique, les bases telles que la pyridine, la collidine. Le choix du solvant est important puisqu'il détermine la valeur du *Rf* dont dépendent

toutes séparations d'ions. L'emploi d'une suite de solvants de formules homologues, par exemple le méthanol, l'éthanol, le butanol... permet de faire varier de façon régulière le *Rf*. Les valeurs de *Rf* de quelques ions, relatifs à divers solvants sont données en appendice, table 2, page 662.

Le *processus expérimental* comporte les opérations suivantes : dépôt de la *solution* à analyser sur le papier, passage à travers le papier du *solvant* entraînant les composants, révélation des taches résultantes, incolores, à l'aide de réactifs donnant des complexes colorés ou fluorescents en lumière ultraviolette.

Il n'est, en général, pas nécessaire que ces réactifs soient spécifiques puisque les composants du milieu initial se trouvent séparés sur le chromatogramme ; au contraire, il est souvent préférable qu'ils soient aussi universels que possible pour permettre de révéler simultanément le plus grand nombre d'éléments présents.

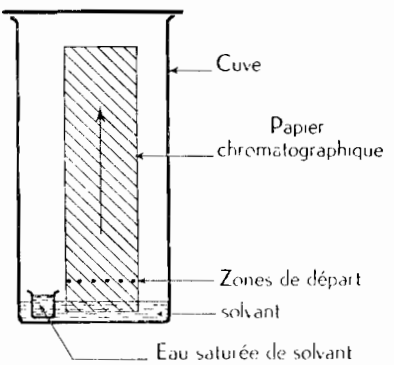


FIG. V-5. — Chromatographie ascendante.

Selon le sens de progression du solvant, la chromatographie est dite *ascendante* : figure V-5, ou *descendante* : figure V-6, selon que celui-ci chemine de bas en haut ou de haut en bas à travers la feuille ou bande de papier disposée verticalement.

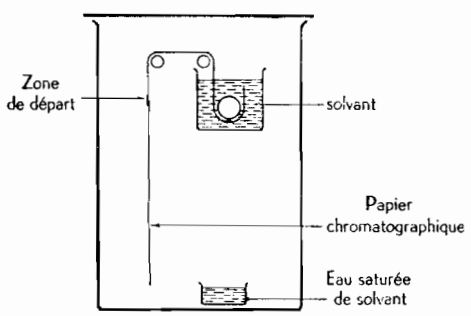


FIG. V-6. — Chromatographie descendante.

On distingue d'autre part la chromatographie à *une dimension*, dans laquelle la migration des ions est réalisée par un solvant unique, et la chromatographie à *deux dimensions* comportant une seconde élution par un solvant différent du premier, et dont le mouvement est dirigé perpendiculairement.

Le papier chromatographique peut être disposé horizontalement et la solution déposée au centre de la feuille ; le solvant arrivant à l'endroit du dépôt, provoque une migration concentrique des constituants du mélange : c'est la chromatographie circulaire (figure V-7).

Tout fractionnement chromatographique est opéré dans une enceinte étanche au fond de laquelle on dispose un récipient contenant de l'eau saturée de solvant de manière à maintenir constante la composition des vapeurs et gaz ambiants.

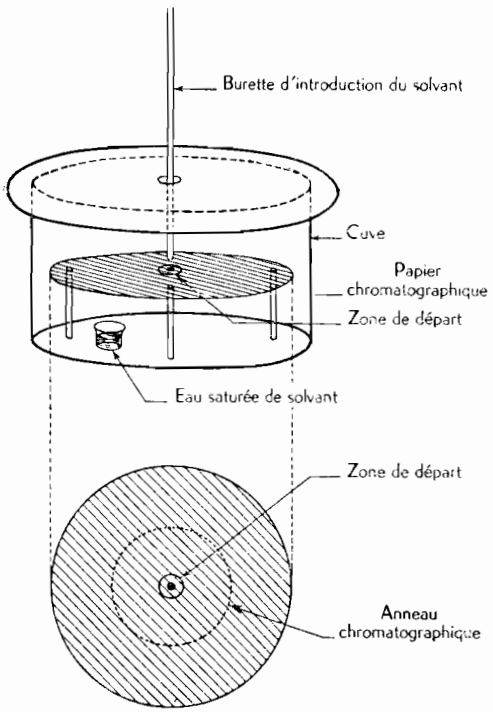


FIG. V-7. — Chromatographie circulaire.

3.2. Applications de la chromatographie sur papier.

3.2.1. Chromatographie des complexes métalliques, analyse des sols et des produits végétaux et animaux.

La séparation chromatographique des éléments traces dans les produits complexes tels que les milieux biologiques végétaux ou animaux n'est pas, dans l'état actuel de la technique, directement applicable à la solution de l'échantillon simplement minéralisé ; le fractionnement chromatographique d'une substance s'effectuant sur des quantités absolues de produit de quelques milligrammes, on doit en conséquence utiliser au départ un produit *enrichi* en éléments traces, autrement dit, un produit dans lequel la masse des éléments

de base a été séparée. Bien que l'on connaisse actuellement peu de méthodes chromatographiques permettant cette séparation, le problème ne semble pas impossible à résoudre : la technique reste à mettre au point. On a recours plutôt à un enrichissement, par précipitation des oxinates par exemple, ou par extraction des complexes métalliques par solvants organiques.

Sur ce principe, on peut retenir les techniques de séparation chromatographique des éléments Cu, Zn, Co, Ni dans les *sols* et les *plantes*, étudiées par Bonig et Heigener [11, 12] : la fraction des éléments « assimilables » du sol est extraite par agitation de 50 g de sol dans 500 ml d'acide chlorhydrique 0,1 *N* ; les éléments traces sont extraits sous forme de dithizonates comme indiqué chapitre III, paragraphe 1 ; le nickel est séparé à la diméthylglyoxime à *p*H 8, puis réuni aux extraits précédents. La solution des complexes métalliques est ensuite évaporée à sec et le résidu, attaqué aux acides nitrique et perchlorique, est solubilisé dans 0,25 ml d'acide chlorhydrique 6 *N*. Cette solution est traitée par chromatographie circulaire : une fraction aliquote de 0,025 à 0,125 ml est projetée au centre d'un disque de papier chromatographique placé dans un dessiccateur dont le couvercle est traversé par un tube capillaire permettant l'introduction du solvant : c'est un mélange de 45 % d'acétone, 45 % d'acétate d'éthyle, 5 % d'eau et 5 % d'acide chlorhydrique de densité 1,19, introduit à un débit de 10 à 12 gouttes par minute ; le chromatogramme est ensuite séché, passé dans une enceinte d'ammoniac gazeux puis révélé par une solution alcoolique à 0,1 % d'alizarine, d'acide rubéanique et d'aldoxime salicylique dans les proportions 1/1/1 ; on observe les anneaux rouge, vert olive, jaune orange et bleu des éléments Zn, Cu, Co, Ni ; ceux-ci sont séparés par découpage des zones en vue du dosage individuel de chaque élément, par une méthode physico-chimique (voir ci-dessous, paragraphe 3.2.3).

L'analyse des plantes est faite sur une prise d'essai de 10 à 20 g ; la solution des cendres est extraite à la dithizone et la diméthylglyoxime ; les complexes métalliques sont traités comme ci-dessus.

Le dosage du *molybdène* dans les *sols* et les *plantes* exige une extraction du complexe molybdène-dithiol dans l'acétate d'amyle après que le fer ait été complexé par addition d'iodure de potassium. Le complexe de molybdène est ensuite détruit à l'acide perchlorique, dissous dans 0,20 ml d'acide chlorhydrique 5 *N* et 0,05 ml d'acide nitrique concentré ; 0,125 ml de cette solution sont chromatographiés comme précédemment avec une élution par un solvant composé de 40 % d'alcool éthylique, 50 % d'eau et 10 % d'acide chlorhydrique : le chromatogramme est traité à l'ammoniac et révélé comme ci-dessus par le mélange alizarine-acide rubéanique-aldoxime ; le *Rf* est d'environ 0,6 pour le molybdène.

Sur la séparation chromatographique des éléments Co, Cu, Fe, Mn, Mo et Zn, dans les sols et les plantes on peut retenir également l'étude de Webb et coll. [93]. L'échantillon est solubilisé à l'acide chlorhydrique, les éléments traces sont séparés des éléments de base (Ca, K, Mg, Si) par extraction sous

forme de chlorures dans l'acétone. L'extrait évaporé est chromatographié en solution nitrique 2 *N* ; les éléments traces sont élués à l'aide de solvants à base d'acétone, butanol, acide chlorhydrique, eau.

La technique est la suivante pour l'étude des produits végétaux : 1 à 2 g de végétal sec sont calcinés à 500 °C, les cendres sont reprises à l'acide chlorhydrique concentré, la silice est insolubilisée et filtrée ; le filtrat est évaporé et traité 2 à 3 fois par de petits volumes d'acétone destinés à extraire quantitativement les éléments Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn. Les fractions sont réunies et l'acétone évaporé ; le résidu est dissous par 10 à 20 µl d'acide chlorhydrique 2 *N*, soit environ 1 goutte (quantité suffisante pour dissoudre les éléments traces correspondant à 1 g de plante). Cette solution est chromatographiée sur une bande de papier **Whatman** n° 1 préalablement lavée à l'acide chlorhydrique 2 *N*, rincée à l'eau et séchée. La solution étudiée est placée à l'aide d'une pipette capillaire à l'extrémité supérieure de la bande de papier disposée verticalement. L'élution est alors effectuée avec un éluant dont la composition est fonction des séparations désirées ; le tableau V-1 indique la composition des éluants possibles, ainsi que les durées et les distances parcourues par l'éluat. Les taches sont ensuite repérées qualitativement par vaporisation d'acide 4-sulfonique-1-nitroso-2-naphtol ; à cet effet, le papier chromatographique est neutralisé en le plaçant au-dessus d'un récipient contenant de l'ammoniaque, puis révélé par vaporisation d'une solution à 50 % d'eau et 50 % d'alcool, contenant 0,05 % de réactif, 4 % d'acétate de sodium, et ajustée à *p*H 7. On observe alors les taches colorées suivantes : Co *rouge*, Cu *brun*, Fe *vert*, Zn *orange*. Le molybdène est détecté par vaporisation d'une solution de dithiol à 1 % dans l'éther : on obtient une coloration verte. L'identification des taches peut également être faite par comparaison à des chromatogrammes étalons.

TABLEAU V.1.

Elution des éléments traces par chromatographie sur papier

N°	Compositions des éluants (en volumes)				Distances parcourues [cm]	Temps de parcours	Eléments ou groupes d'éléments séparés
	Acétone	*n*-butanol	HCl	H_2O			
1	9	0	5	5	22	45 à 60 mn	(Mn) – (Co) – (Cu) – (Mo, Zn, Fe)
2	8	10	5	5	22	45 à 60 mn	id, mais meilleure séparation de Co et Cu, et moins bonne séparation Mn-Co
3	0	100	15	25	22	5 h	(Mn, Co, Cu, Fe,) – (Mo) – (Zn)
4	0	100	17	23	30	16 h	(Mn, Co) – (Cu) – (Fe) – (Mo) – (Zn)
5	0	100	20	20	30	16 h	id, mais meilleure séparation Fe, Mo, Zn

La méthode est applicable aux extraits de sols à l'acide acétique, l'acétate d'ammonium, l'eau (extraits des éléments *assimilables*). L'extrait est amené à sec, la matière organique détruite, et le résidu repris à l'acide chlorhydrique puis traité comme ci-dessus.

VENTURELLO et GHE [90] ont étudié la séparation sur papier des dithizonates de Zn, Cd, Hg, Bi, Pb, Cu, Ag à différents *p*H, en employant comme solvants les alcools de la série acyclique.

FIERSON et coll. [19] séparent les métaux Co, Ni, Cu et Zn par chromatographie descendante : des volumes de 0,01 à 0,04 ml contenant 2,5 à 10 µg de Co et Ni et 25 à 100 µg de Cu et Zn sont séparés sur des bandes de papier chromatographique de 25 mm de largeur sur 8 cm de longueur préalablement lavées par élution à l'acide chlorhydrique 3 *N* pendant 24 heures, rincées à l'eau et séchées à 25 °C. L'élution des éléments est faite pendant 17 à 22 heures par un mélange de 60 ml d'alcool butylique, 11 ml d'eau et 5 ml d'acide chlorhydrique concentré. Après avoir séché le chromatogramme, le zinc, situé à la partie inférieure, est révélé par une solution de dithizone à 0,01 % ; les portions correspondantes des bandes de papier sont découpées tandis que les autres métaux restent, non séparés à la partie supérieure du chromatogramme. Une nouvelle élution est faite pendant 3 à 5 heures avec le solvant suivant : 25 ml d'acétone, 21 ml de 3-méthyl-2-butanone, 3 ml d'acide chlorhydrique 6 *N* ; on observe les anneaux bleu pâle du cobalt et jaune brillant du cuivre ; le nickel reste invisible à la partie supérieure du chromatogramme. Les zones caractéristiques sont découpées et chaque élément est élué à l'acide chlorhydrique puis titré spectrophotométriquement.

3.2.2. Chromatographie directe, analyse des minéraux et minerais.

L'analyse directe, sans séparation préalable n'est possible que si la concentration des éléments traces est suffisante dans la solution chromatographiée ; pratiquement celle-ci doit contenir de 100 à 10 000 µg/ml de chaque élément.

AGRINIER [3-4] a étudié la séparation et le dosage des éléments Li, B, Be, Ag, Ni, Co, Cu, Nb, Ti, Ta, U et Th dans quelques minéraux. Les volumes de solutions chromatographiées sont de 0,01 ml. Le lithium sous forme de chlorure est élué par un solvant méthanol-éthanol 1/1 puis révélé par une solution de nitrate d'argent et l'alizarine *S* (3 g de $AgNO_3$, 200 mg d'alizarine sulfonate de sodium, 5 ml d'eau, et une quantité suffisante d'éthanol pour faire 100 ml) ; les éléments K, Cs, Rb, Na, Ca qui ont des *Rf* différents du lithium ne gênent pas, en revanche Mg et Mn interfèrent.

Le bore est séparé sous forme de borate de sodium, élué à l'ammoniaque et révélé par une solution de nitrate d'argent et d'alizarine *S* (3 g de $AgNO_3$ 2 g d'alizarine sulfonate de sodium, 5 ml d'eau, éthanol : quantité pour faire 100 ml).

Le béryllium est séparé de Fe, Al, Zr, Mg, terres rares... sous forme de chlorure par élution avec de l'acétone contenant 20 % d'acide chlorhydrique

concentré et 10 % d'eau, puis révélé à la quinalizarine (50 mg de quinalizarine, 10 ml de pyridine, 90 ml d'acétone).

On peut déterminer et détecter l'argent jusqu'à 200 p. p. m. dans les galènes : 1 g de minéral est dissous dans 1 ml d'acide nitrique à 10 % ; 0,01 ml de solution sont chromatographiés sur une bande de papier **Whatman** n° 1 de 30 × 1,5 cm qui est aussitôt mise en contact avec de l'ammoniaque pour séparer Pb ($Rf = 0$), Se ($Rf = 0,75$), Ag ($Rf = 0,80$), Zn ($Rf = 0,95$) et Cu ($Rf = 0,95$). La tache de l'argent est révélée par pulvérisation d'une solution saturée de *p*-diméthylaminobenzilidène-rhodanine dans l'acétone ; le chromatogramme est ensuite lavé à l'acétone et comparé à une gamme d'étalons préparée dans les mêmes conditions.

Les éléments Ni, Co, Cu sont séparés chromatographiquement de la solution chlorhydrique du minéral par élution avec de l'acétone contenant 8 % d'acide chlorhydrique 12 *N* et 5 % d'eau ; sur le chromatogramme révélé par une solution d'acide rubéanique à 1 % dans l'alcool, on observe successivement les taches de Ni (bleu), V (III) (violet), Co (brun-jaune), Cu (vert olive).

Le niobium, le titane et le tantale sont chromatographiés sous forme de fluorures, l'élution du tantale est faite par un solvant composé de 1,5 ml d'acide fluorhydrique à 40 %, 8,5 ml d'eau et 90 ml d'acétone ; l'élément est révélé par une solution contenant 10 mg de quinalizarine, 10 ml de pyridine, 90 ml d'acétone ; l'élution du niobium et du titane s'effectue séparément par le mélange suivant : 13 ml d'eau, 2 ml d'acide fluorhydrique à 40 %, 1 ml d'acide chlorhydrique et 90 ml d'acétone ; le chromatogramme est révélé par une solution d'acide tannique à 2 % dans l'acétone.

AGRINIER [1] donne encore la technique suivante pour déterminer l'uranium et le thorium dans les minéraux : un échantillon de quelques milligrammes est solubilisé dans 0,5 ml d'acide nitrique à 25 % ; le zirconium est précipité par addition de quelques milligrammes d'acide tartrique puis filtré. L'uranium est séparé chromatographiquement sur une fraction aliquote de 0,01 ml avec un solvant composé de 96,5 ml d'héxone (méthylisobutylcétone) et 3,5 ml d'acide nitrique 11 *N* ; lorsque le solvant a diffusé sur 15 cm, le papier est séché et le thorium élué par un solvant composé de 40 ml d'acétone, 40 ml d'éthanol et 20 ml d'acide nitrique 11 *N* ; l'élution est arrêtée quand le front du solvant a parcouru 10 cm. La bande est séchée puis révélée avec une solution d'alizarine sulfonate de sodium (2 g d'alizarine, 10 ml de pyridine, 90 ml d'acétone). On observe alors successivement la coloration rose des terres rares ($Rf = 0,1$), violette du fer ($Rf = 0,2$), bleu violacé de l'uranium ($Rf = 0,7$) et mauve du thorium ($Rf = 0,8$) ; la limite de sensibilité est de 50 µg par gramme (50 p.p.m.).

3.2.3. Les méthodes de dosage après séparation chromatographique.

En général, la portion de papier correspondant à tel élément recherché est découpée, et le complexe métallique, détruit par attaque acide ou par calcina-

tion, puis solubilisé dans des conditions convenables en vue d'effectuer un dosage par spectrophotométrie d'absorption ou par polarographie.

L'appréciation visuelle de la surface de la tache caractéristique et de l'intensité de la coloration permet une détermination semi-quantitative. On effectue dans ce cas, simultanément et dans le même récipient, une série de chromatogrammes à partir de solutions synthétiques de concentrations croissantes en éléments, variant comme la suite : 1, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80...

On peut encore calciner une portion déterminée du chromatogramme et spectrographier le résidu minéral par la méthode de l'*étalon interne* (voir chapitre XII).

Il est souhaitable de réduire au minimum les opérations intermédiaires entre le fractionnement chromatographique et le dosage proprement dit. Heros et Amy [38] ont imaginé d'effectuer l'examen spectrographique directement sur le chromatogramme : après dessication le chromatogramme est placé entre deux électrodes de graphite alimentées par une étincelle ; le papier est déplacé de manière que toute la région de la tache caractéristique de l'élément étudié passe dans la source d'émission ; à cet effet, le papier chromatographique est placé sur un chariot se déplaçant à vitesse constante ; l'intensité de l'étincelle est réglée pour que le papier ne s'enflamme pas. Le spectre obtenu est simple et facile à examiner. A titre d'exemple, on peut citer le cas du dosage spectrographique direct du *manganèse* dans les *aciers* : impossible si le rapport Fe/Mn est supérieur à 100, ce dosage devient réalisable après séparation chromatographique comme indiquée ci-dessus. La détermination du manganèse est possible dans des échantillons contenant 20 000 fois plus de fer.

Lacourt et Heyndryckx [58] ont envisagé de mesurer directement l'*absorption optique* des taches chromatographiées de manière à évaluer l'opacité globale de chaque complexe métallique par photométrie en lumière blanche polychromatique ; il faut alors tenir compte de l'absorption du papier non impressionné. Le cobalt, le cuivre, le nickel, le vanadium se prêtent assez bien à de telles mesures [57, 59] toutefois la spectrophotométrie en lumière monochromatique des taches révélées sur le chromatogramme est plus intéressante et plus pratique : on détermine les courbes d'absorption du complexe et du réactif. Ainsi, le cobalt est mesuré par absorption du complexe formé avec l'α-nitroso-β-naphtol à 850 mμ et le cuivre, par absorption du complexe rubéanique à 660 mμ ; les densités optiques sont proportionnelles aux quantités d'éléments de 0,1 à 3 μg. Lacourt et Heyndryckx [58] déterminent de la même façon, après séparation chromatographique, les éléments Ge, Cu, Zn, Bi, Tl, Cu, Hg.

La *titration* directe permet aussi de déterminer des traces de l'ordre du microgramme : Lacourt [56] dose V et Mo sur papier par titration au nitrate de plomb, et Co, Cu, Zn, au complexon III.

Johnstone et Briner [41] décrivent un densitomètre permettant l'enregistrement automatique des chromatogrammes sur papier.

Enfin, il convient de signaler, comme moyens de dosage des éléments sur

le chromatogramme, la fluorescence aux rayons X et les méthodes radiométriques par activation ou dilution isotopique ; ces techniques sont étudiées chapitre XXIII.

3.2.4. Applications diverses.

De très nombreuses méthodes sont mises au point et publiées chaque année dans les domaines les plus divers ; nous citons ici quelques-uns des travaux récents et montrant l'intérêt de la chromatographie sur papier dans l'analyse des éléments traces.

AGRINIER [1] utilisent la méthode dans les recherches *géochimiques* ; ELBEIH et ABOU-ELUAGA [18] séparent de la *monazite* le thorium et l'uranium ; AGRINIER [2] détermine le vanadium, et LAMM [61] le zinc, dans les *sols*.

KRZECZKOWSKA [53] emploie la chromatographie pour détecter le cuivre dans les milieux et les *solutions biologiques*, SMOCKIEWICZ et MIZGALSKI [84] pour séparer et déterminer le cuivre et le cobalt dans le *sang*. PFEIL et GOLDBACH [73] appliquent la méthode de l'identification des métaux dans les *problèmes toxicologiques* ; KING et coll. [45] déterminent chromatographiquement le cobalt dans les *aliments*.

La chromatographie intéresse également l'analyse des *métaux* et *alliages*. La séparation des métaux à l'état de traces dans les aciers est étudiée par VENTURELLO et GHE [90] : Al, Co, Cu, Cr, Mn, Mo, Ni, Ti, par LACOURT [56] : Cr, Mo, V, W, par LACOURT et SOMMEREYNS [60] : Cr; KOLIER et RIBAUDO [47] séparent le molybdène, l'étain et le tellure dans le titane et ses alliages (voir chapitre XX, paragraphe 6.2.3.).

La recherche des impuretés dans les produits chimiques est facilitée grâce à la chromatographie : ANDRADE DIAS et coll. [6] mettent en évidence les traces de Fe, Cu, Ni, Zn, Pb dans le cobalt.

Les métaux de la « *mine du platine* » (Pt, Pd, Rh, Ir, Os) sont séparés quantitativement par KEMBE et WELLS [44], FOURNIER [21], MAJUMDAR et CHAKRABARTTY [67].

Les métaux du groupe de l'argent, du cuivre et de l'arsenic, sont étudiés chromatographiquement par MAJUMDAR et CHAKRABARTTY [68].

On trouvera également de nombreuses applications dans la revue *Chromatography*, publiée aux U. S. A., ainsi que dans les revues de chimie analytique.

BIBLIOGRAPHIE

[1] AGRINIER, H., Quelques applications de la chromatographie ascendante de partage sur papier à la détermination de certains éléments dans les minéraux. *C. E. A. Inf. Sci. Tech. Fr.*, **4**, p. 2-5 (1957).

[2] AGRINIER, H., Détermination semi-quantitative du vanadium dans les sols par chromatographie ascendante sur papier. *C. R. Acad. Sci. Fr.*, **246**, p. 2761-2763 (1958).

[3] AGRINIER, H., Application de la chromatographie ascendante sur papier à la détermination de certains éléments dans les minéraux. I : Détermination du lithium, du bore et du béryllium. *Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.*, **80**, p. 181-193 (1957).

[4] AGRINIER, H., Application de la chromatographie ascendante de partage sur papier à la détermination de certains éléments dans les minéraux. II : Détermination et estimation semi-quantitative de Ag, Ni, Co, Cu, Nb, Ta et Ti. *Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.*, **80**, p. 272-292 (1957).

[5] ALESKOVSKY, V. B., MILLER, A. D., SERGEEV, E. A., Concentration et dosage de Ag, Cu, Pb, Zn, Ni, dans les eaux naturelles (russe). *Trudy. Kim. Anal. Khim. S. S. S. R.* **8**, p. 217-276 (1958).

[6] ANDRADE-DIAS, B. et PINTO COELHO, F., Séparation et caractérisation d'impuretés dans le cobalt par chromatographie sur papier (italien). *Bol. Esc. Farm.*, **15-16**, p. 35-40 (1955-1956).

[7] ARNFELT, A. L., Méthode rapide de dosage de l'uranium (anglais). *Acta. Chem. Scand.*, **9**, p. 1484-1495 (1955).

[8] AUSTERWEIL, G. V., *L'échange d'ions et les échangeurs*. Ed. Gauthier-Villars, Paris, 327 p. (1955).

[9] BAGGOTT, E. R. et WILLCOCKS, R. G. W., La séparation zinc-cadmium (anglais). *Analyst*, **80**, p. 53-64 (1955).

[10] BLOCK, R. J., DURRUM, E. L. et ZWEIG, G., A *manual of paper chromatography and paper electrophoresis* (anglais). Ed. Academic. Press, New York (1955).

[11] BONIG, G. et HEIGENER, H., Dosage du Cu, Zn, Ni, Mo, dans les tissus des plantes au moyen de la chromatographie sur papier (allemand). *Landw. Forsch.*, **9**, p. 97-100 (1956).

[12] BONIG, G. et HEIGENER, H., Détermination en série des oligo-éléments disponibles dans les sols : Cu, Zn, Co, Ni, au moyen de la chromatographie (allemand). *Landw. Forsch.*, **9**, n° 2, p. 89-96 (1956).

[13] BRIMLEY, R. C. et BARRETT, F. C., *Practical chromatography* (anglais). Ed. Chapman et Hall, Londres (1953).

[14] CARRITT, D. E., Séparation et concentration des métaux traces des eaux naturelles (anglais). *Anal. Chem.*, **25**, p. 1927-1928 (1953).

[15] CASSIDY, M., *Adsorption and chromatography* (anglais). Ed. Interscience, New York (1951).

[16] CRAMER, F., *Papierchromatographie* (allemand). Ed. Verlag Chemie, Weinheim (1954).

[17] CRANSTON, H. A. et THOMPSON, J. B., Usage d'une résine échangeuse d'ions dans la détermination des traces de cuivre avec référence spéciale au lait liquide et en poudre (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **8**, p. 323-326 (1946).

[18] ELBEIH, I. I. et ABOU-ELUAGA, M. A., Une nouvelle méthode basée sur la chromatographie sur papier pour le dosage de Th et U dans la monazite. *Anal. Chim. Acta*, **19**, p. 123-128 (1958).

[19] FIERSON, W. J., REARICK, D. A. et YOE, J. H., Séparation par Chromatographie sur papier et détermination spectrophotométrique des traces de Co, Ni, Cu et Zn (anglais). *Anal. Chem.*, **30**, p. 468-471 (1958).

[20] FISCHER, S. et KUNIN, M., Emploi de résines échangeuses d'ions pour le dosage de l'uranium dans les minerais et les solutions (anglais). *Anal. Chem.*, **29**, p. 400-402 (1957).

[21] FOURNIER, R., Séparations et dosages des métaux de la mine de platine par la méthode de la chromatographie de partage sur papier. *Rev. Metal. Fr.*, **52**, p. 596-602 (1955).

[22] FUJIMOTO, M., Microanalyse à l'aide des résines échangeuses d'ions. V : Mise en évidence du molybdène à l'état de traces par le sulfocyanure d'ammonium et le chlorure de zinc (allemand). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, p. 567-571 (1956).

[23] FUJIMOTO, M., Microanalyse à l'aide de résines échangeuses d'ions. XIV : Détection du millième de µg de fer à l'aide de 2-2′ bipyridine (allemand). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, p. 283-287 (1957).

[24] FUJIMOTO, M., Microanalyse à l'aide de résines échangeuses d'ions. XIII : Détection du millième de µg de cobalt à l'aide de sel nitroso R (allemand). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, p. 278-283 (1957).

[25] FUJIMOTO, M., Microanalyse à l'aide de résines échangeuses d'ions. XII : Détection du millième de µg de nickel à l'aide de dithioxamide (allemand). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, p. 274-278 (1957).

[26] FUJIMOTO, M., Microanalyse à l'aide de résines échangeuses d'ions. XI : Détection de très faibles traces de nickel à l'aide de diméthylglyoxime et d'eau de brome (allemand). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, p. 93-96 (1957).

[27] FUJIMOTO, M., Microanalyse à l'aide de résines échangeuses d'ions. X : Détection de traces de cuivre à l'aide de p-phénylènediamine et de sulfocyanure d'ammonium (allemand). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, p. 87-92 (1957).

[28] FUJIMOTO, M., Microanalyse à l'aide de résines échangeuses d'ions. IX : Détection de traces de bismuth à l'aide de la thiourée (allemand). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, p. 83-87 (1957).

[29] GADDIS, S., Un nouveau moyen de précipitation des ions du groupe II (anglais). *J. Chem. Ed.*, **13**, p. 327-328 (1942).

[30] GHE, A. M. et FIORENTINI, A. R., Analyse systématique des alliages de titane à l'aide d'une élution chromatographique sur colonne de cellulose (italien). *Ann. Chim. Ital.*, **47**, p. 759-769 (1957).

[31] GHE, A. M. et FIORENTINI, A. R., Dosage quantitatif du molybdène dans les aciers par élution chromatographique sur colonne de cellulose (italien). *Ann. Chim. Ital.*, **45**, p. 400-405 (1955).

[32] GIERST, L. et DUBRU, L., Analyses inorganiques avec emploi simultané du polarographe et de la colonne d'échange. *Bull. Soc. Chem. Belg.*, **63**, p. 379-392 (1954).

[33] HAGUE, J. L., BROWN, E. D. et BRIGHT, H. A., Séparation du Ti, W, Mo et Nb par échange d'anions (anglais). *J. Research Nat. Bur. Stand.*, **53**, p. 261-262 (1954).

[34] HAGUE, J. L., MACZKOWSKI, E. et BRIGHT, H. A., Détermination de Ni, Mn, Co et Fe dans les alliages pour haute température à l'aide de séparations sur échangeur d'anions (anglais). *J. Research Nat. Bur. Stand.*, **53**, p. 553-559 (1954).

[35] HAMM, R., Détermination du Ca, Mg, Zn et Fe dans les tissus animaux (allemand). *Gewebe Biochem. Z. Dtsch.*, **327**, p. 149-162 (1955).

[36] HECHT, F., KORKISCH, J., PATZAK, R. et THIARD, R., Détermination de traces d'uranium dans les minéraux et les eaux naturelles (anglais). *Mikrochim. Acta*, p. 1283-1309 (1956).

[37] HELRICH, K. et RIEMAN, W., Détermination du phosphore dans les roches phosphoriques (anglais). *Anal. Chem.*, **19**, p. 651-652 (1947).

[38] HEROS, M. E. et AMY, L. M., Sur les recherches des traces d'éléments ; emploi simultané de la spectrographie et de la polarographie. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **3**, p. 367-369 (1955).

[39] HORTON, A. D. et THOMASON, P. F., Détermination de l'aluminium par échange d'ions et spectrophotométrie (anglais). *Anal. Chem.*, **28**, p. 1326-1328 (1956).

[40] JACKSON, B. K. et BROWN, J. G., Détermination du zinc dans les plantes sans l'usage de réactifs d'extractions organiques (anglais). *Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci.*, **68**, p. 1-5 (1956).

[41] JOHNSTONE, B. M. et BRINER, G. P., Un nouveau densitomètre automatique enregistreur pour chromatographie sur papier (anglais). *Jour. Chromatography Int. Jour. Chrom. Elect. Relat. Met.*, **2**, p. 513-618 (1959).

[42] JOHNSON, E. et POLHILL, R. D. A., Utilisation d'une résine échangeuse d'anions dans le dosage des traces de plomb dans les aliments (anglais). *Analyst.*, **82**, p. 238-241 (1957).

[43] KAKIHAMA, H., Détection microchimique de plusieurs éléments par résine échangeuse d'ions. *Mikrochim. Acta*, **4-6**, p. 682-688 (1956).

[44] KEMBE, N. P. et WELLS, R. A., Séparation et dosage de Pt, Pd, Rh, Ir sur bande de papier (anglais). *Analyst*, **80**, p. 735-751 (1955).

[45] KING, R. P., BOLIN, D. W., DINUSSON, W. E. et BUCHANON, M. L., Une méthode chromatographique de détermination du cobalt dans les aliments (anglais). *Jour. Animal. Sci.*, **12**, p. 628-634 (1953).

[46] KLEMENT et DMYTRUK, Séparation de l'acide phosphorique en présence d'acide vanadique avec la mixture magnésienne (allemand). *Z. Anal. Chem.*, **128**, p. 106-109 (1948).

[47] KOLIER, I. et RIBAUDO, C., Détermination de Sn, Fe, Mo dans le titane à l'aide de la chromatographie sur papier (anglais). *Anal. Chem.*, **26**, p. 1546-1549 (1954).

[48] KORKISCH, J., FARAG, A. et HECHT, F., Nouvelle méthode de dosage de l'uranium dans les phosphates, cendres de charbon et bauxites par échange d'ions (allemand). *Z. Anal. Chem.*, **161**, p. 92-100 (1958).

[49] KORKISCH, J., THIARD, A. et HECHT, F., Dosage rapide de l'uranium dans les eaux de mer et de rivières (allemand). *Mikrochim. Acta*, **9**, p. 1422-1430 (1956).
[50] KORKISCH, J., ZAKY, M. R. et HECHT, F., Dosage rapide de quantités d'uranium de l'ordre du microgramme dans les minéraux (allemand). *Mikrochim. Acta*, **3-4**, p. 485-495 (1957).
[51] KRAUS, K. A. et MOORE, G. E., Adsorption du fer par les résines échangeuses d'anions en solution acide chlorhydrique (anglais). *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, p. 5792-5793 (1950).
[52] KRAUS, K. A. et NELSON, F., Etude des échanges d'anions (anglais). *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, p. 984-987 (1954).
[53] KRZECZKOWSKA, I., Application de la chromatographie sur papier à la détection du cuivre dans les solutions et les milieux biologiques (polonais). *Ann. Univ. M. Curie Pologne Sect DII*, p. 199-232 (1957).
[54] KUNIN, R., Mc GRAVEY, F. X. et FARREN, A., Echange d'ions (anglais). *Anal. Chem.*, **28**, p. 729-735, n° 4 (1956).
[55] KUNIN, R., Mc GRAVEY, F. X. et ZOBIAN, D., Echange d'ions (anglais). *Anal. Chem.*, **30**, p. 681-686 (1958) ; **30**, p. 69R-70R (1960).
[56] LACOURT, A., La séparation chromatographique quantitative sur papier à l'échelle du microgramme de tungstène, de chrome, de vanadium, de molybdène et de fer. Mise au point des dosages à l'échelle du microgramme. *Ind. Chim. Belge*, **20**, p. 267-282 (1955).
[57] LACOURT, A. et HEYNDRYCKX, P., Séparation chromatographique sur papier du cobalt, du cuivre et du zinc. Mise au point du microdosage quantitatif du cobalt chromatographié (allemand). *Mikrochim. Acta.*, **1**, p. 61-87 (1955).
[58] LACOURT, A. et HEYNDRYCKX, P., Dosage chromatographique de microquantités de métaux (anglais). *Chem. Age G. B.*, **78**, p. 251 (1957).
[59] LACOURT, A. et HEYNDRYCKX, P., Spectrophotométrie directe sur papier des taches de cobalt et de cuivre chromatographiés. *C. R. Acad. Sci. Fr.*, **241**, p. 54-56 (1955).
[60] LACOURT, A. et SOMMEREYNS, G., Chromatographie quantitative du chrome sur papier (allemand). *Mikrochim. Acta*, **5**, p. 550-553 (1954).
[61] LAMM, G. G., Microdétermination du zinc dans les extraits de sols par chromatographie (anglais). *Acta. Chem. Scand.*, **7**, p. 1420-1422 (1953).
[62] LEDERER, H. et LEDERER, M., *Chromatography* (anglais). Ed. Elsevier Pub. Co., Londres, 2e ed. 1957.
[63] LEGGE, D. I., Détermination polarographique de l'uranium (anglais). *Anal. Chem.*, **26**, p. 1617-1621 (1954).
[64] LIBERMAN, A., Dosage de petites quantités de nickel dans les minerais et concentrés de cuivre contenant Fe et Co (anglais). *Analyst*, **80**, p. 595-598 (1955).
[65] LUR'E, Y. Y. et FILIPOVA, N. A., Utilisation des réactifs organiques en chimie analytique (russe). *Zavod. Lab.*, **13**, p. 539-547 (1947).
[66] LUR'E, Y. Y. et FILIPOVA, N. A., Utilisation des réactifs organiques en chimie analytique (russe). *Zavod. Lab.*, **14**, p. 159-172 (1948).
[67] MAJUMDAR, A. K. et CHAKRABARTTY, M. M., Chromatographie sur papier dans la séparation des ions. II : Séparation des métaux précieux (anglais). *Anal. Chim. Acta*, **19**, p. 129-131 (1958).
[68] MAJUMDAR, A. K. et CHAKRABARTTY, M. M., Chromatographie sur papier dans la séparation des ions. III : Séparation des éléments du groupe de l'argent, du cuivre et de l'arsenic (anglais). *Anal. Chim. Acta.*, **19**, p. 132-134 (1958).
[69] Mc NEVIN, W. M. et Mc KAY, E. S., Séparation du Rh, Pt, Pd et Ir par échange d'ions (anglais). *Anal. Chem.*, **29**, p. 1220-1223 (1957).
[70] MUTO, S., Etudes analytiques du bore. VI : Dosage du bore au moyen d'une résine échangeuse d'ions (anglais). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, p. 881-885 (1957).
[71] NELSON, P. et KRAUS, K. A., Etude des échanges d'anions. Adsorption des acides par les résines échangeuses d'anions, fortement basiques de forme polyvalente. Séparation des acides forts et faibles (anglais). *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, p. 329-331 (1955).
[72] PECSOK, R. L. et PARKHURST, R. M., Détermination du molybdène par échange d'ion et polarographie (anglais). *Anal. Chem.*, **27**, p. 1920-1923 (1955).
[73] PFEIL, E. et GOLDBACH, H. J., Identification et dosage des métaux lourds les plus importants au point de vue médico-légal, par chromatographie sur papier (allemand). *Arch. Toxikol. Dtsch.*, **16**, p. 134-136 (1956).

[74] POLLARD, F. H., Mc OMIE, J. F. W. et STEVENS, H. M., Les analyses des composés organiques par papier chromatographique. VI: Séparation et détection des lanthanides (anglais). *J. Chem. Soc. London*, p. 3435-3440 (1954).
[75] PROVOTOVA, L. M., Utilisation de la chromatographie dans les analyses biologiques et médico-légales en vue de la détermination des composés du nickel (russe). *Optech. Delo. S. S. S. R.*, **6**, p. 28-32 (1957).
[76] RICHES, J. P., Utilisation des résines synthétiques pour l'estimation des éléments traces (anglais). *Nature*, **158**, p. 96 (1946).
[77] SAMUELSON, O., Utilisation des différents échangeurs de base en chimie analytique (allemand). *Svensk. Kem. Tid.*, **51**, p. 195-206 (1939).
[78] SAMUELSON, O., *Ions exchangeurs in analytical chemistry* (anglais). Ed. John Wiley & Sons, New-York (1952).
[79] SAMUELSON, O., LUNDEN, L. et SCHRAMM, K., Utilisation des échangeurs d'anions en chimie analytique (allemand). *Z. Anal. Chem.*, **140**, p. 330-335 (1953).
[80] SAVIDAN, L., *La chromatographie*. Ed. Dunod, Paris (1958).
[81] SCHWARZENBACH, *Titration complexométrique* (allemand). Ed. F. Encke, Stuttgart (1956). (anglais) Ed. Methuen, Londres (1957).
[82] SMITH, D. M. et HAYES J. R., Détermination des traces de cuivre et de zinc, par chromatographie des chélates et photométrie à la dithizone (anglais). *Anal. Chem.*, **31**, p. 898-902 (1959).
[83] SMITH, G. W. et REYNOLDS, S. A., Séparation par échange d'anions de Sn, Sb, Te (anglais). *Anal. Chim. Acta*, **12**, p. 151-153 (1955).
[84] SMOCKIEWICZ, A. et MIZGALSKI, W., Séparation et détermination de Co et de Cu dans le sang (polonais). *Chem. Anal.* (Varsovie), **4**, p. 219-224 (1959).
[85] SPECKER, H. et HARTKAMP, H., Problèmes et méthodes d'enrichissement des traces (allemand). *Angew. Chem. Dtsch.*, **67**, p. 173-177 (1955).
[86] TEICHER, H. et GORDON, L., Séparation du fer (III) de l'aluminium (anglais). *Anal. Chem.*, **23**, p. 930-931 (1951).
[87] TOMPKINS, E. R., KHYM, J. X. et COHN, W. E., L'échange d'ions comme méthode de séparation. I : Séparation de radioisotopes produits de fission, comprenant des terres rares individuelles en complexant les éluats provenant de résines Amberlite (anglais). *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, p. 2769-2777 (1947).
[88] TROMBE, F., La BLANCHETAIS, H., GAUME-MAHN, F. et LORIERS, J., *Scandium. Yttrium. Eléments des terres rares*. Dans la collection : Nouveau traité de chimie minérale par PASCAL. Ed. Masson, Paris (1960).
[89] USATENKO, Y. I. et DATSENKO, O. V., Dosage du calcium et du magnésium dans un minerai de fer, par adsorption d'ions (russe). *Zavod. Lab.*, **14**, p. 1323-1327 (1948).
[90] VENTURELLO, G. et GHE, A. M., Analyse des aciers par chromatographie sur papier (italien). *Ann. Chim. Ital.*, **44**, p. 960-977 (1954).
[91] VENTURELLO, G. et GHE, A. M., Chromatographie avec élution à partir de colonne de cellulose pour l'analyse systématique des aciers spéciaux (anglais). *Analyst.*, **62**, p. 343-352 (1957).
[92] VENTURELLO, G. et GHE, A. M., Analyse systématique des alliages d'aluminium à l'aide d'une élution chromatographique sur colonne (italien). *Ann. Chim., Rome* **47**, p. 912-928 (1957).
[93] WEBB, R. A., STEVENS, H. M. et HALLAS, D. G., La chromatographie sur papier dans l'étude des éléments traces dans les sols et les plantes (anglais). *Symposium on « Advances in Chemical Analysis of Soils Fertilizers and Plants »*, Londres, 1960.
[94] WILLIAMS, T., *The Elements of Chromatography* (anglais). Ed. Blackie & Son, Londres **(1954).**

DEUXIÈME PARTIE

ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION ET COLORIMÉTRIE

CHAPITRE VI

DOSAGE DES ÉLÉMENTS TRACES PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION. NOTIONS GÉNÉRALES

1. PRINCIPE

Lorsqu'une solution colorée est traversée par un flux lumineux, elle ne laisse passer qu'une fraction de la lumière incidente et l'absorption résultante est liée à la concentration du composé coloré. En *colorimétrie*, la lumière incidente comprend soit l'ensemble des radiations du spectre visible (lumière blanche), soit une partie de celui-ci, sous forme de bande s'étendant entre deux longueurs d'onde, et obtenue à partir de lumière blanche filtrée par un écran coloré. La *spectrophotométrie* utilise une lumière incidente monochromatique ou sensiblement telle. Ces deux méthodes sont régies par les mêmes lois fondamentales. Très répandues depuis quelques dizaines d'années, la méthode d'analyse colorimétrique tend à être dépassée par la spectrophotométrie où l'utilisation de radiations monochromatiques permet la détermination par points de la courbe d'absorption de la substance colorée ; la mise en évidence du fond spectral permet de tenir compte de toutes les interactions dues à la présence de produits colorés gênants. La spectrophotométrie est à la fois plus exacte et plus précise que la colorimétrie ; la sensibilité est du même ordre dans les deux méthodes.

C'est essentiellement dans la région visible du spectre (400-700 mμ) que s'effectue l'étude de réactions colorées ; toutefois on peut considérer l'analyse spectrophotométrique comme une méthode plus générale s'étendant aux régions ultraviolette (220-400 mμ) et infrarouge (700 à 1 500 mμ) du spectre. Les régions *ultraviolette* et *infrarouge* intéressent surtout l'étude et le dosage des produits et composés organiques ; les applications à l'analyse des éléments à l'état de traces sont rares.

La *turbidimétrie* et la *néphélométrie* sont des méthodes comparables à la colorimétrie. En *turbidimétrie* on mesure à l'aide d'un colorimètre ou d'un spectrophotomètre la lumière absorbée (ou transmise) à travers une suspension de particules solides dans un milieu liquide en vue de déterminer la concentration de la phase solide ; la loi de BEER (voir ci-dessous) n'est pas applicable. En *néphélométrie* on mesure l'intensité de lumière émise par *effet Tyndall*, dans une

suspension de particules solides dans un milieu liquide perpendiculairement à la direction de la lumière incidente. L'intensité de la lumière émise est fonction de la concentration des particules.

La *fluorimétrie* est une méthode spectrométrique dont le principe est la mesure du spectre visible de fluorescence émis par certaines substances soumises à un rayonnement ultraviolet ; cette méthode, qui comporte de nombreuses applications, est décrite et discutée chapitre XXII.

Les notions élémentaires qui suivent pourront être complétées par la consultation des ouvrages généraux de GIBB [3], SNELL et coll. [8] [9], MELLON [6], HESSE [4], LANGE [5], CHARLOT et BÉZIER [1] [2].

2. LOIS FONDAMENTALES

Lorsqu'une substance colorée d'épaisseur e est traversée par un flux lumineux de longueur d'onde λ et d'intensité I_λ, on démontre que l'affaiblissement dI_λ du flux I_λ par la couche élémentaire de substance, de, est proportionnel à l'intensité du flux incident et à l'épaisseur de de la substance :

$$-dI_\lambda = K_1 \cdot I_\lambda \cdot de$$

Si I_0 et I sont les valeurs des flux incident et émergent après traversée d'une substance d'épaisseur e l'équation précédente s'écrit après intégration :

$$\log \frac{I_{0\omega}}{I_\omega} = K_1 e$$

c'est la loi couramment appelée loi de LAMBERT ; l'expression $\log (I_{0\lambda}/I_\lambda)$ est appelée *extinction* ou *absorption* ou *densité optique* de l'échantillon à la longueur d'onde λ. L'absorption est proportionnelle à l'épaisseur de la substance.

BEER a montré d'autre part, que l'absorption d'un flux lumineux par une solution donnée est proportionnelle à la concentration c du corps dissous, ce que l'on écrit :

$$\log \frac{I_{0\lambda}}{I_\lambda} = K_2 c$$

l'ensemble des lois de BEER et LAMBERT se résume par la formule suivante, valable à la longueur d'onde λ :

$$\log \frac{I_0}{I} = K.e.c.$$

e : épaisseur de la solution absorbante, en cm.

c : concentration du corps dissous, en molécules par litre.

K : coefficient d'absorption moléculaire de la substance absorbante.

Autrement dit K est l'absorption d'une solution de 1 cm d'épaisseur contenant une molécule-gramme de corps dissous dans un litre ; il dépend de la longueur d'onde λ.

On appelle *transmission*, le rapport I/I_0.

Pour une épaisseur de solution donnée, la concentration est proportionnelle à la densité optique :

$$c = k . \log \frac{I_0}{I} \qquad \left(k = \frac{1}{K}\right)$$

En fait, la courbe définie par cette équation, et qui constitue l'étalonnage du dosage, n'est linéaire qu'en lumière monochromatique : c'est le cas de l'analyse par spectrophotométrie d'absorption ; en colorimétrie, où l'on travaille en lumière polychromatique filtrée, la proportionnalité n'est plus respectée et l'on doit tracer par points la courbe :

$$\log \frac{I_0}{I} = \mathbf{f}(c) .$$

Il faut encore noter que la loi de BEER-LAMBERT n'est valable que pour des concentrations inférieures à 10^{-2} molécule-gramme par litre et qu'elle peut être perturbée par la présence de substances étrangères en forte concentration contribuant généralement à augmenter l'absorption du produit étudié.

On y remédie en établissant la courbe d'étalonnage avec une série de solutions étalons contenant les mêmes substances étrangères.

Toute action chimique, due au milieu ou à la dilution, entraîne l'invalidité de la loi BEER-LAMBERT ; il faut veiller en particulier, à maintenir le *p*H à une valeur constante. Enfin, l'application aux solutions colloïdales exige une étude préalable spéciale.

3. MÉTHODES ET APPAREILLAGES

On a vu les différences essentielles entre la colorimétrie et la spectrophotométrie ; on doit distinguer également les procédés *visuels* et les procédés *photoélectriques.*

3.1. Procédés visuels.

Le procédé visuel consiste à comparer à l'œil deux colorations voisines : on cherche à égaliser visuellement deux colorations en comparant la solution étudiée à une gamme de solutions étalons de composition analogue. On peut aussi diluer la solution jusqu'à obtenir la coloration d'une solution témoin :

Si C_1 et e_1 sont la concentration et l'épaisseur de la solution *étudiée* et D la densité optique ; C_2 et e_2, la concentration et l'épaisseur d'une solution *témoin* de densité optique également D, on a d'après BEER :

$$C_1 . e_1 = C_2 . e_2 = k . D \qquad (k \text{ : constante})$$

ou

$$C_1 = \frac{C_2}{e_1} . e_2$$

On peut égaliser les colorations par variation de l'épaisseur de la solution témoin (colorimètre DUBOSCQ) ; la concentration recherchée est alors fonction de la variation de l'épaisseur e_2. On peut aussi égaliser les flux lumineux filtrés, traversant la solution témoin et la solution étudiée, soit en diaphragmant l'un ou l'autre de ces flux (colorimètre PULFRICH), soit en interposant un coin absorbant d'épaisseur variable ; il existe de nombreux appareils sur ce principe.

Les spectrophotomètres à comparaison visuelle sont des appareils construits sur les principes précédents mais dans lesquels le flux lumineux est sélectionné par un prisme ou un réseau pour n'utiliser qu'une radiation monochromatique.

Quels que soient les perfectionnements apportés aux appareils visuels, leurs emplois restent limités car la fatigue inévitable de l'œil humain peut être une cause d'erreur importante ; ces appareils sont impropres à l'analyse de routine ; la précision d'autre part reste assez médiocre (erreur 5 %, ou plus) ; en outre, la sensibilité spectrale de l'œil varie avec la longueur d'onde, elle est maximale dans la région verte du spectre ; la précision des dosages colorimétriques peut, en conséquence, varier de la même façon. Cette remarque limite le domaine d'application des méthodes visuelles.

Les appareils visuels peuvent toutefois être utilisés à l'analyse des traces lorsque l'on n'exige pas une haute précision. Ce sont des appareils robustes, peu coûteux et de maniement facile.

3.2. Procédés photoélectriques.

Dans les *appareils à récepteur photoélectrique*, l'intensité du flux lumineux est directement mesurée par une cellule photoélectrique.

Le principe des appareils visuels est conservé mais l'œil est remplacé par un récepteur photoélectrique. Toutefois, au lieu de rechercher l'égalité de deux

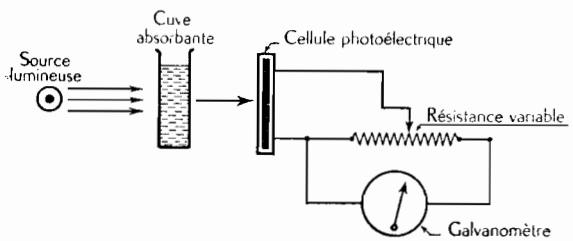


FIG. VI-1. — Colorimètre photoélectrique.

intensités lumineuses, on peut trouver préférable de mesurer directement les intensités I_0 et I des flux lumineux incident et émergent pour déterminer ensuite la densité optique. On distingue les appareils à filtre (colorimètres) et les appareils à monochromateurs (spectrophotomètres).

Le montage le plus simple comporte une seule cellule photoélectrique, il est schématisé figure VI-1 ; il permet de mesurer directement et successivement I_0 puis I ; l'inconvénient majeur réside dans l'instabilité possible de la source

entre ces deux mesures ; il convient de faire plusieurs lectures de I_0 et I et adopter ensuite une valeur moyenne.

Dans les *appareils à compensation* (figure VI-2), le courant d'une batterie est opposé et égalisé, à l'aide d'un potentiomètre, au courant photocellulaire à mesurer ; la résultante de ces deux courants est nulle pour une position donnée

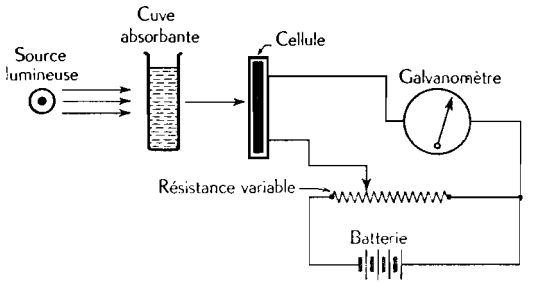


FIG. VI-2. — Colorimètre monocellule à compensation électrique.

du potentiomètre. On effectue, là encore, successivement les mesures de I_0 puis I.

Pour éviter de mesurer I_0 et I, on peut utiliser un montage différentiel à deux cellules (figure VI-3) ; le faisceau incident est divisé en deux demi-faisceaux : le premier traverse la cuve contenant le solvant et est reçu par la première cellule ; le second traverse la cuve contenant la solution absorbante et est reçu par la seconde cellule ; ces deux cellules sont montées en opposition et le courant résultant est annulé par un dispositif de compensation, soit *optique*

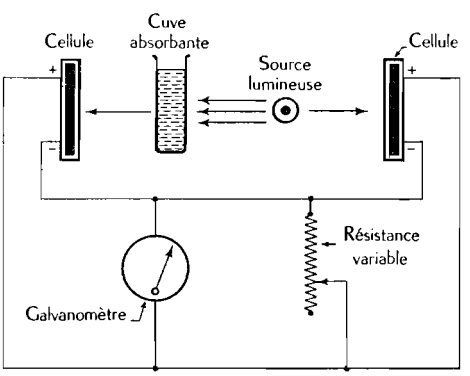


FIG. VI-3. — Colorimètre différentiel à deux cellules.

(diaphragme ou coin absorbant dans le premier faisceau), soit *électrique* (rhéostat dans le circuit de la première cellule) ; c'est la position du dispositif de compensation qui constitue la mesure. Dans ces conditions, on mesure l'expression $I_0 - I$ et non la densité optique $\log (I_0/I)$. Les fluctuations éventuelles de la source lumineuse n'interviennent pas. On trouve sur ce principe plusieurs appareils à filtres (photocolorimètre BONET-MAURY, électrophotomètre MEUNIER, absorptiomètre HILGER, colorimètre LANGE...). Dans le colorimètre de

HAVEMANN, le dispositif de compensation est constitué mécaniquement par déplacement d'une des cellules parallèlement à l'axe optique, l'autre cellule restant fixe ; pour une position déterminée, les éclairements des deux cellules sont égaux.

Bien que les appareils à compensation semblent supprimer les inconvénients des dispositifs à mesure directe, on peut cependant faire quelques critiques : les fluctuations de la source lumineuse, pour autant qu'elles apparaissent éliminées par le montage de mesure, peuvent en réalité être cause d'erreur, en effet, toute variation de la source agit non seulement sur la luminosité mais également sur sa répartition spectrale ; par ailleurs, les deux cellules utilisées présentent rarement la même sensibilité spectrale.

De conception plus récente, le spectrophotomètre JEAN et CONSTANT remédie pour une large part à ces inconvénients. L'appareil est schématisé figure VI-4,

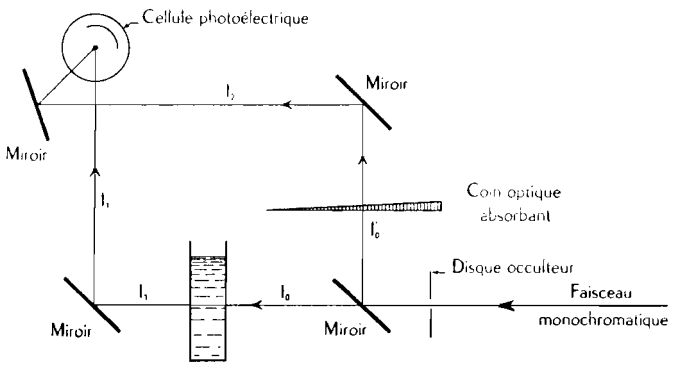


FIG. VI-4. — Spectrophotomètre à compensation optique, à déviation constante (Type JEAN et CONSTANT).

il utilise le principe de la *compensation optique à déviation constante*; la cellule photoélectrique reçoit alternativement un premier faisceau $\mathbf{I_1}$ traversant la cuve absorbante, puis un faisceau $\mathbf{I_2}$ traversant un coin dont le réglage permet d'obtenir l'égalité de $\mathbf{I_1}$ et $\mathbf{I_2}$.

Les deux faisceaux sont obtenus à partir du faisceau monochromatique incident dans le trajet duquel un disque occulteur tournant laisse passer alternativement les demi-faisceaux dirigés ensuite, l'un à travers la cuve, l'autre à travers le coin optique ; le moteur qui entraîne ce disque agit synchroniquement sur un commutateur redressant les impulsions produites par la cellule. Lorsque les intensités lumineuses $\mathbf{I_1}$ et $\mathbf{I_2}$ sont égales la cellule reçoit un flux constant et le milliampèremètre de mesure indique zéro. Ce dispositif présente certains avantages : il élimine les fluctuations de la lumière incidente ; la cellule ne sert qu'à ajuster le flux reçu. C'est la qualité mécanique du déplacement de coin optique qui définit la précision des mesures.

S'il est un choix d'appareils à faire, on doit s'orienter vers les dispositifs à *prisme* ou réseau et à *mesure photoélectrique* ; ces appareils possèdent d'inté-

ressants perfectionnements qui les rendent applicables à l'analyse de routine avec des qualités de sensibilité et de précision rarement obtenues avec les colorimètres à filtre et à comparaison visuelle.

4. MISE AU POINT D'UNE MÉTHODE DE DOSAGE

Le principe de la méthode étant posé, il reste à déterminer les conditions spectrophotométriques optimales. On doit en premier lieu s'assurer que le composé à doser suit la loi de BEER-LAMBERT :

$$\log \frac{I_0}{I} = K.e.c.$$

dans le cas contraire, il convient d'établir chaque fois la courbe d'étalonnage :

$$\log \frac{I_0}{I} = \mathrm{f}(c)$$

Disposant d'un appareil à monochromateur, on établit point par point, pour une concentration moyenne de l'élément étudié, la courbe de la densité optique en fonction de la longueur d'onde λ :

$$\log \frac{I_0}{I} = \mathrm{f}(\lambda) .$$

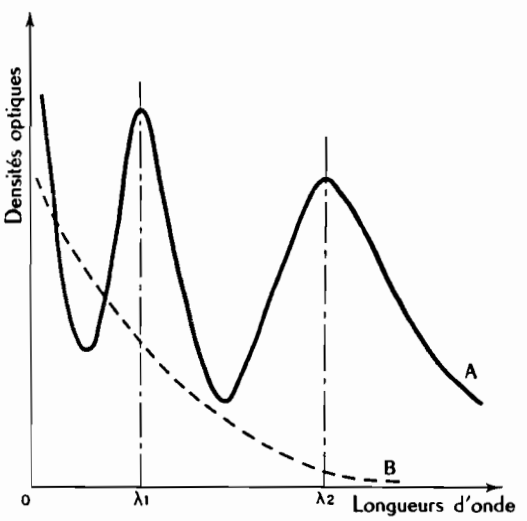


FIG. VI-5. — Courbe d'absorption d'un composé et courbe du fond spectral.

Dans les mêmes conditions, on établit la courbe du *fond spectral* à l'aide par exemple, d'un milieu synthétique formé des composants étrangers pouvant provoquer une interaction spectrale sur l'élément étudié. L'examen de ces deux courbes représentées figure VI-5 permet de définir les meilleures conditions de sensibilité et de précision ; en effet, sur la figure VI-5 la courbe

d'absorption **A** de l'élément dosé présente deux maxima aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 qui peuvent théoriquement servir tous deux au dosage ; cependant, la courbe du fond spectral **B** montre une forte absorption à λ_1 qui perturbe d'autant la courbe d'absorption **A**, il y a donc intérêt, dans ces conditions à effectuer les dosages à la longueur d'onde λ_2 où le fond spectral est beaucoup plus réduit, et cela même si l'absorption est plus faible à λ_2 qu'à λ_1. On conçoit d'autre part, que ce fond spectral vienne limiter la sensibilité des dosages ; en effet, la limite de concentration dosable est définie par la plus faible concentration donnant une valeur log (I_0/I) suffisamment différente de l'absorption du fond spectral, pour être mesurable. La sensibilité d'un dosage est liée à la sensibilité de l'appareillage ; on peut théoriquement multiplier par 10 la sensibilité en multipliant par 10 l'épaisseur de la solution absorbante.

Lorsque les conditions opératoires sont déterminées il est intéressant d'éprouver la méthode du point de vue statistique de manière à mettre en évidence les principales causes d'erreur, et y remédier rationnellement. On se reportera aux instructions données chapitre I, paragraphe 7.

5. FOND SPECTRAL

Il n'est pas toujours facile de mettre en évidence la valeur du fond spectral. Plusieurs procédés sont applicables si l'on ne peut constituer un milieu synthétique comparable aux échantillons mais exempt de l'élément étudié (essai à blanc) : on peut parfois tracer la courbe d'absorption du milieu analysé avant l'introduction du réactif provoquant la coloration ; ceci toutefois n'est valable que si le réactif est sans action sur les autres constituants du milieu ; l'élimination de l'élément à doser par précipitation ou extraction sélective par solvant peut permettre d'établir la courbe du « *fond* ».

S'il est impossible de connaître la valeur du fond spectral, on peut procéder à l'étalonnage à partir du milieu lui-même auquel est ajoutée une quantité connue de l'élément dosé ; il faut dans ce cas s'assurer que la loi de BEER-LAMBERT est vérifiée.

6. CORRECTION DU FOND SPECTRAL

Si la correction du fond spectral est nécessaire, le procédé le plus simple consiste à déterminer la densité optique du produit dosé : log (I_0/I), en se référant à une solution témoin contenant les réactifs et les composants du milieu à l'exception de l'ion étudié ; I_0 est le flux traversant cette solution et I celui traversant l'ion coloré. L'étalonnage est fait dans les mêmes conditions. Cette méthode est applicable en colorimétrie à filtre et en spectrophotométrie.

On peut encore, en spectrophotométrie, avoir recours soit à une *correction graphique*, soit à une *correction géométrique*. Dans les deux cas, on mesure l'absorption du milieu étudié par rapport au solvant pur.

6.1. Méthode de correction graphique.

La courbe d'absorption **S** a l'allure représentée figure VI-6, elle est la somme des absorptions de l'ion dosé **X**, et du fond **F** : ceci, bien entendu, n'est valable que dans la mesure où il n'y a pas interaction entre les substances constituant le fond et l'ion étudié. On peut écrire, par suite de l'additivité des densités optiques à toutes longueurs d'onde et en particulier à λ_M, longueur d'onde du maximum d'absorption de l'ion **X** pur :

$$\mathbf{aA} = \mathbf{aA_1} + \mathbf{aA_2}$$

et à λ_1, longueur d'onde choisie arbitrairement mais suffisamment différente de λ_M :

$$\mathbf{cC} = \mathbf{cC_1} + \mathbf{cC_2}$$

les coefficients, définis comme suit :

$$K = \frac{\mathbf{cC_1}}{\mathbf{aA_1}} \quad \text{et} \quad K' = \frac{\mathbf{cC_2}}{\mathbf{aA_2}},$$

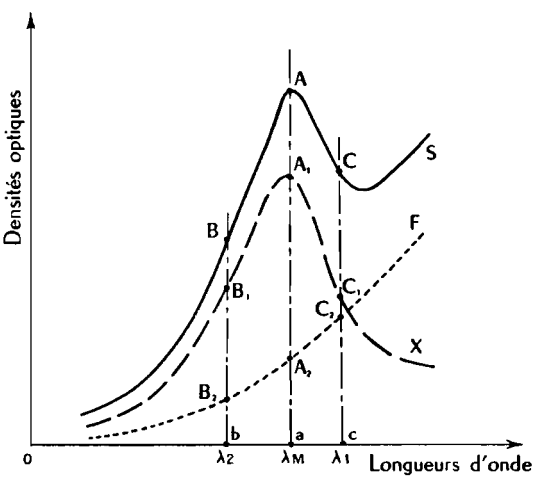


FIG. VI-6. — Correction graphique de fond spectral.

sont des constantes propres à l'ion étudié et au fond spectral. On doit les déterminer au préalable. On a finalement :

$$\mathbf{aA_1} = \frac{K'.\mathbf{aA} - \mathbf{cC}}{K' - K}$$

$\mathbf{aA_1}$ est la densité optique recherchée, c'est l'absorption propre à l'ion mesuré, **aA** et **cC** sont les valeurs d'absorption mesurées à λ_M et λ_1 sur le milieu complexe. Pour réduire l'erreur relative sur la mesure de $\mathbf{aA_1}$ il faut que K' et K soient très différents ; on doit choisir la longueur d'onde λ_1 en conséquence.

Il est encore possible d'effectuer ce calcul à partir de plusieurs couples de longueurs d'ondes, soit : (λ_M, λ_1), (λ_M, λ_2)... pour faire ensuite la moyenne des valeurs trouvées pour $\mathbf{aA_1}$.

6.2. Méthode de correction géométrique.

Fréquemment la courbe de fond spectral est linéaire ou considérée comme telle entre deux longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 situées de part et d'autre de λ_M ; on a les courbes d'absorption de la figure VI-7 : courbe **S** pour la solution analysée, courbe **X** pour l'élément ou l'ion dosé, courbe **F** pour le fond spectral. Ainsi l'ion étudié, en solution pure donne une courbe passant par les

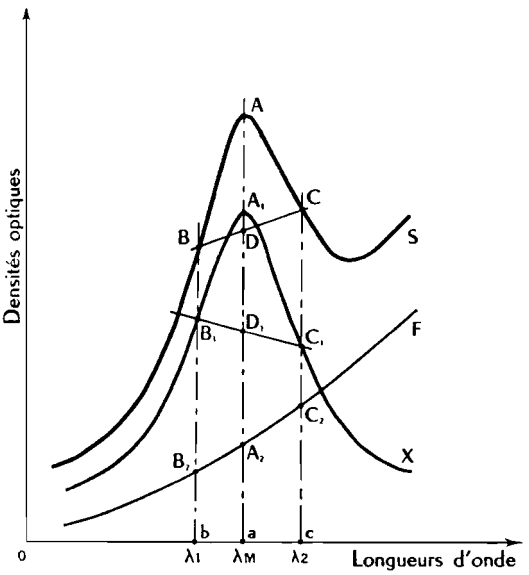


FIG. VI-7. — Correction géométrique de fond spectral.

points $\mathbf{B_1}$, $\mathbf{A_1}$, $\mathbf{C_1}$ aux longueurs d'onde λ_1, λ_M, λ_2 ; cette courbe se trouve déformée par l'influence du fond spectral ($\mathbf{B_2}$, $\mathbf{A_2}$, $\mathbf{C_2}$) pour donner la courbe résultante **B**, **A**, **C**. Si l'on admet l'hypothèse de la linéarité de la courbe du fond spectral entre λ_1 et λ_2, on démontre géométriquement que la longueur de la flèche $\mathbf{A_1D_1}$ sous-tendue par la corde $\mathbf{B_1C_1}$ reste invariable quand l'arc $\mathbf{B_1A_1C_1}$ de la courbe théorique subit une déformation due au fond $\mathbf{B_2A_2C_2}$ (linéaire) pour donner une résultante **BAC** ; ainsi on peut écrire :

$$\mathbf{aA_1} = k \,.\, \mathbf{A_1D_1} = k \,.\, \mathbf{AD}$$
$$\mathbf{aA_1} = k \,.\, \mathbf{AD}$$

k étant déterminé à partir de la courbe d'absorption de l'ion en solution pure, la mesure de la densité optique propre à l'ion, en solution complexe, est obtenue par la formule ci-dessus. Pour être précis, il convient que la mesure de la

flèche **AD** soit aussi grande que possible, ce qui suppose des longueurs d'onde λ_1 et λ_2 suffisamment différentes ; c'est là une condition quelque peu contradictoire avec l'hypothèse faite sur la linéarité du fond ; la détermination des valeurs λ_1 et λ_2 est un facteur important dans la mise au point d'une méthode particulière.

Les méthodes de correction graphique de fond spectral ont été étudiées et décrites par VACHER et LORTIE [10], SERVIGNE, GUÉRIN DE MONTGAREUIL et PINTA [7].

7. Sensibilité des dosages spectrophotométriques.

On peut définir la *sensibilité* d'une réaction colorée par la concentration de l'ion au-dessous de laquelle on ne peut plus le déceler ; l'absorption de lumière dI, correspondant à cette concentration, est la limite de variation de l'intensité lumière décelable avec un appareil déterminé.

On a :

$$\log \frac{I_0}{I_0 - \mathrm{d}I} = Ke.c$$

e : épaisseur de solution absorbante

c : concentration décelable

K : constante dépendant de la nature de la substance absorbante et de la longueur d'onde.

La sensibilité est fonction de K donc de l'ion coloré et de la longueur d'onde, et de l'épaisseur traversée. CHARLOT et BÉZIER donnent l'exemple suivant : supposons :

$$K = 35\,000, \quad \frac{\mathrm{d}I}{I_0} = 0{,}2\ \% \ \text{ et } \ e = 1\ \text{cm}$$

on trouve : $c = 3.10^{-8}$ molécules-gramme par litre, et pour une substance dont la masse moléculaire est 100 :

$$c = 3.10^{-6}\ \text{g/l} = 3\ \mu\,\text{g/l}\,.$$

En fait, à une telle concentration la précision est médiocre et il est recommandé de travailler à une concentration 100 à 1 000 fois plus forte, soit 0,3 à 3 μg/ml.

Le tableau VI-1 donne les valeurs de sensibilité de quelques réactions colorées des éléments traces ; elles peuvent souvent exiger certaines séparations chimiques ayant pour but à la fois de concentrer l'extrait et d'éliminer les constituants majeurs.

TABLEAU VI.1

Analyse spectrophotométrique des éléments. Réactions, sensibilité, séparation, application

Éléments	Réactions, méthodes	Sensibilités des dosages	Méthodes de séparation utilisables éventuellement	Applications à l'analyse de quelques milieux
Ag	dithizone	0,1	extraction à la dithizone	minerais.
	rhodanine	0,5	id.	id.
Al	oxine-chloroforme	0,5	électrolyse, échange d'ions, précipitation à l'oxine	milieux végétaux, animaux, métaux, alliages.
	ériochrome cyanine R	0,02	id.	id.
	aluminon	0,02	id.	id.
As	« bleu de molybdène »	0,02	distillation de As Cl_3 ou H_3 As	milieux biologiques.
Au	chlorure stanneux	0,02	—	minerais, métaux précieux.
	rhodanine	0,2	—	id.
B	quinalizarine	0,05	distillation du borate de triméthyle, échange d'ions.	sols, plantes.
	curcumin	0,01	id.	id.
	chromotrope 2 B	0,1	id.	id.
Be	morin (fluorescence)	0,001	—	milieux minéraux, végétaux, animaux.
	quinalizarine	0,1	—	id.
Bi	dithizone	0,01	extraction à la dithizone	milieux minéraux, végétaux, animaux.
	dithiocarbamate	0,01	id.	id.
	iodure	0,05	id.	id.
Br	rosaniline	0,1	—	—
Cd	dithizone	0,01	extraction à la dithizone	milieux minéraux, végétaux, animaux.
Co	sel nitroso R.	0,05	extraction à la dithizone	milieux minéraux, végétaux, animaux, métaux et alliages divers.
	2-nitroso-1-naphtol	0,1	extraction du complexe	sols, roches.
Cr	diphénylcarbazide	0,02	—	milieux minéraux, végétaux, animaux, métaux et alliages divers.
	ion $Cr O_4$	0,1	—	id.

Tableau VI. 1 (*suite*)

Éléments	Réactions, méthodes	Sensibilités des dosages	Méthodes de séparation utilisables éventuellement	Applications à l'analyse de quelques milieux
Cu	dithizone	0,02	extraction à la dithizone, le dithiocarbamate, l'oxine.	milieux minéraux, végétaux, animaux, métaux et alliages.
	dithiocarbamate,	0,02	id.	id.
	cuproïne,	0,05	extraction du complexe.	id.
	néocuproïne,	0,05	id.	id.
	bathocuproïne,	0,02	id.	id.
	zincon.	0,1	id.	milieux végétaux et animaux.
F	zirconium-alizarine.	0,1	distillation de H_2SiF_6.	sols, végétaux, tissus animaux, eaux.
Fe	sulfocyanure (Fe III),	0,05	extraction du complexe.	minéraux, métaux, milieux biologiques.
	0-phénanthroline (Fe II),	0,05	id.	id.
	1,1'bipyridyle.	0,05	id.	sols, milieux biologiques.
Ga	oxine-chloroforme. (fluorescence)	0,03	extraction à l'éther.	sols, roches.
Ge	« bleu de molybdène »	0,1	distillation de $GeCl_4$.	minéraux, minerais, sols.
	phénylfluorone.	0,05	id.	id.
Hg	dithizone.	0,1	extraction à la dithizone, électrolyse.	milieux biologiques.
	ferrocyanure-nitrobenzène.	0,2	volatilisation du mercure.	id.
I	Ce(IV) H_3AsO_3 (catalyse).	0,02	distillation de I,HI, IIIO.	sols, milieux végétaux et animaux.
In	oxine-chloroforme.	1	extraction à l'oxine, la dithizone.	minerais.
Mg	oxine,	1	—	milieux minéraux, végétaux, animaux.
	jaune titane	0,01	—	id,
Mn	ion MnO_4	0,2	—	milieux minéraux, végétaux et animaux, métaux et alliages divers.
Mn	sulfocyanure,	0,005	extraction du complexe	milieux minéraux, végétaux, aciers.
	dithiol	0,1	id.	id.
Ni	diméthylglyoxime.	0,1	extraction du complexe.	milieux minéraux, végétaux, animaux, métaux ferreux.

Éléments	Réactions, méthodes	Sensibilités des dosages	Méthodes de séparation utilisables éventuellement	Applications à l'analyse de quelques milieux
P	« bleu de molybdène »	0,01	—	milieux minéraux, biologiques, alliages.
	phosphomolybdovanadate.	0,1	—	id.
Pb	dithizone-chloroforme.	0,01	extraction à la dithizone.	milieux minéraux, végétaux, animaux, métaux et alliages.
Pt	chlorure stanneux.	0,1	extraction du complexe.	minerais.
Sb	violet de méthyle.	0,1	distillation de $SbCl_3$, H_3, Sb.	minerais, métaux, alliages.
	rhodamine B.	0,05	extraction du complexe.	id.
Se	diamino-3.3'-benzidine.	0,25	extraction du complexe, distillation de $SeOBr_2$	minerais.
Si	silico-molybdate.	0,05	—	milieux biologiques.
Sn	dithiol.	0,1	extraction à la dithizone, l'oxine, le dithiocarbamate.	produits biologiques et alimentaires.
	phénylfluorone.	0,02	id.	id.
Te	tellure colloïdal.	0,5	distillation de $TeOBr_2$.	
Ti	eau oxygénée.	0,01	électrolyse, précipitation au cupferron.	milieux minéraux, végétaux, animaux, métaux.
Tl	iodure de potassium.	0,05	extraction à la dithizone.	milieux biologiques.
U	fluorure de sodium (fluorescence)	—	—	roches, minerais.
V	phosphotungstène.	0,2	électrolyse, extraction à l'oxine, au carbamate.	milieux minéraux, végétaux, animaux, alliages.
	acide benzohydroxamique.	0,2	id.	id.
W	sulfocyanure,	0,05	extraction du complexe.	milieux minéraux, alliages.
	dithiol.	0,5	id.	
Zn	dithizone,	0,01	extraction à la dithizone, échange d'ions.	milieux minéraux, végétaux, animaux.
	zincon.	0,1		
Zr	acide alizarine-sulfonique.	0,1	précipitation du phosphate.	minerais, métaux, eaux.

BIBLIOGRAPHIE

[1] CHARLOT, G. et BÉZIER, D., *Méthodes électrochimiques d'analyse.* Ed. Masson, Paris (1954).
[2] CHARLOT, G. et BÉZIER, D., *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale.* Ed. Masson, Paris (1954). CHARLOT, G., *Les méthodes de la chimie analytique.* Ed. Masson Paris 1961.
[3] GIBB, T. R. P., *Optical methods of Chemical analysis* (anglais). Ed. Mc Graw Hill Book Co, New York (1942).
[4] HESSE, G., *Les méthodes d'absorption dans le laboraloire de chimie* (allemand) (1943).
[5] LANGE, B., *Analyse colorimétrique.* Ed. Dunod, Paris (1947).
[6] MELLON, M. G., *Colorimetry for Chemists* (anglais). Ed. Smith Chemical Co, Colombus, U. S. A. (1945).
[7] SERVIGNE, M., GUÉRIN de MONTGAREUIL, P., et PINTA, M., *Fractionnement chromatographique et dosage de la vitamine* A. C. N. R. S., Paris (1951).
[8] SNELL, F. D. et SNELL, C. T., *Colorimetric methods of analysis* (anglais). Ed. Van Nostrand Co, Princeton, U. S. A., Vol. I (1956).
[9] SNELL, F. D., SNELL, C. T. et SNELL, C. A., *Colorimetric methods of analysis* (anglais). Ed. Van Nostrand Co, Princeton. U. S. A., Vol. II (1956). Vol. II A (1959).
[10] VACHER, M., et LORTIE, Y., Dosage spectrophotométrique du calciférol en milieu organique complexe. *C. R. Acad Sci.*, **216**, p. 780-782 (1943).

CHAPITRE VII

DOSAGE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE
Lithium, sodium, potassium, rubidium, césium. Béryllium, magnésium, calcium, strontium, baryum. Scandium, yttrium, lantane, terres rares.

Dans ce chapitre sont étudiés les éléments des colonnes I **A**, II **A** et III **A** du tableau de classification.

1. MÉTAUX ALCALINS : Li, Na, K, Rb, Cs.

1.1. Sodium et potassium.

Ces éléments sont rarement considérés comme éléments traces si l'on prend ce terme dans le sens défini en tête de cet ouvrage. Les procédés colorimétriques ou spectrophotométriques sont d'autre part peu sensibles donc pratiquement peu applicables. On doit avoir recours à des procédés indirects : précipitation d'un acétate triple d'uranyle de sodium et d'un métal divalent, suivie du dosage spectrophotométrique de l'ion uranyle.

Une nouvelle méthode colorimétrique de dosage du sodium est basée sur la mesure du complexe coloré formé avec l'acide violurique ; ce réactif donne avec les métaux alcalins et alcalino-terreux des complexes caractéristiques, solubles dans la diméthylformamide ; la sensibilité est de l'ordre de 50 à 100 µg/ml. Sur ce principe, Muraca et Bonsack [42] déterminent le sodium dans le sérum sur une prise d'essai initiale de 0,4 ml.

La détermination du potassium n'est pas moins délicate. On peut citer la méthode à la dipicrylamine : en solution neutre ou faiblement alcaline, les dipicrylaminates de lithium, sodium, magnésium donnent à froid avec les sels de potassium un précipité rouge de dipicrylaminate de potassium, soluble dans l'acétone ; cette solution présente un maximum d'absorption vers 400 mµ. Il faut finalement 10 à 100 µg de potassium dans 50 ml de solution photométrée. La méthode, applicable aux milieux biologiques, est aujourd'hui pratiquement abandonnée au profit des méthodes spectrographiques.

1.2. Lithium, rubidium, césium.

Les éléments lithium, rubidium, césium sont fréquemment trouvés dans les roches, les sols, les milieux biologiques, à des teneurs inférieures à une partie par million, à côté de fortes quantités de sodium et potassium ; on connaît peu de bonnes techniques spectrophotométriques de dosage, les méthodes spectrographiques d'arc et de flamme sont préférables.

1.2.1. Lithium.

Le lithium peut être déterminé spectrophotométriquement à l'état de périodate triple de fer, de lithium et de potassium : le périodate ferrique et potassique précipite en milieu alcalin le lithium ; le précipité, lavé avec une solution d'hydroxyde de potassium, est redissous dans un acide dilué : le rapport Fe/Li étant constant et égal à 0,124, il suffit de titrer colorimétriquement le fer dans cette solution.

Procédé pratique.

Il faut environ 20 à 100 µg de Li ; la solution des chlorures est évaporée à sec et reprise par la quantité minimale d'eau ; on ajoute 7 à 8 ml d'alcool éthylique absolu et 20 ml d'éther ; ce mélange est agité, abandonné 5 minutes puis filtré : le résidu (lithium) est lavé avec 5 ml de mélange alcool-éther (1/4) puis évaporé à sec et redissous dans 1 ml d'hydroxyde de potassium *N* ; cette solution est portée à 90-100 °C et additionnée de 2 ml de périodate ferrique de potassium, chauffée 5 minutes à 100 °C refroidie puis filtrée ; le résidu est lavé à l'hydroxyde de potassium *N* (1 ml) et redissous à froid dans 10 ml d'acide chlorhydrique *N*. Cette solution est mise dans une fiole jaugée de 25 ml avec 10 ml d'eau, 3 ml de sulfocyanure de potassium 2 *M* ; le fer est titré au sulfocyanure.

La solution de périodate est préparée comme suit :

12 ml de $Fe\,Cl_3$ 0,10 *M* dans HCl 0,2 *N* sont ajoutés lentement à un mélange de 10 ml de KOH 2*N* et 40 ml de solution aqueuse contenant 2,3 g de paraperiodate de potassium ; l'ensemble est dilué à 100 ml avec KOH 2 *N*.

A consulter : SANDELL [48], NAZARENKO et FILATOVA [44].

On peut encore retenir le dosage du lithium avec le *thoron* : le lithium donne un complexe orange en milieu alcalin avec le *thoron* ou acide *o*-(2 hydroxy-3,6-disulfo-1-naphthylazo-)-benzènearsonique ; le calcium et le magnésium doivent être inférieurs à dix fois la concentration de lithium, et le sodium à 50 fois le lithium.

La méthode est la suivante :

1 ml de solution contenant 10 à 100 µg de Li est additionné de 0,2 ml de solution d'hydroxyde de potassium à 20 %, 7 ml d'acétone et 1 ml de solution de thoron à 0,2 % ; le mélange est jaugé à 10 ml avec de l'eau puis photométré 30 minutes après, à 486 mµ.

A consulter : KIVZNETSOV [27], THOMASON [60].

1.2.2. Rubidium, césium.

Il n'existe pratiquement pas de méthodes sensibles de dosage spectrophotométrique de ces éléments : on utilise de préférence les méthodes spectrographiques de flamme ou d'arc.

2. BÉRYLLIUM, MAGNÉSIUM, CALCIUM, STRONTIUM, BARYUM

2.1. Béryllium.

Le béryllium donne des réactions colorées avec l'acide sulfosalicylique (MEEK et BANKS) [39], l'acide quinizarine-sulfonique-2 (CUCCI et coll.) [7], le *p*-nitrophényl-azo-orcinol (VINCI) [63], la quinalizarine ; en outre il donne avec le morin une fluorescence très sensible. Les procédés à la quinalizarine et au morin sont les plus sensibles pour la détermination de traces de béryllium dans les roches, les silicates, les argiles, les milieux biologiques, les alliages métalliques...

2.1.1. Méthode à la quinalizarine.

$$1,2\text{-}(OH)_2\ C_6H_2COC_6H_2\ \text{-}\ 5,8(OH)_2\ CO$$

La quinalizarine donne, en milieu alcalin, un complexe bleu avec le béryllium dans lequel le rapport moléculaire Be/quinalizarine est égal à 2/1. Le béryllium peut être déterminé par comparaison de la coloration à une gamme de solutions étalons ou par mesure optique d'absorption bien que la longueur d'onde utile ne soit pas encore bien connue.

Les éléments, magnésium, terres rares, scandium, cobalt, nickel et cuivre donnent également une coloration bleue, même en faibles quantités. Cependant, le cuivre et le nickel peuvent être complexés par addition de cyanure de potassium. Lithium, alcalino-terreux, zinc, mercure, plomb, thorium réagissent également avec la quinalizarine mais plus faiblement. De fortes quantités de fer doivent être déplacées, préalablement, à l'éther. L'aluminium, le sodium, les sulfates, les phosphates ne gênent pas.

Le procédé est le suivant :

L'extrait contenant 1 à 5 μg de béryllium dans 5 à 10 ml est additionné d'une quantité suffisante d'hydroxyde de sodium pour avoir une concentration 0,2 à 0,3 N et 0,5 N en présence de fortes quantités d'aluminium. Une série de solutions d'étalonnage est préparée, contenant des doses croissantes de béryllium et la même quantité d'hydroxyde de sodium et d'aluminium que les solutions étudiées. A chaque échantillon on ajoute 1,0 ml de quinalizarine et l'on compare aussitôt les colorations ; celles-ci sont peu stables en milieu basique.

On prépare la solution de quinalizarine en agitant 10 mg de produit en poudre dans 100 ml d'acétone jusqu'à dissolution presque complète, on filtre et l'on conserve la solution à l'abri de la lumière.

La technique est étudiée par FISCHER [12], FISCHER et WERNET [14].

2.1.2. Méthode au morin.

Le morin (3, 5, 7, 2′, 4′-pentahydroxyflavone, $C_{15}H_{10}O_7,2H_2O$, *P.M.* = 238,26) donne avec le béryllium, en milieu alcalin, une fluorescence jaune-vert stable ; elle est sensible à 10^{-3} µg/ml en lumière ultraviolette. Certains ions peuvent gêner le dosage : Li, Ca, Zn, terres rares, Cu, Ag...

Il faut une très forte quantité de Li pour interférer sur la fluorescence (1 000 µg Li sont équivalents à 1 µg Be) ; l'interférence du calcium est éliminée par addition de pyrophosphate de sodium et celle du zinc par addition de cyanure de potassium.

Les ions AlO_2^-, SiO_3^{--}, PO_4^{3-}, F^- et BO_2^- ne gênent pas. La méthode est applicable aux milieux complexes telles que les roches silicatées. On peut améliorer le dosage en séparant au préalable les ions béryllium des alcalino-terreux, du magnésium, du manganèse, du fer par précipitation de l'hydroxyde de béryllium en présence de thioglycolate de sodium ; le précipité, après fusion alcaline est redissous et traité au morin. L'analyse des roches est effectuée selon SANDELL [49] comme suit : l'échantillon (0,25 g) est attaqué à l'acide sulfurique et fluorhydrique, amené à sec et repris par 2 ml d'acide chlorhydrique et 20 ml d'eau puis filtré. On ajoute au filtrat de l'ammoniaque concentré jusqu'à formation d'un début de précipité qui est redissous par une goutte acide chlorhydrique. La solution est portée à ébullition et additionnée de 2,5 ml d'acide thioglycolique et d'ammoniaque jusqu'à odeur persistante, on laisse quelques minutes à ébullition et l'on filtre. Le précipité est lavé avec la « solution de lavage » (voir plus loin la composition des réactifs) puis à l'eau ; il est séché et transvasé dans un creuset de nickel avec 0,75 g d'hydroxyde de sodium en pastille (environ 10 fois la quantité de résidu) puis fondu au rouge sombre pendant dix minutes. Après refroidissement, le produit est dissous par 13 ml d'eau et 2 à 3 gouttes d'alcool éthylique (servant à réduire le manganèse éventuel). On filtre dans une fiole jaugée de 50 ml. Le résidu sur filtre est calciné et refondu si l'on craint une solubilisation incomplète du béryllium. On ajoute dans la fiole jaugée 0,1 ml de méthyle orange et l'on neutralise à l'acide chlorhydrique concentré.

Le dosage fluorimétrique est effectué ainsi : 20 ml de la solution précédente sont mis dans un tube de 30 ml avec 5 ml de pyrophosphate de sodium ; on prépare une série de mélanges étalons contenant une quantité équivalente de chlorure de sodium et d'aluminium, d'hydroxyde de sodium et de pyrophosphate, avec des quantités croissantes de béryllium (de 0 à 0,5 µg environ). On ajoute à chaque solution 0,20 ml de solution de morin et l'on mélange par agitation. La comparaison des solutions d'échantillons et de témoins est faite

en lumière ultraviolette, lumière de **Wood** par exemple. On peut parfois éviter la précipitation à l'ammoniaque en complexant les ions gênants comme il a été dit plus haut.

Réactifs :

Acide thioglycolique : solution à 80 %.

Solution de lavage : 10 ml HCl concentré et 10 ml NH_4OH concentré sont dilués à 1 000 ml ; juste avant utilisation ajouter à 100 ml de cette solution 2 ml d'acide thioglycolique neutralisé à l'ammoniaque.

Pyrophosphate de sodium : solution aqueuse saturée.

Méthyle-orange : solution aqueuse à 0,01 %.

Hydroxyde de sodium : solution à 3 %.

Morin : 50 mg de morin dans 100 ml d'acétone.

Solution étalon de béryllium : solution à 10 µg/ml préparée à partir de $BeSO_4$, 4 H_2O.

Solution étalon de chlorure de sodium : 3 g NaOH et quantité utile de HCl pour neutraliser, dans 100 ml.

Solution étalon d'aluminium : solution à 0,05 g Al_2O_3/ml.

A consulter : HALEY et BASSIN [19], MORRIS et Coll. [41].

2.1.3. Applications.

Concernant l'analyse des métaux, on peut citer les travaux suivants : LUKE et CAMPBELL [33] : dosage dans les alliages de cuivre ; COVINGTON et MILES [5] : dosage dans le titane ; WOOD et ISHERWOOD [67] : dosage dans le magnésium. Sur l'analyse des milieux et tissus biologiques : LAITINEN et KIVALO [29] : dosage dans les cendres de produits biologiques ; TORIBARA et SHERMAN [61] : dosage dans l'urine, les os, les tissus...

2.2. Magnésium.

Il existe aujourd'hui de très nombreuses méthodes de détermination colorimétrique ou spectrophotométrique du magnésium ; DUVAL [10] préconise les procédés au jaune titane, au magnéson II, à la quinalizarine et à l'oxinate.

Ces méthodes exigent pour séparer les ions gênants Fe^{3+}, Al^{3+}, PO_4^{3-}... une préparation souvent délicate qui les rend difficilement applicables à l'analyse de routine.

2.2.1. Méthodes au jaune titane et au jaune thiazol.

L'hydroxyde de magnésium colloïdal absorbe le *jaune thiazol* et le *jaune titane* en donnant une coloration rose dont le maximum de transmission optique est situé entre 525 et 530 mµ.

La quantité utile d'échantillon est fixée par la concentration du magnésium : on doit opérer sur une quantité de 5 à 50 µg de magnésium. Les éléments et composés interférant sur la réaction sont : P, gênant à partir de 200 µg, Al, à partir de 5 à 10 µg, Fe, Si, ainsi que les matières organiques même en faible

quantité, et Ca à partir de 200 μg ; Ag, Hg (I), Hg (II), Cd, Cu, Pb, Mn, Li donnent des colorations gênantes ; Sb, As (III), As (V) inhibent plus ou moins la coloration.

L'échantillon minéralisé et dissous dans un acide est traité à l'ammoniaque en présence de chlorure d'ammonium pour précipiter Fe, Al, PO_4^{3-}, et, éventuellement, Mn, Cu, Zn, Ni. Le filtrat est amené à sec et traité à l'acide nitrique jusqu'à élimination des sels ammoniacaux puis repris par quelques gouttes d'acide chlorhydrique 1/2 chaud et une quantité suffisante d'eau pour dissoudre ; le mélange est jaugé à un volume convenable. Une fraction aliquote (0,5 à 5 μg de Mg) est mise dans une fiole jaugée de 50 ml, puis neutralisée à l'hydroxyde de sodium, et diluée à 35 ml ; on y ajoute 1,0 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine pour stabiliser la coloration, 1 ml de solution de chlorure de calcium, 1 ml de solution de *jaune titane* et enfin 5 ml de solution d'hydroxyde de sodium avant de jauger à 50 ml.

On mesure l'absorption de la solution dans la région verte aussitôt après. L'étalonnage est fait à l'aide de solutions préparées dans les mêmes conditions et contenant 0, 1, 2, 3, 4 et 5 μg de magnésium.

Réactifs :

Jaune titane : solution aqueuse à 0,15 % fraîchement préparée.
Hydroxyde de sodium : solution *N* (exempte de carbonate).
Chlorure de calcium : solution à 1 % de Ca, dans HCl 0,01 *N*.
Chlorhydrate d'hydroxylamine : solution aqueuse à 5 %.
Magnésium : solution d'étalonnage à 0,01 % préparée à partir de magnésium, dans HCl 0,01 *N*.

A consulter : Méthode au *jaune titane* : SCHACHTSCHABEL et ISERMEYER [51], YOKOSUKA [68], CHALLIS et WOOD [4], MAROTZ et ZOHLER [36]. Méthode au *jaune thiazol* : YOUNG et GILL [69], KENYON et OPLINGER [25].

2.2.2. Méthode à l'hydroxyquinoléine ou oxine.

La 8-hydroxyquinoléine précipite le magnésium en milieu alcalin (*p*H 10), la solubilité est alors 46 μg de magnésium par litre. Le précipité peut être redissous dans l'acide chlorhydrique pour déterminer l'absorption de l'hydroxyquinoléine à 365 mμ. On peut encore transformer le complexe magnésien en complexe ferrique soluble dans le chloroforme avec une coloration verte caractéristique. L'oxinate de Mg copulé avec un diazoïque donne un colorant rouge stable utilisable pour le dosage. Quel que soit le moyen employé à la détermination de l'oxinate de magnésium, le problème initial est la précipitation sélective du magnésium ; en effet, l'oxine précipite, à *p*H alcalin, de petites quantités de nombreux métaux (Al, Fe, Cu...). On peut soit les précipiter au préalable par l'oxine en milieu acide acétique-acétate, soit traiter les oxinates précipités (à *p*H 10) par le chloroforme qui ne laisse insoluble que l'oxinate de magnésium (SIDERIS) [56].

La détermination colorimétrique de l'oxinate sera faite selon l'une des techniques suivantes :

1° l'oxinate de magnésium (50 à 100 μg de magnésium) est filtré et lavé à l'ammoniaque (solution au 1/25 et saturée d'oxinate de magnésium). Le précipité est redissous par 1 ml d'acide chlorhydrique 0,1 *N* et transvasé dans une fiole jaugée de 10 ou 25 ml ; on mesure l'absorption de cette solution à 365 mμ ; la densité optique est stable et suit la loi de BEER.

A consulter : JAVILLIER et LAVOLLAY [23], LAVOLLAY [30] ;

2° l'oxinate de magnésium est redissous dans 1 ml d'acide chlorhydrique 0,01 *N* et mis dans une fiole jaugée de 10 ou 25 ml avec 0,1 ml de chlorure ferrique.

On mesure, après 30 minutes, l'absorption de cette solution dans la région orange ou à $\lambda = 650$ mμ ; l'étalonnage est sensiblement linéaire.

A consulter : LAVOLLAY [30], HOFFMANN [21], GERBER, CLAASSEN et BORUFF [17].

Réactifs :

8-hydroxyquinoléine : solution à 5 % dans l'acide acétique 2 *N*.

Ammoniaque : solution de lavage à 1/25 et saturée d'oxinate de Mg dans le cas de dosages de traces très faibles de Mg.

Chlorure ferrique : solution à 5 % de $FeCl_3$, $6H_2O$ dans HCl 0,1 *N*.

Autres travaux à consulter : WILLSON [66], LUKE et CAMPBELL [34], MC ALLISTER [37], KIRBY et CRAWLEY [26].

2.2.3. Autres méthodes.

On peut encore signaler la méthode au *solochrome cyanine* R 200 : CHALLIS, et WOOD [4] ; celle à l'*eriochrome black* T : HARVEY et coll. [20], SMITH [57], POLLARD et MARTIN [46], et enfin le procédé utilisant le 1-azo-2-hydroxy-3-4 (2,4 diméthylcarboxanilido)-naphtalène-1'-2-hydroxybenzène-5-sulfonate de sodium (MANN et YOE) [35], sensible à 0,02 p. p. m. de magnésium et permettant le dosage sur des quantités de magnésium de 0,5 à 10 μg ; la méthode pratique est la suivante :

5 ml d'alcool éthylique contenant 0,75 ml de réactif sont ajoutés à 3-5 ml de la solution d'échantillon, contenant 10 à 100 μg Mg ajustée à *p*H acide en présence de phénolphtaléine. Cette solution est mise dans une fiole jaugée de 25 ml avec 0,5 ml de solution de borax à 3 % puis ajustée au volume avec de l'alcool éthylique, la coloration est mesurée 30 minutes après à 510 mμ.

Les autres techniques ne présentent pas d'avantages spéciaux sur celles qui viennent d'être décrites, on se reportera aux travaux de LAVOLLAY [30], ALTEN, WEILAND et KURMIES [1], DETERDING et TAYLOR [8]...

Les procédés spectrophotométriques de détermination des traces de magnésium sont, comme on l'a vu, assez délicats puisqu'il faut séparer les éléments gênants souvent nombreux ; bien menée l'analyse peut cependant être précise à mieux que 5 %. On peut lui préférer les techniques spectrographiques, par

étincelle ou flamme, plus exactes et surtout plus simples, si l'on met à part l'appareillage utile.

2.3. Métaux alcalino-terreux.

On dispose actuellement de peu de procédés spectrophotométriques d'absorption suffisamment spécifiques pour la détermination directe des traces d'alcalino-terreux ; les réactions colorées avec ces métaux manquent de spécificité et de sensibilité ; une séparation chimique devient indispensable. On utilise soit des procédés indirects basés sur la détermination de l'anion lié au métal alcalino-terreux étudié, soit certaines réactions colorées directes.

2.3.1. Détermination du calcium.

Le principe de la méthode est le suivant : le calcium est précipité à l'oxalate et l'ion oxalique déterminé ensuite par une méthode indirecte ; les ions oxaliques ne donnant pas de composés colorés, on les utilise pour réduire des ions colorés ; à cet effet, les sels cériques conviendraient bien mais l'intensité de la coloration de ces ions n'est, en général, pas suffisante. SENDROY [54] a montré qu'en ajoutant des iodures au milieu on formait des ions I^{3-} fortement colorés en rouge ; l'atténuation de la coloration de ces ions est fonction de la concentration de calcium. C'est finalement par détermination colorimétrique des ions I^{3-} que l'on dose le calcium. Comme on le voit, la méthode est triplement indirecte, mais elle permet cependant de travailler sur des quantités absolues de calcium de l'ordre de 100 µg. SENDROY [54] utilise cette technique pour le dosage du calcium dans le sérum sanguin.

Une autre méthode consiste à reprendre le précipité d'oxalate par une quantité connue de permanganate de potassium dont on dose l'excès d'ions MnO_4^- non réduits, par la mesure de leur absorption optique à 526-546 mµ ; la méthode est décrite par SCOTT et JOHNSON [53].

Parmi les méthodes de dosage direct, on peut citer la méthode à l'*eriochrome noir* T. : YOUNG et SWEET [70], HARVEY et coll. [20], à la *murexide* : SCHWARZENBACH et GYSLING [52], WILLIAMS et MOSER [65], DIGGINS [9], à l'*acide chloranilique* : LE PEINTRE [31], TEERIE [59]..., à l'*alizarine* : NATELSON et PENNIALL [43].

Cette dernière méthode est particulièrement applicable à la microanalyse et l'analyse des traces. A titre d'exemple on dose comme suit le calcium dans le sang : 1 ml d'eau est ajouté à 0,02 ml de sérum ; le mélange est additionné de 2,0 ml de triéthanolamine à 1,5 % et 3,0 ml d'alcool octylique contenant 0,004 % d'alizarine recristallisée ; le mélange est agité 20 minutes, centrifugé 5 minutes ; la phase organique séparée est photométrée à 560 mµ.

2.3.2. Détermination du baryum.

Le dosage spectrophotométrique du baryum est également un problème difficile. On peut soit précipiter le chromate de baryum et le redissoudre dans

l'acide chlorhydrique pour déterminer colorimétriquement l'ion CrO_4 : FREDIANI et BABLER [15], soit précipiter le baryum par une quantité connue d'un chromate alcalin et mesurer ensuite l'excès de ce dernier : CRISTOW [6].

La méthode exige une quantité de baryum de l'ordre de 1 000 µg, ce qui nécessite en général un enrichissement préalable accompagné, en outre, d'une séparation des éléments gênants : calcium, strontium, plomb...

Le dosage néphélométrique du baryum à l'état de sulfate a été appliqué à la recherche de traces ; les résultats n'apparaissent pas satisfaisants.

2.3.3. Détermination du strontium.

Il n'existe pratiquement pas de méthode spectrophotométrique pour la détermination du strontium ; on a songé à mesurer la coloration rouge des complexes formés avec l'*acide rhodizonique* ou la *tétrahydroxyquinone*, en milieu neutre. Ces méthodes sont très imprécises car on doit séparer le baryum qui donne des réactions analogues avec ces réactifs. On peut signaler encore la technique de dosage à *l'acide chloranilique*. Le strontium, en solution à *p*H 5-7, est précipité par l'acide chloranilique en solution aqueuse à 0,05 %. Après séparation de l'insoluble par centrifugation, l'excès d'acide chloranilique est déterminé par mesure spectrophotométrique de la solution à 530 mµ. Ca, Ba, Cu, Mn, Al donnent également des complexes insolubles perturbant le dosage.

A consulter : LUCCHESI, LEWIN et VANCE [32].

2.3.4. Conclusion.

Il convient d'être extrêmement prudent avant d'employer les techniques spectrophotométriques d'absorption dans la détermination des traces d'éléments alcalino-terreux ; comme on l'a vu, elles manquent souvent de sensibilité et exigent presque toujours la séparation de ces éléments entre eux.

La spectrographie de flamme ou d'arc est préférable et permet souvent la détection directe de traces, de l'ordre d'une partie par million (1 p. p. m.).

3. SCANDIUM, YTTRIUM, LANTHANE, TERRES RARES

Les méthodes spectrophotométriques sont actuellement peu satisfaisantes pour la détermination des éléments scandium, yttrium, lanthane, terres rares ; d'une part, leur concentration extrêmement faible dans les milieux usuels si l'on met à part certains minerais, d'autre part leurs propriétés physico-chimiques très voisines compliquent considérablement le problème. On possède aujourd'hui dans le domaine de la chimie des terres rares un certain nombre de données qui mériteraient d'être approfondies ; il est toutefois difficile de présenter, pour le moment, des techniques véritablement au point et suffisamment éprouvées. On ne peut donner qu'un aspect résumé des connaissances actuelles, ne comprenant que le principe des méthodes de détermination spectrophoto-

métrique. L'ensemble du problème analytique et micro-analytique des terres rares ainsi que des éléments scandium, yttrium et lanthane a été traité de façon très approfondie par DUVAL [10] dans son traité sur la micro-analyse et par TROMBE et coll. [62] dans un ouvrage très complet sur l'ensemble du problème des terres rares.

3.1. Scandium, yttrium.

Le *scandium* peut être séparé des terres rares, du thorium, du zirconium, du manganèse, du magnésium, du calcium par extraction de son sulfocyanure $ScH(SCN)_4$ par l'éther : FISCHER et BOCK [13] : l'échantillon en milieu chlorhydrique 0,5 *N* est traité par un excès de sulfocyanure d'ammonium puis agité en présence d'éther ; après extraction, l'éther est distillé et le sulfocyanure détruit à l'acide nitrique.

On dose le scandium, soit en déterminant la fluorescence du complexe formé avec le *morin* en milieu faiblement acide : BECK [2], soit en mesurant l'absorption optique de la laque bleue formée avec l'*alizarine* et extractible à l'acétate d'éthyle ou l'alcool isoamylique : BECK [3], EBERLE et LERNER [11].

Il existe peu de méthodes spectrophotométriques de dosage de l'*yttrium* (voir paragraphe 3.2).

3.2. Lanthane.

Le procédé le plus simple de séparation du lanthane consiste en une succession de précipitations fractionnées (TROMBE) [62] ; dans le groupe des terres rares cet élément est aujourd'hui facilement séparé par échange d'ions sur résine synthétique, **Dowex** 50 (PINTA) [45]. Le dosage spectrophotométrique repose sur la mesure du complexe coloré violet, formé avec l'*alizarine sulfonate de sodium* (KOLTHOFF et ELMQUIST) [28]. Une autre méthode repose sur la mesure du complexe formé avec l'*hématoxyline* : le lanthane donne à *p*H 6,2, avec ce réactif, une laque absorbant à 600 mμ et sensible à 0,3 μg/ml ; l'yttrium donne également avec l'hématoxyline un complexe, absorbant à 650 mμ : le dosage simultané des deux éléments est possible (SARMA et RAGHAVARAO) [50].

3.3. Cérium.

Le cérium se différencie des autres métaux du groupe des terres rares par sa possibilité de donner des ions tétravalents Ce (IV). Cette propriété est mise à profit aussi bien pour purifier que pour doser cet élément.

Le cérium peut être extrait, soit sous forme de nitrate par le mélange acide nitrique-éther, soit en présence de citrate de sodium et sous forme d'oxinate par le chloroforme.

Les procédés colorimétriques classiques de détermination sont fondés sur la réaction d'oxydation :

$$\text{Ce (III)} \rightarrow \text{Ce (IV)},$$

suivie, soit de la mesure directe de l'absorption de l'ion cérique coloré Ce (IV), soit de la mesure indirecte d'un composé organique coloré réductible par l'ion cérique Ce (IV).

Dans le dosage direct on utilise généralement le persulfate d'ammonium et le nitrate d'argent en milieu sulfurique 1 à 2 *N* ou l'eau oxygénée en milieu nitrique à 3 % pour oxyder totalement les ions céreux Ce (III). La solution d'ions Ce (IV) est jaune-orange mais la coloration est peu sensible et ne permet pas de déterminer moins de 80 μg ; d'autre part, de nombreux éléments gênent le dosage : La, Nd, Pr, Ni, Co, V, Pt, Pd, Au, Fe, U... ainsi que les métaux donnant des ions colorés oxydables comme Cr et Mn ; les métaux Fe et U peuvent facilement être séparés au préalable par extraction des sulfocyanures à l'acétate d'éthyle : HURE et SAINT-JAMES [22]. Il y a intérêt à travailler en lumière monochromatique dans la région violette, 315-320 mμ : KASLINE et MELLON [24], FREEDMAN et HUME [16], MEDALIA et BYRNE [38].

Il existe d'autre part de nombreuses méthodes indirectes. La *brucine*, en particulier, est oxydable par les ions cériques en formant un composé fortement coloré en rouge (SHEMYAKIN et VOLKOVA) [55] ; la solution de cérium doit contenir 100 μg par ml en milieu sulfurique *N* ; les ions Ce (III) sont oxydés en Ce (IV) avec 0,2 mg de persulfate d'ammonium dont l'excès est ensuite détruit par ébullition ; après refroidissement, la solution est additionnée de 0,25 ml de brucine à 0,1 % dans l'acide sulfurique *N*, puis jaugée à 10 ml ; l'absorption est mesurée dans le « bleu », dix minutes après.

GORDON et FEIBUSH [18] utilisent les ions cériques Ce^{4+} pour oxyder les ions ferreux Fe (II) en ions ferriques Fe (III) ; l'excès d'ions Fe (II) est mesuré ensuite à l'*o*-phénanthroline. La méthode est la suivante : un volume convenable de solution de cérium contenant 20 à 1 000 μg, exempte de chlore, est additionné de 2-4 ml d'acide sulfurique concentré et dilué à 10 ou 25 ml ; on ajoute 0,3 g de bioxyde de plomb et après agitation, 10 ml exactement de sulfate ferreux et d'ammonium à 0,42 % dans l'acide sulfurique 1/70 ; on ajoute successivement 10 ml d'*o*-phénantroline à 0,1 % pour complexer l'excès de Fe (II) et de l'ammoniaque concentré jusqu'à coloration rouge ; le *p*H est ajusté à 2,5-2,8 et la solution diluée à 100 ml puis photométrée à 505 mμ.

Une autre technique consiste à extraire le cérium tétravalent, en milieu citrate d'ammonium *p*H 9,9-10,5, par l'hydroxyquinoléine en solution chloroformique ; cette solution présente un maximum d'absorption à 505 mμ. La méthode est appliquée au dosage du cérium de 0,02 à 0,2 % dans la fonte : WESTWOOD et MEYER [64].

3.4. Terres rares.

Le dosage spectrophotométrique des terres rares à l'état de traces n'est pratiquement pas réalisable ; il n'existe pas actuellement de moyen sensible ; on doit au préalable procéder à un enrichissement chimique classique.

L'échantillon, minéralisé et solubilisé dans un acide, est traité à l'acide sulfhydrique. Les sulfures insolubles sont filtrés ; la solution est oxydée et traitée à l'ammoniaque en présence de chlorure d'ammonium ; les terres rares précipitent ainsi que scandium, yttrium, thorium, zirconium, titane, niobium, tantale, tungstène avec des quantités variables de fer, aluminium, chrome, vanadium, uranium, acide phosphorique, manganèse, zinc, cobalt, alcalino-terreux... ; plusieurs précipitations peuvent être nécessaires pour éliminer ces derniers éléments : le précipité est alors redissous à l'acide chlorhydrique puis traité à l'ammoniaque comme ci-dessus.

Les méthodes spectrophotométriques sont fondées sur la mesure directe des spectres d'absorption des ions terres rares ; ces éléments présentent en effet des bandes d'absorption de 350 à 1 000 mμ, en général assez étroites, peu intenses et de sensibilité variable ; ces bandes sont notées au tableau VII-1 (SPEDDING et coll.) [58], (MOELLER et BRANTLEY) [40]. Les interférences des spectres entre eux rendent l'analyse souvent difficile.

TABLEAU VII.1.

Bandes d'absorption des terres rares en solution nitrique.

Eléments	Longueurs d'onde (mμ)	Eléments interférents
Pr	446	Sm
Nd	521	Er
	740	
	798	Dy
Sm	402	Pr – Nd
Eu	396	Sm
Gd	273	
Dy	910	Ho – Yb – Er
Ho	643	Tm – Er
Er	521	Ho – Tm
	653	Ho – Tm
Tm	684	Ho – Er
Yb	950	Dy – Er
	973	Dy – Er

Une méthode plus sensible repose sur la mesure des complexes que forment les *terres rares*, en particulier l'yttrium, le lanthane, le néodyme, le samarium, le praséodyme, l'europium, le gadolinium et le terbium avec l'*alizarine rouge-S* (RINEHART) [47] ; l'absorption des complexes formés est environ 100 fois plus sensible que l'absorption directe des ions ; les autres terres rares doivent être séparées sur échangeur d'ions.

Les méthodes de dosage des *terres rares* par spectrophotométrie de flamme sont souvent plus sélectives tandis que les méthodes par spectrographie de fluorescence sont plus sensibles ; ces techniques sont étudiées, chapitres XIII et XXIII.

A consulter : TROMBE et coll. [62].

BIBLIOGRAPHIE

[1] ALTEN, F., WEILAND, H. et KURMIES, B., Dosage colorimétrique du magnésium (allemand). *Angew. Chem.*, **46**, p. 697 (1933).

[2] BECK,-G., Essai microchimique pour le scandium (anglais). *Mikrochim. Acta*, **2**, p. 9-12 (1937).

[3] BECK, G., Dosage du scandium avec la quinalizarine et la similitude du pyrophosphate de scandium et du phytate de scandium (anglais). *Mikrochim. Acta.*, **34**, p. 282-285 (1949).

[4] CHALLIS, H. J. G. et WOOD, D. F., Dosage absorptiométrique du magnésium dans le titane et ses alliages (anglais). *Analyst.*, **79**, p. 762-770 (1954).

[5] COVINGTON, L. C. et MILES, M. J., Détermination du béryllium dans les alliages de titane (anglais). *Anal. Chem.*, **28**, p. 1728-1730 (1956).

[6] CRISTOW, S., Dosage photométrique du baryum (allemand). *Z. Anal. Chem.*, **125**, p. 278-286 (1943).

[7] CUCCI, M. W., NEUMAN, W. F. et MULRYAN, B. J., Etude quantitative de la réaction entre le béryllium et l'acide sulfonique-2-quinizarine (anglais). *Anal. Chem.*, **21**, p. 1358-1360 (1949).

[8] DETERDING, H. C. et TAYLOR, R. G., Dosage du magnésium dans les alliages d'aluminium (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **18**, p. 127-129 (1946).

[9] DIGGINS, F. W., Stabilisation du purpurate d'ammonium par la méthode colorimétrique (anglais). *Analyst.*, **80**, p. 401-402 (1955).

[10] DUVAL, C., *Traité de microanalyse minérale*. Ed. Presses Scient. Int., Paris, Tomes I, II, III, IV (1954, 1955, 1957, 1958).

[11] EBERLE, A. R. et LERNER, M. W., Séparation et détermination du scandium. Méthode spectrophotométrique utilisant l'alizarine-*S* (anglais). *Anal. Chem.*, **27**, p. 1551-1554 (1955).

[12] FISCHER, H., Détection et détermination de petites quantités de béryllium avec l'aide de la quinalizarine (allemand). *Z. Anal. Chem.*, **73**, p. 54-64 (1928).

[13] FISCHER, W. et BOCK, R., La préparation des composés purs du scandium (allemand). *Z. Anorg. Chem.*, **249**, p. 146-197 (1942).

[14] FISCHER, W. et WERNET, J., Détermination de petites quantités de béryllium par voie chimique (allemand). *Angew. Chem.*, A **60**, p. 729-733 (1948).

[15] FREDIANI, H. A. et BABLER, B. J., Méthode colorimétrique pour le dosage du baryum (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **11**, p. 487-489 (1939).

[16] FREEDMAN, A. J. et HUME, D. N., Dosage du cérium. Méthode photométrique avec correction radiométrique (anglais). *Anal. Chem.*, **22**, p. 932-936 (1950).

[17] GERBER, L., CLAASSEN, R. I. et BORUFF, C. S., Estimation du magnésium avec le 8-hydroxyquinoléine. Microtitration et procédés photométriques (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **14**, p. 658-661 (1942).

[18] GORDON, L. et FEIBUSH, A. M., Détermination spectrophotométrique du cérium après oxydation en Ce (IV) avec le bioxyde de plomb (anglais). *Anal. Chem.*, **27**, p. 1050-1051 (1955).

[19] HALEY, T. J. et BASSIN, M., Isolement, purification et dérivés des pigments des plantes relatifs au Rutin (anglais). J. *Am. Pharm. Assoc.*, **40**, p. 111-112 (1951).

[20] HARVEY, A. E., KOMARMY, J. M. et WYATT, G. M., Détermination colorimétrique du magnésium avec l'Eriochrome-Noir-T. (anglais). *Anal. Chem.*, **25**, p. 498-500 (1953).

[21] HOFFMANN, W. S., Une méthode colorimétrique pour le dosage du magnésium dans le sérum, basée sur la précipitation par l'hydroxyquinoléine (anglais). *J. Biol. Chem.*, **118**, p. 37 (1937).

[22] HURE, J. et SAINT-JAMES SCHONBERG, R., Dosage colorimétrique de faibles quantités de cérium dans l'uranium. *Anal. Chim. Acta.*, **9**, p. 415-424 (1953).

[23] JAVILLIER, M. et LAVOLLAY, J., Dosage du magnésium par la méthode au 8-hydroxyquinoléine en chimie biologique et agricole. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **16**, p. 1531-1541 (1934).

[24] KASLINE, C. T. et MELLON, M. G., Solutions pour étalons colorimétriques. VII : Solutions aqueuses de sels des éléments 23-29 (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **8**, p. 463-465 (1936).

[25] KENYON, O. A. et OPLINGER, G., Détermination du magnésium dans les produits alcalins. Méthode photométrique utilisant le jaune thiazol (anglais). *Anal. Chem.*, **27**, p. 1125-1129 (1955).

[26] KIRBY, K. W. et CRAWLEY, R. H., Dosage de U, Zn, Mg, Fe dans les alliages de bismuth (anglais). *Anal. Chim. Acta.*, **19**, p. 363-368 (1958).

[27] KIVZNETSOV, V. I., Réaction colorimétrique du lithium (russe). *Zhur. Anal. Khim.*, **3**, p. 295-302 (1948).

[28] KOLTHOFF, I. M. et ELMQUIST, R., Les solubilités de l'oxalate de lanthane et de l'hydroxyde de lanthane dans l'eau. La mobilité des ions lanthanes à 25° C (anglais). *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **53**, p. 1217-1225 (1931).

[29] LAITINEN, H. A. et KIVALO, P., Dosage fluorimétrique des traces de béryllium (anglais) *Anal. Chem.*, **24**, p. 1467-1471 (1952).

[30] LAVOLLAY, J., *Applications de la 8-hydroxyquinoléine à l'analyse biologique.* Hermann & Cie., Paris, n° **419** (1938).

[31] LE PEINTRE, M., Dosage spectrophotométrique du calcium dans les eaux par l'acide chloranilique. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **231**, p. 968-970 (1950).

[32] LUCCHESI, P. J. et LEWIN, S. Z., VANCE, J. E., Détermination colorimétrique du strontium avec l'acide chloranilique (anglais). *Anal. Chem.*, **26**, p. 521-523 (1954).

[33] LUKE, C. L. et CAMPBELL, M. E., Dosage photométrique du béryllium dans les alliages Be-Cu (anglais). *Anal. Chem.*, **24**, p. 1056-1057 (1952).

[34] LUKE, C. L. et CAMPBELL, M. E., Détermination photométrique du magnésium dans le nickel électronique (anglais). *Anal. Chem.*, **26**, p. 1778-1780 (1954).

[35] MANN, C. K. et YOE, J. H., Détermination spectrophotométrique de magnésium avec : sodium 1-azo-2-hydroxy-3-(2, 4-diméthylcarboxanilido) naphtalène-1'-(2-hydroxybenzène-5-sulfonate) (anglais). *Anal. Chem.*, **28**, p. 202-206 (1956).

[36] MAROTZ, R. et ZOHLER, A., La détermination de magnésium dans le fer (allemand). *Angew. Chem.*, **67**, p. 123-126 (1955).

[37] Mc ALLISTER, R. A., Dosage absorptiométrique indirect du magnésium avec 4-aminophénazone (4-aminoantipyrine) (anglais). *Analyst.*, **79**, p. 522-523 (1954).

[38] MEDALIA, A. I. et BYRNE, B. J., Dosage spectrophotométrique du cérium (IV) (anglais). *Anal. Chem.*, **23**, p. 453-456 (1951).

[39] MEEK, H. V. et BANKS, C. V., Dosage spectrophotométrique du béryllium dans l'aluminium avec l'acide sulfosalicylique (anglais). *Anal. Chem.*, **22**, p. 1512-1516 (1950).

[40] MOELLER, T. et BRANTLEY, J. C., Terres rares. Estimation spectrographique de certains éléments des terres rares (anglais). *Anal. Chem.*, **22**, p. 433-441 (1950).

[41] MORRIS, Q. L., GAGE, T. B. et WENDER, S. H., Séparation et purification du Morin sur une résine échangeuse d'ions (anglais). *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, p. 3340-3341 (1955).

[42] MURACA, R. F. et BONSACK, J. P., Dosage photométrique du sodium dans le sérum du sang avec l'acide violurique (anglais). *Chemist. Analyst.*, **44**, p. 38-40 (1955).

[43] NATELSON, S. et PENNIAL, R., Estimation colorimétrique d'ultramicro-quantités de calcium dans le sérum humain sous forme de complexe avec l'alizarine (anglais). *Anal. Chem.*, **27**, p. 434-437 (1955).

[44] NAZARENKO, V. A. et FILATOVA, V. Y., Dosage semimicrocolorimétrique rapide du lithium dans les minéraux et les minerais (russe). *Zhur. Anal. Khim.*, **5**, p. 234-238 (1950).

[45] PINTA, M., Analyse des terres rares fractionnées sur colonne d'échangeurs d'ions. *J. Rech. C. N. R. S.*, **22**, p. 19-35 (1953).

[46] POLLARD, F. H. et MARTIN, J. V., Dosage spectrophotométrique des métaux contenus dans les alcalino-terreux avec la muréxide, l'Eriochrome-Noir-*T*, et avec l'*o*-crésol-phtaléine complexon (anglais). *Analyst.*, **81**, p. 348-353 (1956).

[47] RINEHART, R. W., Détermination spectrophotométrique de quelques terres rares et de l'yttrium avec l'alizarine-rouge-*S* (anglais). *Anal. Chem.*, **26**, p. 1820-1822 (1954).

[48] SANDELL, E. B., *Colorimetric Determination of traces of metals* (anglais). Ed. Intersc. Pub., New York (1952).

[49] SANDELL, E. B., Dosage du béryllium dans les roches siliceuses (anglais). *Anal. Chim Acta.*, **3**, p. 89-95 (1949).

[50] SARMA, T. P. et RAGHAWARAO, B. S. V. L'hématoxiline : un réactif colorimétrique pour le lanthane et l'yttrium (anglais). *J. Sci. Ind. Res.*, **14b**, p. 450-453 (1955).
[51] SCHACHTSCHABEL, P. et ISERMEYER, H., Dosage du magnésium au moyen du jaune de titane (allemand). *Z. Pflanzen. Dung Boden.*, **67**, p. 1-8 (1954).
[52] SCHWARZENBACH, G. et GYSLING, H., Indicateurs métalliques. I. La murexide, indicateur de calcium et d'autres ions métalliques. Formation du complexe et absorption de la lumière (allemand). *Helv. Chim. Acta.*, 32, p. 1314-1325 (1949).
[53] SCOTT et JOHNSON, C. R., Dosage spectrophotométrique du calcium (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **17**, p. 504-506 (1945).
[54] SENDROY, J., Dosage photométrique de l'acide oxalique et du calcium et ses applications pour la micro et ultramicro analyse du sérum (anglais). *J. Biol. Chem.*, **144**, p. 243-258 (1942).
[55] SHEMYAKIN, F. M. et VOLKOVA, V. A., Réactions des terres rares et des éléments alliés des polyphénols et des alcaloïdes. VII. Dosage colorimétrique du cérium au moyen de brucine et la réaction du persulfate avec la brucine (anglais). *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, **9**, p. 698-700 (1939).
[56] SIDERIS, C. P., Microdosage colorimétrique du magnésium (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **12**, p. 232-233 (1940).
[57] SMITH, A. J., Méthode colorimétrique pour l'estimation du magnésium contenu dans le sérum (anglais). *Biochem. J.*, **60**, p. 522-527 (1955).
[58] SPEDDING, F. H., FULMER, E. I., BUTLER, T. A., GLADROW, E. M., GOBUSH, M., PORTER, P. E., POWELL, J. E. et WRIGHT, J. M., La séparation des terres rares par échange d'ions. III : Installation d'essai de séparation en série anglais). *J. Am. Soc. Chem.*, **69**, p. 2812-2818 (1947).
[59] TEERIE, A. E., Détermination colorimétrique du calcium dans le sang par l'acide chloranilique (anglais). *Chemist. Analyst.*, **43**, p. 18-21 (1954).
[60] THOMASON, P. F., Détermination spectrophotométrique du lithium (anglais). *Anal. Chem.*, **28**, p. 1527-1530 (1956).
[61] TORIBARA, T. Y. et SHERMAN, R. E., Chimie analytique de micro-quantités de béryllium (anglais). *Anal. Chem.*, **25**, p. 1594-1597 (1953).
[62] TROMBE, F., LA BLANCHETAIS, H., GAUME-MAHN, F. et LORIERS, J., *Scandium, Yttrium. Eléments des terres rares. Actinium.* Dans la Collection *Nouveau traité de chimie minérale* par PASCAL, Ed. Masson, Paris (1960).
[63] VINCI, F. A., Chimie analytique du béryllium (anglais). *Anal. Chem.*, **25**, p. 1580-1585 (1953).
[64] WESTWOOD, W. et MEYER, A., Dosage du cérium dans la fonte (anglais). *Analyst.*, **73**, p. 275-282 (1948).
[65] WILLIAMS, M. B. et MOSER, J. H., Détermination colorimétrique du calcium avec le purpurate d'ammonium (anglais). *Anal. Chem.*, **25**, p. 1414-1417 (1953).
[66] WILLSON, A. E., Procédés rapides avec le 8-quinolinol pour le dosage du magnésium (anglais). *Anal. Chem.*, **23**, p. 754-757 (1951).
[67] WOOD, C. H. et ISERWOOD, H., Emploi de Solochrome cyanine comme réactif colorimétrique du béryllium (anglais). *Metallurgia*, **39**, p. 321-323 (1949).
[68] YOKOSUKA, C. S., Etude sur l'analyse du nickel métallique (japonais). *Jap. Analyst.*, **4**, p. 99-103 (1955).
[69] YOUNG, H. Y. et GILL, R. F., Dosage du magnésium dans le tissu des plantes par le jaune thiazol (anglais). *Anal. Chem.*, **23**, p. 751-754 (1951).
[70] YOUNG, A. et SWEET, T. R., Complexes de l'Eriochrome-Noir-T avec Ca et Mg (anglais). *Anal. Chem.*, **27**, p. 418-420 (1955).

CHAPITRE VIII

DOSAGE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE
Titane, zirconium, hafnium, thorium. Vanadium, niobium, tantale. Chrome, molybdène, tungstène, uranium. Manganèse, rhénium.

Dans ce chapitre traitant des éléments des groupes IV **A** à VII **A**, une place importante est réservée aux métaux : *titane*, *zirconium*, *thorium*, *vanadium*, *chrome*, *molybdène* et *manganèse*, fréquemment trouvés dans les milieux naturels à des teneurs variables de 10^{-3} à 10^{-4} ; vanadium, molybdène et manganèse sont considérés comme des « *oligo-éléments* » pouvant avoir un rôle essentiel en physiologie végétale et animale ; on comprend toute l'importance analytique de ces métaux à l'état de traces.

1. TITANE, ZIRCONIUM, HAFNIUM, THORIUM

1.1. Titane.

Le dosage du titane à l'état de traces intéresse principalement les aciers et les milieux biologiques, éventuellement les sols. Le procédé de dosage spectrophotométrique le plus classique est basé sur la mesure du complexe coloré orange formé par le titane en milieu sulfurique en présence d'*eau oxygénée :*

$$TiOSO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows H_2\left[TiO_2(SO_4)_2\right] + H_2O$$

les ions gênants sont :

V (v), Mo (vi), W (vi), Cr (vi), Fe (iii) ;

le maximum d'absorption est à 410 mμ en milieu sulfurique ; la coloration est très intense et permet de détecter 0,1 μg de titane dans 10 ml ; la loi de Beer est vérifiée jusqu'à 50 μg/ml.

Le titane peut être séparé par électrolyse sur cathode de mercure sous 7 à 10 V et 0,15 à 0,5 A/cm² en milieu sulfurique ; les métaux suivants se déposent :

Fe, Co, Ni, Cr, Mo, Cu, Zn, Ga, Rh, Ag, Cd, Sn, Hg, Bi... ; restent en solution : Ti, Zr, terres rares, V, Th, Be, Mg, alcalino-terreux, alcalins...

1.1.1. Dosage dans les aciers.

Une quantité de 1 g est attaquée à l'acide *nitroperchlorique* puis dissoute dans 25 ml d'eau et 4 ml d'acide phosphorique concentré ; l'oxyde chromique Cr_2O_3 est détruit par addition de quelques gouttes d'acide sulfureux. La solution est séparée de la silice insoluble, par filtration, et recueillie dans une fiole jaugée de 50 ml ; à 5 ml de cette solution, on ajoute 0,10 ml d'eau oxygénée à 30 % et l'on mesure l'absorption à 400 mμ ; un essai témoin est fait sur une seconde fraction de 5 ml additionnée de 0,10 ml d'eau, par différence de mesure de ces deux solutions on obtient l'absorption propre au titane.

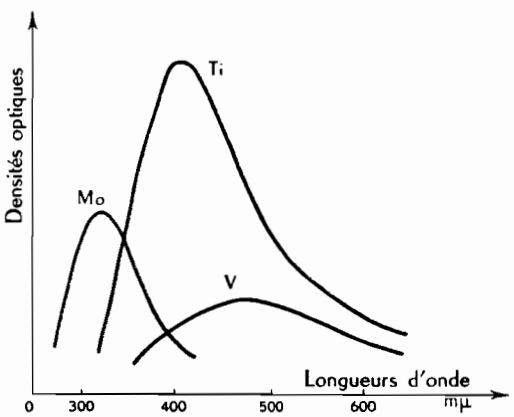


FIG. VIII-1. — Courbes d'absorption de Mo, Ti, V, en présence d'eau oxygénée, en milieu sulfurique.

Le molybdène et le vanadium gênent le dosage ainsi que le montrent les courbes d'absorption de la figure VIII-1. Pour corriger le dosage du titane des interactions de Mo et V, on doit effectuer les mesures à $\lambda_1 = 330$, $\lambda_2 = 400$ et $\lambda_3 = 460$ mμ. Soit : K_1^{Ti}, K_2^{Ti}, K_3^{Ti}, — K_1^{Mo}, K_2^{Mo}, K_3^{Mo}, — K_1^{V}, K_2^{V}, K_3^{V} les coefficients d'absorption de Ti, Mo, V aux longueurs d'ondes λ_1, λ_2, λ_3 ; et D_1, D_2, D_3 les mesures d'absorption à λ_1, λ_2, λ_3. On peut écrire :

$$D_1 = K_1^{Ti} \times C_{Ti} + K_1^{Mo} \times C_{Mo} + K_1^{V} \times C_V$$
$$D_2 = K_2^{Ti} \times C_{Ti} + K_2^{Mo} \times C_{Mo} + K_2^{V} \times C_V$$
$$D_3 = K_3^{Ti} \times C_{Ti} + K_3^{Mo} \times C_{Mo} + K_3^{V} \times C_V$$

C_{Ti}, C_{Mo} et C_V sont les concentrations de titane, molybdène et vanadium dans la solution photométrée. Ces trois équations permettent de déterminer les concentrations de Ti, Mo, V.

A consulter : WEISSLER [147], MILNER, PROCTOR et WEINBERG [94].

1.1.2. Dosage dans les milieux biologiques.

Les cendres de 50 à 100 g d'échantillon sont dissoutes dans de l'acide sulfurique 2 *N* avec une quantité suffisante d'acide tartrique pour faire une concentration de 1 à 2 % et quelques milligrammes de fer Fe (III) comme entraîneur. Le titane est précipité de cette solution par un excès de cupferron à 5 % en solution aqueuse, le précipité est filtré et lavé avec une solution de cupferron à 0,2 % dans l'acide sulfurique 2 *N*, puis séché, calciné et fondu au pyrosulfate de potassium. Le résidu est redissous dans de l'acide sulfurique dilué ; une quantité convenable d'acide tartrique est ajoutée pour faire environ 1 % ; la solution est ensuite neutralisée à l'ammoniaque, saturée d'acide sulfhydrique, et rendue ammoniacale ; le précipité de sulfure ferreux est filtré et lavé avec une solution diluée de sulfure d'ammonium ; le filtrat, additionné d'acide sulfurique (pour faire 2 *N*) est porté à ébullition pour éliminer l'acide sulfhydrique ; quelques milligrammes de sel de zirconium sont ajoutés à la solution et celle-ci précipitée au cupferron ; le précipité est filtré, lavé, calciné, fondu au pyrosulfate de potassium (0,1 g) et redissous dans 5 à 10 ml d'acide sulfurique 1/20 auquel on ajoute 1 ml d'eau oxygénée à 3 % ; les solutions d'étalonnage contiendront une quantité de sulfate de potassium équivalente aux solutions d'échantillons.

A consulter : MAILLARD et ETTORI [87].

1.1.3. Autres méthodes.

Le titane Ti (IV) donne à *p*H 4-6, avec l'*acide chromotropique* (1,8-dihydroxy-3,6-naphtalène disulfonate) un complexe de couleur orange absorbant à 420 et 650 mμ et sensible à moins de 1 μg Ti/ml. Le fer Fe (III) gêne et doit être réduit à l'état ferreux par l'acide ascorbique ; Mn, Cu, Ni, Cd, Zn, Al, U, Zr, Cr (III) et Te (II) ne gênent pas le dosage ; la méthode est décrite par BRANDT et PREISER [19].

Le *tiron* (1, 2 dihydroxybenzène 3,5 disulfonate de sodium) est un réactif analogue à l'acide chromotropique. Il donne avec le titane un complexe absorbant à 380 mμ : DUHAYON [41], SHERWOOD et CHAPMAN [125]. La solution contenant le titane est tamponnée par 5 ml d'acétate de sodium à 8 % et 5 ml d'acide acétique 1/15 ; le mélange, additionné de 1 ml d'eau oxygénée à 1 % et de 2 ml de solution de tiron à 40 %, est finalement jaugé à 50 ml ; la coloration est mesurée après deux heures trente minutes à 380 mμ.

CROUTHAMEL et coll. [35] décrivent une méthode particulièrement sensible, basée sur la mesure d'absorption dans l'acétone, du complexe formé par le titane (IV) avec les sulfocyanures : l'échantillon contenant le titane est solubilisé dans un faible volume d'acide sulfurique concentré (2 ml) ; la solution est additionnée de 2 ml d'acide chlorhydrique concentré et 15 ml de solution de sulfocyanure d'ammonium à 22,8 % dans l'acétone ; le mélange, étendu à 25 ml, est agité ; la phase organique est séparée, additionnée de 1 ml d'acide

chlorhydrique et 5 ml de sulfocyanure et jaugée à 25 ml avec de l'eau ; la solution est abandonnée 5 minutes à 20 °C puis photométrée à 417 mμ.

On peut encore retenir les méthodes de dosage du titane à l'*acide ascorbique* : HINES et BOLTZ [65], KORKISCH et FARAG [81], au *phénylfluorone* : SANO [118], *à l'alizarine rouge S* : GOTO, KAKITA et NAMIKI [52].

1.1.4. Applications.

NEUNHOCFFER [97] détermine le titane dans les minéraux, ZIEGLER-GLEMSER [160] dans les minéraux et les fontes, SCHOFFMANN et MALISSA [123] dans les minerais et les métaux ferreux : dans cette technique, les métaux lourds sont séparés par extraction à l'acide pyrrolidine-dithiocarbamique dans le chloroforme, le titane est mesuré spectrophotométriquement par la méthode à l'eau oxygénée ; l'analyse des alliages à base de cuivre, aluminium et fer, est étudiée par WIEDMANN [149] qui utilise la méthode de dosage à l'acide chromotropique. Sur l'analyse des aciers on peut consulter également SIMMLER et coll. [129] et PICKERING [104]...

1.2. Zirconium.

Cet élément est assez répandu dans la nature, généralement accompagné du hafnium et son dosage intéresse les roches, les minerais, les sols. Il entre aussi dans la composition de certains aciers et alliages ; on ne lui connaît pas de rôle biologique.

On le sépare de la plupart des métaux, sous forme de phosphate diacide de zirconium, très peu soluble en milieu chlorhydrique ou sulfurique 1/10 ; le précipité séparé et lavé est redissous après fusion alcaline.

1.2.1. Méthodes de dosage.

Le zirconium, comme le hafnium donne en milieu chlorhydrique 4 *N*, avec l'acide *alizarine sulfonique* ou *alizarine rouge S*, un complexe coloré rose-violet présentant une absorption maximale à 525 mμ.

L'échantillon (contenant entre 20 et 270 μg de ZrO_2), solubilisé, est mis dans une fiole jaugée de 100 ml avec une quantité convenable d'acide chlorhydrique pour que la solution diluée à 100 ml soit 0,20 *N* en HCl ; on ajoute ensuite 1 ml d'acide thioglycolique à 10 % pour réduire les ions Fe (III), et une quantité suffisante d'eau pour faire environ 90 ml. Après une ou deux minutes (disparition de la coloration bleue) on ajoute, en agitant, 2 ml d'alizarine sulfonate de sodium en solution à 0,05 % et l'on jauge à 100 ml pour mesurer, une heure après, l'absorption de la solution à 525 mμ.

La concentration des ions F^- doit être inférieure à 10 μg/ml ; les éléments gênants de dosage sont : Hf, P, Si, Mo, Sb, W.

A consulter : GREEN [53], GUBELI et JACOB [61], MANNING et WHITE [88], SILVERMAN et HAWLEY [127].

D'autres méthodes ont été appliquées à l'analyse des traces : KHALIFA et ZAKI [77] emploient le colorant « Fast Grey R. A. » ; HORTON [69], le *thoron* ; GRIMALDI, et WHITE [59], la *quercitine* ; GEIGER et SANDELL [59], le *morin*.

1.2.2. Applications.

On peut citer les travaux de PIRS [107], GREEN [53], DEGENHARDT [39], GRIMALDI et WHITE [59] sur l'analyse des roches, minerais, argiles et eaux ; BRICKER et WALTERBURY [20], sur le dosage des traces de zirconium (quelques μg) dans le plutonium ; WENGERT [147] sur l'analyse des alliages de magnésium ; MILLS et HERMON [93] sur l'analyse de l'aluminium ; SILVERMAN et HAWLEY [127] sur l'analyse du thorium...

1.3. Hafnium.

Le hafnium (autrefois celtium) accompagne généralement le zirconium. Le dosage suit les mêmes méthodes et en particulier la méthode à l'*acide alizarine-sulfonique* ; en fait, on détermine la somme hafnium + zirconium. Il n'existe pratiquement pas de méthodes spectrophotométriques pour les différencier ; on doit avoir recours à des procédés gravimétriques indirects : CLASSEN [29].

1.4. Thorium.

L'analyse du thorium intéresse principalement les minerais et les sols ; on le trouve dans les milieux biologiques : urine, sang... et dans certaines eaux minérales.

Le thorin ou thoron, sel de sodium de l'acide (hydroxy-2-disulfo-3,6-naphtylazo-1) -2 benzène-arsonique, donne avec les solutions de thorium à *p*H 0,3-1,2 une coloration rouge dont on peut mesurer l'absorption à 545 mμ ; elle est sensible à quelques μg/ml. Le processus expérimental est le suivant :

Une quantité de 0,2 à 0,5 g de minerai ou de sol est chauffée à 500 °C avec 3 g de fluorure KHF_2 puis repris par 100 ml d'eau bouillante et 20 ml d'acide fluorhydrique à 48 % ; l'insoluble (fluorure de thorium) est séparé et dissous avec 19 g de nitrate d'aluminium $Al(NO_3)_3$, $18H_2O$ et 2,5 ml d'acide nitrique, dans la quantité minimale d'eau ; cette solution est concentrée au bain-marie à 20 ml puis extraite deux fois par 20 ml d'oxyde de mésityle : le thorium passe dans la couche organique qui est lavée trois fois avec 20 ml de solution contenant 380 g de nitrate d'aluminium dans 170 ml d'eau, et 30 ml d'acide nitrique. Le thorium est alors extrait par agitation avec 20 ml d'eau puis dilué à 200 ml ; une fraction aliquote (1 000 μg de Th) est diluée avec 140 ml d'eau, 20 ml de thorin à 0,1 % en solution aqueuse ; le *p*H est ajusté à 0,8 avec de l'acide perchlorique et la solution finalement amenée à 200 ml. Le spectre d'absorption est mesuré à 545 mμ. L'erreur est de l'ordre de 2 à 5 %.

A consulter : THOMASON et coll. [135], MARGERUM et coll. [89], BANKS et BYRD [4], GRIMALDI et FLETCHER [57].

On peut encore citer le dosage du thorium à l'acide carminique : BECK [8], au morin : FLETCHER et MILKEY [46].

Parmi les applications analytiques on peut retenir ; le dosage des traces de thorium (0,0001 %) dans le plomb, le zinc et le cadmium : POHL [108], le dosage dans les minéraux, la monazite : CLINCH [30], les minerais : PURUSHOTTAM [111].

2. VANADIUM, NIOBIUM, TANTALE

2.1. Vanadium.

Cet élément est recherché et dosé dans les roches, les sols, les produits végétaux et animaux, les alliages. La séparation des ions gênants est souvent faite par électrolyse (voir I^re^ partie, chapitre IV).

2.1.1. Méthode à l'eau oxygénée.

En milieu acide, le vanadium (v) donne une intense coloration brun-rouge avec l'*eau oxygénée* suivant la réaction :

$$VO_2(SO_4)_3 + 2\ H_2O_2 \rightarrow VO_2(SO_4)_3 + 2\ H_2O$$

le complexe présente des maxima d'absorption à 460 et 290 mμ.

Un excès d'eau oxygénée atténue la réaction en formant un complexe jaune dont la formule serait : $VO_2(OH)_3$.

Quelques métaux donnent des réactions analogues avec l'eau oxygénée : Ti, Mo (VI). La coloration du titane peut être réduite en ajoutant un fluorure ; cependant, en présence de quantités notables de titane et molybdène, on doit mesurer l'absorption à trois longueurs d'onde comme dans la technique de dosage du titane (voir paragraphe 1.1.1). Fe^{3+}, $Cr_2O_7^{2-}$, WO_4^{2-} interfèrent aussi sur l'absorption, principalement à 460 mμ.

L'extrait étudié est mis en solution sulfurique de manière à ce que l'acidité de la solution photométrée soit 1 à 2 *N* ; on y ajoute 0,25 ml d'eau oxygénée à 3 % et l'on mesure l'absorption à 450 mμ en la comparant à une gamme de témoins de même acidité et de même concentration en H_2O_2 ; le titane, en faible quantité peut être complexé avec 1 ml d'acide fluorhydrique.

A consulter : WRIGHT et MELLON [157], TELEP et BOLTZ [133].

2.1.2. Méthode au phosphotungstène.

Les solutions acides de vanadate donnent en présence d'*acide phosphorique* et de *tungstate de sodium* un complexe phosphotungstovanadique soluble et coloré en jaune. Cette propriété est à la fois sélective et sensible : la coloration est stable 24 heures ; l'absorption est mesurée à 400 mμ ; on peut doser 2 μg de V dans 10 ml. Quelques ions colorés sont gênants : Cr (VI), Cu (II), Co (II)... Le molybdène Mo (VI) ne gêne pas quand le rapport pondéral Mo/V est inférieur à 200.

Le dosage de milieux complexes : roches, sols, végétaux... exige l'extraction du vanadium sous forme d'oxinate, par le chloroforme. On procède comme suit :

L'échantillon minéralisé (environ 1 à 2 g) est fondu au carbonate de sodium et redissous à l'eau avec quelques gouttes d'alcool pour réduire les ions MnO_4^- ; la solution est jaugée à 100 ml. Une fraction aliquote de 25 à 50 ml est mise dans une fiole Erlenmeyer avec quelques gouttes de méthyl-orange et de l'acide sulfurique 4 *N* jusqu'à virage de l'indicateur ; après dégagement du gaz carbonique la solution est transvasée pour extraction dans une ampoule à décanter avec 3 à 6 gouttes d'hydroxyquinoléine (solution à 2,5 % dans l'acide acétique 1/8) et 3 à 6 ml de chloroforme. La phase organique est séparée et l'opération répétée jusqu'à ce que la solution chloroformique soit jaune. Les extraits chloroformiques sont évaporés dans un creuset de platine avec 0,2 g de carbonate de sodium puis chauffés jusqu'à fusion pendant 2 minutes ; le résidu est repris par quelques millilitres d'eau, 1 ml d'acide sulfurique 4 *N* 1,0 ml d'acide phosphorique 1/2 et 0,5 ml de solution de tungstate de sodium 0,5 *M* et jaugé à 10 ou 25 ml.

Les échantillons riches en vanadium et ne contenant pas de chrome, n'exigent pas l'extraction à l'oxine.

Cette méthode est décrite par SANDELL [117], WATKINSON [146].

2.1.3. Méthode à l'acide benzohydroxamique : analyse des plantes et des sols.

JONES et WATKINSON [74] déterminent le vanadium, en mesurant l'absorption à 450 mμ du complexe formé avec l'*acide benzohydroxamique* ; l'analyse des plantes et des sols exige, après solubilisation de l'échantillon, une séparation du fer par électrolyse, une extraction des métaux lourds au dithiocarbamate et finalement une extraction du complexe vanadique.

La méthode est la suivante :

5 à 15 g de plante séchée sont solubilisés par attaque nitroperchlorique ; la silice est insolubilisée et filtrée ; la solution est alors électrolysée sur cathode de mercure sous une tension de 6 V, avec un courant de 4 à 5 A pendant une heure. La solution est ensuite traitée par quelques gouttes d'eau de brome et portée à ébullition, puis additionnée de 4 gouttes d'eau oxygénée à 30 %. Le mélange refroidi est extrait par agitation avec une solution aqueuse de dithiocarbamate de pyrrolidine et d'ammonium à 2 % et en présence de chloroforme. La phase organique contenant le vanadium sous forme de carbamate est évaporée à sec et le composé organique détruit par 1 ml d'acide nitrique et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré ; le résidu est repris par 10 ml d'eau, quelques gouttes d'eau de brome puis porté à ébullition.

Cette solution est additionnée de 1 ml d'acétate d'ammonium à 10 %, 2 gouttes de bleu de bromophénol et d'une quantité convenable d'ammoniaque à 20 % pour amener la coloration au bleu (*p*H 4,6). Le mélange est mis

dans une ampoule à décanter, étendu à 50 ml avec de l'eau puis additionné de 2 ml de solution de benzohydroxamate de potassium 0,1 *M* (solution ajustée à *p*H 5 avec de l'acide acétique glacial) ; après 5 minutes, le mélange est agité plusieurs fois avec des portions de 3 ml d'un solvant composé d'une partie d'octanol 2 (alcool caprylique) et 3 parties de tétrachlorure de carbone ; les phases organiques sont réunies, jaugées à un volume convenable et photométrées à 450 mμ. Les solutions d'étalonnage sont préparées à partir de solutions aqueuses de vanadium ajustées à *p*H 4,6 et extraites comme ci-dessus de manière à constituer une gamme titrant de 0,2 à 10 μg V/ml.

A consulter également : WISE et BRANDT [153], COMPAAN [31].

2.1.4. Dosage dans les aciers.

L'échantillon (5 g) est solubilisé par 60 ml d'acide sulfurique 1/9 et la solution est diluée avec 50 ml d'eau chaude ; on y ajoute, à l'aide d'une burette, une solution à 8 % de bicarbonate de sodium jusqu'à formation d'un précipité persistant, puis un excès de 2 ml de bicarbonate ; après une minute d'ébullition, le précipité (vanadium) est filtré, lavé à l'eau chaude, séché et fondu avec 10 fois son poids d'hydroxyde de sodium, et dissous dans 50 ml d'eau froide. Cette solution est additionnée de 0,5 g d'hydroxyde de sodium, portée à ébullition 10 minutes et filtrée ; le précipité est lavé avec une solution à 2 % d'hydroxyde de sodium et 1 % de sulfate de sodium. Le filtrat et les solutions de lavage sont réunis et jaugés à 100 ml ; le vanadium est déterminé sur une fraction aliquote par la méthode à l'eau oxygénée ou à l'acide phosphotungstique décrite ci-dessus.

A consulter : FOUCART et VANDALL [47], WAKAMATSU [140], WISE et BRANDT [153], ROSOTTE et JAUDON [115].

2.1.5. Autres méthodes.

Le vanadium peut être déterminé dans les végétaux par extraction du cupferronate par le chloroforme et mesure colorimétrique du complexe (BERTRAND) [12] (WILLARD et coll.) [151].

Le dosage du vanadium à l'état d'oxinate est étudié par TALVITIE [131], SUGAWARA et coll. [130].

2.1.6. Applications diverses.

Outre les travaux déjà cités, on peut mentionner ceux de TANAKA [132] sur le dosage dans les minerais et les minéraux ; BANNERJEE et COLISS [5] sur le dosage dans les cendres de houille et d'huile de schiste ; NAITO et SUGAWARA [96] sur le dosage dans les eaux naturelles ; HOPPS et BERK [68], WISE et BRANDT [153], CHATELLUS [23], SHERWOOD et CHAPMAN [125], sur le dosage dans les fuels et produits pétroliers ; Mc ALOREN et REYNOLDS [91] sur le dosage dans le chrome ; TALVITIE [131], ROCKHOLD et TALVITIE [114] sur le dosage

dans les produits animaux, en particulier l'urine ; BLANQUET [16] sur le dosage dans les métaux, Fe, Co, Ni, Mo, Cr, W...

2.2. Niobium, tantale.

Ces métaux sont simultanément présents à côté du titane dans de nombreux minerais ; leurs propriétés physiques et chimiques très voisines rendent leur détermination difficile.

L'*eau oxygénée*, en milieu sulfurique donne avec ces éléments des complexes colorés absorbant dans le «*visible*» et «l'*ultra-violet*» ; la réaction est peu sensible et le dosage de traces exige une extraction préalable de Nb, Ta, Ti sous forme de cupferronates. On pourra consulter les travaux de PICKUP [105], LANGMYHR [84], CHARLOT et SAULNIER [22], WATERBURY et BRICKER [145]. A noter également, la méthode de dosage du niobium au *sulfocyanure* avec extraction du complexe à l'éther : CROUTHAMEL, HJELTE et JOHNSON [35], WARD et MARRANZINO [143], GRIMALDI [56], la méthode à l'*oxine* : KASSNER et coll. [76] et les méthodes de dosages du niobium et du tantale dans les minerais à l'aide du pyrocatéchol : ZAJKOVSKIJ [159], et du pyrogallol : ERDER [43].

3. CHROME, MOLYBDÈNE, URANIUM

Il existe de bons procédés spectrophotométriques de détermination de ces éléments dont les applications sont nombreuses et importantes.

3.1. Chrome.

Le chrome existe à des teneurs très variables dans de nombreux minéraux, roches, sols : on le trouve également dans certains végétaux et milieux biologiques.

On dispose principalement de deux méthodes de détermination des traces de chrome ; la première est basée sur la mesure de la coloration de l'ion CrO_4^{2-}, la seconde, sur la mesure de la coloration que donnent les sels de chrome avec la *diphénylcarbazide* ; cette dernière est cinq fois plus sensible.

3.1.1. Méthode à la diphénylcarbazide. Analyse des roches, sols et extraits de sols.

Les solutions acides de chromate donnent avec la diphénylcarbazide une coloration violette, très sensible, avec un maximum d'absorption vers 540 mμ ; la solution d'échantillon doit contenir 0,02 à 0,5 μg/ml de Cr (VI) ; on détecte dans le milieu étudié jusqu'à 1 p. p. m. Les oxydants gênent l'analyse en détruisant le complexe ; il convient de les éliminer. En fait, peu d'ions interfèrent sur la coloration : seul le vanadium est gênant si le rapport pondéral V/Cr est supérieur à 1/10 ; il faut alors séparer le vanadium à l'oxine.

Méthode pratique : roches, sols, extraits de sols...

L'échantillon est attaqué par fusion alcaline dans les proportions de 0,25 à 0,5 g de produit contenant 1 à 500 μg de Cr et 2,5 à 5 g de carbonate de sodium, puis dissous dans quelques millilitres d'eau chaude et porté à ébullition avec quelques gouttes d'alcool éthylique destiné à réduire les ions MnO_4^- ; la solution est ensuite filtrée, lavée à l'eau contenant un peu de carbonate ; une quantité convenable d'acide sulfurique est ajoutée pour neutraliser les carbonates (dégagement total du gaz carbonique) et amener le titre d'acidité de la solution, une fois jaugée, à 0,2 *N* ; on ajoute 1 ou 2 ml de diphénylcarbazide (solution à 0,25 % dans un mélange eau-acétone 1/1) et l'on jauge au volume (25 ou 50 ml), pour mesurer l'absorption 10 à 15 minutes plus tard.

Si le vanadium est en quantité gênante, on l'extrait à l'oxine : la solution initiale est amenée à l'aide d'acide sulfurique à *p*H 4,4 (méthyle-orange), additionnée de 0,1 ml d'oxine (solution à 2,5 % dans l'acide acétique 2 *N*) et extraite trois fois par 3 ml de chloroforme ; après séparation et évaporation du chloroforme de la phase aqueuse, celle-ci est filtrée, additionnée d'acide sulfurique (pour avoir une acidité finale de 0,2 *N*) et de 1 ml de diphénylcarbazide comme ci-dessus.

Si l'on craint une réduction des chromates, on ajoute à la solution de l'échantillon 5 gouttes d'acide nitrique, 1 ml de persulfate d'ammonium à 2,5 %, on porte à ébullition quelques minutes et l'on refroidit avant l'introduction de la diphénylcarbazide.

Cette méthode est applicable à tous les milieux complexes : sols, roches, minerais, produits végétaux et animaux. Elle est étudiée et décrite par Van der Valt et Van der Merwe [139], Urone [137]...

Elle trouve de nombreuses applications : dosage dans les minerais et les sols : Brookshier et Freund [21], Wood et Santon [155] ; dans les milieux biologiques : Urone et Anders [138], Grogan et coll. [60] ; dans les métaux et alliages, fer et acier : Kahn et Moyer [78], Dean et Beverly [38], aluminium : Erdey et Inczedy [44], bronze : Kahn et Moyer [78]...

3.1.2. Détermination du chrome sous forme d'ion chromique.

Les ions CrO_4^{2-} en solution à *p*H > 9 présentent un maximum d'absorption à 370 mμ utilisable pour le dosage ; l'uranium et le cérium peuvent interférer sur la coloration ainsi que Cu (II), Mn (VII) et Fe (III).

La méthode est utilisable pour le dosage du chrome dans les minerais de fer, dans les aciers et les alliages ; elle comporte une séparation fer-chrome.

On dissout 1 à 5 g d'échantillon (quantité convenable pour avoir environ 500 μg de Cr) dans de l'acide sulfurique à 10 % (10 ml d'acide par gramme d'échantillon, avec un excès de 10 ml d'acide) ; on porte à ébullition jusqu'à dissolution complète. La solution est diluée à 100 ml à l'eau chaude et additionnée d'une solution de bicarbonate à 8 % jusqu'à obtention d'un précipité permanent ; un excès de 4 ml de bicarbonate est ajouté et la solution portée une minute

à ébullition puis filtrée. Le précipité (Cr) est lavé à l'eau chaude, séché, calciné puis fondu à l'hydroxyde de sodium. Le produit de fusion est redissous à l'eau chaude et filtré ; le filtre est lavé avec une solution froide à 2 % d'hydroxyde de sodium et 1 % de sulfate de sodium. Le filtrat est jaugé à un volume convenable puis comparé spectrophotométriquement à une série d'étalons de même alcalinité.

A consulter : LUNDELL, HOFFMANN et BRIGHT [86].

3.2. Molybdène.

Le problème analytique du molybdène se pose en particulier en physiologie végétale et en métallurgie...

On dispose aujourd'hui d'excellentes méthodes spectrophotométriques pour rechercher et doser cet élément dans les roches silicatées et phosphatées, les sols et extraits de sols, les milieux biologiques divers, les minerais, les aciers et alliages. On dispose de deux techniques basées sur les complexes colorés que forme le molybdène avec le *sulfocyanure* et le *dithiol* ; ces complexes sont extractibles par certains solvants organiques dans lesquels ils sont spectrophotométriquement mesurables.

3.2.1. Méthode au sulfocyanure. Analyse des sols et des roches, des aciers.

Les ions molybdène, Mo(VI), donnent en milieu réducteur (chlorure stanneux) et en présence de sulfocyanure un complexe où le molybdène est réduit à l'état de Mo(V), $Mo(SCN)_5$, coloré en rouge et soluble dans de nombreux solvants organiques, tels que l'éther isopropylique ou isoamylique, avec un maximum d'absorption à 470 mμ ; l'absorption du complexe est spectrophotométriquement très sensible et permet de déceler des teneurs de molybdène inférieures à 1 p.p.m. dans les milieux minéraux ou biologiques. Fixé sur résine échangeuse d'anions, la coloration du complexe est sensible à des traces de molybdène encore plus faibles (FUGIMOTO) [48].

Pratiquement peu d'ions sont gênants ; le tungstène accompagnant souvent le molybdène peut perturber la réaction ; il est alors complexé par introduction d'ions tartriques. Le platine donne également un complexe coloré gênant ; il est recommandé, en conséquence, de ne pas utiliser de creuset ou capsule en platine pour la minéralisation de l'échantillon. Des milieux tels que roches, sols, minerais sont solubilisés par attaque sulfonitrique : SAUERBECK [119], ou fondus en creuset borosilicaté et redissous à l'eau : WARD [141].

A consulter également : MUKHERJEE [95], SCAIFE [120].

Méthode pratique pour l'analyse des sols et des roches.

Une quantité de 0,1 g d'échantillon finement broyé est fondue avec 0,5 g de mélange carbonate de sodium-nitrate de potassium dans un tube en verre au

borosilicate de 16 × 150 mm, puis redissoute dans 4 ml d'eau chaude, filtrée à froid dans une fiole jaugée de 5 ml et ajustée au volume ; 1 ml de cette solution est mis dans un tube de 16 × 150 mm portant un trait de jauge à 5 ml, avec 1 goutte de phénolphtaléine à 1 %, et une quantité suffisante d'acide chlorhydrique *M* pour faire disparaître la coloration rouge de l'indicateur coloré ; 0,2 g de tartrate de sodium sont ajoutés pour complexer le tungstène, et la solution est ajustée à 5 ml ; 0,5 ml d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés, pour éliminer totalement l'acide carbonique, puis 0,3 ml de sulfocyanure de potassium et 0,5 ml de chlorure stanneux ; le mélange est agité et abandonné 1 minute ; le complexe est extrait par addition de 0,3 ml d'éther isopropylique et agitation ; aussitôt après décantation, la solution organique est comparée visuellement ou spectrophotométriquement, à 475 mμ, à une gamme de solutions d'étalonnage, renfermant des quantités convenables de nitrate de potassium (0,05 g) et tartrate de sodium (0,2 g) ainsi que les autres réactifs et contenant en quantité absolue 0,03 à 0,8 μg de Mo, ce qui correspond à des teneurs de molybdène dans l'échantillon de 1 à 32 p.p.m.

Réactifs utilisés.

— *mélange fondant* : mélange en quantités égales de Na_2CO_3 — KNO_3 ;

— *sulfocyanure de potassium* : 5 g de KSCN dans 100 ml d'eau ;

— *chlorure stanneux* : 10 g de $SnCl_2$, 2 H_2O dans 100 ml de HCl 0,2 *M* ; la solution se conserve une semaine ;

— *solutions titrées de molybdène* à 0,01 % et 0,0001 % de Mo ; la première est préparée en dissolvant 0,075 g de MoO_3 dans de l'hydroxyde de sodium en solution diluée, avec addition ensuite, d'acide chlorhydrique pour neutraliser : cette solution, jaugée à 500 ml, titre en Mo : 100 μg/ml.

éther isopropylique : qualité exempte de peroxydes, saturé, avant usage, de chlorure stanneux et sulfocyanure d'ammonium.

Remarques sur la méthode au sulfocyanure.

Cette méthode est d'application très générale ; toutefois il peut être préférable de travailler sur des quantités d'échantillons plus importantes : Robinson [113] pour l'étude des roches, utilise 5 g d'échantillon qu'il fond ensuite avec 15 g de carbonate de sodium ; les réactifs sont dans des proportions sensiblement comparables. Il a été remarqué qu'aux concentrations en molybdène, supérieures à 4 μg la coloration est mieux développée en présence de fer : 0,5 à 1 mg ; ainsi Purvis et Peterson [112] ajoutent aux extraits pauvres en fer (milieux biologiques), et avant l'introduction du sulfocyanure, 1 ml d'une solution à 49 g de $FeCl_3$, 6 H_2O par litre ; ils utilisent les quantités suivantes :

sol, dosage du molybdène *total* : 2 g,

sol, dosage du molybdène *assimilable*, extraction selon Grigg [55] : 25 g,

végétaux : 2 g d'échantillon séché à l'étuve.

Sauerbeck [119] suggère un certain nombre d'aménagements pour rendre le complexe plus stable et la méthode plus précise : la fusion alcaline est rem-

placée par une attaque sulfonitrique, plus facile à exécuter ; les acides sont évaporés avant de redissoudre le résidu à l'acide chlorhydrique.

L'auteur remarque une évolution de la coloration du complexe, surtout dans les extraits pauvres en molybdène et lorsque les phases aqueuses et organiques sont séparées ; il y aurait réoxydation du molybdène : Mo (v) → Mo (vi), accompagnée d'un affaiblissement de la coloration, en même temps qu'une oxydation du fer avec formation de sulfocyanure ferrique rouge ; cette altération est évitée en ajoutant à la solution de chlorure stanneux une solution réductrice telle que le « *Photorex* » : solution à 2 g de sulfate monométhylparaminophénol (*Rhodol*), 10 g de sulfite de sodium et 300 g de pyrosulfite de sodium pour 1 litre : on utilise 1 ml de cette solution pour 2,5 g d'échantillon de sol, roche... et 2 à 4 ml de chlorure stanneux à 20 %. L'extrait éthéré (correspondant à 2,5 g d'échantillon), jaugé à 25 ml, est stable plusieurs heures ; la mesure d'absorption à 465 mμ, sous une épaisseur de 50 mm, permet de déceler 0,05 μg de Mo dans 25 ml. Cependant, le dosage d'aussi faibles concentrations exige des précautions rigoureuses pour éviter l'introduction de molybdène à l'état d'impureté, en particulier au moment du broyage des échantillons dans des appareils métalliques.

Autres applications, dosage dans les aciers.

La prise d'essai 0,1 à 0,5 g doit contenir environ 1 mg de molybdène ; l'échantillon est attaqué à chaud par 10 ml d'acide sulfurique 1/4 ; quand la réaction cesse, 1 ml d'eau oxygénée à 30 % est ajouté et le mélange porté à ébullition 5 minutes puis filtré. Le filtrat est concentré à 5 ml pour détruire l'excès de peroxyde ; après refroidissement, on reprend par 25 ml d'eau, on porte à ébullition quelques minutes et l'on ajoute 1 g d'acide tartrique et goutte à goutte une quantité suffisante d'hydroxyde de sodium pour neutraliser ; la liqueur est acidifiée à l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour redissoudre le précipité formé et amener l'acidité à 0,6 *N*. Cette solution est traitée en ampoule à décanter par 5 ml de sulfocyanure de potassium à 5 %, 5 ml de chlorure stanneux à 30 % de $SnCl_2$, $2H_2O$ dans HCl 1/10 et 30 ml d'éther éthylique ; après agitation la phase organique est recueillie en fiole jaugée (50 ou 100 ml) ; une nouvelle extraction est faite avec 20 ml d'éther, qui sont recueillis dans la fiole jaugée ; cette solution ajustée au volume est mesurée spectrophotométriquement à 475 mμ dans une cuve de 1 ou 2 cm d'épaisseur.

Les solutions d'étalonnage sont préparées par extraction de solutions de sulfate ferrique (concentration convenable), contenant des doses connues et croissantes de molybdène, et traitées comme les solutions d'échantillons.

Applications diverses.

Hope [67] : dosage dans les minerais de tungstène ; Ward [141], Henrickson et Sandell [64] : dosages dans les roches et les minéraux ; Dobritzkaja [40] : dosages dans les sols et les plantes ; Martinez et Bouza [90], Pflumacher et Beck [103] : dosage dans les sols ; Benne et Jerrim [10] [11], John-

SON et ARKLEY [73], BARON [7] : dosage dans les plantes ; CROUTHAMEL et JOHNSON [36] : dosage dans les eaux ; LAZAREV et LAZAREVA [85] : dosage dans le fer, l'acier ; WRANGELL et coll. [156] : dosage dans les aciers au tungstène WINTERSTEIN [152] : dosage dans les tungstates...

3.2.2. Méthode au dithiol ; Analyse des sols et des roches...

Les molybdates Mo (VI) donnent avec le *dithiol* (4-méthyl-1,2 dimercaptobenzène) un complexe faiblement soluble dans les acides minéraux dilués, et extractible à l'acétate de butyle ou d'amyle, au toluène... avec intense coloration vert-jaune stable plusieurs jours, présentant des maxima d'absorption à 440 et 670 mμ. Le tungstène peut interférer, il est facilement complexable à l'acide citrique ou tartrique. Le platine interfère également sur la coloration en sorte que l'on doit prendre des précautions spéciales quand l'échantillon est fondu en creuset de platine. La méthode est légèrement moins sensible que celle au sulfocyanure, et un peu plus délicate d'utilisation ; elle est cependant préférée par certains auteurs : CLARK et AXLEY [28], NORTH [98], SCHARRER et EBERHARDT [122] l'emploient pour l'analyse des traces de molybdène dans les sols et milieux végétaux et animaux, SHORT [126], à l'analyse des métaux, PIPER et BECKWITH [106] à l'analyse des plantes, JEFFERY [71], à l'analyse des minerais de tungstène.

Le processus expérimental est le suivant pour les milieux tels que sols, roches...

Une quantité de 2 g d'échantillon est fondue en creuset de platine en présence de 4 g de carbonate de sodium avec chauffage sur brûleur Bunsen, et non au moufle où peut se produire une attaque du creuset par le carbonate. Le résidu est repris à l'eau distillée et transvasé dans un bécher de 250 ml dans lequel on ajoute ensuite 20 ml d'acide chlorhydrique concentré. Après digestion pendant 2 heures au bain-marie, la liqueur est évaporée et en même temps, agitée pour éviter que l'insoluble ne se prenne en masse, et cela jusqu'à aspect gélatineux du résidu (silice) ; celui-ci est ensuite repris par 5 ml d'acide chlorhydrique concentré et 25 ml d'eau puis chauffé 15 minutes au bain-marie ; la solution refroidie est filtrée en fiole jaugée de 100 ml.

Une fraction aliquote de 25 ml est mise en ampoule à décanter avec 10 ml d'acide chlorhydrique concentré destiné à rendre la liqueur environ 4 *N* en HCl ; on y ajoute 1 ml de solution d'iodure de potassium à 50 % fraîchement préparée ; on laisse reposer 10 minutes, jusqu'à apparition de la couleur rouge indiquant la libération d'iode. On ajoute alors goutte à goutte, une solution d'hyposulfite de sodium à 10 % jusqu'à disparition de la coloration, et ensuite 1 ml d'acide tartrique à 50 % ; on agite fortement avant d'ajouter 2 ml de dithiol en solution à 0,2 % ; après une demi-minute d'agitation on laisse reposer 10 minutes et on ajoute finalement 5 ml d'acétate d'amyle ; l'ensemble est agité fortement puis abandonné jusqu'à séparation des phases (20 à 30 minutes). On mesure l'absorption de la phase organique à 680 mμ par rapport à l'acétate d'amyle comme liquide de référence.

Les réactifs.

dithiol à 0,02 % : dissoudre 1 g de dithiol dans 500 ml de solution d'hydroxyde de sodium à 1 % en agitant pendant 1 heure, puis ajouter goutte à goutte environ 8 ml d'acide thioglycolique jusqu'à apparition d'une couche opalescente ; conserver la solution en flacon bouché plastique, au réfrigérateur à 5 °C.

acétate d'amyle : isoacétate d'amyle, réactif pur.

hyposulfite de sodium à 10 % : 10 g de $Na_2S_2O_3$, 5 H_2O, dans 100 ml d'eau, conserver à 5 °C,

iodure de potassium à 50 % : 10 g de KI dans 20 ml d'eau ; utiliser une solution fraîche.

solution étalon de Mo *à* 1 µg/ml : mélanger 0,075 g de MoO_3, 10 ml d'hydroxyde de sodium 0,1 *N*, 50 ml d'eau, acidifier avec HCl *N* et jauger à 500 ml ; cette solution titre 100 µg/ml ; diluer 10 ml de cette solution à 1 litre avec de l'eau acidifiée par 1 ml de HCl *N*, soit Mo = 1 µg/ml.

Remarque. — On ne doit pas employer d'oxydant fort pour minéraliser l'échantillon : l'acide nitrique, l'eau oxygénée, l'acide perchlorique oxydent et décomposent le dithiol. Les ions ferriques peuvent interférer si l'on ne prend pas soin d'ajouter l'iodure de potassium et l'hyposulfite pour maintenir le fer à l'état ferreux. On peut dans ces conditions, doser le molybdène en présence de fer même en quantité importante ; avec 5 ml d'iodure, on dose 2,9 µg de Mo dans un sol latéritique contenant 58 % de Fe_2O_3.

3.2.3. Méthodes diverses.

On peut encore retenir quelques méthodes plus récentes : Kalifa et Farah [75] emploient le colorant « *Fast Grey* » dans le microdosage du molybdène ; Almassy et Vigyari [2] proposent une méthode au *morin* ; Will et Yoe [150], Otterson et Greab [100], une méthode à l'acide *thioglycolique*, Pennec et coll. [102], Goldstein [51], une méthode à la *phénylhydrazine*, Waterbury et Bricker [144], une méthode à l'*acide chloranilique*.

3.3. Tungstène.

Le tungstène se trouve à la concentration d'environ 0,5 p.p.m. dans les roches ignées ; il existe à l'état de traces dans de nombreux sols et végétaux, ainsi que dans certains milieux animaux ; on ne lui connaît pas, cependant, d'activité biologique définie. Il intervient dans la composition de nombreux alliages.

Quoique délicat, le dosage spectrophotométrique de traces de tungstène est cependant important car les méthodes spectrographiques n'ont pas la sensibilité suffisante pour déterminer les traces. On dispose là encore, de deux méthodes analogues à celles du dosage du molybdène, utilisant le *sulfocyanure* et le *dithiol*.

3.3.1. Méthode au sulfocyanure.

En milieu chlorhydrique le tungstène W (VI) donne avec le *sulfocyanure de sodium* et en présence d'ions réducteurs ($SnCl_2$) un complexe jaune, extractible à l'éther, présentant un maximum d'absorption à 390 mμ et sensible à quelques μg/ml de tungstène. Les ions suivants peuvent gêner le dosage, aux concentrations indiquées : Mo (VI) et P (V) > 0,25 %, Fe (III) > 0,3 %, Ti (IV) > 0,04 %. L'analyse de produits tels que les roches, les sols, les minerais, exige une séparation de ces métaux et en particulier du molybdène et du fer : le fer est séparé par précipitation à l'hydroxyde de sodium ou d'ammonium, le molybdène est ensuite précipité à l'acide sulfhydrique.

L'échantillon (1 g) est attaqué aux acides sulfurique et nitrique, puis repris à l'eau ; la solution est traitée à l'hydroxyde de sodium et filtrée. Le filtrat est réduit à petit volume et additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique 6 *N*, 1 ml d'acide tartrique à 50 % et 0,2 ml de chlorure d'antimoine ($SbCl_3$) à 0,5 % de Sb dans HCl 4 *N* ; un barbotage d'acide sulfhydrique pendant quelques minutes précipite le molybdène. Le précipité des hydroxydes et des sulfures est redissous puis retraité comme ci-dessus si l'on craint un entraînement du tungstène.

Le filtrat (après séparation des sulfures) est évaporé à 15 ml, refroidi à 20 °C puis transféré dans une ampoule à décanter et extrait avec 5 ml d'éther et cela plusieurs fois, jusqu'à ce que la phase éther reste incolore. La solution aqueuse est alors traitée avec 1,0 ml de sulfocyanure de sodium (solution à 10 %) 10 ml de chlorure stanneux (solution à 5 % dans HCl concentré) puis abandonnée une heure avant d'être extraite deux fois par agitation avec 5 ml puis 1 ml d'éther ; les solutions éthérées sont réunies et jaugées à un volume convenable. Une gamme d'étalons est préparée de la même façon, à partir d'une solution aqueuse contenant les mêmes réactifs ainsi qu'une quantité convenable de métavanadate d'ammonium si les échantillons étudiés contiennent du vanadium ; les colorations sont mesurées à 390 mμ.

L'analyse des milieux biologiques n'exige pas la séparation préalable du fer et du molybdène.

A consulter : SANDELL [110], CROUTHAMEL et JOHNSON [36]. La technique est appliquée également au dosage dans les minerais : POLLOCK [109], dans le titane, le zirconium : NORWITZ et CODELL [99], WOOD et CLARK [154].

3.3.2. Méthode au dithiol.

Ce réactif, employé également dans le dosage du molybdène donne, avec le tungstène, W (VI), un complexe bleu-vert extractible à l'acétate de butyle : l'échantillon contenant 25 μg de W est solubilisé par attaque sulfonitrique, les acides sont évaporés. Le résidu, refroidi au bain de glace, est traité par 5 ml d'ammoniaque puis évaporé et chauffé jusqu'à fusion ; après refroidissement, le produit est redissous à l'eau, additionné de 3 ml d'ammoniaque, et de nou-

veau évaporé et fondu, puis repris par 3 ml d'acide nitrique concentré et porté à ébullition jusqu'à élimination de l'excès d'acide.

On ajoute au résidu 8 ml d'une solution acide phosphorique-sulfate d'ammonium [300 g $(NH_4)_2$ SO_4, 40 ml H_3PO_4 à 85 %, et NH_4OH en quantité suffisante pour amener le *p*H à 1,8, dans un volume total de 1 litre] par ml d'acide sulfurique utilisé dans la digestion initiale. Après ébullition et refroidissement le *p*H est ajusté à 1,5-1,8 et le volume dilué à 18 ml ; on ajoute 2 ml de solution fraîche de dithiol (0,2 g de dithiol et 0,5 ml d'acide thioglycolique dans 100 ml de solution de NaOH 0,25 *N*), on chauffe 30 minutes au bain-marie ; s'il se forme un précipité on ajoute à nouveau 2 ml de réactif. On extrait finalement le complexe de tungstène par 15 puis 10 ml d'acétate de butyle ; les extraits sont réunis et jaugés à 25 ml puis mesurés spectrophotométriquement à 640 mμ. Les solutions d'étalonnages sont préparées à partir des mêmes réactifs, dans les mêmes conditions et à des concentrations de 0 à 25 μg de tungstène.

Le molybdène gêne le dosage ; il faut le séparer en complexant le tungstène à l'acide citrique et en extrayant le molybdène sous forme de complexe au *dithiol* ; après destruction des ions citriques, on procède comme ci-dessus. Duval [42] préfère séparer le molybdène au thiocarbohydrazide et le filtrer ou l'extraire au butanol. La méthode au dithiol est appliquée à l'analyse des roches, des minéraux, des sols : Jeffery [72], North [98] ; au dosage du tungstène dans le tantale, le titane, le zirconium : Greenberg [54], Short [126] ; au dosage dans les aciers : Bagshawe et Truman [3] ; dans les produits organiques : Bickford et coll. [13]...

3.4. Uranium.

Il existe peu de méthodes spectrophotométriques sensibles et spécifiques pour déterminer cet élément qui a cependant fait l'objet de très nombreuses études. Pour la recherche de traces d'uranium, on utilise sa radioactivité qui permet de déceler 3 p. p. m. d'uranium sur une prise d'essai de 0,5 g de minerai, mais la méthode est à la portée de peu de laboratoires.

La séparation des traces d'uranium est effectuée par échange d'anions ou chromatographie : Seim et coll. [124], Korkisch et coll. (79-80), Adams et Maeck [1], Kurama et coll. [83], ou par extraction par solvant : Guest et Zimmerman [62], Hanofer et Hecht [63], Yoe, Will et Black [158] (voir chapitres III et V).

L'uranium donne des ions complexes colorés assez peu spécifiques mais parfois utilisables en analyse colorimétrique. En revanche, l'ion uranium U (VI) présente en solution aqueuse une intense émission de fluorescence, spectrophotométriquement sensible à 1 μg par litre.

3.4.1. Méthode fluorimétrique.

La méthode est très utilisée pour les dosages de traces d'uranium dans les roches, minéraux, schistes, sols : Cirilli [27], Adams et Maeck [1] ; les eaux :

HANOFER et HECHT [63], THATCHER et BARKER [134]. La fluorescence sous excitation ultraviolette, à partir d'une solution aqueuse ou encore d'une solution solide dans le fluorure de sodium, permet de déceler 10^{-7} mg d'uranium dans une pastille de 25 mg.

L'échantillon (1 g de roche, minerai...) est minéralisé et la silice chassée à l'acide fluorhydrique ; le résidu est fondu au carbonate et redissous à l'eau puis filtré ; éventuellement, le molybdène est précipité à l'acide sulfhydrique, le chrome et le nickel, au sulfure d'ammonium. Le filtrat de ce dernier traitement est évaporé à sec en capsule de platine et en présence d'acide fluorhydrique, puis mélangé avec 0,5 g de fluorure de sodium et quelques gouttes d'eau, et évaporé à sec ; le résidu est broyé finement au mortier d'agate ; une fraction aliquote de 25 mg est fondue par chauffage pour obtenir une pastille dont on mesure la fluorescence au fluorimètre, en utilisant la radiation 253,7 mμ d'une lampe à vapeur de mercure. Une série de pastilles étalons, à teneurs croissantes en uranium (5.10^{-6} à 10^{-3} mg U par pastille de 25 mg), est mesurée en même temps que les échantillons et dans les mêmes conditions.

A consulter également : PRICE, FERRETTI et SCHWARTZ [110], GRIMALDI et coll. [58].

3.4.2. Autres méthodes.

On utilise également pour l'analyse des traces d'uranium dans les minerais et les sols... une méthode à l'*eau oxygénée* basée sur la mesure spectrophotométrique de la coloration jaune-rouge formée en solution alcaline par l'uranium en présence d'eau oxygénée : CHENG et LOTT [25], KURAMA et coll. [83], SEIM et coll. [124]...

L'uranium est encore déterminé à l'aide du complexe jaune formé avec les sulfocyanures en milieu acide fort : CROUTHAMEL et JOHNSON [37], GERHOLD et HECHT [50], PALEY [101]...

Le *dibenzoylméthane* donne avec l'uranium (VI), à *p*H 6,5-8,5, un complexe jaune soluble dans l'alcool, l'acétate d'éthyle... et présentant une absorption optique à 400 mμ ; de nombreux ions interfèrent même en faible concentration : Al, Au, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe (III), Mn, Mg, Ni, Pb, P, Sn, Ti, W, V, Zn ; l'uranium doit être séparé, par exemple par extraction à l'éther. La méthode est la suivante : une prise d'essai contenant 50 à 500 μg d'uranium est solubilisée et la solution amenée à *p*H 2 ; on ajoute un léger excès d'acide éthylènediamine tétracétique pour complexer les ions gênants ; on ajuste le *p*H à 7,5 et l'on extrait par agitation deux fois avec 10 ml de solution de dibenzoylméthane à 0,5 % dans l'acétate d'éthyle ; les extraits sont réunis, additionnés de quelques gouttes d'alcool éthylique et jaugés à 25 ml avec de l'acétate d'éthyle ; la solution est photométrée à 395 mμ.

Cette méthode est plus sensible que celle au sulfocyanure : elle convient bien pour l'analyse de minerais contenant 10 p.p.m. d'uranium et plus ; pour des quantités inférieures, la méthode fluorimétrique est préférable.

A consulter : YOE, WILL et BLACK [158], ADAMS et MAECK [1]...

On peut retenir encore la méthode à l'*oxine* basée sur l'extraction à *p*H 8,7-8,9 de l'uranium par une solution d'oxine à 2,5 % dans le chloroforme et la mesure optique de l'absorption de la phase organique entre 400 et 440 mμ : SILVERMAN et coll. (128).

KOSTA [82] a étudié une technique au thioglycolate d'ammonium, CHENG [24], une technique au pyridylazo 1, 2 naphtol et PALEY [101] une technique au dithiocarbamate et au trilon. Ces méthodes sont utilisables pour l'analyse des traces.

4. MANGANÈSE, RHÉNIUM

Parmi les éléments de la colonne VII A du tableau de la classification (manganèse, technétium et rhénium), une large place doit être faite au manganèse dont l'importance à l'état de traces est considérable en physiologie, en biologie, en métallurgie. D'excellentes méthodes spectrophotométriques permettent le dosage de cet élément ; le rhénium peut être également déterminé en présence du molybdène qu'il accompagne généralement.

4.1. Manganèse.

Cet élément est très répandu dans les milieux minéraux, végétaux et animaux où il entre à des teneurs extrêmement variables : 10^{-8} à 10^{-3}. Pratiquement toutes les méthodes spectrophotométriques reposent sur la détermination de l'absorption de l'ion permanganate en solution aqueuse ; les solutions de permanganate de potassium présentent une large bande d'absorption entre 450 à 590 mμ avec deux maxima à 527 et 550 mμ ; l'absorption à 527 mμ permet de déceler dans la solution 1 μg/ml sous 1 cm d'épaisseur. Toutes les méthodes proposées sont fondées sur l'oxydation des ions manganèse : Mn (II), Mn (III), Mn (IV) en ion permanganate MnO_4^- ; elles diffèrent par les moyens d'oxydation ; on utilise généralement à cet effet, le persulfate (BOYD) [17], le bismuthate et le périodate, ce dernier restant le plus employé (COOPER) [32].

Les ions colorés peuvent gêner le dosage mais il est possible de connaître le fond spectral qui en résulte en mesurant l'absorption d'une solution d'échantillon préparée dans les mêmes conditions mais qui n'a pas été oxydée au périodate ; on peut aussi mesurer la densité optique de l'ion coloré MnO_4^-, directement par rapport à cette solution témoin. En présence de chrome il est recommandé de mesurer l'absorption de l'ion MnO_4^- à 575 mμ car la coloration due au chrome ne gêne pas à cette longueur d'onde.

4.1.1. Méthode au permanganate, analyse des roches, minéraux, sols...

L'échantillon (0,5 à 1 g) est minéralisé et solubilisé dans 10 à 15 ml d'eau puis filtré dans une fiole de 100 ml dans laquelle on ajoute, outre l'eau chaude

de lavage du filtre, 3 ml d'acide sulfurique concentré, 2 ml d'acide phosphorique à 85 % et 0,3 g de périodate de potassium ; la solution est portée à ébullition et maintenue 10 minutes à une température juste inférieure à 100° C. Après refroidissement la solution est étendue à 100 ml en fiole jaugée puis mesurée au spectrophotomètre. Pour des concentrations de Mn supérieures à 150 µg/ml, il y a intérêt à diluer.

Les échantillons contenant des ions ferreux ou oxydables doivent être au départ traités à l'acide nitrique bouillant.

Le dosage du manganèse *assimilable* et *échangeable* des sols est effectué sur l'extrait de 5 à 10 g de sol ; celui-ci est amené à sec, la matière organique détruite à l'eau oxygénée et le résidu traité comme ci-dessus.

A consulter : BANNERJEE et coll. [5], BIGHI et TRABANELLI [14], BITTEL [15], SCHACHTSCHABEL [121]...

4.1.2. Analyse des eaux.

Le dosage de traces de l'ordre de 10 µg Mn/litre exige une précipitation des hydroxydes à l'hydroxyde de sodium et en présence d'ions ferriques comme entraîneurs ; le précipité, est redissous à l'acide nitrique et traité comme ci-dessus par la méthode au périodate. CHRISTIE et coll. [34] adaptent la méthode au dosage dans les eaux d'égouts.

4.1.3. Analyse des milieux végétaux et animaux.

L'échantillon (1 à 5 g) est minéralisé par calcination à 450 °C ou attaque *nitroperchlorique* ; le résidu, après évaporation des acides est repris à froid par 5 ml d'une solution de persulfate d'ammonium (solution à 20 g dans 100 ml préparée juste avant utilisation) puis chauffé sur plaque chauffante pendant 5 minutes et jusqu'à dégagement de fumées importantes. Après refroidissement on ajoute 2 ml d'acide phosphorique à 85 % et 40 ml d'eau ; on filtre, on évapore le filtrat à 25 ml et l'on ajoute 0,3 g de périodate de potassium ; la liqueur est chauffée doucement jusqu'à apparition de la coloration et diluée avec 30 ml d'eau ; après refroidissement la solution est jaugée à volume convenable. L'absorption est mesurée comme précédemment et comparée à des solutions étalons contenant les réactifs et des teneurs croissantes en manganèse. On utilise à cet effet une solution titrée en manganèse (100 µg/ml) préparée comme suit : dissoudre dans une fiole jaugée de 2 litres 0,576 g de permanganate de potassium, ajouter 500 ml d'eau, 40 ml d'acide sulfurique concentré et une quantité juste suffisante de solution de métabisulfite de sodium pour décolorer la solution ; ajouter un peu d'acide nitrique pour oxyder l'excès d'anhydride sulfureux, diluer et jauger à 2 litres.

A consulter : SANDELL [116], FERREIRA [45], COPEMAN [33], JAKUSHINA [70], BARON [7].

4.1.4. Analyse des aciers.

0,5 à 1 g d'échantillon sont attaqués par 50 ml d'acide nitrique 1/3 à ébullition pendant quelques minutes, jusqu'à dégagement des vapeurs nitreuses ; on ajoute ensuite 1 g de persulfate d'ammonium et l'on maintient l'ébullition 15 minutes ; s'il se forme un précipité ou une coloration (manganèse) on ajoute à la solution quelques gouttes d'acide sulfureux ou de sulfite jusqu'à décoloration ou dissolution du précipité ; on chasse ensuite l'excès d'anhydride sulfureux.

On ajoute alors à la solution diluée à 100 ml : 10 ml d'acide phosphorique à 85 %, 0,5 g de *périodate de potassium* et l'on porte à ébullition 5 minutes ; après refroidissement la liqueur est étendue et jaugée à 250 ml. L'absorption est mesurée à 550 mμ et comparée à des solutions témoins de composition convenable ; on peut encore mesurer les densités optiques par rapport à une solution d'échantillon non oxydée au périodate de potassium ; enfin en présence de chrome, il est préférable de faire les mesures à 575 mμ.

A consulter : Cooper [32], Boyd [17].

4.1.5. Méthode à la formaldoxime.

En solution alcaline, le manganèse réagit avec la *formaldoxime* en donnant un complexe de couleur brune utilisable en analyse colorimétrique ; on doit au préalable séparer les ions ferriques par précipitation des hydroxydes et les métaux lourds par extraction au diéthyldithiocarbamate ; Bradfield [18], Bartley et coll. [6], utilisent la technique pour l'analyse des produits végétaux et animaux.

4.2. Rhénium.

Ce métal est très peu abondant dans la nature, on ne le trouve que dans quelques minéraux, en particulier la molybdénite où il se trouve à des concentrations inférieures à 10 p.p.m. en général.

Il existe de nombreux travaux sur le dosage spectrophotométrique du rhénium, en particulier en présence de molybdène ; les techniques les plus sensibles reposent sur l'absorption du complexe coloré jaune que donnent les solutions acides de perrhénate traitées par le sulfocyanure en présence de chlorure stanneux ; la réaction est analogue à celle obtenue avec le molybdène mais il est possible, dans des conditions convenables, d'extraire séparément à l'éther les complexes molybdène et rhénium (Hoffmann et Lundell) [66]. Tribalat et coll. [136], Beeston et Lewis [9] ont proposé également une technique de séparation molybdène-rhénium dans laquelle ce dernier est extrait sélectivement sous forme de perrhénate de tétraphénylsarsonium par le chloroforme, puis dosé au sulfocyanure. Meloche et coll. [92] donnent une méthode de dosage utilisant l'α-fluridioxime.

BIBLIOGRAPHIE

[1] ADAMS, J. A. S. et MAECK, W. J., Microdosage fluorimétrique et colorimétrique de l'uranium dans les roches et les minerais (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1635-1639 (1954).

[2] ALMASSY, G. et VIGYARI, M., Microcaractérisation et microdosage du molybdène avec le morin (hongrois). *Mag. Kem. Folyoirat* **62**, p. 332-335 (1956).

[3] BAGSHAWE, B. et TRUMAN, R. J., Dosage du tungstène dans les aciers utilisant le toluène 3,4 dithiol. Elimination de l'interférence du molybdène par extraction sélective (anglais). *Analyst.* **72**, p. 189-192 (1947).

[4] BANKS, C. V. et BYRD, C. H., Détermination spectrophotométrique du thorium dans les sables à base de monazite (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 416-419 (1953).

[5] BANNERJEE, N. N. et COLLISS, B. A., Analyse rapide des cendres de la houille et de l'huile de schiste par les méthodes colorimétriques (anglais). *Fuel G. B.* **34**, suppl. 71-83 (1955).

[6] BARTLEY, W. et NOTTON, B. M., WERKHEISER, W. C., Dosage du manganèse dans les extraits de tissus au moyen de la formaldoxime (anglais). *Biochem. J. G. B.* **67**, p. 291-295 (1957).

[7] BARON, H., Détermination colorimétrique des oligo-éléments : Co, Mo, Fe, Zn, Mn et Cu dans le fourrage (allemand). *Landw. Forschung* **6**, p. 13 (1954).

[8] BECK, G., Sur la microchimie des terres rares (allemand). *Mikrochemie* **27**, p. 47-51 (1939).

[9] BEESTON, J. M. et LEWIS, J. R., Détermination colorimétrique du rhénium (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 651-653 (1953).

[10] BENNE, E. J. et JERRIM, D. M., Détermination du molybdène dans les plantes (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **39**, p. 412-419 (1956).

[11] BENNE, E. J. et JERRIM, D. M., Rapport sur le molybdène dans les plantes (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **40**, p. 370-373 (1957).

[12] BERTRAND, D., Vanadium dans les plantes. *Bull. Soc. Chim. Biol.* **23**, p. 391-397 (1941)

[13] BIKFORD C. F., JONES W. S. et KEENE, J. S., Microdétermination de Mo, W, dans le matériel organique (anglais).

[14] BIGHI, C. et TRABANELLI, G., Détermination de Cu et Mn assimilables dans les sols (italien). *Ann. Chim. Roma* **44**, p. 371-379 (1954).

[15] BITTEL, R., Etude d'une technique de détermination du manganèse actif du sol. *Ann. Agro.* **67**, p. 91-109 (1957).

[16] BLANQUET, P., Dosage spectrophotométrique rapide du vanadium dans tous les métaux. *Chim. Anal.* **41**, p. 359-367 (1959).

[17] BOYD, J. R., Dosage spectrophotométrique rapide de la silice et du manganèse dans la fonte affinée (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 805-807 (1952).

[18] BRADFIELD, E. G., Une méthode améliorée à la formaldoxime pour le dosage du manganèse dans le matériel végétal (anglais). *Analyst.* **82**, p. 254-257 (1957).

[19] BRANDT, WW. et PREISER, A. E., Etude spectrophotométrique de la réaction du titane avec l'acide chromotropique (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 567-574 (1953).

[20] BRICKER, C. E. et WALTERBURY, G. R., Séparation et détermination de quantités de zirconium de l'ordre du microgramme (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 558-561 (1957).

[21] BROOKSHIER, R. K. et FREUND, H., Séparation du chrome du vanadium par extraction de l'acide perchromique avec l'acétate d'éthyle (anglais). *Anal. Chem.* **23**, p. 1110-1113 (1951).

[22] CHARLOT, G. et SAULNIER, J., Dosage spectrophotométrique du niobium en présence de titane. *Chim. Anal.* **35**, p. 51-53 (1953).

[23] CHATELLUS, G., Contribution à la recherche du vanadium dans les fuels et autres produits pétroliers. VI Congrès Inter. Chauffage Industriel *Ed. Chaleur et Industrie Paris* n° **116-117** (1954).

[24] CHENG, K. L., Dosage des traces d'uranium avec le pyridylazo-1,2 βnaphtol (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 1027-1030 (1958).

[25] CHENG, K. L. et LOTT, P. F., Réaction de l'eau oxygénée avec les complexes de l'acide tétraacétique et de l'acide de nitrilotriacétique (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 462-466 (1956).

[26] CIRILLI, V., Quelques méthodes de dosage de l'uranium contenu dans les roches (italien). *Ric. Sci. Italia* **27**, p. 674-683 (1957).

[27] CLARK, R. T., Dosage du tungstène dans Ti, Zr et leurs alliages (anglais). *Analyst.* **83**, p. 326-334 (1958).

[28] CLARK, L. J. et AXLEY, J. N., Détermination du molybdène dans les sols et les roches avec le dithiol (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 2000-2003 (1955).

[29] CLAESSEN, A., Dosage volumétrique et gravimétrique du Zr et Hf soit seuls ou en présence l'un de l'autre au moyen de l'acide sélénieux (allemand). *Z. Anal. Chem.* **117**, p. 252-261 1939.

[30] CLINCH, J., Dosage colorimétrique du thorium utilisant l'acide (*o*-arséno-phénylazo) 1-naphtol-2-disulfonique-3,6 (anglais). *Anal. Chim. Acta* **4**, p. 162-171 (1956).

[31] COMPAAN, H., Détermination colorimétrique du vanadium (anglais). *Nature* **180**, p. 4593 (1957).

[32] COOPER, M. D., Méthode au periodate pour la détermination du manganèse et effet de la largeur de bande (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 411-416 (1953).

[33] COPEMAN, P. R., Signification du manganèse dans les tissus humains. I Détermination du manganèse dans le matériel biologique (anglais). *J. Forensic. Med. South. Afr.* **2**, p. 55-57 (1955).

[34] CHRISTIE, A. A., KERR, J. R. W., KNOWLES, G. et LOWDEN, G. F., Dosage colorimétrique de Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, Zn dans les eaux d'égouts et les résidus industriels (anglais). *Analyst.* **82**, p. 336-342 (1957).

[35] CROUTHAMEL, C. E., HJELTE, B. E., JOHNSON, C. E., Analyse spectrophotométrique des thiocyanates de Ti, V, et Nb (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 507-513 (1955).

[36] CROUTHAMEL, C. E. et JOHNSON, C. E., Dosage spectrophotométrique de Mo et W par le sulfocyanure (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1284-1291 (1954).

[37] CROUTHAMEL, C. E. et JOHNSON, C. E., Dosage spectrophotométrique de l'uranium par la méthode au thiocyanate en milieu acétone (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 1780-1783 (1952).

[38] DEAN, J. A. et BEVERLY, M. L., Extraction et dosage du chrome avec la 1,5 diphénylcarbohydrazide (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 977-979 (1958).

[39] DEGENHARDT, H., Dosage de petites quantités de zirconium dans les roches, les minerais et les eaux. (allemand). *Z. Anal. Chem.* **153**, p. 327-335 (1957).

[40] DOBRITZKAJA, J. U. I., Dosage colorimétrique du molybdène dans les sols et les plantes (russe). *Pockovedenie S. S. S. R.* **3**, p. 91-100 (1957).

[41] DUHAYON, M. R., Détermination spectrophotométrique du titane dans la bauxite à l'aide du 1,2 dihydroxybenzène 3,5 disulfonate de sodium. *Chim. et Tech.* **2**, p. 11 (1956).

[42] DUVAL, C., *Traité de microanalyse minérale.* Ed. Presses Sci. Intern. Paris, Tomes I, II, III, IV (1954, 1955, 1957, 1958).

[43] ERDER, A., Dosage photométrique de Nb et Ta dans l'acier (allemand). *Arch. Eisen Dtsch.* **26**, p. 431-435 (1955).

[44] ERDEY, L. et INCZEDY, J., Nouvelle méthode photométrique pour le dosage de petites quantités de chrome dans l'aluminium métallique (anglais). *Acta Chim. Acad. Sci. Hung* **4**, p. 289-301 (1954).

[45] FERREIRA, I, Semi-microdosage du manganèse dans les graines de coton, d'arachide et de ricin (italien). *Olli Miner. Grassi. Saponi Colori Vernici Ital.* **30**, p. 20-22 (1953)

[46] FLETCHER, M. H. et MILKEY, R. G., Etude spectrophotométrique du système thorium-morin par la méthode à plusieurs couleurs (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1402-1407 (1956).

[47] FOUCART, C. et VANDALL, C., Dosage photocolorimétrique du vanadium à l'état de complexe phosphovanado-tungstique. Applications à l'analyse des aciers (anglais). *Public Ass. Ing. Fac. Polyt. Mous.* **3**, p. 23-30 (1958).

[48] FUGIMOTO, M., Microanalyse à l'aide des résines échangeuses d'ions. V. Mise en évidence du molybdène à l'état de traces par le thiocyanate d'ammonium et le chlorure de zinc (allemand). *Bull. Chem. Soc. Japon* **29**, p. 567-571 (1956).

[49] GEIGER, R. A. et SANDELL, E. B., Dosage fluorimétrique du zirconium avec le morin (anglais). *Anal. Chim. Acta.* **16**, p. 346-354 (1957).
[50] GERHOLD, M. et HECHT, F., Détermination photométrique de petites quantités d'uranium par le cyanure de potassium (anglais). *Mikrochim. Acta* **36/37**, p. 110-115 (1951).
[51] GOLDSTEIN, E. M., Dosage colorimétrique du molybdène dans le tungstène métallique et ses composés (anglais). *Chemist Analyst. U. S. A.* **45**, p. 47-49 (1956).
[52] GOTO, H., KAKITA, Y., NAMIKI, M., Nouvelle méthode de dosage spectrophotométrique de très petites quantités de titane à l'aide de l'alizarine rouge S (japonais) *J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem.* **178**, p. 373-376 (1957).
[53] GREEN, D. E., Microdosage colorimétrique du zirconium (anglais). *Anal. Chem.* **20**, p. 370-372 (1948).
[54] GREENBERG, P., Dosage spectrophotométrique du tungstène dans le tantale, le titane et le zirconium en utilisant le dithiol (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 896-898 (1957).
[55] GRIGG, J. L., Dosage du molybdène assimilable (anglais). *New-Zealand Soil News Molybdenum Symposium* **3**, p. 37-40 (1953). *New-Zealand J. Sci. Tech.* **34** A p. 405 (1953).
[56] GRIMALDI, F. S., Détermination du niobium en concentration de quelques p.p.m dans les roches (anglais). *Anal. Chem.* **32**, p. 119-122 (1960).
[57] GRIMALDI, F. S. et FLETCHER, M. H., Système acide tartrique-thoron pour la détermination spectrophotométrique du thorium (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 812-816 (1956).
[58] GRIMALDI, F. S., MAY, I. et FLETCHER, M. H. et TITCOMB, J., Réunions d'articles sur les méthodes d'analyse pour le thorium et l'uranium (anglais). *U. S. Geol. Surv. Bull.* **1006** (1954).
[59] GRIMALDI, F. S. et WHITE, C. E., Emploi de la quercitine comme réactif colorimétrique pour la détermination du zirconium (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1886-1890 (1953).
[60] GROGAN, C. H., CAHNMANN, H. J. et LETHECO, E., Microdétermination du chrome dans des petits échantillons de milieux biologiques (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 983-986 (1955).
[61] GUBELI, S. O. et JACOB, A., Dosage colorimétrique du zirconium par l'alizarine S (anglais). *Helv. Chim. Acta* **38**, p. 1026-1032 (1955).
[62] GUEST, R. J. et ZIMMERMAN, Détermination de l'uranium dans les concentrats d'uranium. Emploi de l'acétate d'éthyle (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 931-936 (1955).
[63] HANOFER, E. et HETCHT, F., Dosage de l'uranium dans les échantillons dc mer de haute profondeur (allemand). *Mikrochim. Acta* p. 417-434 (1954).
[64] HENRICKSON, R. B. et SANDELL, E. B., Dosage photométrique des traces de molybdène après précipitation du sulfure (anglais). *Anal. Chim. Acta* **7**, p. 57-62 (1952).
[65] HINES, E. et BOLTZ, D. F., Dosage spectrophotométrique du titane par l'acide ascorbique (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 947-948 (1952).
[66] HOFFMANN, J. et LUNDELL, G. E. F., Séparation et dosage colorimétrique du rhénium et du molybdène (anglais). *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **23**, p. 497-508 (1939).
[67] HOPE, R. P., Dosage colorimétrique du molybdène dans les minerais et concentrés de scheelite (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 1053-1055 (1957).
[68] HOPPS, G. L. et BERK, A. A., Détermination du vanadium dans les goudrons (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 1050-1051 (1952).
[69] HORTON, A. D., Dosage spectrophotométrique du zirconium (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1331-1333 (1953).
[70] JAKUSHINA, S. I., Dosage du manganèse dans l'urine (russe). *Formakol. Toksikol S. S. S. R.* **18**, p. 54-56 (1955).
[71] JEFFERY, P. G., Dosage photométrique du molybdène dans les minerais de tungstène (anglais). *Analyst.* **82**, p. 558-563 (1957).
[72] JEFFERY, P. G., Dosage photométrique simultané du molybdène et du tungstène dans les roches siliceuses (anglais). *Analyst.* **81**, p. 104-109 (1956).
[73] JOHNSON, C. M. et ARKLEY, T. H., Dosage du molybdène dans les tissus végétaux (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 572-574 (1954).
[74] JONES, G. B. et WATKINSON, J. H., Détermination spectrophotométrique du vanadium dans les plantes (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 1344-1347 (1959).

[75] KHALIFA, H. et FARAG, A., Le colorant « Fast-Grey » nouveau réactif colorimétrique pour le microdosage du molybdène (anglais). *Anal. Chim. Acta* **4**, p. 423-427 (1957).
[76] KASSNER, J. L., GARCIA-PORRATA, A. et GROVE, E. L., Dosage spectrophotométrique du niobium dans les aciers au niobium (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 492-494 (1955).
[77] KHALIFA, H. et ZAKI, M. R., Le colorant « Fast-Grey RA » nouveau réactif colorimétrique. Dosage spectrophotométrique du zirconium (allemand). *Z. Anal. Chem.* **158**, p. 1-7 (1957).
[78] KAHN, M. D. et MOYER, F. J., Dosage photométrique rapide du chrome dans les aciers et les bronzes (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1371-1372 (1954).
[79] KORKISCH, J. ,FARAG, A. et HECHT, F., Nouvelle méthode de dosage de l'uranium dans les phosphates, cendres de charbon, bauxites par échange d'ions (allemand). *Z. Anal. Chem.* **161**, p. 92-100 (1958).
[80] KORKISCH, J., THIARD, A. et HECHT, F., Dosage rapide de l'uranium dans les eaux de mer et de rivière (allemand). *Mikrochim. Acta* **9**, p. 1422-1430 (1956).
[81] KORKISCH, J. et FARAG, A., Dosage photométrique du titane et sa séparation de Fe, Cr, Ni, et des autres éléments au moyen de l'échangeur d'anions fortement basique l'Amberlite IRA 400 (allemand). *Mikrochim. Acta* **5**, p. 659-674 (1958).
[82] KOSTA, L., Dosage de l'uranium dans les minéraux siliceux de basse qualité (anglais). *Cons. Acad. Yougos. Bull. Sci.* **1**, p. 41-42 (1953).
[83] KURAMA, H., ISHIMARA, Y., KOMINAMI, B., ISHIKAWA, T. et ITO, I., Dosage de l'uranium dans les minerais (japonais). *Jap. Analyst.* **6**, p. 3-6 (1957).
[84] LANGMYHR, F. J., Dosage spectrophotométrique dans l'ultraviolet du tantale et niobium (anglais). *Anal. Chem.* **36**, p. 164 (1954).
[85] LAZAREV, A. I. et LAZAREVA, V. I., Utilisation de l'acide ascorbique pour le dosage du molybdène par la méthode au sulfocyanure (russe). *Zavod. Lab.* **24**, p. 798-800 (1958).
[86] LUNDELL, G. E. F., HOFFMANN, J. I. et BRIGHT, H. A., *Chemical Analysis of Iron and Steel* (anglais). Ed. Wiley, New-York, p. 300 (1931).
[87] MAILLARD, L. et ETTORI, J., Dosage du titane dans l'organisme par extraction et photométrie. *C. R. Acad. Sci.* **202**, p. 594-596 (1936).
[88] MANNING, D. L. et WHITE, J. C., Dosage spectrophotométrique différentiel du zirconium (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1389-1392 (1955).
[89] MARGERUM, D. W., BYRD, C. H., REED, S. A. et BANKS, C. V., Préparation et propriétés de l'acide 2 (2-hydroxy-3,6 disulfo-1) naphtylazo benzène arsonique (thorine), réactif analytique du thorium (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 416 et 1219-1221 (1953).
[90] MARTINEZ, F. B. et BOUZA, A. P., Dosage colorimétrique du molybdène dans les aciers. (espagnol). *Quim. E. Ind. Esp.* **3**, p. 168-172 (1956).
[91] Mc ALOREN, J. T., REYNOLDS, G. F., Dosage absorptiométrique des traces de Cr dans Ni et V, de V dans Cr et de Ni dans Cr et V (anglais). *Metallurgia G. B.* **57**, p. 52-56 (1958).
[92] MELOCHE, V. W., MARTIN, R. L. et WEBB, W. H., Détermination spectrophotométrique du rhénium avec l'alphafurildioxime (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 527-529 (1957).
[93] MILLS, E. C. et HERMON, S. E., Dosage photométrique du zirconium dans l'aluminium RR 350 et les alliages similaires (anglais). *Metallurgia* **51**, p. 157-158 (1955)
[94] MILNER, O., PROCTOR, K. L. et WEINBERG, S., Application de la colorimétrie à l'analyse des aciers résistant à la corosion. Dosage photoélectrique du titane (anglais). *Ind. Eng. Anal. Chem. Ed.* **17**, p. 142-145 (1945).
[95] MUKHERJEE, L. K., Modification dans le dosage colorimétrique du molybdène, et du manganèse (anglais). *Curr. Sci.* **26**, p. 286-287 (1957).
[96] NAITO, H. et SUGAWARA, K., Méthode spectrophotométrique rapide pour le dosage de petites quantités de vanadium dans les eaux naturelles (anglais). *Bull. Chem. Sic. Jap.* **30**, p. 799-800 (1957).
[97] NEUNHOCFFER, O,. Dosage de W, Mo, V, Nb, Ta, et Ti dans les minéraux (allemand). *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **296**, p. 208-209 (1958).
[98] NORTH, A. A., Méthode utilisable sur le terrain, pour la prospection géochimique, pour le dosage du molybdène et du tungstène du sol (anglais). *Analyst.* **81**, p. 660-668 (1956).
[99] NORWITZ, G. et CODELL, M., Dosage colorimétrique direct de petites quantités de titane dans le tungstène (anglais). *Anal. Chim. Acta* **11**, p. 359-366 (1954).

[100] OTTERSON, D. A. et GREAB, J. W., Dosage colorimétrique du tungstène en présence de molybdène. Méthode au mercaptoacétate modifiée (anglais). *Anal. Chem.*, **30**, p. 1282-1284 (1958).
[101] PALEY, P. N., Dosage de faibles quantités d'uranium dans les minerais (anglais). *Proc. Inter. Conf. Genève* **8**, p. 225-233 (1955).
[102] PENNEC, L. MUTTE, A. et MONNIER, M., Dosage colorimétrique du molybdène par la phénylhydrazine dans les aciers inoxydables et au chrome-molybdène. *Chim. Anal.* **38**, p. 94-95 (1956).
[103] PFLUMACHER, A. et BECK, H., Teneur des sols en molybdène (allemand). *Z. Pflanzer. Dung Boden*, **77**, p. 219-221 (1957).
[104] PICKERING, W. F., Estimation rapide du titane dans les alliages d'acier (anglais). *Anal. Chim. Acta* **12**, p. 572-576 (1955).
[105] PICKUP, R., Dosage par absorption du niobium dans les minéraux, les minerais et les concentrés (anglais). *Colon. Geol. Min. Resources* **3**, p. 358-367 (1953).
[106] PIPER, C. S. et BECKWITT, R. S., Une nouvelle méthode de dosage de petites quantités de molybdène dans les plantes (anglais). *J. Soc. Chem. Ind.* **67**, p. 374-379 (1948).
[107] PIRS, M., Détermination colorimétrique du zirconium dans l'analyse des traces (anglais). *J. Stephan Inst. Repts* **3**, p. 175-178 (1956).
[108] POHL, M., Nouvelle méthode de dosage photométrique du thorium dans Pb, Zn, Cd (allemand). *Z. Erzbergbau Metall* **9**, p. 530-531 (1956).
[109] POLLOCK, J. B., Méthode photométrique de dosage du tungstène dans les minerais de faibles teneurs et les produits de traitements des minerais (anglais). *Analyst.* **83**, p. 516-522 (1958).
[110] PRICE, G. R., FERRETTI, R. J. et SCHWARTZ, S., Dosage fluorophotométrique de l'uranium (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 322-331 (1953).
[111] PURUSHOTTAM, H., Estimation colorimétrique du thorium à la quinalizarine (anglais). *Z. Anal. Chem.* **145**, p. 245-248 (1955).
[112] PURVIS, E. R. et PETERSON, N. K., Méthode du molybdène dans le sol et les plantes (anglais). *Soil. Sci.* **81**, p. 223-228 (1956).
[113] ROBINSON, W. O., Le molybdène dans les sols et les méthodes pour son dosage (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **38**, p. 246-249 (1955).
[114] ROCKHOLD, W. T. et TALVITIE, N. A., Teneur de l'urine en vanadium. Méthode colorimétrique rapide de dosage (anglais). *Clin. Chem. U. S. A.* **2**, p. 188-194 (1956).
[115] ROSOTTE, R. et JAUDON, E., Note sur le dosage colorimétrique du vanadium dans les aciers. *Chim. Anal.* **36**, p. 160-161 (1954).
[116] SANDELL, E. B., *Colorimetric Determination of Traces of Metals* (anglais). Ed. Interscience New-York (1952).
[117] SANDELL, E. B., Dosage de Cr, V, et Mo dans les roches silicatées (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **8**, p. 346-351 (1936).
[118] SANO, H., Etude des réactifs organiques pour l'analyse minérale. Dosage colorimétrique du titane avec la phénylfluorone (japonais). *Japon Analyst* **7**, p. 235-238 (1958).
[119] SAUERBECK, D., Expérience pour la détermination du molybdène dans les sols et les plantes, au sulfocyanure (allemand). *Land. Forschung* **9**, p. 106-109 (1956).
[120] SCAIFE, J. F., Microestimation colorimétrique du molybdène sous forme de sulfocyanure complexe (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1636 (1956).
[121] SCHACHTSCHABEL, P., Détermination du taux de distribution du molybdène dans les sols (allemand). *Z. Pflanzen Dung. Boden.* **78**, p. 147-167 (1957).
[122] SCHARRER, K. et EBERHARDT, W., Détermination de petites quantités de molybdène en analyse chimique agricole (allemand). *Z. Pflanzen. Dung. Boden.* **73**, p. 115-127 (1956).
[123] SCHOFFMANN, C. et MALISSA, H., Dosage des faibles teneurs en titane dans les métaux ferreux et les minerais après séparation des métaux lourds sous forme de dithiocarbamate de pyrrolidine (allemand). *Arch. Eisen Dtsch.* **28**, p. 623-624 (1957).
[124] SEIM, H. J., MORRIS, R. J. et FREN, D. W., Méthode de routine pour la détermination de l'uranium dans les minerais (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 443-446 (1957).
[125] SHERWOOD, R. M. et CHAPMAN, F. W., Techniques nouvelles pour l'analyse des solutions de métaux à l'état de traces (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 88-93 (1955).
[126] SHORT, H. G., Dosage du tungstène et du molybdène dans le titane (anglais). *Analyst.* **76**, p. 710-714 (1951).

[127] SILVERMAN, L. et HAWLEY, D. W., Dosage spectrophotométrique du zirconium dans le thorium (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 806-808 (1956).
[128] SILVERMAN, L., MOUDY, L. et HAWLEY, D. W. Dosage de petites quantités d'uranium en présence de fer (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1369-1373 (1953).
[129] SIMMLER, J. R., ROBERTS, K. H. et TUTHILL, S. M., Séparation du titane par spectrophotométrie. Détermination du titane dans les aciers (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1902-1904 (1954).
[130] SUGAWARA, K., TANAKA, M. et NAITO, H., Nouveau microdosage colorimétrique du vanadium dans les eaux naturelles (anglais). *Bull. Chem. Soc. Jap.* **26**, p. 417-420 (1953).
[131] TALVITIE, N. A., Dosage colorimétrique du vanadium avec le 8-quinolinol (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 604-607 (1953).
[132] TANAKA, M., Nouvelle méthode de dosage colorimétrique d'une très petite quantité de vanadium à l'aide de la formaldoxime (anglais). *Mikrochim. Acta* **6**, p. 701-707 (1954).
[133] TELEP, G. et BOLTZ, D. F., Dosage spectrophotométrique du vanadium dans l'ultraviolet (anglais). *Anal. Chem.* **23**, p. 901 (1951).
[134] THATCHER, L. L. et BARKER, F. B., Dosage du vanadium dans les eaux naturelles (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 1575-1578 (1957).
[135] THOMASON, P. F., PERRY, M. A. et BYERLY, W. M., Dosage de microgrammes de thorium par une méthode colorimétrique (anglais). *Anal. Chem.* **21**, p. 1239-1241 (1949).
[136] TRIBALAT, S., PAMM, I. et JUNGFLEISH, Dosage colorimétrique du rhénium dans les produits naturels. *Anal. Chim. Acta* **6**, p. 142-148 (1952).
[137] URONE, P. F., Stabilité du réactif colorimétrique « *S* diphénylcarbazide » pour le chrome dans divers solvants (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1354-1355 (1955).
[138] URONE, P. F. et ANDERS, H. K., Dosage de petites quantités de chrome dans le sang humain, les tissus, l'urine (anglais). *Anal. Chem.* **22**, p. 1317-1321 (1950).
[139] VAN DER WALT, C. F. J. et VAN DER MERWE, A. J., Dosage colorimétrique du chrome dans les cendres de plantes les sols et les roches (anglais). *Analyst* **63**, p. 809-811 (1938).
[140] WAKAMATSU, K., Dosage spectrophotométrique du vanadium dans le fer et l'acier (japonais). *Jap. Analyst.* **6**, p. 273-277 (1957).
[141] WARD, F. N., Dosage du molybdène dans les sols et les roches. Une méthode semi-microgéochimique applicable sur le terrain (anglais). *Anal. Chem.* **23**, p. 788-791 (1951).
[142] WARD, F. N., Une méthode applicable sur le terrain pour le dosage du tungstène dans les sols (anglais). *U. S. Geol. Surv. Circ., U. S. A.* **119**, p. 1-4 (1951).
[143] WARD, F. N. et MARRANZINO, A. P., Détermination des traces de niobium de l'ordre du microgramme dans les roches (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1325-1328 (1955).
[144] WATERBURY, G. R. et BRICKER, C. E., Séparation et détermination des quantités de molybdène de l'ordre du microgramme (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 129-135 (1957).
[145] WATERBURY, G. R. et BRICKER. C. E., Séparation et dosage du tantale (anglais) *Anal. Chem.* **29**, p. 1474-1479 (1957).
[146] WATKINSON, J. H., Dosage spectrophotométrique de Mo, W et V dans les sols et les plantes (anglais). *New Zeal. J. Sci.* **1**, p. 201-219 (1958).
[147] WEISSLER, A., Dosage spectrophotométrique du titane dans les aciers (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **17**, p. 775-777 (1945).
[148] WENGERT, G. B., Dosage photométrique du zirconium dans les alliages au magnésium (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 1449-1451 (1952).
[149] WIEDMANN, H., Détermination rapide par méthode photométrique de la teneur en titane des alliages cuivreux (allemand). *Metallurg. Dtsch.* **11**, p. 942-943 (1957).
[150] WILL, F. et YOE, J. H., Détermination colorimétrique du molybdène avec l'acide mercaptoacétique (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1363-1366 (1953).
[151] WILLARD, H. H., MARTIN, E. L. et FELTHAM, R., Détermination colorimétrique du vanadium (v) et ses séparations du cuivre. Emploi du cupferron (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1863-1865 (1953).
[152] WINTERSTEIN, C., Dosage de petites quantités de molybdène dans les tungstates (allemand). *Z. Erzber Metall. Dtsch.* **11**, p. 549-561 (1957).

[153] WISE, W. M. et BRANDT, W. W., Détermination spectrophotométrique du vanadium (v) avec l'acide benzohydroxamique et *1*-hexanol. Application aux aciers et aux pétroles bruts et résiduels (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1392-1395 (1955).

[154] WOOD, D. F. et CLARK, R. T., Détermination du tungstène dans le titane, le zirconium et leurs alliages (anglais). *Analyst.* **83**, p. 326-334 (1957).

[155] WOOD, G. A. et SANTON, R. E., Méthode rapide de dosage du chrome dans les sols pour la prospection géochimique (anglais). *Bull. Int. Miner. Metall. Trans. G. B.* **66**, p. 331-340 (1957).

[156] WRANGELL, L. J., BERNAM, E. C. KUEMMEL, D. P. et PERKINS, O., Détermination colorimétrique du molybdène dans les aciers au tungstène. *Anal. Chem.* **27**, p. 1966-1970 (1955).

[157] WRIGHT, E. R. et MELLON, M. G., Méthode au peroxyde pour le vanadium. Une méthode spectrophotométrique (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **9**, p. 375-376 (1937).

[158] YOE, J. H., WILL, F. et BLACK, R. A., Détermination colorimétrique de l'uranium avec le dibenzoylméthane (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1200-1204 (1953).

[159] ZAJKOVSKIJ, F. V.. Dosage colorimétrique du tantale et niobium dans les minerais (russe). *Z. Anal. Khim.* **11**, p. 553-559 (1956).

[160] ZIEGLER-GLEMSER, O. et BACKMANN, A., Dosage photométrique du titane (allemand). ***Angew. Chem. Dtsch.*** **70**, p. 500-502 (1958).

CHAPITRE IX

DOSAGE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

Fer, cobalt, nickel, platine, ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium. Cuivre, argent, or. Zinc, cadmium, mercure.

Dans ce chapitre sont étudiés les éléments suivants :

VIII **A** : Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt.
I **B** : Cu, Ag, Au.
II **B** : Zn, Cd, Hg.

Les connaissances actuelles dans le domaine de la spectrophotométrie d'absorption ne permettent pas encore de résoudre tous les problèmes analytiques de ces éléments à l'état de traces. Certains tels que ruthénium, osmium, palladium, iridium... considérés comme les éléments les plus rares dans le groupe de la « *mine* du *platine* » sont encore relativement peu étudiés du point de vue analytique ; les méthodes spectrophotométriques sont peu spécifiques. D'autres, au contraire, en raison de leur importance, notamment en tant qu'*oligo-éléments*, ont fait l'objet de travaux approfondis : *fer*, *cobalt*, *nickel*, *cuivre*, *zinc*.

1. FER, COBALT, NICKEL.

1.1. Fer.

Il ne peut être question de rapporter toutes les méthodes modernes d'analyse du fer dont beaucoup concernent des applications particulières : nous nous bornerons aux quatre méthodes principales utilisant les complexes formés avec le *sulfocyanure*, les *phénanthrolines*, *l'acide thioglycolique*, l'*αα'-dipyridyle* ; elles sont applicables à l'analyse de traces de fer dans les milieux complexes divers :

minéraux, verres, eaux, substances végétales et animales et également dans les alliages où le fer entre à l'état de traces, inférieures à 1 pour 1 000.

1.1.1. Méthode au sulfocyanure. Analyse des milieux minéraux, végétaux, animaux.

Les ions ferriques donnent en milieu acide et en présence d'ions SCN^- un *sulfocyanure de fer* coloré en rouge et extractible par de nombreux solvants organiques. L'absorption du complexe est maximale à 485 mμ et est sensible à 0,05 μg de fer par ml. Cette méthode très utilisée est cependant sujette à de nombreuses critiques. De nombreux ions gênent : ceux complexant le fer : PO_3^-, $P_2O_7^{4-}$..., ceux donnant des sulfocyanures colorés : Cu (II), Co (II), Ti (IV), Mo (VI)..., les ions réducteurs tels NO_2^-, et également les cations suivants en quantités importantes : Mn (II), Zn (II), Sb (III)... La coloration n'est pas très stable, en particulier à la lumière. Le sulfocyanure est facilement réductible et l'on doit opérer en présence d'un oxydant : eau oxygénée, persulfate... Enfin, la loi de Beer-Lambert n'est respectée que pour une zone de concentration limitée à 0,05-5 μg/ml. Cependant on trouve de très nombreuses applications de cette technique en raison de sa simplicité expérimentale ; elle est utilisée pour le dosage du fer dans les métaux et alliages non ferreux, les minerais, les sables, les céramiques, les argiles, les sols, les milieux végétaux et animaux, les produits alimentaires...

Mode opératoire (Milieux biologiques, sols...).

L'échantillon (3 à 5 g) est attaqué en fiole *Kjeldahl* par les acides nitrique et sulfurique ; pour oxyder complètement le fer présent, il est nécessaire d'ajouter 1 ml d'acide perchlorique à 70 % ; la solution est chauffée jusqu'à dégagement abondant de fumées d'acide sulfurique et décoloration de la solution ; 40 ml d'eau sont ajoutés et la solution est chauffée jusqu'à élimination totale des acides en excès ; avec les échantillons riches en matières grasses ou organiques, on ajoute 5 ml d'eau oxygénée pour achever l'oxydation ; après refroidissement, la solution est jaugée à 100 ml. Une fraction aliquote (25 ml contenant de 0 à 50 μg) est mise dans une ampoule à décanter de 125 ml avec 5 ml d'acide chlorhydrique concentré, 1 ml de solution de persulfate de potassium (solution fraîche à 2 %) et 10 ml de solution de sulfocyanure de potassium à 20 %. Après agitation, on y ajoute 25 ml d'alcool isobutylique et l'on agite à nouveau 2 minutes ; la phase organique est recueillie dans une fiole contenant 0,1 g de sulfate de sodium servant de déshydratant, puis aussitôt mesurée spectrophotométriquement à 485 mμ ; les solutions contenant plus de 5 μg Fe par ml doivent être diluées. Les solutions d'étalonnage sont préparées avec les mêmes réactifs, et à partir d'une solution de fer à 100 μg/ml, obtenue en dissolvant à chaud 100 mg de fer en fil dans 50 ml d'acide nitrique 1/3 ; après élimination des oxydes d'azote, la solution est jaugée à 1 litre.

A consulter : dosage dans les métaux, NORWITZ et NORTWITZ [152], GOLDBERG [79], KIRBY et CRAWLEY [111], HOLMES [97] ; dans les sables, argiles... SEISER [195] ; dans les eaux, LIEBER [125] ; dans les milieux végétaux, biologiques, alimentaires... THOMPSON [216], ROMANO [178], SZALKOWSKI et FREDIANI [215], JOSEPHS [104]...

1.1.2. Méthode à l'orthophénanthroline. Analyse des milieux végétaux et animaux.

Les ions ferreux donnent avec l'*orthophénanthroline* (ou 1,10-phénanthroline, $C_{12}H_8N_2,H_2O$) un complexe rouge orange $(C_{12}H_8N_2)_3\ Fe^{++}$ très stable, indépendant du *p*H avec maximum d'absorption à 580 mμ, sensible à 0,05 μg Fe/ml. Le fer ferrique doit être préalablement réduit à l'hydroxylamine ou à l'hydroquinone. De nombreux éléments peuvent fausser le dosage ; toutefois, pour une concentration de fer de 2 μg/ml, les ions suivants ne gênent pas aux concentrations données par ml et aux *p*H indiqués.

Cd (II) 50 μg, — Hg (II) 1 μg, — Hg (I) 10 μg (*p*H 3-9), — Be 50 μg (*p*H 3,0-5,5), — W 5 μg, — Cu 10 μg (*p*H 2,5 - 4,0), — Ni 2 μg, — Co (II) 10 μg (*p*H 3-5), — Sn (II) 20 μg (*p*H 2-3), — Sn (IV) 50 μg (*p*H 2,5), — PO_4^{3-} 500 μg (*p*H 2-9), — $C_2O_4^-$ 500 μg (*p*H > 6), — tartrique, 500 μg (*p*H 3) ; Mo (VI) n'interfère pas si le *p*H est supérieur à 5,5.

Il convient d'opérer en milieu faiblement acide pour ne pas risquer de précipiter des hydroxydes.

Mode opératoire (produits animaux, végétaux...).

Le dosage de traces de fer à l'*o*-phénanthroline est considéré par de nombreux auteurs comme l'une des meilleures méthodes d'analyse de milieux complexes ; l'échantillon est au départ minéralisé par calcination ou attaque acide. La calcination (sur 2 g de produit sec) doit être faite au four, au-dessous de 500 °C, en capsule de silice ou porcelaine ; la silice est ensuite insolubilisée à l'acide chlorhydrique et filtrée ; le filtrat est additionné de 1 ml d'acide sulfurique concentré et 1 à 2 ml d'acide fluorhydrique, porté à ébullition jusqu'à dégagement de vapeurs sulfuriques, refroidi et finalement jaugé à 50 ml.

L'attaque acide (à partir de 2 g de produit sec) est faite en fiole *Kjeldahl* avec 5 ml d'acide nitrique concentré et 2 ml d'acide sulfurique concentré ; le résidu est redissous à l'eau, filtré et jaugé à 50 ml.

Une fraction aliquote (contenant 10 à 200 μg de fer) est mise en fiole jaugée de 25 ml avec quelques gouttes d'ammoniaque concentré pour amener le *p*H à 3,5-4,1 ml d'hydroquinone en solution à 1 % et 1 ml d'orthophénanthroline (solution aqueuse de monohydrate de phénanthroline à 0,5 %), la solution est abandonnée une heure puis jaugée au volume ; l'absorption est mesurée à 508 mμ ; une gamme de solutions étalons, titrant de 0 à 200 μg de Fe par ml, ainsi qu'un essai à blanc, sont préparés dans les mêmes conditions avec les mêmes réactifs.

Le complexe fer-phénanthroline sous forme de perchlorate est extractible au nitrobenzène ; on élimine ainsi les interférences de V, Cr, Ni. La solution du complexe est préparée comme précédemment, le *p*H ajusté à 3 et 1 ml de perchlorate de sodium en solution à 12 % est ajouté ; le mélange est agité avec 20 ml de nitrobenzène ; la phase organique est séparée, séchée sur 1 à 2 g de sulfate de sodium anhydre, puis photométrée à 515 mμ.

On trouve de nombreuses applications de la méthode à l'orthophénanthroline au dosage du fer, dans les métaux non ferreux : WILKINS et SMITH [228], JACKSON et coll. [100], GOTTLIEB [81], MATELLI et ATTINI [132] ; dans les eaux : SIMONS et coll. [205] ; dans les sols, sables, quartz, verres, silicates... : GOTTLIEB [82], SHELL [198], BACELO [10], HOLMES [98] ; dans les produits végétaux, alimentaires et biologiques : BROWN et HAYES [29], STAMMER [209], VIOQUE et coll. [222], ZAUSCH [233], KATHEN [106], PETERS et coll. [161], GEDDA [75], FEIGL et CALDAS [62], HAMM [92] ; dans les pétroles : MILNER et coll. [148], PETERSON [162]...

Dans le groupe des phénanthrolines, on utilise également la *bathophénanthroline* ou 4,7 diphényl-1,10-phénanthroline ; ce réactif donne avec le fer un complexe coloré, deux fois plus sensible que celui obtenu avec l'orthophénanthroline, et extractible par l'alcool isoamylique. La bathophénanthroline est de plus en plus utilisée pour le dosage des traces de fer dans les milieux végétaux et animaux.

La méthode est la suivante : une quantité d'échantillon contenant entre 0 et 10 μg de Fe (soit 0,5 à 1 g) est minéralisée dans une fiole *Erlenmeyer* par attaque nitrique ; l'excès d'acide éliminé, le résidu est traité à l'eau oxygénée à 30 % puis évaporé à sec, chauffé à 200 °C, refroidi et redissous à l'eau ; la silice est filtrée classiquement. On ajoute à la solution 1 à 3 gouttes de permanganate de potassium à 0,2 % pour obtenir une coloration rouge à peine persistante, puis 3 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine en solution à 20 % ; le mélange, une fois agité, est extrait par 4 ml de solution de bathophénanthroline 0,0025 *M* dans l'alcool isoamylique ; à cet effet, la fiole, soigneusement bouchée, est agitée une minute et demie ; la phase organique est alors séparée et photométrée à 533 mμ. Une série de solutions d'étalonnage contenant de 0 à 10 μg Fe est préparée dans les mêmes conditions à partir d'une solution de fer titrant 1 à 2 μg Fe/ml.

A consulter : SEVEN et PETERSON [196], PETERSON [162], KINGSLEY et GETCHELL [110], SCHILT et coll. [193].

1.1.3. Méthode à l'acide thioglycolique.

Les ions ferreux et ferriques donnent en solution ammoniacale, avec le *thioglycolate* (ou mercaptoacétate) d'*ammonium* ($HSCH_2COONH_4$) un complexe soluble rouge pourpre, absorbant dans le « visible » du spectre avec maximum à 530-540 mμ, sensible à 0,2 μg de Fe/ml. On évite la précipitation des hydroxydes par addition d'ions citriques ; quelques ions donnent également des com-

plexes colorés : les ions cobalt, uranyle, nickel, gênent même en faibles concentrations ; les ions mercure, molybdène, tungstène, argent, or, donnent aussi des colorations plus ou moins intenses.

Le processus expérimental est le suivant : une quantité d'échantillon contenant entre 50 et 200 μg de fer, est minéralisée et solubilisée dans 25 ml ; la solution amenée à *p*H 7 environ, est additionnée de 2 ml d'une solution de thioglycolate d'ammonium (solution à 10 % en volume d'acide thioglycolique neutralisé à l'ammoniaque) et de 10 ml d'ammoniaque 3 à 4 *N* ; s'il y a précipitation d'hydroxydes, on ajoute 5 ml de solution de citrate d'ammonium à 10 % avant de jauger la solution à 100 ml ; la solution est mesurée spectrophotométriquement aussitôt après développement de la coloration.

A consulter : MAYER et BLADSHAW [133], PADDICK [157], HOLMES [97].

1.1.4. Méthode à l'αα'bipyridine (ou 1,1' bipyridine).

Les ions ferreux forment, en milieu légèrement alcalin, avec l'*αα'bipyridine* un ion complexe de formule :

$$[Fe\ (C_5H_4N\ —\ C_5H_4N)_3]^{++}$$

coloré en rose, très stable et absorbant une partie du spectre visible. Le cyanure de fer (II) *ter* αα' bipyridine est soluble dans le chloroforme et son absorption maximale est à 605 mμ ; la mesure optique doit être faite à des concentrations en fer de 0,05 à 2 μg/ml. Le fer trivalent doit être réduit par le chlorhydrate d'hydroxylamine. FUGIMOTO [69] amplifie l'intensité de la coloration du complexe en le fixant sur résine échangeuse de cations, la sensibilité obtenue permet de déceler 0,001 μg Fe.

L'échantillon (contenant 5 à 100 μg de Fer II) est mis en solution dans 25 ml ; on y ajoute 1 ml d'acide sulfurique au 1/10, 1 ml d'acide phosphorique au 1/4, quelques ml de solution aqueuse à 1 % d'αα' bipyridine et 10 ml de citrate d'ammonium à 20 %. La solution est jaugée à 100 ml puis mesurée optiquement 20 minutes après. Les ions gênants sont : Co, Sn, Sb, Bi...

La méthode est applicable aux sols, aux milieux végétaux et animaux : BARON [13, 14], SATTLER [183], VENTURA et WHITE [220], RAMSAY [170], BOTHWELL et MALLET [27], KERR [108], BACELO [10]...

1.1.5. Autres méthodes.

On peut encore retenir parmi les nombreuses méthodes étudiées ces dernières années : le dosage au *ferron* (acide 7-iodo-8-hydroxyquinoléine-5-sulfonique) : ZIEGLER et coll. [235] et au *tiferron* ou *tiron* : COREY et JACKSON [48] ; le dosage à l'*acide* 5-*sulfoanthranilique* : ZEHNER et SWEET [234] ; à l'*acide sulfosalicylique* : DEBRAS et VOINOVITCH [55], GLEMSER et RAULF et GIESEN [78] : le dosage à la *bipyridine* : FEIGL et CALDAS [62], GRAT-CABANAC [84] ; le dosage à la *diphényl-sulfone phénanthroline* en présence d'acide thioglyco-

lique) : TRINDER [217] ; enfin le dosage à l'α *isonitroso-acétylacétate d'éthyle* : BOUCHERLE [28].

1.1.6. Applications diverses du dosage du fer à l'état de traces.

De très nombreux travaux sont publiés chaque année sur le dosage des traces de fer par voie spectrophotométrique ; on peut citer à titre d'exemple : DEAN et BURGER [54], COREY et JACKSON [48], RILEY [173], DEBRAS et VOINOVITCH [55] : dosage dans les roches et les minéraux ; DOURIS, BORY et ALTAROVICI [57], SEVEN et PETERSON [196] : dosage du fer dans l'urine ; PETERSON [162], KINGSLEY et GETCHELL [110], TRINDER [217], VENTURA et WHITE [220], RAMSAY [170], BOTHWELL et MALLET [27], JOSEPHS [104], ZAUSCH [233], PETERS et coll. [161] : dosage dans le plasma et le sérum sanguin ; KATHEN [106], GEDDA [75], DICKMENMAN et coll. [56] : dosage dans les milieux biologiques ; KIRBY et CRAWLEY [111], HOLMES [97] : dosage dans les alliages de bismuth ; CRAWLEY et ASPINAL [51] : dosage dans le tungstène ; MATELLI et ATTINI [132] : dosage dans l'aluminium ; CHRISTIE et coll. [42] : dosage dans les eaux d'égouts ; SHERWOOD et CHAPMAN [200], MILNER et coll. [148] : dosage dans les produits pétroliers ; SCHILT et coll. [193] : dosage dans le verre...

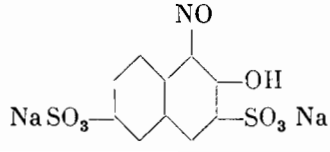
1.2. Cobalt.

La concentration moyenne du cobalt dans la lithosphère est 40 p.p.m. ; les sols en contiennent entre 0,1 et 40 p.p.m. mais une fraction seulement est utilisable par les végétaux : 0,01 à 1 p.p.m. ; les milieux végétaux contiennent 0,04 à 1 p.p.m. de cobalt. Ces faibles doses sont cependant indispensables à la nutrition des ovins et bovins : un fourrage contenant moins de 0,07 p.p.m. est généralement carencé ; cet exemple souligne toute l'importance du dosage de cet élément à l'état de traces.

On utilise le plus souvent pour le dosage de traces de cobalt, le procédé au *sel nitroso-R* particulièrement sensible ; d'autres méthodes utilisant les complexes formés avec le *β-nitroso-α-naphtol*, le *sulfocyanure*, le *dithiocarbamate* sont également intéressantes : quelle que soit la technique employée, il est souvent nécessaire d'effectuer un enrichissement préalable qui permet de séparer en même temps le fer ; on peut utiliser à cet effet, soit une extraction sélective du cobalt à la dithizone ou au diéthyldithiocarbamate, soit une extraction du fer à l'éther.

1.2.1. Méthode au sel nitroso-R ; analyse des sols, milieux végétaux et animaux...

Le sel nitroso-*R* :



donne avec le cobalt en solution aqueuse un complexe coloré en rouge, stable en milieu acide dilué, absorbant optiquement dans les régions *violette* et *bleue* du spectre ; c'est une des réactions les plus sensibles connues pour le cobalt, elle permet de déceler 0,05 μg Co par ml : SHIPMAN et LAI [202].

Les ions gênants sont, lorsque Co = 1 μg : le fer, Fe (II) et Fe (III) > 100 μg, le cuivre Cu (II) > 100 μg ; l'ion cyanogène, les oxydants, les réducteurs gênent également la réaction.

FUGIMOTO [70] fixe le complexe Co-sel nitroso-*R* sur résine échangeuse de cations ; l'intensité de la coloration est considérablement augmentée et sensible à 0,001 μg Co.

La méthode au sel nitroso-*R* est applicable aux roches, aux sols, aux produits biologiques...

Dans la plupart des cas, la séparation du fer est nécessaire ; on effectue une extraction à l'éther : une quantité de 1 à 5 g de sol, roche... est solubilisée après calcination ; la silice est filtrée et la solution étendue à 100 ml ; une fraction aliquote (20 ml) est extraite par agitation avec 40 ml d'éther pour séparer le fer. La phase aqueuse est évaporée à sec et reprise par 10 ml d'eau, 0,5 ml d'acide chlorhydrique et quelques gouttes d'acide nitrique (DAVIDSON et MITCHELL) [53]. On peut encore effectuer l'extraction du cobalt à la dithizone.

L'échantillon (sol 1 à 2 g, roche 1 g, produit biologique 5 g) est minéralisé et solubilisé dans 5 à 20 ml d'acide chlorhydrique 1/10 puis filtré ; la solution est étendue et jaugée à 50 ml ; une fraction aliquote est mise en ampoule à décanter avec 10 ml de citrate d'ammonium à 10 %, et une quantité convenable d'ammoniaque pour amener le *p*H à 8-9 ; s'il se forme un précipité une quantité supplémentaire de citrate est ajoutée ; la solution est agitée trois ou quatre fois avec 5 ml de solution de dithizone à 0,01 % dans le tétrachlorure de carbone (jusqu'à ce que la phase organique reste verte) ; les phases organiques réunies sont lavées à l'eau contenant quelques gouttes d'ammoniaque, évaporées à sec, reprises par 0,25 ml d'acide sulfurique concentré et 0,25 ml d'acide perchlorique à 60-70 %, puis chauffées à 200-250 °C, jusqu'à décoloration et dégagement de vapeurs sulfuriques ; le résidu est repris par 5 ml d'eau, 0,25 ml d'acide chlorhydrique et quelques gouttes d'acide nitrique.

Le dosage spectrophotométrique s'effectue alors de la façon suivante : l'extrait est additionné de 0,5 ml (exactement mesuré) de solution de sel nitroso-*R* à 0,2 % (solution conservée à l'obscurité) et 1 g d'acétate de sodium hydraté ; on chauffe à 70 °C pour dissoudre l'acétate et l'on ajoute 5 gouttes de phénolphtaléine et, goutte à goutte, une solution d'hydroxyde de potassium à 10 % jusqu'à coloration rouge, puis quelques gouttes d'acide chlorhydrique 0,5 *N* pour décolorer la solution. Après ébullition pendant une minute, on ajoute 1,0 ml d'acide nitrique concentré et l'on maintient une minute à ébullition ; la solution refroidie à l'obscurité est diluée et jaugée à 10 ou 25 ml et l'absorption est mesurée à 420 mμ, il est parfois préférable de mesurer l'absorption à 560 mμ, car le réactif a une forte absorption entre 400 et 500 mμ ;

toutefois à 550 mμ le dosage est moins sensible. La courbe d'étalonnage est préparée à partir de solution titrant de 0,5 à 50 μg/ml.

Travaux à consulter, sur le dosage dans les sols : BURRIEL et GALLEGO [31-32] ; dans les végétaux : JANSEN [101] ; dans les tissus animaux : POHL et DEMMEL [165] ; dans les métaux et alliages : PASCUAL et coll. [159], STROSS [213], HALL et YOUNG [91].

1.2.2. Méthode au sulfocyanure, analyse des métaux et alliages.

Le cobalt Co (II) forme avec les ions SCN^- un complexe bleu dont la coloration est particulièrement sensible en présence de solvants miscibles à l'eau : acétone, alcool ; le complexe est d'autre part extractible dans certains solvants : éther, alcool amylique...

L'absorption est maximale à 610 mμ et sensible à 2 μg/ml. On détruit le sulfocyanure ferrique, qui se forme en même temps, par addition de pyrophosphate de sodium. Le nickel donne aussi un complexe vert gênant, ce qui nécessite l'extraction du complexe-cobalt à l'alcool amylique. Le vanadium est également gênant, il se complexe par addition d'acétate ou tartrate de sodium.

Cette méthode est appliquée à l'analyse des métaux : cuivre, bronze...

L'échantillon contenant 0,1 à 10 mg, est attaqué à l'acide chlorhydrique et solubilisé dans 20 ml d'eau ; on y ajoute 1 g de pyrophosphate de sodium et 5 ml de solution saturée de sulfocyanure ; on jauge à 50 ml avec de l'acétone. La colorimétrie est effectuée à 610 mμ. En présence de nickel, cuivre... le complexe est extrait par agitation de la solution avec 5 ml d'un mélange alcool amylique-éther (3 volumes d'alcool, 1 volume d'éther) ; trois extractions suffisent en général.

A consulter : CAMPEN et DUMOULIN [33].

1.2.3. Méthodes diverses de dosage des traces de cobalt.

Le cobalt en solution à *p*H 5,5-8,2 forme avec le *diéthyldithiocarbamate de sodium* un complexe vert extractible par le chloroforme ou l'acétate d'éthyle : CHILTON [28], LACOSTE et coll. [120].

L'*ortho-nitroso-phénol* et ses dérivés donnent avec les sels de cobalt des composés colorés, insolubles dans l'eau et très solubles dans certains solvants organiques. L'*α-nitroso-β-naphtol* (ou 1-nitroso-2-naphtol) précipite les sels de cobalt à *p*H 4-5,5 en présence de citrate d'ammonium ; le précipité est extractible par le chloroforme. Le dosage dans les milieux biologiques est étudié par MIDDLETON et STUCKEY [144]. SALTZMAN [185] utilise ce complexe pour séparer le cobalt des milieux biologiques minéralisés, le dosage photométrique étant effectué ensuite avec le sel nitroso-*R*.

Le *β-nitroso-α-naphtol* ou 2-nitroso-1-naphtol ($NOC_{10}H_6OH$) est beaucoup plus utilisé que le précédent, en particulier dans l'analyse des roches, des sols, des minéraux, des métaux : CLARK (43), ALMOND [2], BARON [13], ROONEY [179], PONTET [168], JUNGBLUT [105].

La méthode pratique de dosage dans les sols et les roches, d'après CLARK [43], est la suivante : un échantillon de 2 g est fondu avec du carbonate de sodium et solubilisé par l'acide chlorhydrique dilué ; la silice est séparée par filtration et la solution jaugée à 100 ml ; une fraction aliquote de 10 ml (contenant de 0 à 10 μg Co) est mise dans une ampoule à décanter avec 0,5 ml d'eau de brome, 10 ml de solution de citrate d'ammonium à 20 %, 1 ml de solution de sulfocyanure de sodium à 10 % et 1 goutte de phénolphtaléine (solution alcoolique à 1 %). On verse goutte à goutte de l'ammoniaque concentré pour obtenir une coloration rouge, puis 2 ml de solution de 2-nitroso-1-naphtol à 0,04 % (dissoudre 0,04 g de 2-nitroso-1-naphtol et 8 gouttes d'hydroxyde de sodium *N* dans 10 ml d'eau et diluer à 100 ml à l'eau) ; on ajoute ensuite 5 ml d'acétate d'isoamyle et l'on agite 1 minute ; la phase organique est séparée puis lavée par agitation avec successivement : 1° 5 ml de HCl, *N* ; 2° 5 ml de NaOH, *N* ; 3° 5 ml de NaOH, *N* ; 4° 5 ml de HCl, *N* ; chaque agitation doit être faite très soigneusement ; les couches aqueuses sont séparées chaque fois ; la solution organique est finalement photométrée à 530 mμ ; une série de solutions d'étalonnage titrant de 0 à 10 μg Co est préparée à partir d'une solution étalon contenant 1 μg Co/ml, et traitée comme ci-dessus.

1.2.4. Applications.

Sur l'analyse des roches, minéraux, sols, minerais, on peut retenir les travaux de CLARK [43], GUERIN [89], ALMOND [2], BARON [13-16], BONIG et HEIGENER [25], BURRIEL et GALLEGO [31-32]...

L'analyse des produits végétaux est étudiée par BURRIEL et GALLEGO [32], JANSEN [101], BONIG et HEIGENER [24], BARON [14] ; celle des milieux animaux par POHL et DEMMEL [165], SALTZMAN [185]...

Le dosage du cobalt dans les aliments du bétail est décrit par CAMPEN et DUMOULIN [33] ; sur l'étude des métaux, on peut noter les travaux de ROONEY [179], OKA et AGUSAUWA [154] : dosage dans les aciers, KREJMER et coll. [117] : dosage dans le nickel, PONTET [168] et JUNGBLUT [105] : dosage dans les métaux et alliages...

1.3. Nickel.

La teneur de la lithosphère en nickel est environ 100 p.p.m., les roches très basiques peuvent contenir jusqu'à 5 000 p.p.m. La teneur moyenne des sols est 5 à 500 p.p.m., une fraction, en général inférieure à 1 % du Ni total, est assimilable par les végétaux ; on trouve, en effet, du nickel dans presque toutes les plantes où il peut même devenir toxique ; on ne connaît pas de rôle physiologique à cet élément trace.

1.3.1. Méthode à la diméthylglyoxime ; analyse des sols, roches, milieux végétaux et animaux.

La principale méthode spectrophotométrique du dosage du nickel à l'état de traces est fondée sur la mesure du complexe coloré, rouge brun, formé

par les sels de nickel, en milieu oxydant et à *p*H basique, avec la *diméthylglyoxime.* Le composé formé est extractible par le chloroforme ; la solution absorbe fortement les régions violette et bleue du spectre : 400 à 560 mμ. La colorimétrie est effectuée de préférence à 530-540 mμ car c'est à ces longueurs d'onde que l'absorption est la plus stable et que l'interférence due au fer est la plus faible. La solution photométrée doit contenir de 10 à 500 μg de nickel dans 100 ml.

L'intensité de la coloration du complexe est amplifiée sur résine échangeuse d'anions (FUGIMOTO) [71].

Les ions gênants sont : fer, chrome, cobalt... ; l'analyse des milieux tels que les sols, les roches, les produits biologiques exige généralement l'extraction du complexe de cobalt.

Méthode pratique.

La prise d'essai est généralement 0,25 à 1 g pour les sols, roches, 1 à 5 g pour les végétaux, produits et tissus animaux séchés ; elle doit contenir 2 à 100 μg de nickel ; après minéralisation classique et élimination de la silice par l'acide fluorhydrique le résidu est repris par 0,5 à 1 ml d'acide chlorhydrique et 5 ml d'eau et chauffé jusqu'à dissolution ; on y ajoute 5 ml de solution de citrate de sodium à 10 % et après refroidissement, une quantité convenable d'ammoniaque concentré pour neutraliser, avec un excès de quelques gouttes ; s'il y a un insoluble important, celui-ci doit être filtré puis redissous, comme ci-dessus, après fusion alcaline avec 0,1 g de carbonate de sodium.

La solution, transvasée dans une ampoule à décanter, est additionnée de 2 ml de solution alcoolique de diméthylglyoxime à 1 %, et fortement agitée pendant une demi-minute avec, successivement, trois fois 2 à 3 ml de chloroforme. Les extraits chloroformiques sont réunis puis agités avec 5 ml d'ammoniaque à 2 % ; la phase organique est recueillie dans une nouvelle ampoule et la phase aqueuse est lavée avec 2 ml de chloroforme, ajoutés ensuite à l'extrait précédent ; la solution organique est agitée deux fois avec 4 ml d'acide chlorhydrique 0,5 *N* ; les extraits chlorhydriques qui contiennent le nickel sont jaugés à 10 ml. La totalité ou une fraction aliquote de cette solution est additionnée de 10 gouttes d'eau de brome (solution aqueuse saturée en brome) puis d'un volume convenable d'ammoniaque concentré pour obtenir la disparition de la coloration du brome, suivi d'un excès de 1 ml. On ajoute alors 1 ml de solution alcoolique à 2 % de diméthylglyoxime, on dilue et on jauge à 25 ml. La solution ne doit pas contenir plus de 5 μg/ml ; elle est rapidement photométrée à 530 mμ, ou 450 mμ si l'échantillon ne contient pas de fer ; la sensibilité est d'ailleurs plus grande à cette dernière longueur d'onde.

Les solutions d'étalonnage sont préparées à partir de volumes convenables d'une solution de chlorure de nickel ($NiCl_2$, 6 H_2O) dans l'acide chlorhydrique 0,5 *N* titrant 100 μg Ni/ml et traités comme les échantillons étudiés.

L'analyse du nickel dans les aciers et métaux ferreux exige l'addition d'ions

tartriques en quantité suffisante pour complexer le fer ; la mesure photométrique doit être faite à 530 mμ.

A consulter : KENIGSBERG et STONE [107], COOPER [46], SILVERSTONE et SHOWELL [204], CLUETT et YOE [44].

1.3.2. Méthodes diverses de dosage des traces de nickel.

La méthode à la diméthylglyoxime est souvent sujette à des critiques, dues en particulier au manque de spécificité et à l'instabilité du complexe ; de nombreux auteurs recherchent des méthodes plus satisfaisantes.

GILLIS et coll. [75], MC DOWELL et coll. [137] ont étudié le dosage des traces de nickel (II) avec le 1,2 *cyclohexanedionedioxime* ; ce réactif donne avec le nickel (II) en solution alcaline une suspension colloïdale, stabilisée en présence de gomme arabique et présentant une absorption optique à 550 mμ.

Le dosage du nickel par le diéthyldithiocarbamate est étudié et décrit par CHILTON [38], FIERSON et coll. [63]... ; le complexe formé avec le nickel (I) est extractible à *p*H 10 par le chloroforme ou l'alcool isoamylique ; les métaux interférents sont complexés par le citrate d'ammonium.

L'*α-furildioxime* est un réactif utilisé avec satisfaction dans le dosage du nickel : STANTON [210], GAHLER et coll. [74] ; les sels de nickel (I) donnent en milieu alcalin, *p*H 8, avec l'α-furildioxime, en solution à 0,1 % dans l'alcool éthylique, un complexe coloré en jaune, insoluble dans l'eau mais extractible par certains solvants organiques tels que le 1,2-dichlorobenzène ; le complexe absorbe optiquement à 438 mμ.

FUGIMOTO [71] sépare et détermine le nickel à l'état de traces sous forme de complexe avec la *dithioxamide* (ou acide rubéanique) fixé sur résine échangeuse d'ions.

On peut encore noter le dosage du nickel à l'acide β-mercaptopropionique : LEAR et MELLON [124], et à la diéthylènetriamine : WHEALY et COLGATE [227].

1.3.3. Applications.

On peut retenir les travaux suivants sur le dosage du nickel dans les roches, les sols, les minéraux : STANTON et COOP [210], BONIG et HEIGENER [25] ; dans les milieux végétaux : FORSTER [68], BONIG et HEIGENER [24] ; dans les milieux animaux : CLUETT et YOE [44] ; dans les métaux et alliages, les aciers : COOPER [46], SPECKER et HARTKAMP [208] ; les alliages d'aluminium : COOPER [45] ; les bronzes et laitons : SILVERSTONE et SHOWELL [204] ; le cobalt : GOLDSTEIN [80] ; le tungstène : ROHRER [176] ; dans les produits pétroliers : SHERWOOD et CHAPMAN [200].

1.4. Mine du platine : ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platine.

Ces six métaux du groupe VIII A de la classification existent principalement dans le minerai appelé *mine de platine*, trouvé dans les roches ignées et certains dépôts alluvionnaires...

DUVAL [59] dans son ouvrage sur la microanalyse a traité de façon très complète les problèmes concernant l'étude de ces produits ; mise en solution, séparation des métaux de la mine de platine des autres métaux, séparation des métaux du groupe entre eux.

Les procédés spectrophotométriques d'analyse les plus recommandés sont les suivants :

1.4.1. Ruthénium.

On mesure le complexe, coloré en bleu, formé par les sels de ruthénium en milieu chlorhydrique 0,1 à 4 *N* avec la *thio-urée* ; la réaction est sensible à 1 μg/ml, SANDELL [186], AYRES et YOUNG [8]. On peut retenir également les méthodes à l'*acide rubéanique* : AYRES et YOUNG [8] ; à la *p-nitrosodiméthylaniline* : CURRAH et Coll. [52] ; à la *diphénylthiourée* : KNIGHT et coll. [114] ; GEILMAN et NEEB [76] et le dosage sous forme de *perruthénate* : STONER [212]. Une méthode indirecte est étudiée par SURASITI et SANDELL [214] ; elle repose sur la catalyse de la réaction d'oxydation de l'arsenic (III) par le cérium (IV) en présence du ruthénium et la mesure spectrophotométrique de la décoloration de la solution contenant le cérium (IV).

1.4.2. Rhodium.

Le chlorure stanneux donne avec les sels de rhodium (III) une coloration rouge en milieu chlorhydrique 2 *N* et jaune en solution aqueuse, absorbant respectivement à 480 et 440 mμ ; l'absorption est sensible à 0,5 μg/ml : BEAMISH et Mc BRYDE [17], AYRES et coll. [7].

1.4.3. Palladium.

La *paranitrosodiphénylamine* réagit avec les sels de palladium avec formation d'un complexe coloré en rouge et absorbant à 510 mμ : OVERHOLSER et YOE [156]. Sont également utilisés, la *p*-nitrosodiméthylaniline : YOE et KIRKLAND [231], l'acide éthylènediaminetétracétique : Mc NEVIN et KRIEGE [138], le 2-nitroso-1-naphtol : CHENG [36], l'α-furildioxime : MENIS et RAINS [142], la *p*-bromaniline : RICE [172].

1.4.4. Osmium.

L'osmium est facile à séparer des autres métaux du groupe par volatilisation de son peroxyde ; on le détermine spectrophotométriquement par la *thio-urée* en mesurant l'absorption du complexe rouge que forme le peroxyde d'osmium ou le chloroosmiate de sodium avec la thio-urée en milieu légèrement acide : la sensibilité photométrique est 0,1 μg Os par ml. BEAMISH et Mc BRYDE [17], SAUERBRUNN et SANDELL [189], GEILMANN et NEEB [76] emploient la *o,o*-ditolylurée et la 1,4-diphénylthiosemicarbazide comme réactifs colorimétriques de l'osmium.

1.4.5. Iridium.

On connaît peu de méthodes pratiques et suffisamment sensibles pour l'analyse spectrophotométrique de traces d'iridium ; on peut citer deux méthodes : à la *p-nitrosodiméthylaniline* : WESTLAND et BEAMISH [225], et à l'*acide éthylènediaminetétracétique* : Mc NEVIN et KRIEGE [138-139].

1.4.6. Platine.

On dispose de deux méthodes de dosage du platine, utilisant comme réactifs, respectivement, l'*iodure de potassium* et le *chlorure stanneux* ; elles sont de même sensibilité mais la seconde est plus spécifique et aussi plus pratique.

Dosage du platine au chlorure stanneux.

Il se forme une coloration jaune quand on ajoute du chlorure stanneux à une solution de platine (IV) en milieu chlorhydrique ; cette coloration est due à l'ion chloroplatineux qui absorbe optiquement à 403 mμ en milieux aqueux et à 398 mμ dans l'acétate d'amyle ; on peut détecter jusqu'à 0,1 μg Pt/ml ; seul le palladium interfère sur la coloration ; les autres métaux du groupe ainsi que l'or, le fer et le cuivre ne gênent que très faiblement.

L'échantillon minéralisé (contenant 25 à 100 μg de platine) est mis en solution dans 10 ml d'acide chlorhydrique 1/10 et 30 à 40 ml d'eau ; on ajoute 2,0 ml de solution de chlorure stanneux à 10 % (solution à 10 % de $SnCl_2$, $2H_2O$ dans HCl 2*N*) et l'on jauge à 50 ml pour mesurer, quelques minutes après, l'absorption à 403 mμ. Les solutions d'étalonnage sont préparées à partir d'une solution à 100 μg Pt/ml, obtenue en attaquant 100 mg de platine par l'eau régale, en reprenant le résidu par 5 ml d'acide chlorhydrique concentré et 0,1 g de chlorure de sodium et en étendant finalement la solution à 1 litre avec l'acide chlorhydrique à 10 %.

La séparation palladium-platine par extraction à l'aide de *p*-nitrosodiméthylaniline est décrite par YOE et KIRKLAND [231].

2. CUIVRE, ARGENT, OR.

Les trois métaux constituent le groupe I **B** de la classification :

2.1. Cuivre.

L'importance de cet élément à l'état de traces et son rôle en physiologie ont été maintes fois étudiés et rapportés. C'est un élément indispensable à la vie végétale et animale. Le cuivre se trouve à environ 70 p.p.m. dans la lithosphère, les sols contiennent 2 à 100 p.p.m. de cuivre total dont une fraction de quelques centièmes est utilisable par les végétaux ; les plantes renferment des quantités très variables de cuivre : 0,2 à 100 p.p.m. ; on rencontre souvent des carences et toxicités dues au cuivre.

Le cuivre entre dans la composition de nombreux aciers et alliages légers.

Les méthodes spectrophotométriques de dosage du cuivre sont nombreuses : les plus classiques utilisent les complexes formés avec la *dithizone*, le *diéthyldithiocarbamate*, et parmi les techniques plus récentes on peut citer les méthodes à la *cuproïne*, aux *phénanthrolines*, au *cyclohexanoneoxalyldihydrazone*, au *zincon*...

2.1.1. Méthode à la dithizone ; analyse des roches, sols, milieux végétaux et animaux.

La dithizone donne avec les sels de cuivre à *p*H 3-4 un complexe violet, soluble dans le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, fortement absorbant à 510 mμ. Convenablement mené le procédé analytique permet à la fois de séparer et doser des traces de cuivre dans les milieux complexes : roches, sols, végétaux, milieux animaux, eaux, métaux...

Mode opératoire.

Un échantillon (roches, sols, plantes...) de 0,25 à 1 g et contenant entre 2 et 40 μg de cuivre est minéralisé et solubilisé par les méthodes classiques (calcination, fusion alcaline, attaque acide) ; le résidu après séparation de la silice est repris à chaud par 2 ml d'acide chlorhydrique 6 *N* et 5 ml d'eau ; on y ajoute 5 ml de solution de citrate de sodium pour complexer fer et aluminium, puis, après refroidissement, une quantité convenable d'ammoniaque pour amener le *p*H à 3,5 ; la solution est éventuellement filtrée et le précipité traité de nouveau comme ci-dessus pour récupérer les traces de cuivre qu'il peut contenir. Le filtrat, placé dans une ampoule à décanter, est agité trois fois, pendant une minute, avec 5 ml de dithizone à 0,01 % ; à la dernière extraction, la solution de dithizone ne doit pas changer de couleur. La phase organique est ensuite lavée par agitation avec 3 ml d'eau contenant une goutte d'ammoniaque pour éliminer le fer, puis deux fois avec 10 ml d'acide chlorhydrique 0,02 *N*.

Les phases aqueuses sont réunies et lavées par agitation avec quelques gouttes de tétrachlorure de carbone ; elles serviront aux dosages du zinc et du plomb. Les extraits organiques sont évaporés à sec, traités par 0,5 ml d'acide sulfurique et 0,2 ml d'acide perchlorique à 70 %, le résidu est chauffé à 200-250 °C, refroidi et repris par 10 ml d'eau, et un peu d'ammoniaque pour neutraliser la solution, en présence de méthyl-orange comme indicateur ; on ajoute 1 goutte d'acide sulfurique 6 *N* et on jauge au volume de 25 ml.

Une fraction aliquote contenant entre 0 et 5 μg de cuivre est mise en ampoule à décanter et agitée avec 5 ml de dithizone à 0,001 %, exactement mesurés à la burette ; si la phase organique extraite est colorée en rouge foncé, la quantité de dithizone peut être insuffisante : on fait alors une nouvelle extraction avec 5 ml de dithizone à 0,001 %, recueillie avec la première fraction de 10 ml ; un lavage de la phase aqueuse est effectué avec quelques gouttes de tétrachlorure de carbone qui sont réunies aux extraits organiques précédents, en fiole jaugée (10 à 20 ml). Cette solution est mesurée spectrophotométriquement,

soit à 510 mμ, longueur d'onde d'absorption maximale du dithizonate de cuivre, soit à 625 mμ, longueur d'onde d'absorption de la dithizone (excès non combiné). L'étalonnage est effectué à partir d'une solution titrée en cuivre (à 5 μg Cu/ml) dont des volumes de 1 à 5 ml sont extraits à la dithizone comme précédemment.

Réactifs :

dithizone : solution à 0,01 et 0,001 g dans 100 ml de tétrachlorure de carbone (à conserver à l'obscurité et au froid) ;

acide chlorhydrique : 6 *N*, 0,1 *N* et 0,02 *N*, préparé à partir d'acide redistillé ;

ammoniaque : solution de densité 0,9, réactif pur ;

citrate de sodium : solution à 10 g dans 100 ml d'eau traitée par 0,5 ml d'ammoniaque et purifiée par extraction avec 1 ml de dithizone ;

solution étalon de cuivre : préparer une solution à 100 μg Cu/ml en dissolvant 0,1964 g de $CuSO_4, 5H_2O$ dans de l'eau, avec une quantité convenable d'acide chlorhydrique pour que l'acidité de la solution finale, jaugée à 500 ml, soit 0,1 *N* en HCl ; cette solution est diluée 20 fois avec HCl 0,1 *N* pour faire une solution titrant 5 μg Cu/ml.

Remarque. — L'analyse des aciers s'effectue généralement à partir de 0,20 à 0,25 g de métal ; les analyses de milieux biologiques exigent une calcination initiale à une température inférieure à 500 °C et une reprise des cendres à l'acide chlorhydrique ; les analyses de sol se font sur 2 g minéralisés par attaque perchlorique.

A consulter, sur l'analyse des roches, sols, engrais, produits végétaux et animaux, eaux, métaux... : SANDELL [188], HOLMES [98], GREENLEAF [87], PARIAUD et ARCHIMARD [158], SCHARRER [190], LAPIN [121], LAPIN et PRIEV [122].

2.1.2. Méthode au diéthyldithiocarbamate. Analyse des sols et des végétaux.

Le *diéthyldithiocarbamate de sodium*: $Na — S — CS — N(C_2H_5)_2$ forme avec les sels de cuivre (II), à *p*H 5,7-9,2 un complexe brun jaune extractible par les solvants organiques chlorés, possédant une forte absorption optique à 440 mμ, sensible à 10 μg de cuivre par litre ; le protocole expérimental du dosage fondé sur ce principe est analogue au procédé à la dithizone. Dans des conditions d'extraction et de *p*H déterminées, il est généralement possible d'éliminer les ions gênants Fe (III), V (VI), Mn (II), Zn, Pb, Sn (IV)... certains peuvent être complexés par addition de complexon (III). La méthode est d'application très générale et plus spécifique que la technique à la dithizone. Dans l'analyse de milieux tels que roches, végétaux, on complexe le fer par addition de citrate et l'on effectue l'extraction à *p*H 9,0-9,2.

Mode opératoire.

L'échantillon, contenant 1 à 40 μg de cuivre (en général 1 à 2 g de matériel) est minéralisé, puis, après élimination de la silice et oxydation du fer à l'état ferrique, redissous à l'eau. La totalité ou une fraction aliquote de cette solution est mise en ampoule à décanter avec 10 ml d'une solution de citrate d'ammonium à 20 % et une quantité convenable d'ammoniaque concentré pour amener le *p*H à 9-9,2 en présence de 2 à 3 gouttes de bleu de thymol comme indicateur coloré ; la solution est étendue à 25 ml environ ; on y ajoute 1,0 ml de solution aqueuse de carbamate et 5 ml de tétrachlorure de carbone ; après 2 minutes d'agitation la phase organique est décantée et recueillie en fiole jaugée ; on fait ensuite une seconde extraction avec 4 ml de tétrachlorure recueillis avec la précédente fraction. La solution organique est jaugée puis mesurée spectrophotométriquement à 440 mμ ; l'extraction et le dosage doivent être faits à l'abri de la lumière du jour et sous faible éclairage artificiel. Si l'on soupçonne la présence de manganèse, il convient d'attendre 20 minutes avant de faire la mesure. Les solutions d'étalonnage sont préparées à partir d'une solution étalon traitée exactement comme les solutions d'échantillons.

Réactifs.

citrate d'ammonium : solution aqueuse à 20 % ;

carbamate : solution aqueuse de diéthyldithiocarbamate de sodium à 0,1 %, à conserver à l'abri de la lumière ;

solution étalon de cuivre : voir méthode à la dithizone.

Remarque. — Bien souvent il est préférable de combiner les deux méthodes précédentes en effectuant une séparation du cuivre à la dithizone, suivie, après destruction du complexe-cuivre, d'une extraction au carbamate en vue du dosage spectrophotométrique.

A consulter, analyse des sols, roches... : Baron [13], Bighi et Trabanelli [21] Westerhoff [224], Henriksen [95], Scharrer et Schaumloffel [192] ; produits végétaux animaux et alimentaires : Ventura et White [220], Forster [67], Kuang Lu Cheng et Bray [119], Beeson [18], Noll et Betz [151], Shinkarenko et coll. [201], Chatagnon et Chatagnon [35], Chierego [37], Vioque et Pilar-Villagran [222]... ; métaux, alliages, minerais : Sherman et Mc Hargue [199], Mills et Hermon [147], Aubry et Laplace [6], Bobtelsky et Rafailoff [22], Lounamaa [126].

Abbott et Polhill [1] emploient l'acide dibenzyldithiocarbamique pour doser le cuivre dans les huiles et graisses, et Andrus [3], le dibenzyldithiocarbamate de zinc pour doser le cuivre dans les végétaux.

2.1.3. Méthode à la cuproïne ou 2,2′-biquinoline (ou 2,2′-biquinolyle). Analyse des sols, milieux végétaux et animaux, des métaux et alliages.

Le cuivre Cu (I) forme avec la 2,2-biquinoline $(C_9H_6N)_2$, un complexe pourpre extractible par les solvants organiques ; la solution dans l'alcool isoamylique

présente un maximum d'absorption à 546 mμ. La spécificité de la réaction rend la méthode applicable aux milieux végétaux et animaux, ainsi qu'aux sols, minerais, aciers... Le fer, le manganèse, le zinc ne gênent pas. On procède comme suit :

L'échantillon contenant 1 à 100 μg de cuivre, en solution dans 50 ml et neutralisé par l'hydroxyde de potassium pour avoir *p*H 4,5, est mis en ampoule à décanter avec 1 ml de tartrate de sodium à 20 % et 1 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine à 20 % destiné à réduire Cu (II) en Cu (I) ; le cuivre est extrait par trois portions de 10 ml d'alcool isoamylique contenant 0,02 % de cuproïne, en agitant 2 minutes chaque fois ; les phases organiques sont réunies et jaugées à 50 ml puis photométrées à 546 mμ. Les solutions d'étalonnage ainsi qu'un essai à blanc sont préparés dans les mêmes conditions.

Réactifs :

hydroxyde de potassium : solution 2 *N*.

tartrate de sodium : solution à 20 % (éventuellement purifiée par extraction à la cuproïne et l'alcool isoamylique).

chlorhydrate d'hydroxylamine : solution à 20 % ;

alcool isoamylique : qualité pour analyse (ou redistillé) ;

solution à la cuproïne : 20 mg de cuproïne sont dissous dans 100 ml d'alcool isoamylique en agitant et en chauffant légèrement ; la dissolution est très longue ;

solution titrée de cuivre pour la préparation des solutions d'étalonnage : solution à 20 μg Cu/ml préparée à partir de $Cu\,SO_4$, $5\,H_2O$.

Travaux à consulter : HOSTE, EECKOUT et GILLIS [99], COPPENET et coll. [47], JÉROME et SCHMITT [102], OCHLMARN [153], RILEY et SINHASENI [174].

2.1.4. Méthode à la bis-cyclohexanone-oxalyldihydrazone. Analyse des milieux biologiques.

Ce réactif appelé également « cuprizone », donne avec le cuivre en solution aqueuse un complexe bleu absorbant à 600 mμ ; il est spécifique et stable et constitue le réactif le plus sensible, actuellement connu, pour le cuivre. En présence de citrate d'ammonium les ions suivants ne gênent pas : Al, Co, Mn, Fe, Ni, Cr, Zn, du moins à leurs concentrations habituelles dans les milieux végétaux ou animaux. On opère comme suit :

L'échantillon végétal (2 g) est solubilisé dans 50 ml d'eau contenant 2 ml d'acide chlorhydrique concentré ; après élimination de la silice, la solution est mise en fiole jaugée de 100 ml avec 10 ml de citrate d'ammonium à 10 %, 1 goutte de solution aqueuse de *rouge neutre* à 0,05 % et une quantité suffisante d'ammoniaque concentré pour obtenir la coloration jaune, puis 1 ml de solution de bis-cyclohexanone-oxalyldihydrazone à 0,5 % dans un mélange eau-alcool en volumes égaux ; la solution est finalement ajustée à 100 ml à l'eau distillée. La densité optique est mesurée à 606 mμ ; les solutions d'étalonnage

sont préparées de la même façon à partir d'une solution de $CuSO_4, 5H_2O$ titrant 1 μg Cu/ml.

A consulter : WILLIAMS et MORGAN [229], BOHUON [23], PETERSON et BOLLIER [163], GRAN [83], CAPELLE [34].

2.1.5. Méthodes de dosage du cuivre aux phénanthrolines.

On utilise en particulier, dans la famille des *phénanthrolines* :

— l'*orthophénanthroline* ou 1,10-phénanthroline (réactif du fer) ;

— la *bathophénanthroline* ou 4,7-diphényl-1,10-phénanthroline (réactif du fer) ;

— la *néocuproïne* ou 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline ;

— la *bathocuproïne* ou 2,9-diméthyl-4,7-diphényl-1,10-phénanthroline.

Ces deux derniers réactifs conviennent particulièrement bien pour le dosage des traces de cuivre dans les milieux minéraux, végétaux et animaux...

2.1.5.1. *Dosage du cuivre à la néocuproïne.*

La *néocuproïne* forme avec les ions Cu (I) en milieu aqueux de *p*H compris entre 2,3 et 9,0 un complexe jaune extractible par les solvants organiques : chloroforme, tétrachlorure de carbone, alcools éthylique, amylique, isoamylique... ; le mélange chloroforme-alcool éthylique contenant plus de 8 % d'alcool convient particulièrement. On extrait 100 μg Cu par 2 ml de néocuproïne à 0,1 % dans l'alcool éthylique. Le complexe absorbe optiquement à 457 mμ. L'utilisation d'un mélange de néocuproïne et de 1,10-phénanthroline ou de bathophénanthroline permet le dosage simultané de Cu et Fe. La méthode est la suivante :

L'échantillon est minéralisé par attaque acide, en présence d'un acide oxydant de manière à oxyder totalement le fer ; les excès d'acide sont éliminés et le résidu dissous et jaugé à un volume convenable. Une fraction aliquote contenant moins de 200 μg Cu est mise dans une ampoule à décanter avec 5 ml de solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10 % pour réduire Cu (II) en Cu (I), et 10 ml de solution de citrate d'ammonium à 30 % pour complexer les métaux présents ; le *p*H est ensuite ajusté à 4-6 avec de l'ammoniaque concentré (contrôle au papier *p*H). On ajoute 10 ml de néocuproïne en solution à 1 % dans l'alcool éthylique et 10 ml de chloroforme et l'on agite 30 secondes ; la phase organique est séparée, une nouvelle extraction est faite avec 5 ml de chloroforme. Les phases organiques sont réunies, jaugées à 25 ml avec de l'alcool éthylique et photométrées à 547 mμ. La méthode est utilisée pour l'analyse des roches et minerais, des métaux, alliages : SMITH et WILKINS [207], LUKE et CAMPBELL [128], GAHLER [79], FULTON et HASTINGS [72]... pour l'analyse des produits pétroliers : SHERWOOD et CHAPMAN [200], ZALL, Mc MICHAEL et FISCHER [232].

2.1.5.2. *Dosage du cuivre à la bathocuproïne.*

Les ions Cu (I) réagissent avec la bathocuproïne comme avec la néocuproïne ; le complexe formé présente une absorption optique à 479 mμ et est extractible

par les alcools lourds : alcools isoamylique ou hexylique ; la réaction est un peu plus sensible qu'avec la cuproïne et la néocuproïne. La méthode d'analyse des milieux végétaux est la suivante :

Un échantillon de 1 g est minéralisé par attaque aux acides nitrique et perchlorique ; les acides sont éliminés et le résidu dissous à l'eau. La solution est neutralisée à l'ammoniaque concentré en présence de *rouge Congo* comme indicateur, puis transvasée dans une ampoule à décanter avec, successivement, 2 ml de solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10 %, 1 ml de solution de bathocuproïne 0,01 *M* dans l'hexanol, et 5 ml d'hexanol ; le mélange est agité deux minutes ; la phase organique est ensuite séparée puis photométrée à 479 mμ.

A consulter : Smith et Wilkins [207], Borchart et Butler [26].

2.1.6. Méthode au zincon.

Les ions Cu et Zn réagissent avec le 2-carboxy-2′-hydroxy-5′-sulfoformazylbenzène ou *zincon*, avec formation de complexes bleus ; le complexe-zinc est stable à *p*H supérieur à 8,5-9,5, tandis que le complexe-cuivre est stable entre les *p*H 5 et 9,5 ; quelques éléments peuvent interférer à des concentrations égales à celles du zinc : Al, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti.

On détermine simultanément Cu et Zn en mesurant l'absorption totale des complexes à 610 mμ et en détruisant ensuite le complexe-zinc à l'aide de versenate. La méthode d'analyse des milieux biologiques est la suivante :

Une quantité d'échantillon contenant 10 μg de Cu et 10 μg de Zn est minéralisée par attaque acide ; les acides sont éliminés, le résidu repris à l'eau, neutralisé à l'ammoniaque puis additionné d'un excès d'ammoniaque de 2 ml ; on ajoute ensuite 1 ml d'hydroxyde de sodium 6 *N* pour précipiter les hydroxydes (Fe, Al) qui sont ensuite séparés par centrifugation et lavés avec 5 ml d'ammoniaque 3 *N*. La solution et le liquide de lavage sont chauffés jusqu'à dégagement total de l'ammoniac, puis neutralisés par l'acide chlorhydrique concentré et transvasés dans une fiole jaugée de 50 ml ; on y ajoute 10 ml de solution tampon de *p*H 9,0 (mélanger 21,3 ml de NaOH 0,2 *N* et 50 ml de H_3BO_3 0,2 *N* dans une solution de KCl 0,2 *N* et diluer à 200 ml) ; on ajuste le *p*H à 9, et l'on verse 3 ml de zincon (solution préparée à partir de 0,13 g de zincon et 2 ml NaOH 1,0 *N* dans 100 ml) ; la solution est finalement jaugée à 50 ml avec de l'eau ; l'absorption optique est mesurée à 610 mμ ; le complexe-zinc est détruit directement dans la cuve d'absorption par addition de 3 gouttes de versenate de sodium à 4 % (4 g d'éthylènediaminetétracétatedisodique dans 100 ml d'eau) ; l'absorption est à nouveau mesurée à 610 mμ. L'étalonnage est effectué à partir d'un volume de solution contenant 10 μg de Cu et 10 μg de Zn, et traité comme ci-dessus.

A consulter : Rush et Yoe [181], Pratt et Bradford [169], Mc Coll, Davis et Stearns [136].

2.1.7. Méthodes diverses de dosage du cuivre.

On peut encore signaler, le dosage du cuivre à l'*αα'bipyridine* : GRAT-CABANAC [85] et à la *ββ'bipyridine* : MEHLIG et KOEHMSTEDT [14]). Une méthode à l'acide rubéanique (dithiooxamide) est utilisée par SHINKARENKO et coll. [201], Mc CANN et coll. [135] pour le dosage dans les milieux biologiques; BABAEV [9] emploie le *disulfure de tétraméthylthiourane*, KHALIFA [109], le colorant *Fast-Grey*, BLAIR et PANTONY [20], la *8-hydroxyquinaldine*, BANKOVSKY et IEVINS [12], la *8-mercaptoquinoléine*, ZIEGLER [236], l'*acide violurique*, SIMONSEN et BURNETT [206], la *salicylaldoxime* ; FUGIMOTO [68] sépare et détermine les traces de cuivre en fixant le complexe formé avec le *sulfocyanure* et la *p-phénylènediamine*, sur résine échangeuse de cations ; l'intensité de la coloration est ainsi fortement augmentée; ces méthodes sont encore peu appliquées.

2.1.8. Applications.

Dosage dans les roches, les minerais, les minéraux, les sols : SCHARRER [190], RILEY et SINHASENI [174], PRATT et BRADFORD [169], SCHARRER et SCHAUMLOFFEL [192], HENRIKSEN [95], MEHLIG et KOEHMSTEDT [141], GAHLER [73], BIGHI et TRABANELLI [21], BONIG et HEIGENER [25].

Dosage dans les milieux et produits végétaux : RILEY et SINHASENI [74], BORCHARDT et BUTLER [26], CHIEREGO [37], ANDRUS [3], HOSTE, EECKHOUT et GILLIS [99], WILLIAMS et MORGAN [229], BONIG et HEIGENER [24], COPPENET et coll. [47], BARON [14].

Dosage dans les produits alimentaires : LAPIN et PRIEV [127], VIOQUE et PILAR-VILLAGRAN [222].

Dosage dans les milieux biologiques, dans le sang : RESSLER et ZAK [171], LAPIN [121], BABAEV [9], VENTURA et WHITE (220), PETERSON et BOLLIER [163], BOHUON [23], RUZDIC et BLAZEVIC [182] ; dans l'urine : LAPIN [121], BABAEV [9] ; dans les tissus : LAPIN [121], SHINKARENKO et coll. [201], BABAEV [9], CHATAGNON et CHATAGNON [35], JÉROME et SCHMITT [102], HOSTE, EECKHOUT et GILLIS [99], Mc COLL, DAVIS et STEARNS [136], RILEY et SINHASENI [174], OKINAKA et coll. [155].

Dosage dans les métaux et alliages : GAHLER [73], dans le titane et le zirconium : WOOD et CLARK [230]; dans l'aluminium : SIMONSEN et BURNETT [206], FULTON et HASTINGS [72] ; dans le tungstène : CRAWLEY [50] ; dans le plomb : LOUNAMAA [126], FULTON et HASTINGS [72] ; dans le fer, l'acier et les métaux ferreux : WETLESEN [226]...

Dosage dans les produits pétroliers, essences, huiles : ZALL, Mc MICHAEL et FISCHER [232], SHERWOOD et CHAPMAN [200].

Dosage dans les eaux de mer, eaux minérales, eaux naturelles, eaux d'égouts : CHIEREGO [37], KOVARIK et VINS [116], CHRISTIE et coll. [42], RILEY et SINHASENI [174]...

2.2. Argent.

Le dosage de l'argent à l'état de traces intéresse les minerais, les métaux et les alliages ; on en décèle des traces de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-6} dans les tissus végétaux et animaux.

Outre les procédés néphélométriques de dosage du chlorure d'argent, on dispose principalement de deux procédés spectrophotométriques, basés sur la mesure des complexes formés avec la *dithizone* et la *paradiméthylamine benzylidène rhodanine.*

2.2.1. Méthode à la dithizone.

Le principe de la méthode est classique : formation d'un dithizonate d'argent en milieu acide 0,5 *N* et extraction par solvant organique dans des conditions précises ; le complexe absorbe à 500 mμ et la mesure est sensible à 1 à 5 μg Ag dans 20 ml d'extrait ; le processus expérimental est analogue à celui employé pour le cuivre.

Une quantité convenable d'échantillon contenant 1 à 5 μg est solubilisée dans 10 à 20 ml d'acide sulfurique 0,5 *N* puis extraite deux ou trois fois par agitation avec 2,0 ml de solution de dithizone à 0,001 % dans le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone. Les phases organiques séparées sont recueillies, jaugées et mesurées spectrophotométriquement à 500 mμ. Les solutions d'étalonnage sont préparées de la même façon à partir d'une solution à 5 μg Ag/ml dans H_2SO_4, 0,5 *N*.

En présence de cuivre, il est recommandé de faire l'extraction avec une solution de dithizonate de cuivre préparée ainsi : agiter une solution de dithizone à 0,001 % dans le tétrachlorure avec un excès de sulfate de cuivre en solution sulfurique 0,05 *N* laver la solution organique à l'acide sulfurique 0,01 *N*. On opère ensuite comme ci-dessus ; la mesure est faite à 450 mμ.

A consulter : Fisher, Leopoldi et Uslar [66], Komota, Suenaga et Nagata [115].

2.2.2. Méthode à la rhodanine.

La *paradiméthylaminobenzylidène rhodanine*

$$SCSNHCOC = CHC_6H_4N(CH_3)_2$$

en solution alcoolique donne avec l'ion argent et en milieu nitrique 0,05 *N* un précipité colloïdal violet ; la dispersion est stable 30 minutes, la coloration de la solution est sensible à 0,5 μg Ag/ml ; le colloïde peut être floculé par de fortes concentrations salines ; l'or et le mercure gênent également en donnant des précipités. L'échantillon contenant 10 à 50 μg d'argent est solubilisé dans 20 ml d'acide nitrique 0,05 *N* ; on y ajoute 0,5 ml de solution de rhodanine dans l'alcool éthylique avant de jauger à 25 ml. La photométrie est faite avec

filtre vert ou mieux à 495 mμ, 5 minutes après, si la solution contient 1 μg Ag/ml, ou 20 minutes après, si elle contient 0,1 à 0,5 μg Ag/ml. Il convient d'éviter l'utilisation de matériel en verre ordinaire qui adsorbe le précipité ; la silice ou le verre Pyrex conviennent bien.

On peut employer une méthode indirecte : le complexe est précipité en milieu neutre puis filtré et lavé à l'alcool de manière à éliminer l'excès de réactif ; il est ensuite redissous par 10 ml d'une solution de cyanure de potassium à 0,5 % dans l'hydroxyde de sodium 0,001 *N*, la solution, jaugée à 50 ml est alors rapidement photométrée à 460 mμ. La méthode est applicable aux minerais.

A consulter : RINGBOOM et LINKS [175].

2.3. Or.

Les méthodes décrites ci-dessous sont applicables aux minerais et aux alliages de métaux précieux ; l'analyse des roches, sols, eaux, où l'or se trouve à des concentrations extrêmement faibles (inférieures à 1 p.p.m.), exige une séparation préliminaire : on précipite l'or des extraits acides par un réducteur tel que le chlorure stanneux et en présence d'un entraîneur (mercure, chlorure mercureux ou tellure...) qui est ensuite éliminé par calcination (POLLARD) [166].

2.3.1. Méthode à la rhodanine.

La *paradiméthylaminobenzylidène rhodanine*

$$SCSNHCOC = CHC_6H_4N(CH_3)_2$$

donne avec les sels d'or en milieu acide 0,1 *N*, une suspension colloïdale rouge-violette absorbant la région verte du spectre à 500 mμ ; cette méthode néphélométrique permet de détecter 0,4 μg d'or.

L'échantillon contenant 1 à 25 μg est mis en solution dans 25 à 100 ml d'acide chlorhydrique 1 à 2 *N* ; on y ajoute 0,2 ml de chlorure stanneux à 10 % dans HCl *N* ; après ébullition 5 à 10 mn, la liqueur est filtrée sur verre fritté ; le précipité est lavé à l'acide chlorhydrique normal puis redissous par 1 ml d'eau régale (1 volume HNO_3 conc. + 3 vol. HCl conc.) et quelques ml d'eau ; après évaporation à sec sur bain-marie, le résidu est repris par 0,05 ml d'eau régale puis étendu à 20 ml de manière à ce que la solution soit 0,1 *N* en acide chlorhydrique. Après addition de 0,2 ml de rhodanine à 0,5 % dans l'alcool on jauge à 25 ml et l'on effectue 20 minutes après, la colorimétrie à 500 mμ. Les solutions étalons sont préparés de la même façon.

A consulter : SANDELL [187], HARA [93], MOKRANJAC et BIRMANCEVIC [149].

2.3.2. Méthode au chlorure stanneux.

Les sels d'or sont réduits par le *chlorure stanneux* en milieu chlorhydrique de concentration inférieure à 0,1 *N* avec formation d'une suspension jaune

d'or colloïdal ; la coloration est peu stable et dépend de l'acidité et de la grosseur des particules :

L'échantillon contenant 10 à 100 μg d'or est mis en solution dans 20 ml d'acide chlorhydrique 0,05 *N* ; on ajoute 2 ml de chlorure stanneux (solution à 12,5 g de $SnCl_2$ dans 100 ml HCl 0,1 *N*) et l'on jauge à 25 ml pour effectuer, 20 minutes après, la colorimétrie en lumière verte filtrée. Le platine, l'argent, le mercure... gênent ainsi que les ions complexant l'or : CN^-, $S_2O_3^{--}$...

L'analyse d'un minerai est effectuée de la façon suivante : 100 g d'échantillon tamisé sont calcinés et traités par 60 ml d'acide nitrique chaud pendant 1 heure, puis filtrés ; le résidu est lavé et agité 1 heure avec 1 ml de brome et 1 ml d'éther puis laissé une heure en contact, en présence de brome en excès. On reprend par 50 ml d'eau et l'on filtre ; le filtrat est évaporé à 10 ml ; on y ajoute 1 goutte de brome et le chlorure stanneux pour achever le dosage comme ci-dessus.

Les alliages de métaux précieux doivent être attaqués à l'eau régale et amenés à sec en présence de chlorure de sodium ; le résidu est mouillé d'acide chlorhydrique puis évaporé à sec (opération à répéter trois fois) ; après reprise à l'acide chlorhydrique 0,05 *N* on poursuit comme ci-dessus.

2.3.3. Autres méthodes.

On peut retenir le dosage de l'or sous forme de *bromoaurate* : Mc Bryde et Yoe [134], le dosage à la *rhodamine B* : Mc Nulty et Woollard [140] et le dosage à l'*o-toluidine* : Schremer, Brantner et Hecht [194].

3. ZINC, CADMIUM, MERCURE

Ces métaux constituent le groupe II **B** de la classification ; pour chacun, le procédé spectrophotométrique d'analyse le plus répandu est basé sur la mesure du complexe formé avec la *dithizone*. Une place particulière est réservée au zinc en raison de son rôle important d'*oligo-élément* dans la vie végétale et animale.

3.1. Zinc.

Le zinc existe dans les roches et silicates naturels et dans de nombreux minerais sous forme d'oxyde, sulfure, carbonate, phosphate... La lithosphère en renferme environ 80 p.p.m. ; les sols en contiennent des traces variant de 10 à 300 p.p.m. ; une fraction, de l'ordre du dixième du zinc total, est utilisable par les végétaux. Ceux-ci ont besoin de zinc (quelques p.p.m.) pour leur croissance. Une insuffisance en zinc leur est souvent préjudiciable, mais on relève par ailleurs un effet toxique sur certaines plantes cultivées sur des sols riches en zinc.

Les procédés de détermination spectrophotométriques de traces de zinc utilisent en général le complexe formé avec la *dithizone*. L'étude des milieux

tels que les roches, les sols, les végétaux... exige une extraction préalable à la *dithizone*. Une nouvelle méthode est à signaler : le dosage au *zincon*.

3.1.1. Méthode à la dithizone. Analyse des roches, sols, milieux animaux et végétaux.

L'analyse de milieux complexes comprend les opérations suivantes :

1° minéralisation et solubilisation de l'échantillon,

2° extraction des dithizonates et en particulier du dithizonate de zinc à *p*H 8,5-9,

3° séparation du zinc des autres métaux complexés par destruction du complexe Zn à l'acide chlorhydrique,

4° détermination colorimétrique du zinc, complexé sélectivement.

Les trois dernières opérations sont généralement communes à toutes les méthodes de dosage de traces de zinc.

Minéralisation de l'échantillon.

Les échantillons végétaux peuvent être minéralisés par calcination à 500 °C suivie d'une insolubilisation de la silice ; toutefois, on doit craindre une adsorption de zinc par la silice. La minéralisation par voie humide donne de bons résultats ; on peut utiliser l'attaque nitro-perchlorique : 35 ml d'acide nitrique ($d = 1{,}4$) et 5 ml d'acide perchlorique ($d = 1{,}54$) pour 1 g d'échantillon. La solubilisation des milieux d'origine animale nécessite souvent une quantité plus importante d'acide perchlorique, en particulier pour les produits riches en matières grasses. Les sols sont solubilisés à l'acide nitrique ou au triacide (H_2SO_4 — HNO_3 — HCl) ; les engrais sont solubilisés à l'acide chlorhydrique.

Extraction à la dithizone.

Cette opération sépare ensemble les métaux zinc, cuivre, plomb... sous forme de complexes extractibles au tétrachlorure de carbone, tandis que le fer, l'aluminium, le calcium... restent dans la phase aqueuse :

L'échantillon minéralisé (contenant 5 à 25 µg Zn) en solution, sans excès d'acide, est mis en ampoule à décanter avec 1 ml de citrate d'ammonium à 10 %, 1 goutte de phénolphtaléine à 0,1 % et de l'ammoniaque concentré jusqu'à coloration rouge ; on ajoute ensuite 10 ml de citrate d'ammonium à 10 % (solution à pH 9) et 10 ml de dithizone à 0,01 % dans le chloroforme ; on agite 2 minutes et l'on sépare les phases, la phase aqueuse doit être jaune, dans le cas contraire, la quantité de dithizone utilisée était insuffisante ; la phase aqueuse est lavée au chloroforme, avec 3 fois 2 ml. Les phases chloroformiques sont réunies : elles contiennent sous forme de dithizonates, plus ou moins quantitativement : Ag (I), Cu (II), Bi (III), Sn (II), Cd (II), Co (II), Pb (II), Ni (II)... et la totalité du zinc.

Réactifs :

citrate d'ammonium : solution aqueuse à 10 % ajustée à *p*H 8,5 avec de l'ammoniaque et purifiée par agitation avec de la dithizone,

phénolphtaléine : solution à 0,1 %,

ammoniaque : solution redistillée,

dithizone : solution à 0,01 % dans $CHCl_3$ ou CCl_4,

chloroforme ou tétrachlorure de carbone : réactifs redistillés,

Séparation du zinc des autres métaux.

Les extraits chloroformiques sont mis en ampoule à décanter avec 40 ml d'acide chlorhydrique 0,02 *N* et agités deux minutes : le chloroforme est séparé et la solution aqueuse lavée par agitation pendant 15 secondes avec 5 ml de chloroforme : la phase chlorhydrique contient le zinc séparé des ions gênants.

Dosage spectrophotométrique.

Méthode à la dithizone. — Le dithizonate de zinc en solution dans le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone présente un maximum d'absorption à 540 mμ, sensible à 1 μg Zn dans 50 ml ; les mesures sont faites sur des solutions titrant moins de 1 μg Zn par ml. Toutefois, des traces de métaux peuvent encore accompagner le zinc et perturber son dosage ; l'extrait chlorhydrique est alors traité à la dithizone en présence d'un réactif servant à masquer les éléments gênants : ainsi l'extraction peut être faite à *p*H 4,75 en milieu citrate d'ammonium et en présence de 1 ml d'hyposulfite de sodium à 25 %, cependant on utilise de plus en plus le diéthyldithiocarbamate comme agent de masquage quand l'extraction est faite à *p*H 8,5. Le processus opératoire est le suivant :

L'extrait de zinc précédemment préparé en milieu chlorhydrique 0,02 *N* est placé dans une ampoule à décanter avec 5 ml de citrate d'ammonium à 25 %, *p*H 8,5 ; une quantité convenable d'ammoniaque concentrée est ajoutée en présence d'une goutte de phénolphtaléine, jusqu'à virage de l'indicateur (*p*H 8,5) ; on ajoute ensuite 10 ml de dithizone à 0,01 % dans le chloroforme et 10 ml de dithiocarbamate ; après deux minutes d'agitation on sépare la phase organique et on lave la phase aqueuse avec trois portions de 2 ml de chloroforme qui sont réunies à l'extrait de zinc.

La solution chloroformique est jaugée à un volume convenable et mesurée optiquement à 540 mμ (absorption du dithizonate de zinc) ou à 620 mμ (absorption de l'excès de dithizone).

On peut détruire l'excès de dithizone avant de mesurer le dithizonate : l'extrait chloroformique est agité avec 25 ml d'ammoniaque 0,01 *N* la phase organique est séparée puis jaugée et mesurée à 540 mμ.

Les solutions d'étalonnage sont préparées à partir de volumes convenables d'une solution à 10 μg Zn/ml, traités comme les échantillons.

Réactifs :

citrate d'ammonium à 25 % : dissoudre 250 g de citrate d'ammonium dans 750 ml d'eau, ajouter 40-45 ml d'ammoniaque concentrée pour amener le

*p*H à 8,5, étendre à 1 000 ml et purifier par agitation avec de la dithizone en solution dans $CHCl_3$.

phénolphtaléine : solution à 0,1 %.

dithizone : solution à 0,01 % dans le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone,

dithiocarbamate : dissoudre 0,2 g de diéthyldithiocarbamate dans 100 ml d'eau ; filtrer et purifier par agitation avec CCl_4,

chloroforme ou tétrachlorure de carbone : réactifs redistillés,

ammoniaque : solution concentrée et solution 0,01 *N* purifiée à la dithizone,

solution titrée en zinc pour étalonnage : dissoudre 10 mg de zinc dans un léger excès d'acide chlorhydrique, étendre au volume jaugé de 100 ml ; diluer 10 fois pour faire une solution à 10 µg Zn/ml dans HCl 0,01 à 0,02 *N*.

A consulter : SANDELL [186-188], COWLING et MILLER [49], HOLMES [98], SHAW et DEAN [197], VERDIER et STEYN [221], VENTURA et CANDURA [219], BENNE et BRAMMELL [19], MARPLE et coll. [131), HEINEN et BENNE [94]...

3.1.2. Autres méthodes de dosage du zinc.

Méthode au zincon.

Le *zincon* (2-carboxy-2'-hydroxy-5'-sulfo-formazylbenzène) donne avec le *zinc* et le *cuivre* des complexes bleus ; les deux complexes sont stables à *p*H 9 ; le complexe-zinc est destructible par le versénate ; sur ce principe, on dose simultanément cuivre et zinc dans les milieux biologiques ; la méthode est décrite dans ce chapitre, paragraphe 2.1.6. Cependant, quelques métaux interfèrent: Al, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe (III), Mn, Mo, Ni, Ti, s'ils sont en concentrations égales à celles du zinc ; RUSH et YOE [181] séparent les éléments gênants sur échangeurs anioniques : l'échantillon en solution chlorhydrique normale est passé sur une colonne de résine Dowex 1, qui est ensuite lavée à l'acide chlorhydrique normal ; les métaux gênants : Cu, Fe, Co, Ni... sont ainsi élués tandis que le zinc reste fixé ; il est ensuite élué à l'acide chlorhydrique 0,01 *M* ; le dosage du zinc est effectué comme décrit paragraphe 2.1.6.

BONIG et HEIGENER [24-25] séparent le zinc des éléments interférents par chromatographie sur papier. PLATTE et MARCY [164] préfèrent éliminer les interférences en complexant les métaux par une addition de cyanure ; en présence d'hydrate de chloral, seul le zinc réagit avec le zincon.

La méthode est la suivante pour l'analyse des eaux : dans une fiole Erlenmeyer de 50 ml, on met 10 ml de solution à étudier, approximativement neutre et contenant entre 0 et 50 µg de zinc ; on ajoute successivement 1 ml de cyanure de potassium (solution à 1 %), 5,0 ml de solution tampon *p*H 9,0 (dissoudre 213 ml de NaOH *N* dans 600 ml d'eau, ajouter 37,3 g KCl et 31,0 g H_3BO_3 et diluer à 1 000 ml), 3,0 ml de solution de *zincon* (dissoudre 0,13 g de zincon dans 2 ml NaOH *N*, diluer à 100 ml) et 3,0 ml de solution d'hydrate de chloral (solution aqueuse à 10 %).

L'absorption optique est mesurée 2 à 5 minutes après addition du dernier réactif, à 620 mμ. L'étalonnage est fait à l'aide d'une solution titrée de zinc à 10 μg/ml traitée comme ci-dessus.

A consulter : Mc Coll, Davis et Stearns [136], Pratt et Bradford [169], Bonig et Heigener [24-25].

On peut encore retenir les méthodes suivantes :

La *di-β-naphthylthiocarbazone* en solution chloroformique extrait le zinc en milieu ammoniacal, en présence de citrate d'ammonium ; la coloration rose obtenue est sensible à 5 μg Zn par litre (Cholak et coll.) [39].

L'*oxine* peut servir à précipiter le zinc en milieu faiblement acide (acide acétique, acétate d'ammonium) ; une méthode *fluorimétrique* est basée sur la mesure de la suspension d'oxinate de zinc, stabilisée par de la gomme arabique, Merritt [143].

Scharrer et Munk [191] utilisent l'*indo-oxime* pour la détermination du zinc dans les sols, les substances végétales et animales, les engrais ; une séparation préalable à la dithizone est nécessaire.

3.1.3. Applications diverses.

On peut retenir les travaux suivants :

Dosage dans les roches, les minéraux, les sols : Verdier et Steyn [221], Scharrer et Munk [191], Rush et Yoe [181], Bonig et Heigener [25] ; dosage dans les végétaux : Evans [60], Verdier et Steyn [22], Heinen et Benne [94], Benne et Brammel [19], Scharrer et Munk [191], Bonig et Heigener [24] ; dosage dans les milieux animaux : Stewart et Bartlett [211] Ventura et Candura (219), Scharrer et Munk [191], Vallee [218] ; dosage dans les eaux : Christie et coll. [42], Platte et Marcy [164] ; dosage dans les métaux non ferreux : Migeon [145] ; dosage dans le cadmium : Baggott et Willcocks [11] ; dosage dans le caoutchouc : Kress [118] ; dosage dans les huiles lubrifiantes : Marple, Matsuyama et Burdett [131]...

3.2. Cadmium.

Le cadmium est relativement rare dans la nature : la lithosphère en renferme environ 0,18 p.p.m. ; les sols en contiennent généralement moins de 1 p.p.m. Le dosage de traces de cadmium est cependant important dans les produits végétaux, animaux et alimentaires en raison de sa forte toxicité.

La détermination spectrophotométrique du cadmium suit un processus analogue à celui du zinc ; les différentes étapes du dosage sont : la minéralisation et la solubilisation suivies de l'extraction à la dithizone ou à la dinaphthylthiocarbazone, la reprise des métaux lourds par l'acide chlorhydrique (Cd, Zn, Pb...), et finalement l'extraction sélective du cadmium par la dithizone et la mesure photométrique du complexe à la longueur d'onde 540 mμ.

Mode opératoire.

La prise d'essai est au départ, pour les sols, roches... de 0,5 à 1 g, pour les milieux végétaux et animaux, de 5 à 20 g et pour l'urine de 50 à 100 ml...

Les roches et sols sont attaqués aux acides perchlorique et fluorhydrique et dissous à l'acide chlorhydrique ; les produits végétaux et animaux sont séchés, calcinés et redissous à l'acide chlorhydrique, ou attaqués aux acides nitrique, sulfurique, perchlorique et le résidu repris à l'acide chlorhydrique.

La solution chlorhydrique de l'échantillon (sans excès d'acide, et contenant entre 1 et 50 μg de cadmium) est mise en ampoule à décanter avec 15 ml de citrate d'ammonium à 40 %, un volume d'eau convenable pour faire 40 ml, et de l'ammoniaque pour amener le *p*H à 8,5, en présence de deux gouttes de rouge de phénol comme indicateur.

Les solutions de sols ou roches sont additionnées de 10 ml de citrate de sodium à 10 % et 0,1 g de chlorhydrate d'hydroxylamine puis rendues alcalines à l'ammoniaque ; s'il se produit un précipité, celui-ci est filtré et redissous à l'acide chlorhydrique après fusion alcaline.

La solution est extraite par deux ou trois agitations avec 5 ml de dithizone (diphénylthiocarbazone) ou de di-β-naphthylthiocarbazone à 0,02 % dans le chloroforme ; à la dernière extraction la solution chloroformique ne doit pas changer de couleur. Les phases organiques rassemblées contiennent le cadmium, le zinc, le plomb, le cuivre, le cobalt, etc... ; elles sont traitées par 50 ml d'acide chlorhydrique 0,2 *N* qui extrait, en une seule agitation, le cadmium, le zinc et le plomb, tandis que le cuivre, le cobalt... restent dans le chloroforme.

L'extrait chlorhydrique (Cd, Zn, Pb) placé en ampoule à décanter, est traité par 5 ml de tartrate de sodium à 25 %, 20 ml d'hydroxyde de sodium à 25 % et étendu à 100 ml ; la liqueur est traitée plusieurs fois par 5 ml de dithizone à 0,01 % dans le chloroforme jusqu'à ce que la dernière fraction de solution de dithizone ne change pas de couleur.

Le zinc, le plomb,... restent dans la phase aqueuse. La phase chloroformique qui contient le cadmium est traitée par agitation avec 50 ml d'acide chlorhydrique 0,2 *N* exempt de zinc. La solution chlorhydrique, renfermant le cadmium est additionnée de 50 ml d'ammoniaque (solution diluée 20 fois et purifiée à la naphthylthiocarbazone ou à défaut à la dithizone) et finalement agitée une minute avec exactement 5 ml de naphthylthiocarbazone (ou à défaut de dithizone) en solution chloroformique à 0,002 %. La phase organique aussitôt séparée est mesurée optiquement à 540 mμ et comparée avec une série de solutions étalons contenant de 0 à 5 ou de 0 à 50 μg de cadmium en solution dans 50 m d'acide chlorhydrique 0,2 *N* et extraites comme ci-dessus.

A consulter : sols, roches, eaux, produits végétaux et biologiques : KLEIN [113] SALTZMAN [184], CHOLAK et HUBBARD [40]... métaux, zinc, plomb : FISCHER et LEOPOLDI [65], SILVERMANN et TREGO [203].

On dispose encore de deux autres méthodes : le cadmium en solution à *p*H 3-6 précipite avec l'acide 4-*hydroxy*-3-*nitrophénylarsonique*, le précipité,

chélaté avec de l'éthylènediaminetétracétatedisodique, absorbe optiquement à 410 mμ : NIELSCH et BOLTZ [150] ; le cadmium, d'autre part, forme avec le 2-*(o-hydroxyphényl) benzoxazole* un chélate soluble dans l'acide acétique glacial et *fluorescent* en bleu sous une excitation ultraviolette : EVCIM et REBER [61].

3.3. Mercure.

Le mercure se trouve dans la lithosphère à la concentration moyenne de 0,5 p.p.m. Les sols n'en contiennent que des traces très faibles, inférieures à 1 p.p.m. Les végétaux et produits alimentaires renferment généralement moins de 0,05 p.p.m. Il est cependant très toxique et son dosage à l'état de traces intéresse particulièrement les milieux biologiques et les aliments.

Le dosage de traces de mercure présente des difficultés : la volatilité des composés du mercure exige une minéralisation de l'échantillon par voie humide (attaque acide) ; le mercure contamine fréquemment, à l'état de traces gênantes, les réactifs et le matériel de laboratoire. Une séparation préliminaire du mercure est indispensable, et peut se faire par électrolyse, par volatilisation ou par extraction à la dithizone ; c'est cette dernière méthode qui reste la plus appliquée. Le dosage le plus employé repose sur la mesure d'absorption du complexe formé avec la *dithizone* ou la *dinaphthylthiocarbazone*.

3.3.1. Dosage du mercure à la dithizone. Applications, analyse des milieux végétaux et animaux.

La méthode suivante est applicable notamment aux milieux végétaux et animaux.

L'échantillon (1 à 50 g) contenant 1 à 50 μg de mercure est minéralisé et solubilisé par attaque avec 40 ml d'acide sulfo-nitrique à l'ébullition. Après filtration des graisses sur filtre en laine de verre, la solution est oxydée par addition de petites quantités de permanganate de potassium (2 à 3 g pour 10 g d'échantillon), jusqu'à précipitation de bioxyde de manganèse.

La solution refroidie est mise en ampoule à décanter avec 5 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine à 50 % et 2 ml de di-β-naphthylthiocarbazone (ou à défaut de dithiozone) à 0,002 % dans le chloroforme ; après agitation, la phase organique est séparée et la solution à nouveau extraite par 3 puis 5 ml de réactif.

Les extraits chloroformiques sont additionnés de 50 ml d'acide sulfurique à 2 % et 4 ml d'hyposulfite de sodium en solution à 1,5 %, puis agités en ampoule à décanter. La phase chloroformique qui contient le cuivre est éliminée ; la solution aqueuse est lavée au chloroforme puis chauffée dans une fiole de 200 ml munie d'un réfrigérant, pendant 10 minutes, avec 10 ml de solution saturée de permanganate de potassium. La solution refroidie est décolorée par addition de chlorhydrate d'hydroxylamine à 5 %, versé goutte à goutte, suivi d'un excès de 1 ml.

Après refroidissement, la solution diluée à 100 ml est placée à nouveau dans une ampoule à décanter avec 20 ml de solution de dinaphthylthiocarbazone (ou à défaut de dithizone) à 0,002 % dans le chloroforme si la teneur en mercure est comprise entre 0 et 50 μg, ou 10 ml de dinaphthylthiocarbazone à 0,0006 % s'il y a entre 0 et 5 μg de mercure ; après agitation et séparation, la phase organique est photométrée à 515 mμ.

Les solutions d'étalonnage sont préparées par extraction, dans les mêmes conditions, de solutions de mercure dans l'acide sulfurique à 2 %, et contenant 1 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine à 5 %.

Les applications du dosage des traces de mercure à la dithizone sont nombreuses et variées :

Analyse des minerais et des sols : DREYER et LESSMANN [58], POLLEY et MILLER [167] ; analyse des produits végétaux et animaux : KLEIN [112], CHOLAK et HUBBARD [41], GRAY [86], ROLFE et coll. [177], WANNTORP et DYFVERMAN [223], BARRET [15], LEACH, EVANS et GRIMMIN [123], HINTZSCHE [96], MILLER et SWANBERG [146], POLLEY et MILLER [167], ROTH [180], BUFFONI-NARDINI et PASQUINI [30], GRIFFINI et GEROSA (88), JOHANSSON et UHRNELL [103] ; analyse de l'atmosphère : GRIFFINI et GEROSA [88] ; analyse des eaux : PARIAUD et ARCHINARD [158]...

3.3.2. Autres méthodes de dosages du mercure.

Parmi les méthodes récemment étudiées, on peut retenir la technique basée sur l'*action catalytique* des ions mercuriques dans la réaction entre le *ferrocyanure de potassium* et le *nitrosobenzène* ; l'intensité de la coloration du complexe violet de $[Fe(CN)_5(C_6H_5NO)]^{3-}$ est fonction à un instant donné de la concentration des ions mercuriques présents ; on peut ainsi déceler 0,2 μg Hg/ml. La réaction doit être faite à température constante.

La méthode pratique est la suivante : un volume convenable de solution contenant 2 à 100 μg Hg est additionné de 1 ml de solution aqueuse fraîche de nitrosobenzène à 0,45 %, le pH est ajusté à 3,5 à l'hydroxyde de sodium ou à l'acide chlorhydrique ; la solution est placée dans un thermostat à 20 $\pm$ 0,05 °C et additionnée de 1 ml de ferrocyanure de potassium à 2 % préalablement porté à la même température. L'absorption optique est mesurée 30 minutes après, à 528 mμ.

La méthode est appliquée par PAVLOVIC et ASPERGER [160] à l'analyse des milieux animaux : l'échantillon est calciné à 600 °C pour sublimer le mercure qui est ensuite oxydé par des vapeurs de brome, séparé par électrolyse et dosé par action catalytique.

Le dosage de mercure à l'état de traces à l'aide de la réaction ferrocyanure-nitrosobenzène est encore utilisée par ASPERGER et MURATI [4] dans l'analyse de l'atmosphère et par ASPERGER et PAVLOVIC [5] dans l'analyse des minerais.

On peut retenir encore la méthode de dosage du mercure au sulfocyanure :

MARKLE et BOLTZ [130]. Les sels de mercure forment en milieu aqueux avec les sulfocyanures alcalins un complexe incolore absorbant dans l'ultraviolet à 281 mμ ; le complexe est extractible par le 1-butanol, l'absorption est mesurée à 238 mμ.

BIBLIOGRAPHIE

[1] ABBOTT, D. C. et POLHILL, R. D. A., Dosage du cuivre dans les huiles et graisses au moyen de l'acide dibenzyldithiocarbamique et de ses sels (anglais). *Analyst.* **79**, p. 547-550 (1954).

[2] ALMOND, H., Dosage des traces de cobalt dans les sols (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 166-169 (1952).

[3] ANDRUS, S., Dosage du cuivre dans le matériel végétal par le dibenzyldithiocarbamate de zinc (anglais). *Analyst.* **50**, p. 514-516 (1955).

[4] ASPERGER, S. et MURATI, I., Détermination du mercure dans l'atmosphère (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 543-545 (1954).

[5] ASPERGER, S. et PAVLOVIC, D., Détermination des traces de mercure dans les cendres de minerais de mercure par action catalytique des ions mercuriques (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1761 (1956).

[6] AUBRY, J. et LAPLACE, G., Dosage de Cr, Ni, Co, et Cu dans les minerais de Lorraine. *Bull. Soc. Chim.* **18**, p. 204 (1951).

[7] AYRES, G. H., JUFFLY, B. L. et FORRESTIER, J. S., Détermination spectrophotométrique du rhodium avec le chlorure d'étain. Détermination simultanée du rhodium du platine (anglais). *Anal. Chem*, **27**, p. 1742-1744 (1955).

[8] AYRES, G. H. et YOUNG, F., Etude spectrophotométrique du complexe ruthéniumthiourée (anglais). *Anal. Chem.* **22**, p. 1277-1280 (1950).

[9] BABAEV, A. Z., Dosage du cuivre dans le sang, dans l'urine et dans une série de tissus organiques par l'emploi du disulfure de tétraméthylthiourane (russe). *Biokhimija S. S. S. R.* **19**, p. 528-530 (1954).

[10] BACELO, J., Application analytique de la dipyridyle et de la phénanthroline (espagnol). *Pub. Inst. Invest. Microquim. Argentine* **18**, p. 2-4 (1954).

[11] BAGGOTT, E. R. et WILLCOCKS, R. G. W., La séparation du zinc du cadmium avec mention particulière au dosage du zinc dans le cadmium métallique (anglais). *Analyst.* **80**, p. 53-64 (1955).

[12] BANKOVSKY, Y. A. et IEVINS, A. F., Applications analytiques de la 8-mercaptoquinoléine (thio-oxine) et de ses dérivés (allemand). *Z. Anal. Khim.* **13**, p. 643-646 (1948).

[13] BARON, H., Extraction simultanée et détermination chimique des fractions facilement solubles des oligo-éléments : B, Fe, Co, Cu, Mn, Mo et Zn dans les sols (allemand). *Landw. Forsch.* **7**, p. 82-89 (1955).

[14] BARON, H., Détermination colorimétrique des oligo-éléments : Co, Mo, Fe, Zn, Mn, et Cu dans le fourrage (allemand). *Landw. Forsch.* **6**, p. 13 (1954).

[15] BARRET, F. R., Microdosage du mercure dans les milieux biologiques (anglais). *Analyst.* **81**, p. 294-298 (1956).

[16] BARON, H., Détermination colorimétrique de petites quantités de cobalt par le bétanitroso-alpha-naphtol (allemand). *Z. Anal. Chem.* **140**, p. 173-184 (1953).

[17] BEAMISH, F. F. et Mc BRYDE, W., Evaluation critique des méthodes colorimétriques pour le dosage des métaux du groupe du platine (anglais). *Anal. Chim. Acta* **9**, p. 349-367 (1953).

[18] BEESON, K. C., Cuivre et cobalt dans les plantes (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **36**, p. 405-411 (1953).

[19] BENNE, E. J. et BRAMMEL, W. S., Détermination du zinc dans les plantes (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **39**, p. 429-433 (1956).

[20] BLAIR, A. J. et PANTONY, D. A., Analyse inorganique dans les solvants organiques. II. 8-hydroxyquinaldine, réactif pour la détermination du cuivre (anglais). *Anal. Chim. Acta* **16**, p. 121-128 (1957).

[21] BIGHI, C. et TRABANELLI, G., Détermination du manganèse et du cuivre assimilables dans les sols (italien). *Ann. Chim. Roma* **44**, p. 371-379 (1954).

[22] BOBTELSKY, M. et RAFAILOFF, R., Méthode de détermination directe des traces de cuivre avec le diéthyldithiocarbamate en présence d'excès de métaux (anglais). *Anal. Chim. Acta* **14**, p. 558-567 (1956).

[23] BOHUON, C., Microdosage du cuivre sérique. *Ann. Biol. Clin. Fr.* **16**, p. 73-77 (1958).

[24] BONIG, G. et HEIGENER, H., Dosage de Cu, Co, Zn, Ni, Mo, dans les tissus des plantes au moyen de papier chromatographique (allemand). *Landw. Forsch.* **9**, p. 97-100 (1956).

[25] BONIG, G. et HEIGENER, H., Détermination en série des oligo-éléments disponibles dans les sols : Cu, Zn, Co, Ni au moyen de la chromatographie (allemand). *Landw. Forsch.* **9**, p. 89-96 (1956).

[26] BORCHARDT, L. G. et BUTLER, J. P., Dosage du cuivre à l'état de traces. Application de la bathocuproïne à la pâte à papier et aux liqueurs pulpeuses (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 414-419 (1957).

[27] BOTHWELL, T. H. et MALLET, B., Dosage du fer dans le plasma ou le sérum (anglais). *Biochem. J. G. B.* **59**, p. 599-602 (1955).

[28] BOUCHERLE, A., Dosage colorimétrique du fer par l'alphaisonitroso-acétylacétate d'éthyle. *Ann. Pharm. Fr.* **11**, p. 540-546 (1953).

[29] BROWN, E. G. et HAYES, T. J., Dosage du fer dans la rayonne viscose délustrée (anglais). *Anal. Chim. Acta.* **7**, p. 324-329 (1952).

[30] BUFFONI NARDINI, F. et PASQUINI, S., Recherches du mercure dans les produits biologiques (italien). *Med. Lav. Ital.* **47**, p. 13-20 (1956).

[31] BURRIEL, F. et GALLEGO, R., Le cobalt dans les sols espagnols (espagnol). *Ann. Edalfo Fisiol. Veg. Esp.* **2**, p. 569-600 (1952).

[32] BURRIEL, F. et GALLEGO, R., Dosage colorimétrique du cobalt avec le sel nitroso-R. III Une méthode proposée et ses applications (espagnol). *Anales Real. Soc. España Fis. y Quim.* **47**B, p. 587-590 (1953).

[33] CAMPEN, W. A. C. et DUMOULIN, H., Dosage du cobalt ajouté à des mélanges de sels minéraux employés pour l'alimentation du bétail (allemand). *Chem. Weekbl. Nederl.* **53**, p. 398-400 (1957).

[34] CAPELLE, R., Dosage colorimétrique du cuivre au moyen de la bis-cyclohexanone-oxalyldihydrazone et de l'oxalyldihydrazide. *Chim. Anal.* **42**, p. 69-78 et p. 127-135 (1960).

[35] CHATAGNON, C. et CHATAGNON, P., Microméthode de dosage du cobalt dans le tissu cérébral. *Bull. Soc. Chim. Biol. Fr.* **36**, p. 911-920 (1954).

[36] CHENG, K. L., Détermination spectrophotométrique du palladium avec le 2-nitroso-1-naphtol (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1894-1895 (1954).

[37] CHIEREGO, N., Dosage du cuivre dans le matériel biologique et les eaux (italien). *Ist. Sper. Tolassogr. Trieste Publ.* **322**, p. 197-199 (1955).

[38] CHILTON, J. M., Détermination colorimétrique simultanée de Cu, Co, Ni sous forme de diéthydithiocarbamates (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1274-1276 (1953).

[39] CHOLAK, J. et HUBBARD, D. M. et BURKEY, R. E., Dosage du zinc dans le matériel biologique par des méthodes photométriques et polarographiques suivant l'extraction avec le di-béta-naphtylthiocarbazone (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **15**, p. 754-759 (1943).

[40] CHOLAK, J. et HUBBARD, D. M., Dosage du cadmium dans le matériel biologique par des méthodes spectrographiques, polarographiques et colorimétriques (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **16**, p. 333 (1944).

[41] CHOLAK, J. et HUBBARD, D. M., Microdosage du mercure dans le matériel biologique (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18**, p. 149-151 (1946).

[42] CHRISTIE, A. A., KERR, J. R. W., KNOWLES, G. et LONDEN, G. F., Dosage colorimétrique de Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, Zn dans les eaux d'égouts et résidus industriels (anglais). *Analyst.* **82**, p. 336-342 (1957).

[43] CLARK, L. J., Détermination du cobalt dans les sols et dans les roches avec le 2-nitroso 1-naphtol (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 1153-1156 (1958).

[44] CLUETT, M. L. et YOE, J. H., Dosage spectrophotométrique de quantités de nickel de l'ordre du microgramme dans le sang humain (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 1265-1269 (1957).

[45] COOPER, M. D., Détermination spectrophotométrique du nickel dans les alliages d'aluminium (anglais). *Anal. Chem.* **23**, p. 881-883 (1951).

[46] COOPER, M. D., Détermination spectrophotométrique du nickel dans l'acier (anglais). *Anal. Chem.* **23**, p. 875-880 (1951).

[47] COPPENET, M., DUCET, G., CALVEZ, K. et BATS, J., Microdosage du cuivre dans les végétaux par la *2-2'* diquinoléine. *Ann. Agro.* **4**, p. 597-600 (1954).

[48] COREY, R. B. et JACKSON, M. L., Analyse de silicates par un système semimicrochimique rapide (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 624-628 (1953).

[49] COWLING, H. et MILLER, E. J., Dosage de petites quantités de zinc dans le matériel végétal par une méthode photométrique à la dithizone (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **13**, p. 145 (1941).

[50] CRAWLEY, R. H. A., Dosage des impuretés dans le tungstène. Dosage du cuivre (anglais). *Anal. Chim. Acta* **13**, p. 373-375 (1955).

[51] CRAWLEY, R. H. A. et ASPINAL, M. L., Dosage des impuretés dans le tungstène. Dosage du fer (anglais). *Anal. Chim. Acta* **13**, p. 376-378 (1955).

[52] CURRAH, J. E., FISCHEL, A. Mc BRYDE, W. A. E. et BEAMISH, F. E., Détermination colorimétrique du ruthénium avec la *p*-nitroso-diméthylaniline (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 1980-1982 (1952).

[53] DAVIDSON, A. M. et MITCHELL, R. L., Dosage du chrome et du cobalt dans les sols (anglais). *J. Soc. Chem. Ind.* **59**, p. 232-235 (1940).

[54] DEAN, J. A. et BURGER, J. L., Détermination spectrophotométrique de flamme du fer dans les matériaux siliceux (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1052-1055 (1955).

[55] DEBRAS, J. et VOINOVITCH, J. A., Détermination spectrophotométrique du fer dans les silicates à l'aide de l'acide sulfosalicylique. *Bull. Soc. Fr. Ceram.* **39**, p. 53-63 (1958).

[56] DICKMENMAN, R. C., CRAFTS, B. et ZAK, B., Procédé de dosage rapide du fer sanguin (anglais). *Arch. Biochem. Biophys.* **53**, p. 381-386 (1954).

[57] DOURIS, R. G., BORY, J. et ALTAROVICI, J., Dosage du fer dans l'urine. *Ann. Biol. Clin. Fr.* **15**, p. 683-684 (1957).

[58] DREYER, H. et LESSMANN, O., Méthodes de dosage du mercure dans les minerais et produits sidérurgiques (allemand). *Z. Erzb. Metall. Dtsch.* **8**, p. 236-240 (1955).

[59] DUVAL, C., *Traité de microanalyse minérale.* Ed. Presses Scientifiques Internationales Paris. Tomes I, II, III, IV (1954, 1955, 1957, 1958).

[60] EVANS, H., Une méthode rapide de dosage du zinc dans les feuilles de canne à sucre (anglais). *Trop. Agric. Trinidad* **32**, p. 142-146 (1955).

[61] EVCIM, N. et REBER, L. A., Détermination fluorimétrique du cadmium (anglais) *Anal. Chem.* **26**, p. 936-937 (1954).

[62] FEIGL, F. et CALDAS, A., Détermination des traces de fer (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 580-582 (1957).

[63] FIERSON, W. J., REARICK, D. A. et YOE, J. H., Séparation par chromatographie sur papier et détermination spectrophotométrique des traces de Co, Ni, Cu et Zn (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 468-471 (1958).

[64] FISCHER, H. et LEOPOLDI, G., Détection et dosage de petites quantités de zinc avec la dithizone (anglais). *Anal. Chem.* **107**, p. 241-269 (1936).

[65] FISCHER, H. et LEOPOLDI, G., Dosage de petites quantités de cadmium avec la dithizone (allemand). *Mikrochim. Acta* **1**, p. 30-42 (1937).

[66] FISCHER, H., LEOPOLDI, G. et VON USLAR, H., Dosage de petites quantités d'argent avec la dithizone (allemand). *Z. Anal. Chem.* **101**, p. 1-23 (1935).

[67] FORSTER, W. A., Dosage du cuivre dans le matériel végétal (anglais). *Analyst.* **78**, p. 614-616 (1953).

[68] FUGIMOTO, M., Microanalyse à l'aide de résines échangeuses d'ions. Détermination de petites quantités de cuivre à l'aide de sulfocyanure d'ammonium et de *p*-phénilène-diamine (allemand) *Bull. Chem. Soc. Japon* **30**, p. 87-92 (1957).

[69] FUGIMOTO, M., Microanalyse à l'aide de résines échangeuses d'ions. XIV Détection du millième de µg de fer à l'aide de *2,2'*-bipyridyle (allemand). *Bull. Chem. Soc. Jap.* **30**, p. 283-287 (1957).

[70] FUGIMOTO, M., Microanalyse à l'aide de résines échangeuses d'ions. XIII Détection du millième de µg de cobalt à l'aide de sels nitroso-*R* (allemand). *Bull. Chem. Soc. Japan.* **30**, p. 278-283 (1957).

[71] FUGIMOTO, M., Microanalyse à l'aide de résines échangeuses d'ions. XI Détection de très faibles traces de nickel à l'aide de diméthylglyoxime et d'eau de brome (allemand). *Bull. Chem. Soc. Japan.* **30**, p. 93-96 (1957). id. XII Détection de très faibles traces de nickel à l'aide de l'acide rubéanique (allemand). *Bull. Chem. Soc. Japan.* **30**, p. 274-278 (1957).

[72] FULTON, J. W. et HASTINGS, J., Dosage photométrique du cuivre dans l'aluminium et dans la soudure plomb-étain avec la néocuproïne (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 174-175 (1956).

[73] GAHLER, A. R., Détermination colorimétrique du cuivre à la néocuproïne (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 577-579 (1954).

[74] GAHLER, A. R., MITCHELL, A. M. et MELLON, M. G., Détermination colorimétrique du nickel avec l'alpha furildioxime (anglais). *Anal. Chem.* **23**, p. 500-503 (1951).

[75] GEDDA, O., Dosage du fer dans de petites quantités de substances biologiques (anglais). *Acta Rheumatol Scand.* **2**, p. 88-108 (1956).

[76] GEILMANN, W. et NEEB, R., Dosage de petites quantités de métaux de la mine du platine. Nouvelle méthode de dosage colorimétrique de l'osmium et du ruthénium (allemand). *Z. Anal. Chem.* **152**, p. 96-107 (1956).

[77] GILLIS, J., HOSTE, J. et VAN MOFFAERT, Y., Détermination spectrophotométrique du nickel par l'heptoxime. *Chim. Anal.* **36**, p. 43-47 (1954).

[78] GLEMSER, O., RAUEF, E. et GIESEN, K., Dosage photométrique rapide de Al, Fe et Ti dans les argiles et les terres réfractaires (allemand). *Z. Anal. Chem.* **141**, p. 86-93 (1954).

[79] GOLDBERG, C., Fer dans les soudures et les régules. Méthode rapide de contrôle du dosage (anglais). *Metal. Ind. London* **76**, p. 451-452 (1950).

[80] GOLDSTEIN, E. M., Dosage du nickel dans le cobalt ou dans ses composés (anglais). *Chemist. Analyst.* **43**, p. 42-43 (1954).

[81] COTTLIEB, A., Dosage des traces d'impuretés de fer dans le cuivre pur (allemand). *Mikrochim. Acta* **39**, p. 176-186 (1952).

[82] GOTTLIEB, A., Dosage du fer dans le quartz (allemand). *Mikrochim. Acta* **35**, p. 320, 328 (1950).

[83] GRAN, G., Utilisation de l'oxalyldihydrazide dans une nouvelle réaction pour la micro-détermination spectrophotométrique du cuivre (anglais). *Anal. Chim. Acta* **14**, p. 150-152 (1956).

[84] GRAT-CABANAC, M., Contribution au dosage du fer. *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 856-857 (1953).

[85] GRAT-CABANAC, M., Détermination colorimétrique du cuivre à l'aide de l'$\alpha\alpha'$ dipyridyle. *Anal. Chim. Acta* **17**, p. 348 (1957).

[86] GRAY, D. J. S., Dosage des traces du mercure dans l'urine par une technique en retour (anglais). *Analyst.* **77**, p. 436-438 (1952).

[87] GREENLEAF, C., Dosage du cuivre dans les aliments par une méthode à deux couleurs de la dithizone (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **30**, p. 144-152 (1947).

[88] GRIFFINI, A. M. et GEROSA, G., Microdosage du mercure dans l'air et dans les substances biologiques (italien). *Med. Lav. Ital.* **45**, p. 695-699 (1954).

[89] GUÉRIN, B. D., La méthode du sel nitroso-*R* pour le dosage du cobalt dans les minerais (anglais). *Analyst.* **81**, p. 409-416 (1956).

[90] HAGUE, J. L., BROWN, E. D. et BRIGHT, H. A., Dosage photométrique du cuivre dans le fer et les aciers avec le dithiocarbamate (anglais). *J. Res. Bur. St.* **47**, p. 380-384 (1951).

[91] HALL, A. J. et YOUNG, R. S., Dosage colorimétrique du cobalt avec le sel nitroso-*R* (anglais). *Anal. Chem.* **22**, p. 497 (1950).

[92] HAMM, R., Détermination de Cu, Mg, Zn et Fe dans les tissus animaux (allemand). *Gewebe. Biochem. Z. Dtsch.* **327**, p. 149-162 (1955).

[93] HARA, S., Dosage colorimétrique de l'or au moyen du *p*-diméthylaminobenzylidène-rhodanine (japonais). *Japan Analyst.* **7**, p. 147-151 (1958).

[94] HEINEN, E. J. et BENNE, E. J., Rapport sur le zinc dans les végétaux (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **36**, p. 397-400 (1953).

[95] HENRIKSEN, R. B., Dosage chimique et biologique du cuivre dans les sols (anglais). *Nature* **178**, p. 499-500 (1956).

[96] HINTZSCHE, E., Dosage du mercure dans l'urine et dans le sang (allemand). *Chem. Tech. Dtsch.* **8**, p. 670-671 (1956).

[97] HOLMES, D. G., Dosage absorptiométrique des traces de fer dans le bismuth (anglais). *Analyst.* **82**, p. 528-529 (1957).

[98] HOLMES, R. S., Dosage total de Cu, Zn, Co et Pb dans les sols et solutions de sols (anglais). *Soil Sci.* **59**, p. 77-84 (1945).

[99] HOSTE, I., EECKHOUT, J. et GILLIS, J., Dosage spectrophotométrique du cuivre avec la cuproïne (anglais). *Anal. Chim. Acta* **9**, p. 263-274 (1953).

[100] JACKSON, H., BAILEY, R. E. et WILLIAMS, L. H., Dosage photométrique du fer dans les alliages d'aluminium (anglais). *Metallurgia* **51**, p. 309-311 (1955).

[101] JANSEN, E., Procédé rapide de dosage du cobalt dans le matériel végétal (anglais). *Anal. Chim. Acta* **7**, p. 561-566 (1952).

[102] JEROME, H. et SCHMITT, H., Microméthode spectrophotométrique de dosage du cuivre total dans les tissus et les liquides biologiques. *Bull. Soc. Chim. Biol. Fr.* **36**, p. 1343-1354 (1954).

[103] JOHANSSON, A. et UHRNELL, H., Détermination du mercure dans l'urine (anglais). *Acta Chem. Scand.* **9**, p. 583-586 (1955).

[104] JOSEPHS, H. W., Dosage de petites quantités de fer dans le sérum et le sang total par le thiocyanate (anglais). *J. Lab. Clin. Med.* **44**, p. 63-74 (1954).

[105] JUNGBLUT, F., Méthode de dosage par photométrie du cobalt dans les aciers, basée sur la coloration rouge orangée des sels de cobalt par le béta-nitroso-alpha-naphtol. *Chim. Anal.* **38**, p. 49-54 (1956).

[106] KATHEN, H., Dosage de très faibles quantités de fer dans le matériel biologique par le chlorhydrate d'orthophénanthroline en présence d'acide tartrique (allemand). *Biochem. Z. Dtsch.* **325**, p. 491-496 (1954).

[107] KENIGSBERG, M. et STONE, I., Dosage des traces de nickel dans les boissons de malt (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1339-1340 (1955).

[108] KERR, L. M. H., Méthode de dosage du fer non héminique dans la moelle des os (anglais). *Biochem. J. G. B.* **67**, p. 627-630 (1957).

[109] KHALIFA, H., Le colorant « *Fast Grey R. A.* » nouveau réactif colorimétrique. Micro-détermination spectrophotométrique du cuivre (allemand). *Z. Anal. Chem.* **158**, p. 103-108 (1957).

[110] KINGSLEY, G. R. et GETCHELL, G., Dosage du fer sérique (anglais). *Clin. Chem. U. S. A.* **2**, p. 175-183 (1956).

[111] KIRBY, K. W. et CRAWLEY, R. H. A., Dosage de U, Zn, Mg, Fe dans les alliages de bismuth (anglais). *Anal. Chim. Acta* **19**, p. 363-368 (1958).

[112] KLEIN, A. K., Rapport sur le mercure (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **35**, p. 537-542 (1952).

[113] KLEIN, A. K., Rapport sur le cadmium (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **32**, p. 349-350 (1949).

[114] KNIGHT, S. B., PARKS, R. L., LEIDT, S. C. et PARKS, K. L., Détermination colorimétrique du ruthénium (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 571-573 (1957).

[115] KOMOTA, T., SUENAGA, S. et NAGATA, S., Détermination de l'argent dans l'eau avec la dithizone (japonais). *Eisei Kagaku* **12**, p. 22 (1957).

[116] KOVARIK, M. et VINS, V., Dosage des traces de cuivre dans les eaux minérales (allemand). *Z. Anal. Chem.* **147**, p. 401-403 (1955).

[117] KREJMER, S. E. et TUZHILINA, N. V., GOLOVINA, V. A., Dosage de Co et Cd dans le nickel de grande pureté (russe). *Zavod. Lab.* **24**, p. 262-264 (1958).

[118] KRESS, K. E., Détermination photométrique de l'oxyde de zinc dans les produits en caoutchouc. Méthode absorptiométrique et turbidimétrique utilisant le diéthyldithiocarbamate de sodium (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 432-440 (1958).

[119] KUANG LU CHENG et BRAY, R. H., Deux méthodes spécifiques de dosage du cuivre dans les sols et les matériaux végétaux (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 655-659 (1953).

[120] LACOSTE, R. J., WARING, M. H., WIBERLEY, S. E., Dosage colorimétrique de divers dérivés métalliques au diéthyldithiocarbamate de sodium (anglais). *Anal. Chem.* **23**, p. 871-874 (1951).

[121] LACOURT, A. et HEYNDRYCKX, P., Ultramicrométhodes nouvelles de dosage direct du zinc sur papier (anglais). *Mikrochim. Acta* **11**, p. 1685-1690 (1956).

[121 *bis*] LAPIN, L. N., Emploi de la diphénylcarbazone dans le microdosage photométrique du cuivre dans le sang, l'urine et les tissus (russe). *Biokhimija S. S. S. R.* **22**, p. 825-829 (1957).

[122] LAPIN, L. N. et PRIEV, I. G., Utilisation de la diphénylcarbazone pour le dosage colorimétrique du cuivre dans les produits alimentaires et les plats cuisinés (russe). *Rap. Pitan S. S. S. R.* **17**, p. 68-72 (1958).

[123] LEACH, H., EVANS, E. G. et GRIMMIN, W. R. C., Dosage du mercure urinaire à l'aide de la di-béta-naphtylthiocarbazone (anglais). *Clin. Chim. Acta Pays-Bas* **1**, p. 80-84 (1956).

[124] LEAR, J. B. et MELLON, M. G., Détermination absorptiométrique du nickel avec l'acide béta-mercaptopropionique (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1411-1412 (1953).

[125] LIEBER, M., Test simplifié sur le terrain pour le fer dans l'eau (anglais). *Water and Sewage Works* **100**, p. 229 (1953).

[126] LOUNAMAA, K., Dosage colorimétrique du cuivre dans le plomb à l'aide de diéthylammonium-diéthyldithiocarbamate (D. D. T. C.). (allemand). *Z. Anal. Chem.* **150**, p. 7-13 (1956).

[127] LUKE, C. L., Détermination photométrique du chrome dans le nickel électronique (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 359-361 (1958).

[128] LUKE, C. L. et CAMPBELL, M. E., Détermination des impuretés dans le germanium et le silicium (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1588-1593 (1953).

[129] MARGERUM, D. W., BYRD, C. H., REED, S. A. et BANKS, C. V., Préparation et propriétés du 2(2-hydroxy-3,6-disulfo-1-naphthylazo) acide benzènearsonique (Thorin), réactif analytique du thorium (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 416 et 1219-1221 (1953).

[130] MARKLE, G. E. et BOLTZ, D. F., Détermination spectrophotométrique ultraviolette du mercure à l'état de complexe sulfocyanure mercurique (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 447-449 (1954).

[131] MARPLE, T. L., MALSUYAMA, G. et BURDETT, L. W., Dosage du zinc en solution non aqueuse. Méthode rapide pour la détermination du zinc dans les huiles lubrifiantes (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 937-940 (1958).

[132] MATELLI, G. et ATTINI, E., Détermination spectrophotométrique du fer dans l'aluminium de haute pureté et ses alliages a l'aide de l'*o*-phénanthroline (italien). *Alluminico* **27**, p. 119-121 (1958).

[133] MAYER, A. et BLADSHAW, G., Dosage photométrique de petites quantités de fer dans le magnésium et les alliages de magnésium avec l'acide thioglycolique (anglais). *Analyst.* **76**, p. 715-723 (1951).

[134] Mc BRYDE, W. A. E. et YOE, J. H., Détermination colorimétrique de l'or sous forme de bromoaurate. Séparation de petites quantités d'or par extraction par solvant (anglais). *Anal. Chem.* **20**, p. 1094-1099 (1948).

[135] Mc CANN, D. S., BURCAR, P. et BOYLE, A. J., L'acide rubéanique pour la détermination du cuivre dans le sérum humain (anglais). *Anal. Chem.* **32**, p. 547-548 (1960).

[136] Mc COLL, J. T., DAVIS, G. K., STEARNS, T. W., Dosage spectrophotométrique de cuivre et de zinc dans les tissus animaux (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 1345-1347 (1958).

[137] Mc DOWELL, B. L., MEYER, A. S., FEATHERS, R. E. et WHITE, J. C., Détermination spectrophotométrique des traces de nickel avec 4-isopropyl-1,2-cyclohexanedionedioxime (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 931-934 (1959).

[138] Mc NEVIN, W. M. et KRIEGE, O. H., Chélation à l'acide éthylène diaminetétracétique des métaux du groupe du platine (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 16-18 (1956).

[139] Mc NEVIN, W. M. et KRIEGE, O. H., Chélation des métaux du groupe du platine. Détermination spectrophotométrique du palladium avec l'acide éthylènediaminetétracétique (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1768-1770 (1954).

[140] Mc NULTY, B. J. et WOOLARD, L. D., Emploi de la rhodamine **B** en chimie analytique. II. Dosage de petites quantités d'or (anglais). *Anal. Chim. Acta* **13**, p. 154-158 (1955).

[141] MEHLIG, J. P. et KOEHMSTEDT, P. L., Détermination spectrophotométrique du cuivre dans les minerais avec la 2,2'bipyridine (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1920-1921 (1953).

[142] MENIS, O. et RAINS, T. C., Détermination du palladium avec l'alpha-furildioxime (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1932-1934 (1955).

[143] MERRIT, L. L., Dosage de petites quantités de zinc par mesure turbidimétrique de la fluorescence (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **16**, p. 758-760 (1944).

[144] MIDDLETON, G. et STUCKEY, R. E., Dosage absorptiométrique de traces de cobalt par le nitroso-1-naphtol-2 (anglais). *Clin. Chim. Acta Pays-Bas* **1**, p. 135-142 (1956).

[145] MIGEON, J., Détermination des traces de zinc dans les alliages non ferreux. *Chim. Anal.* **40**, p. 287-292 (1958).

[146] MILLER, V. L. et SWANBERG, F., Détermination du mercure dans l'urine (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 391-393 (1957).

[147] MILLS, E. C. et HERMON, S. E., Dosage photométrique du cuivre dans les alliages d'aluminium avec le diéthyldithiocarbamate de sodium (anglais). *Analyst.* **76**, p. 317-318 (1951).

[148] MILNER, O. I., GLASS, J. R., KIRCHNER, J. R. et YURICK, A. N., Détermination des métaux à l'état de traces dans le pétrole et les huiles de pétrole (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 1728-1732 (1952).

[149] MOKRANJAC, M. S. et BIRMANCEVIC, M., Dosage colorimétrique de très faibles quantités d'or (serbe). *Glasm. Khem. Drushtva Beograd* **19**, p. 513-530 (1954).

[150] NIELSCH, W. et BOLTZ, G., Nouvelle détermination photométrique du cadmium dans les alliages cuivre-cadmium (allemand). *Chem. Ztg.* **79**, p. 364-373 (1955).

[151] NOLL, C. A. et BETZ, L. D., Dosage des ions cuivre par un procédé modifié au diéthyldithiocarbamate de sodium (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 1894-1895 (1952).

[152] NORWITZ, G. et NORWITZ, I., Dosage colorimétrique du fer dans le manganèse et le bronze (allemand). *Z. Anal. Chem.* **131**, p. 268-270 (1950).

[153] OCHLMARN, F., Détermination colorimétrique du cuivre à la 2,2'biquinoléine (allemand). *Chem. Tech.* **9**, p. 599-600 (1957).

[154] OKA, Y. et AGUSAUWA, S., Spectrophotométrie. Détermination du cobalt dans l'acier avec le sel nitroso-**R** (japonais). *Japan. Sci. Rev. Mining* **1**, p. 68-69 (1957).

[155] OKINAKA, S., YOSHIKAWA, M., MOZAI, T. et TOYATA, M., Etude de la pathogénie de la maladie hépato-cérébrale. I. Dosage du cuivre dans les liquides biologiques (anglais). *Tohoku J. Exper. Med.* **57**, p. 349-358 (1953).

[156] OVERHOLSER, L. G. et YOE, J. H., Caractérisation colorimétrique et dosage du palladium avec des composés contenant le groupe *p*-nitrosophényl-amine (anglais). *Jour. Chem. Soc.* **63**, p. 3224-3229 (1941).

[157] PADDICK, M. E., Un simple essai colorimétrique pour le fer utilisable dans les sols alcalins (anglais). *Proc. Soil Sci. Am.* **13**, p. 197-199 (1948).

[158] PARIAUD, J. C. et ARCHIMARD, P., La solubilité des métaux dans l'eau. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **454-456** (1952).

[159] PASCUAL, I. N., SHIPMAN, W. H. et SIMON, W., Dosage photométrique rapide du cobalt en présence de fer (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1830-1832 (1953).

[160] PAVLOVIC, D. et ASPERGER, S., Détermination des traces de mercure dans les milieux biologiques par action catalytique des ions mercuriques (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 939-942 (1959).

[161] PETERS, T., GIOVANNIELLO, T. J., APT, L., ROSS, J. F., TRAKAS, A. P., Méthode simple, améliorée de dosage du fer (II) dans le sérum (anglais). *J. Lab. Clin. Med.* **48**, p. 280-288 (1956).

[162] PETERSON, R. E., Méthode spectrophotométrique améliorée de dosage du fer sérique utilisant la diphényl-4,7-phénanthroline-1,10 (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1337-1339 (1953).

[163] PETERSON, R. E. et BOLLIER, M. E., Dosage spectrophotométrique du cuivre du sérum au moyen de biscyclohexane-oxalyldihydrazone (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1195-1197 (1955).

[164] PLATTE, J.A. et MARCY, V.M., Détection photométrique du zinc avec le zincon. Application aux eaux contenant des métaux lourds (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 1226-1228 (1959).

[165] POHL, F. A. et DEMMEL, H., Le dosage microphotométrique du cobalt dans le sérum et d'autres substances biologiques (allemand). *Anal. Chim. Acta* **10**, p. 554-561 (1954).

[166] POLLARD, W. B., Microdosage de l'or (anglais). *Analyst.* **62**, p. 597-603 (1937).

[167] POLLEY, D. et MILLER, V. L., Microprocédé rapide pour la détermination du mercure dans les milieux biologiques et les minéraux (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1162-1164 (1955).

[168] PONTET, M., Note sur le dosage des traces de cobalt dans le nickel et ses alliages ferreux. *Chim. Anal.* **37**, p. 372-374 (1955).

[169] PRATT, P. F. et BRADFORD, G. R., Séparation et détermination du cuivre et du zinc total des sols (anglais). *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* **22**, p. 399-402 (1958).

[170] RAMSAY, W. N. M., Dosage du fer dans le plasma ou le sérum (anglais). *Clin. Chim. Acta. Pays-Bas* **2**, p. 214-220 (1957).

[171] RESSLER, N. et ZAK, B., Dosage simultané du cuivre et du fer sériques au moyen de l'addition de l'ion thorium (anglais). *Amer. J. Clin. Pathol.* **28**, p. 549-556 (1957).

[172] RICE, E. W., Dosage photométrique de quantités de palladium de l'ordre du microgramme au moyen de la béta-furfuraldoxime (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 1995-1997 (1952).

[173] RILEY, J. P., Analyse rapide des roches silicatées et des minéraux (anglais). *Anal. Chim. Acta* **19**, p. 413-428 (1958).

[174] RILEY, J. P. et SINHASENI, P., Dosage du cuivre dans l'eau de mer, les silicates et le matériel biologique (anglais). *Analyst.* **83**, p. 299-304 (1958).

[175] RINGBOOM, A. et LINKS, E., Dosage colorimétrique de l'argent dans les minerais (anglais). *Anal. Chim. Acta* **9**, p. 80-85 (1953).

[176] ROHRER, K. L., Détermination spectrophotométrique du nickel dans la poudre de tungstène (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1200-1203 (1955).

[177] ROLFE, A. C., RUSSEL, F. R. W. et WILKINSON, N. T., Le dosage absorptiométrique du mercure dans l'urine (anglais). *Analyst.* **80**, p. 523-530 (1955).

[178] ROMANO, E., Dosage colorimétrique du fer total dans le vin (italien). *Ann. Sper. Agrar.* **6**, p. 23-27 (1952).

[179] ROONEY, R. C., Dosage du cobalt dans le fer et l'acier (anglais). *Metallurgia* **58**, p. 205-208 (1958).

[180] ROTH, F. J., Le dosage de quantités de mercure inférieures au microgramme (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **40**, p. 302-305 (1957).

[181] RUSH, R. M. et YOE, J. H., Détermination colorimétrique de zinc et cuivre avec la 2-carboxy-2′-hydroxy-5′-sulfoformazylbenzène (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1345-1347 (1954).

[182] RUZDIC, I. et BLAZEVIC, K., Dosage spectrophotométrique du cuivre dans le sérum (allemand). *Mikrochim. Acta* **1-3**, p. 288-298 (1956).

[183] SATTLER, L., Dosage du fer dans les mélasses (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **35**, p. 499-503 (1952).

[184] SALTZMAN, B. E., Microdosage colorimétrique du cadmium avec la dithizone (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 493-496 (1953).

[185] SALTZMAN, B. E., Microdosage du cobalt dans le matériel biologique (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 284-287 (1955).

[186] SANDELL, E. B., *Colorimetric Determination of traces of metals* (anglais). Ed. Interscience Pub. New-York (1952).

[187] SANDELL, E. B., Dosage colorimétrique des traces d'or (anglais). *Anal. Chem.* **20**, p. 253-256 (1948).

[188] SANDELL, E. B., Dosage de Cu, Zn et Pb dans les roches siliceuses (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **9**, p. 464-469 (1937).

[189] SAUERBRUMM, R. D. et SANDELL, E. B., Dosage de très petites quantités d'osmium par catalyse (anglais). *Mikrochim. Acta*, p. 22-33 (1953).

[190] SCHARRER, K., Essais sur la recherche de petites quantités de bore et cuivre (allemand). *Z. Anal. Chem.* **128**, p. 435-442 (1948).

[191] SCHARRER, K. et MUNK, H., Détermination quantitative de très petites quantités de zinc dans les sols, substances animales, végétales et engrais (allemand). *Z. Pflanze. Dung. Boden.* **74**, p. 24-42 (1956).

[192] SCHARRER, K. et SCHAUMLOFFEL, E., Détermination quantitative de très petites quantités de cuivre au moyen du diéthyldithiocarbamate (allemand). *Land. Forsch.* **11**, p. 57-60 (1958).

[193] SCHILT, A. A., SMITH, G. F. et HEIMBUCH, A., Détermination spectrophotométrique du fer dans les milieux alcalins forts 4,7-dihydroxy-1,10-phénanthroline, réactif organique complexant le fer (II) (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 809-812 (1956).

[194] SCHREMER, H., BRANTNER, H. et HECHT, F., Dosage colorimétrique de l'or (allemand). *Mikrochim. Acta* **36-37**, p. 1056-1074 (1951).

[195] SEISER, H., Dosage rapide du fer et du titane dans le matériel de céramique (allemand). *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **28**, p. 699-703 (1951).
[196] SEVEN, M. J. et PETERSON, R. E., Dosage spectrophotométrique du fer dans l'urine (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 2016-2018 (1958).
[197] SHAW, E. et DEAN, L. A., Utilisation de la dithizone comme agent d'extraction pour doser le zinc assimilable dans les sols (anglais). *Soil Sci.* **73**, p. 341-347 (1952).
[198] SHELL, H. R., Dosage du fer total dans les silicates et autres produits non métalliques (anglais). *Anal. Chem.* **22**, p. 326-328 (1950).
[199] SHERMAN, G. D. et Mc HARGUE, J. S., Méthodes pour doser le cuivre et le zinc dans les sols (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **25**, p. 510-515 (1942).
[200] SHERWOOD, R. M. et CHAPMAN, F. W., Nouvelles techniques d'analyse de mélanges de métaux traces (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 88-93 (1955).
[201] SHINKARENKO, A. L., GRJAZNOVA, E. A., PODKOLZINA, L. A., Détermination colorimétrique de cuivre à l'aide de réactifs organiques lors des expertises médico-légales (russe). *Aptech. Delo. S. S. S. R.* **3**, p. 21-24 (1954).
[202] SHIPMAN, W. H. et LAI, J. R., Microdétermination photométrique générale du cobalt avec le sel nitroso-**R** (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1151-1152 (1956).
[203] SILVERMAN, L. et TREGO, K., Dosage de petites quantités de cadmium dans le plomb par une méthode à la dithizone colorée (anglais). *Analyst.* **77**, p. 143-148 (1952).
[204] SILVERSTONE, N. M. et SHOWELL, D. W. D., Détermination de Fe, Ni, Mn dans les alliages à base de cuivre (anglais). *Metal Ind. London* **80**, p. 467-469 (1952).
[205] SIMONS, L. H., MONAGHAN, P. H. et TAGGART, M. S., L'aluminium et le fer dans les eaux de surface de l'Atlantique et du golfe de Mexico ; dosage et circonstance (anglais) *Anal. Chem.* **25**, p. 989-990 (1953).
[206] SIMONSEN, S. H. et BURNETT, H. M., Dosage spectrophotométrique du cuivre avec la salicylaldoxime. Application à l'analyse des alliages d'aluminium (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1336-1339 (1955).
[207] SMITH, G. F. et WILKINS, D. H., Nouveau réactif colorimétrique spécifique pour le cuivre. Dosage de cuivre dans le fer (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 510-511 (1953).
[208] SPECKER, H. et HARTKAMP, H., Dosage photométrique de Ni, Al et Mn dans les aciers bruts (allemand). *Z. Anal. Chem.* **145**, p. 260-265 (1955).
[209] STAMMER, W. C., Exposé sur des éléments inorganiques dans la bière (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **33**, p. 324-330 (1950).
[210] STANTON, R. E. et COOP, J. A., Essai sur le terrain modifié pour le dosage de petites quantités de nickel dans les sols et les roches (anglais). *Bull. Inst. Min. Mét. Trans* **68**, p. 9-14 (1958).
[211] STEWART, J. A. et BARTLET, J. C., Détermination du zinc et séparation des matériaux biologiques calcinés (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 404-409 (1958).
[212] STONER, G. A., Détermination spectrophotométrique du ruthénium (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1186-1189 (1955).
[213] STROSS, W. et STROSS, G., Dosage photométrique rapide du cobalt dans les alliages d'aluminium avec le sel nitroso-**R** (anglais). *Metallurgia* **45**, p. 315-318 (1952).
[214] SURASTI, C. et SANDELL, E. B., Détermination des traces de ruthénium inférieures au microgramme par catalyse de la réaction cérium (IV)-arsenic (III) (anglais). *Anal. Chim. Acta* **22**, p. 261-269 (1960).
[215] SZALKOWSKI, C. R. et FREDIANI, H. A., Dosage du fer dans les céréales, la farine et le pain (anglais). *Cereal. Chem.* **27**, p. 140-149 (1950).
[216] THOMPSON, J. B., Dosage du fer dans les produits alimentaires (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **16**, p. 646-648 (1944).
[217] TRINDER, P., Dosage amélioré du fer dans le sérum (anglais). *J. Clin. Pathol. G. B.* **9**, p. 170-172 (1956).
[218] VALLÉE, B. L., Dosage du zinc par la dithizone dans un système eau-glycol (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 914-917 (1954).
[219] VENTURA, S. et CANDURA, F., La signification clinique du zinc sérique. Méthode de dosage du zinc sérique (italien). *Haematologica Ital.* **41**, p. 351-357 (1956).
[220] VENTURA, S. et WHITE, J. C., Détermination du fer et du cuivre dans un seul échantillon de sérum (anglais). *Analyst.* **79**, p. 39-42 (1954).
[221] VERDIER, E. T., STEYN, W. J. A. et EVE, D. J., Dosage du zinc dans les plantes et les sols (anglais). *Agri. and Food. Chem.* **5**, p. 354-360 (1957).

[222] VIOQUE, A., PILAR-VILLAGRAN, M. del, Dosage des oligo-éléments dans les matières comestibles. Dosage colorimétrique du fer et du cuivre dans l'huile d'olive (espagnol) *Mikrochim. Acta* **4-6**, p. 804-811 (1956).
[223] WANNTORP, H.,et DYFVERMAN, A., Identification et dosage du mercure dans le matériel biologique (anglais). *Ark. Kemi. Sveridge* **9**, p. 7-27 (1956).
[224] WESTERHOFF, H., Détermination du cuivre dans le sol (allemand). *Landw. Forsch.* **7**, p. 190-193 (1955).
[225] WESTLAND, A. D. et BEAMISH, F. E., Dosage colorimétrique de l'iridium avec *p*-nitroso-diméthylaniline (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1776-1778 (1955).
[226] WETLESEN, C. V., Dosage spectrophotométrique rapide du cuivre dans le fer, l'acier, et les alliages ferreux (anglais). *Anal. Chim. Acta* **16**, p. 268-270 (1957).
[227] WHEALY, R. D et COLGATE, S. O., Méthode spectrophotométrique pour le dosage simultané du nickel et du cobalt (anglais). *Anal. Chem.* **20**, p. 1897-1898 (1956).
[228] WILKINS, D. H. et SMITH, G. F., Dosage spectrophotométrique simultané du fer et du cuivre avec la *1,10*-phénanthroline (anglais). *Anal. Chim. Acta* **9**, p. 538-545 (1953).
[229] WILLIAMS, T. R. et MORGAN, R. R. T., Méthode rapide de dosage du cuivre dans le matériel végétal (anglais). *Chem. Industr. G. B.* **16**, p. 461 (1954).
[230] WOOD, D. F. et CLARK, R. T., Dosage du cuivre dans le titane, le zirconium et leurs alliages (anglais). *Analyst.* **83**, p. 509-516 (1958).
[231] YOE, J. H. et KIRKLAND, J. J., Séparation du platine et du palladium et leur détermination colorimétrique ultérieure avec la *p*-nitroso-diméthylaniline (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1335-1339 (1954).
[232] ZALL, D. M., Mc MICHAEL, R. E. et FISCHER, D. W., Dosage du cuivre dans les fuels et autres produits pétroliers (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 88-90 (1957).
[233] ZAUSCH, G., Sur la technique de dosage du fer et du cuivre dans le sérum (allemand). *Klin. Wschr. Dtsch.* **33**, p. 954-956 (1955).
[234] ZEHNER, J. M. et SWEET, R., Dosage spectrophotométrique du fer avec l'acide sulfoanthranilique (anglais). *Anal. Chem.*, **28**, p. 198-200 (1956).
[235] ZIEGLER, H., GLEMSER, O. et PIETRI, N., Dosage photométrique du fer à l'aide du ferron (acide-*7*-iodo-*8*-hydroxyquinoléine-*5*-sulfonique) et d'un sel de tributylammonium (allemand). *Mikrochim. Acta* **2**, p. 215-224 (1957).
[236] ZIEGLER, M., Dosage photométrique du cuivre au moyen d'acide violurique (acide *5*-isonitrosobarbiturique). (allemand). *Z. Anal. Chem.* **164**, p. 387-390 (1958).

CHAPITRE X

DOSAGE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

Bore, aluminium, gallium, indium, thallium. Silicium, germanium, étain, plomb. Phosphore, arsenic, antimoine, bismuth. Soufre, sélénium, tellure. Fluor, chlore, brome, iode.

Dans ce chapitre sont étudiés les éléments des groupes III **B** à VII **B** ; les gaz rares n'entrent pas dans le cadre de cette étude ainsi que l'oxygène et le carbone ; la détermination de ces éléments doit faire appel à d'autres méthodes.

1. BORE, ALUMINIUM, GALLIUM, INDIUM, THALLIUM

Parmi ces éléments, constituant le groupe III **B** de la classification, une place importante doit être faite au bore en raison de son rôle important en physiologie végétale et en métallurgie.

1.1. Bore.

La teneur de la lithosphère est de 10 p.p.m. ; les sols en contiennent entre 2 et 100 p.p.m. dont une fraction, de 0,1 à quelques p.p.m., extractible à l'eau, est assimilable par les végétaux dont le besoin en bore est essentiel ; cet élément, d'autre part, peut devenir rapidement toxique à des concentrations restant néanmoins extrêmement faibles. Le bore, à l'état de traces, entre dans la composition de nombreux alliages.

Le dosage de traces très faibles peut exiger une séparation du bore, par exemple par distillation du borate de triméthyle. Cette distillation doit être faite à partir d'un milieu aussi anhydre que possible ; l'échantillon contenant 6 à 12 µg de bore est minéralisé à l'acide sulfurique concentré et à l'eau oxygénée jusqu'à destruction totale des produits organiques ; le résidu en solution

sulfurique concentré est transvasé dans la fiole d'un appareil à distillation avec 2 gouttes de solution saturée de sulfate ferreux ; le distillat sera recueilli dans un Erlenmeyer de 250 ml garni au préalable de 10 ml de solution saturée d'hydroxyde de calcium, et refroidi dans un bain de glace ; 40 ml de méthanol sont introduits dans la fiole à distillation qui est alors chauffée sur bain de vapeur à 100 °C ; le débit de distillation est réglé à 2 ml/mn ; le distillat doit rester alcalin (contrôle au papier *p*H), dans le cas contraire on y ajoute 5 ml de solution d'hydroxyde de calcium. Quand 40 ml sont recueillis, on introduit de nouveau dans la fiole à distiller 40 ml de méthanol qui sont distillés comme précédemment. Le distillat total est additionné de 5 ml d'ammoniaque 3 *N*, évaporé à sec sous lampe *infra-rouge* puis repris par 5 ml d'acide sulfurique concentré ; cette solution est utilisée pour le dosage spectrophotométrique.

A consulter : COGBILL et YOE [52], TAVERNIER et JACQUIN [213]...

Un autre procédé, de séparation du bore, est le fractionnement sur échangeur d'ions (voir chapitre V, paragraphes 1.3 et 1.4).

On dispose aujourd'hui de méthodes spectrophotométriques suffisamment sensibles pour déterminer directement le bore jusqu'à des concentrations de 1 p.p.m. après une solubilisation convenable de l'échantillon. On reproche cependant à ces techniques un défaut de précision. La minéralisation de l'échantillon par calcination peut entraîner des pertes de bore par volatilisation ; il est recommandé d'effectuer la calcination en présence d'une base : KOH, $Ca(OH)_2$, ou d'un carbonate, et de ne pas dépasser 450 °C (voir chapitre II, paragraphe 2.2).

Les procédés spectrophotométriques les plus répandus pour la détermination de traces de bore utilisent les réactifs suivants : *quinalizarine*, *Waxoline pourpre* AS, 1,1'-*dianthrimide*, *curcumin*, *acide carminique*, ainsi que certains dérivés de l'anthraquinone... Quelle que soit la technique employée, on doit éviter d'utiliser du matériel en verre au borosilicate ; les réactifs en particulier ne doivent pas séjourner dans de tels récipients. Dans chacune des techniques exposées ci-dessous il est recommandé de faire un essai à blanc, destiné à contrôler la pureté des réactifs. On peut utilement mesurer l'absorption des solutions colorées par rapport à une solution d'échantillon préparée dans les mêmes conditions mais sans le réactif complexant.

1.1.1. Méthode à la quinalizarine : analyse des végétaux.

En milieu sulfurique concentré, la *quinalizarine* de formule :

$$[1,2(HO)_2C_6H_2COC_6H_2—5,8—(OH)_2]CO,$$

passe du rouge au violet par addition de borate ; cette réaction très sensible est utilisée depuis longtemps pour le dosage de traces de bore dans les sols, les végétaux, les aciers... L'acidité, la teneur en eau, la température, influent sur la coloration ; les oxydants, les nitrates, les bichromates et surtout les fluorures gênent également la réaction (10 µg F gênent le dosage de 2 µg

de B) ; certains auteurs préconisent dans ce cas une extraction préalable du bore par distillation (TAVERNIER et JACQUIN [213]).

Le processus expérimental est le suivant (sans distillation préalable) pour les milieux végétaux.

L'échantillon de 0,5 à 2 g contenant de 1 à 10 µg de bore est minéralisé, la silice éliminée et le résidu repris par 2 à 10 ml d'acide acétique à 5 % puis centrifugé ; une fraction aliquote de la solution claire (0,7 ml) est placée dans la cuve de mesure, bouchée émeri, et additionnée de 0,3 ml de solution saturée fraîche de sulfate d'hydrazine, exactement mesurée, puis 9 ml d'acide sulfurique concentré. Après une dizaine de minutes, on ajoute 0,5 ml de quinalizarine à 0,01 %, en solution dans l'acide sulfurique concentré et l'on bouche la cuve.

La mesure optique est faite une heure après à 620 mµ, comparativement à une gamme de solutions étalons contenant de 0 à 10 µg de bore dans les mêmes quantités de réactifs ; on utilise à cet effet une solution titrée de bore (0,0564 g de H_3BO_3 dans 1 litre d'eau, soit 10 µg de B par ml). Les solutions mesurées (échantillons et étalons) doivent avoir rigoureusement le même titre en acide sulfurique.

On peut remplacer l'acide sulfurique par un mélange d'acide acétique glacial et d'anhydride acétique.

A consulter : dosage dans les sols, roches, produits végétaux : BERGER et TRUOG [18], MARTIN [153], MCDOUGALL et BIGGS [160], BARBIER et CHABANNES [13], BROWN [30], JOHNSON et TOOGOOD [118], SCHARRER et KUHN [197] ; dans les aciers : LENARD et DUSSARD [135], SCHARRNEBECK [198].

1.1.2. Méthode à la waxoline pourpre AS, analyse des sols et des végétaux.

Le complexe formé par les ions boriques avec la *waxoline* en milieu sulfurique est utilisé par HIGGONS [100] à l'analyse des sols et des plantes ; la teneur en eau a moins d'influence sur le dosage que dans la méthode précédente.

L'échantillon (0,5 à 2 g) contenant entre 2 et 20 µg de bore est solubilisé, après élimination de la matière organique, par 10 ml d'acide sulfurique à 20 %. Après centrifugation, 1 ml de solution exactement mesuré est mis dans une fiole de 30 ml avec 8 ml de solution diluée de waxoline, mesurés à la burette ; après agitation, la fiole est aussitôt placée au réfrigérateur et abandonnée 18 heures. L'absorption est mesurée à la température de 2 °C dans la région jaune du spectre, comparativement à une gamme d'étalons préparés dans les mêmes conditions et contenant de 0 à 8 µg de bore.

Les constituants, classiques des sols et végétaux : phosphate, potassium, magnésium, calcium, fer, aluminium, manganèse ... ne gênent généralement pas le dosage.

Réactifs :

acide sulfurique à 20 % : 200 ml d'acide concentré et 800 ml d'eau ; si le

récipient contient du bore, la solution doit être conservée à 0 °C et moins d'un mois ; on doit éviter le verre *Pyrex* ;

acide sulfurique à 84 % : 800 ml d'acide concentré à 96 %, et 210 ml d'eau ;

waxoline pourpre AS à 0,3 %, en solution sulfurique à 77,5 %, soit 32,5 ml d'eau, 217,5 ml de H_2SO_4 à 84 % et 0,75 g de *waxoline*, dissoudre en agitant, conserver au froid ;

solution diluée de waxoline : 2,5 ml de la solution précédente étendus à 100 ml avec de l'acide sulfurique à 84 % ;

solution titrée de bore à 40 µg/ml : dissoudre 2,2033 g de borate de sodium dans 500 ml d'eau, diluer 20 ml de cette solution à 250 ml avec de l'eau.

1.1.3. Méthode au curcumin. Analyse des sols et des milieux biologiques.

$$(2\text{-}CH_3OC_6H_3\text{-}1\text{-}OH\text{-}4\text{-}CH=CHCO)_2CH_2$$

C'est une des méthodes les plus anciennes et également les plus sensibles, qui reste encore fréquemment appliquée dans l'analyse des sols, des végétaux et d'une façon générale des milieux complexes. L'évaporation à sec d'une solution acide contenant des ions boriques en présence de *curcumin* aboutit à la formation d'une *laque rose* soluble dans l'alcool éthylique. Quelques métaux donnent des réactions semblables avec le curcumin : fer, molybdène, titane, tantale, zirconium ; toutefois dans les eaux, les terres, les milieux biologiques, leur concentration est généralement trop faible pour perturber le dosage du bore.

L'échantillon (0,5 à 3 g de sol et 0,25 à 0,5 g de végétal) est minéralisé et solubilisé dans 5 ml d'acide chlorhydrique 0,1 *N* puis filtré. Une fraction aliquote (0,5 à 1 ml de filtrat) contenant 0,1 à 2 µg de bore est mise dans un bécher de 250 ml (en verre exempt de bore) avec 4 ml de solution de curcumine-acide oxalique, puis évaporée sur bain d'eau à 55 ± 3 °C ; après évaporation à sec le résidu est maintenu 15 minutes à 55 °C, refroidi, redissous par 25 ml d'alcool éthylique à 95 %, filtré et mesuré optiquement à 540 mµ, comparativement à une gamme de solutions d'étalonnage préparée avec les mêmes réactifs et dans les mêmes conditions.

Réactifs :

solution curcumin-acide oxalique : dissoudre 0,04 g de curcumin et 5 g d'acide oxalique dans 100 ml d'alcool éthylique à 95 %. Conserver la solution au froid et à l'abri de la lumière.

alcool éthylique : produit à 95 % ;

solution titrée en bore : solution à 1 µg B/ml préparée à partir de borate de sodium (voir paragraphe 1.1.2).

A consulter : DIBLE, BERGER et TRUOG [67], DUCRET et SEGUIN [71], DUCRET [70], LUKE [145], SILVERMAN et TREGO [203], [204], POSSIDONI DE ALBINATI

et coll. [184], MURAKI et HIIRO [166], MURAKI et coll. [167], COURSIER et coll. [58].

1.1.4. Méthode à la 1,1'-dianthrimide ; analyse des sols et des végétaux.

Selon GORFINKIEL et POLLARD [87] la 1,1'-*dianthrimide* donne avec les ions boriques en milieu sulfurique concentré un complexe peu altéré par de légères variations d'acidité ; la précision est meilleure que dans les procédés précédents.

L'échantillon (0,5 à 1 g de plante, de sol ...) est minéralisé et redissous dans 5 ml d'acide sulfurique 2 *N*. L'insoluble est séparé par centrifugation : 1 ml de la solution limpide est mis dans un tube à essais avec 10 ml de solution de dianthrimide et chauffé à 90 ± 2 °C pendant 3 heures. La solution est refroidie au dessiccateur puis mesurée optiquement à 620 mμ ; les solutions d'étalonnage sont préparées de la même façon, elles contiennent 0 à 25 μg de bore.

Les constituants classiques des sols et plantes ne gênent pas.

Réactifs :

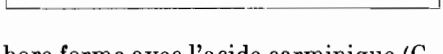
acide sulfurique : solution à 98 % et solution 2 *N* ;

solution de 1,1'-dianthrimide, solution de réserve : dissoudre 400 mg de 1,1'dianthrimide dans 100 ml d'acide sulfurique à 98 %. Cette solution est diluée vingt fois avec de l'acide sulfurique (5 ml dans 100 ml) au moment de l'utilisation.

solution titrée en bore : à 10 μg B par ml, préparée à partir de borate de sodium en solution aqueuse (voir paragraphe 1.1.2).

A consulter : MATELLI [155], dosage dans les alliages Al-Si ; OELSCHLAGER [173], dosage dans les sols.

1.1.5. Méthode à l'acide carminique, analyse des roches, sols, milieux biologiques.



En milieu fortement acide le bore forme avec l'acide carminique ($C_{22}H_{20}O_{13}$) un complexe rouge carmin absorbant optiquement à 575 mμ, sensible à 0,05 μg/ml ; on opère en milieu sulfurique ou acétique concentré. Il y a très peu d'interférence ; en particulier, Ge, Mo, Ce, NH_4, Ca, Mg, Na, K, Fe, Al, Be, V, U ainsi que les silicates, fluorures, chlorures, phosphates ne gênent pas. Le dosage du bore, sur ce principe, est très utilisé dans l'analyse des roches, des sols et des milieux végétaux et animaux :

Une quantité d'échantillon contenant de 1 à 30 μg de bore est fondue au carbonate de lithium, puis redissous par 2 ml d'acide chlorhydrique 6 *N*. L'insoluble est séparé par centrifugation ; 1 ml de la solution est prélevé et mis dans un tube de verre exempt de bore avec 500 ml d'acide sulfurique

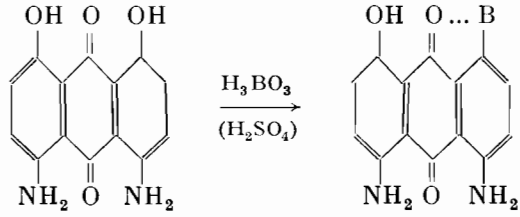
concentré et 5 ml d'acide carminique (solution à 250 mg dans 1 litre d'acide sulfurique concentré) ; le tube est bouché, agité puis abandonné 5 minutes et photométré à 575 mμ ; l'étalonnage est fait à partir d'une solution de bore à 100 μg/ml, préparée à partir de tétraborate de sodium décahydraté. La détermination de traces de bore inférieures à 1 p.p.m. exige un enrichissement par échange d'ions : CALLICOAT et coll. [34].

A consulter : dosage dans les sols, végétaux et milieux biologiques divers : SMITH, GOUDIE et SILVERSTON [206], PITULESCU [181], BURIEL-MARTI et coll. [32], CYPRES et LEHERTER [62], CALLICOAT et WOLSZON [33].

1.1.6. Autres méthodes de dosage du bore.

La *diaminochrysazine*, la *diaminoanthrarufine* et *la tribromoanthrarufine* sont des dérivés des dihydroxyanthraquinones, donnant d'intenses réactions colorées avec le bore en milieu sulfurique concentré, absorbant respectivement à 525, 605 et 625 mμ, sensibles à 0,05 μg/ml : COGBILL et YOE [52].

On a ainsi :



(diaminochrysazine)

En milieu acide, de concentration inférieure à 90 %, il y a commencement de précipitation. Les ions gênants sont : $Cr_2O_7^{--}$, NO_3^-, F^- et Ti (IV) ; ne gênent pratiquement pas : Al, Ba, Co (II), Ca, Cr (III), Cu (II), Fe (III), K, Mg, Mn (II), Na, Ni (II), Pb (II), Zn, Cl^- et PO_4^{3-}.

Le dosage du bore dans les produits végétaux est effectué comme suit après séparation du bore par distillation (méthode décrite paragraphe 1.1). L'extrait est en solution sulfurique concentré ; un volume de 1 à 2 ml contenant de 1 à 6 μg B/ml est mis dans une fiole jaugée de 10 ml, le volume est éventuellement complété à 2 ml avec de l'acide sulfurique concentré ; on ajoute 1 ml de diaminochrysazine (solution aqueuse à 0,3 mg/ml) ; 15 minutes après on jauge au volume et on mesure l'absorption à 525 mμ. L'étalonnage est effectué à partir d'une série de solutions titrées en bore, distillées et préparées comme ci-dessus.

On peut encore signaler le dosage du bore dans les sols et les plantes à l'aide du *chromotrope* 2 *B* (acide *p*-nitrobenzènazo-1,8-hydroxynaphtalène-3,6-disulfonique) ; ce réactif donne avec le bore un complexe absorbant à 620 mμ. Les

éléments couramment rencontrés dans les sols et les végétaux n'interfèrent pas.

Une quantité d'échantillon contenant moins de 40 µg de bore est minéralisée par calcination à 600 °C en présence de 2 ml d'une suspension d'hydroxyde de magnésium à 1 % ; le résidu est repris par 20 ml d'une solution contenant 150 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine à 6 % dans l'eau, 2 ml d'hydrazine hydratée à 99 % et une quantité suffisante d'acide acétique cristallisable pour faire 1 000 ml. On laisse reposer 20 minutes et l'on prélève 2 ml d'extrait (contenant moins de 4 µg de bore) auxquels on ajoute 2 ml de solution de chromotrope (0,500 g de chromotrope 2 **B** dissous dans 500 ml $H_2 SO_4$ à 66 degrés Baumé et 500 ml d'acide acétique cristallisable) puis 7 ml d'un mélange en volumes égaux d'anhydride acétique et d'acide acétique ; la photométrie est faite après 45 minutes à 620 mµ. L'étalonnage est effectué à partir de solutions préparées dans des conditions analogues.

A consulter : MARTIN et MAES [154], MARTIN [153], BASSET et MARTIN [16].

1.1.7. Applications.

Analyse des *roches*, *minéraux*, *sols* : BERGER et TRUOG [18], HIGGONS [100], DIBLE, TRUOG et BERGER [67], GORFINKIEL et POLLARD [87], OELSCHLAGER [175], BURRIEL-MARTI et coll. [32], MARTIN [153], MARTIN et MAES [154], BARON [14], BARBIER et CHABANNES [13], TAVERNIER et JACQUIN [213] ; analyse des *végétaux* : DIBLE, TRUOG et BERGER [67], BARBIER et CHABANNES [13], GORFINKIEL et POLLARD [87], SCHARRER et KUHN [197], BERGER et TRUOG [18], BROWN [30], BASSET et MARTIN [16], COGBILL et YOE [52], MARTIN [153], HIGGONS [100], GROB et YOE [94], MARTIN et MAES [154]... analyse des *milieux animaux* : SMITH, GOUDIE et SILVERSTON [206] ; analyse des *métaux*, aciers : LENARD et DUSSARD [135], BORROWDALE et coll. [25], alliage de titane : CODELL et NORWITZ [50], CALKINS et STENGER [35], alliages aluminium-silicium : MATELLI [155], SCHARRNEBECK [198], uranium : SILVERMAN et TRECO [203], COURSIER et coll. [58]; analyse des *semi-conducteurs*, silicium, germanium : LUKE [145] ; analyse du *graphite* : MURAKI et HIIRO [166], MURAKI et coll. [167], COURSIER et coll. [58].

1.2. Aluminium.

Le dosage de l'aluminium à l'état de traces intéresse les végétaux, les milieux animaux, les métaux. Les procédés spectrophotométriques sont souvent difficiles et peu spécifiques. Une séparation préalable est nécessaire ; électrolyse, précipitation de l'hydroxyde ou de l'oxinate, chromatographie, échange d'ions sont les procédés les plus couramment employés. (Voir première partie).

HYNEK et WRANGELL [109] recommandent le protocole schématique suivant pour isoler les traces d'aluminium des solutions d'alliages ferreux ou non ferreux pouvant contenir notamment : Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb,

Sb, Zn, Cr, Ti, V, W, Ta, Mg, Si, Nb, Th, U, Zr, Ce, Al ; les opérations sont les suivantes :

1° électrolyse sur cathode de mercure (5 ampères) ; les éléments restant dans la solution sont : Ti, V, W, Ta, Mg, Si, Nb, Th, U, Zr, Ce, Al.

2° extraction de la solution précédente, ajustée à *p*H 9,2, par la 8-hydroxyquinaldine dans le chloroforme ; les éléments restant dans la phase aqueuse sont : Cr, V, W, Ta, Mg, Si, Nb, Th, U, Zr, Ce, Al.

3° extraction de la solution aqueuse précédente (*p*H 9,2) par la 8-hydroxyquinoléine dans le chloroforme. Les éléments passant dans la phase organique sont : Nb, Th, U, Zr, Ce, Al.

4° les éléments Nb, Th, U restent dans la phase aqueuse si l'extraction précédente est faite en présence de H_2O_2.

5° Zr est séparé au cupferron.

6° Ce est adsorbé sur sulfate de sodium anhydre si l'extraction précédente est faite en présence de H_2O_2.

Tous les dosages spectrophotométriques de l'aluminium utilisent la formation de laques ou complexes fortement colorés avec certains réactifs organiques : *aurinetricarboxylate d'ammonium* (aluminon), *hématoxyline*, *ériochrome-cyanine R*, *pontochrome bleu-noir R*, *hydroxyquinoléine*, *acide alizarine sulfonique*... Il est difficile de faire un choix parmi ces méthodes dont aucune ne donne pleinement satisfaction. La technique à l'*hydroxyquinoléine* est une des plus spécifiques mais manque quelque peu de sensibilité. La réaction avec l'aluminon est très sensible mais peu spécifique.

1.2.1. Méthode à l'hydroxyquinoléine ou oxine.

L'oxinate d'aluminium en solution chloroformique présente un maximum d'absorption à 390 mμ sensible à 0,5 μg Al/ml. L'extraction de l'oxinate par le chloroforme est quantitative à *p*H 9 et *p*H 5 mais n'est pas sélective : à *p*H 5 réagissent également Zr, Mo (VI), V (V) ; à *p*H 9 : Be, Mg, Mn, Ce ; d'autre part Sb, Bi, Cd, Ce (IV) Co, Cu, Fe (II et III), Pb, Hg, (I et II), Ni, Sn (II), Ti, V et Zn peuvent à *p*H 5 et 9, être gênants s'ils sont en quantité importante par rapport à l'aluminium. On peut séparer au préalable les petites quantités de fer par extraction à *p*H 2.

En milieu basique et en présence de cyanure de potassium on peut extraire et doser 50 μg de Al en présence de 100 mg de Cu, Ni, Co, Zn, Cd ; en même temps le fer peut se complexer à l'état de ferrocyanure :

L'échantillon contenant 10 à 50 μg d'aluminium est mis en solution dans 50 ml avec 2 g de nitrate d'ammonium 1 g de cyanure de potassium et de l'ammoniaque pour obtenir *p*H 9 ; l'extraction est faite en ampoule à décanter avec 10 ml de solution d'hydroxyquinoléine à 1 % dans le chloroforme. La phase chloroformique, séparée, est séchée sur un gramme de sulfate de sodium puis mesurée spectrophotométriquement à 390 mμ.

En présence de fortes quantités de fer, la solution d'échantillon est addition-

née de 2 g de cyanure de potassium, chauffée trois minutes à 50 °C, et traitée par 10 ml de sulfite de sodium à 10 % puis extraite comme ci-dessus.

Pour augmenter la sensibilité de la méthode, on doit séparer au départ l'aluminium et le fer par précipitation à l'état de phosphates : l'échantillon est en solution dans 20 ml ; de l'ammoniaque est ajoutée en présence de bleu de thymol comme indicateur ; quand la solution est rouge-orange, on verse 3 ml d'acide acétique et l'on porte à ébullition pour ajouter ensuite 5 ml d'acétate d'ammonium à 50 % ; la précipitation des phosphates est alors quantitative. Le précipité est séparé, lavé et redissous à l'acide chlorhydrique puis traité comme ci-dessus en vue de l'extraction à l'oxine.

HYNEK et WRANGELL [109] séparent les éléments gênants par extraction à la 8-hydroxyquinaldine avant d'effectuer le dosage à l'oxine.

A consulter : GENTRY et SHERRINGTON [84], KENYON et BEWICK [121], CLAESSEN et coll. [48].

1.2.2. Méthode à l'aurinetricarboxylate ou «aluminon».

L'aurinetricarboxylate d'ammonium ou « *aluminon* » donne en milieu acide faible, *p*H 4, avec les sels d'aluminium, une suspension colloïdale rouge absorbant dans la région verte : le maximum d'absorption est à 520 mμ. Cette réaction colorée est une des plus sensibles actuellement connues pour l'aluminium ; elle permet de déceler 0,01 μg Al/ml.

Bien des ions sont gênants : Be (II), Zr (IV), Th (IV), In, Ga, Cr, qui donnent des colorations, mais c'est le fer (III) qui constitue l'élément le plus souvent gênant : 10 μg de Fe (III) sont équivalents à 5 μg de Al.

Si le fer n'est pas en trop forte concentration par rapport à l'aluminium, soit moins de 200 μg de fer pour 10 μg d'aluminium, il est possible de le réduire à l'état ferreux, non gênant, par addition d'acide thioglycolique. On procède de la façon suivante :

La solution d'échantillon (3 ml contenant moins de 10 μg de Al) est amenée à *p*H 4, on y ajoute, 0,2 ml d'acide thioglycolique à 1 %, puis 1 ml d'aluminon ; on complète à 5 ml et l'on chauffe 4 minutes au bain-marie ; après refroidissement, l'absorption est mesurée à 520 mμ. La solution d'aluminon est préparée en dissolvant séparément dans l'eau : 0,75 g d'aluminon, 15 g de gomme acacia, 200 g d'acétate d'ammonium, 190 ml d'acide chlorhydrique ; la solution est mélangée, étendue à 1 500 ml et filtrée.

Le fer est gênant en fortes concentrations, il est nécessaire de l'extraire par exemple au cupferron : l'échantillon contenant jusqu'à 10 mg de fer est dissous dans 25 ml d'acide sulfurique 5 à 6 *N* puis extrait par agitation avec 2,5 ml de solution aqueuse de cupferron à 6 % et 10 ml de chloroforme. La phase aqueuse séparée est lavée au chloroforme pour éliminer totalement le cupferron ; la totalité ou une fraction aliquote de cette solution, soit environ 20 ml, est amenée à *p*H 4 et additionnée de 20 ml d'eau, 1,0 ml de gomme arabique à 5 %, 5,0 ml de solution tampon d'acétate d'ammonium (solution de

156 g d'acétate d'ammonium et 108 g de chlorure d'ammonium dans 1 litre d'eau) et 2,0 ml d'aluminon (solution aqueuse à 0,2 %). Le mélange est chauffé 4 minutes au bain-marie, puis, après refroidissement, additionné de 4 ml de solution de borate d'ammonium (solution préparée en dissolvant dans 1 litre, 93 g d'acide borique et une quantité suffisante d'ammoniaque pour neutraliser) ; la solution est finalement jaugée à 50 ml et mesurée optiquement à 520 mμ ; les solutions d'étalonnage sont faites à l'aide d'une solution titrée en aluminium (10 μg Al/ml) préparée à partir du métal ou de l'alun de potassium.

La photométrie est faite sous 4 cm d'épaisseur si l'aluminium est compris entre 0 et 10 μg et sous 1 cm si Al est entre 10 et 70 μg. La courbe d'étalonnage doit être déterminée très rigoureusement car la loi de BEER n'est pas respectée.

A consulter : analyse des métaux et alliages, analyse des milieux végétaux et animaux : CHENERY [41], STRAFFORD et WYATT [210], CHOLAK, HUBBARD et STORY [45], CRAFT et MAKEPEACE [59], BANNERJEE [11], HORTON et THOMASON [104].

1.2.3. Méthode à l'ériochrome cyanine R. Analyse des milieux végétaux.

Les sels d'aluminium en solution à *p*H 6 donnent avec l'*ériochrome cyanine R* un complexe bleu-violet, absorbant à 530 mμ. La méthode de dosage, basée sur ce principe, est considérée comme plus sensible que les autres méthodes classiques. Les métaux Ni, Pb, et Cd n'interfèrent pas ; la teneur en Fe (II) doit être inférieure à 20 fois celle de l'aluminium. Si l'aluminium est inférieur ou égal à 0,002 %, sont gênants : Mn, supérieur à 1 %, — P > 0,15 %, — Cu > 0,3 %, — Cr > 0,5 %. Les métaux qui interfèrent : Ti, Nb, Ta, V, Zr et Fe (III) peuvent être déplacés par précipitation au cupferron ; le fer peut encore être complexé sous forme de thioglycolate.

La méthode d'analyse des extraits de sols et des cendres végétales est la suivante :

1 g de végétal séché est minéralisé par attaque acide et solubilisé à l'eau en ajustant le *p*H à 3 par l'ammoniaque (contrôle au *p*H*mètre*) la solution est jaugée à 100 ml.

Une fraction aliquote de 5 à 10 ml (1 à 20 μg Al) est mise dans une fiole jaugée de 50 ml avec 2 ml de solution de fer à 100 μg/ml, 10 ml de solution de thioglycolate à 0,5 %, 5 ml d'ériochrome cyanine *R* ; la solution est agitée, additionnée de 10 ml de solution tampon *p*H 6, et jaugée à 50 ml ; la photométrie est faite 18 minutes après, à 535 mμ. L'étalonnage est effectué à partir d'une solution d'aluminium à 10 μg/ml.

Réactifs :

Solution de fer à 100 μg/ml : dissoudre 0,7022 g de sulfate ferreux et d'ammonium dans 100 ml d'eau et 5 ml H_2SO_4 concentré ; ajouter 5 ml HNO_3

concentré, chauffer pour dégager les oxydes d'azote, refroidir et jauger à 1 000 ml.

Solution de thioglycolate à 0,5 % : dissoudre 2,5 g de thioglycolate de sodium dans 200 ml d'eau et 125 ml d'éthanol à 95 %, jauger à 500 ml ; la solution doit être préparée chaque jour.

Tampon pH 6,0 : dissoudre dans l'eau 320 g d'acétate d'ammonium, ajouter 5 ml d'acide acétique glacial ; diluer à 1 000 ml.

Solution étalon d'aluminium à 10 µg/ml : dissoudre 0,175 g de Al K $(SO_4)_2$ 12 H_2O dans 1 litre d'eau.

A consulter : dosage dans les sols, plantes et milieux animaux : THALER et MUEHLBERGER [215], JONES et THURMANN [119], DOZINEL [68] ...

1.2.4. Autres méthodes.

Parmi les autres méthodes spectrophotométriques de dosage de l'aluminium, on peut retenir :

1° la méthode au *bleu noir pontochrome R* : ce colorant donne avec les sels d'aluminium à *p*H 4,8 - 4,9, une fluorescence orange sensible à 0,01 p.p.m. ; le vanadium, le titane, le fer gênent le dosage : SIMONS et coll. [205].

2° la méthode à l'*hématoxyline* : ce réactif donne avec l'aluminium à *p*H 7,0 - 8,5 une laque violet-rouge absorbant à 540 mµ et sensible à 0,1 µg Al/ml ; le fer réagit également à l'hématoxyline avec une absorption à 660 mµ. La méthode est peu satisfaisante : KNUDSON, MELOCHE et JUDAY [127].

3° *l'alizarine sulfonate de sodium*, l'*alizarine*, la *quinalizarine* : BARTON [15], OELSCHLAGER [173], la néphélométrie au cupferron, la fluorescence au morin ... ont été essayées avec plus ou moins de succès dans le dosage de l'aluminium ; ces procédés sont peu spécifiques et peu précis.

1.2.5. Applications.

Dosage dans les *minéraux*, les silicates : COREY et JACKSON [56], les phosphates : GRIMALDI et LEVINE [92], les minerais de fer : HILL [101], les sols : JONES et THURMANN [119] ... ; dosage dans les *végétaux* : JONES et THURMA [119] ; dosage dans les *produits animaux* : OELSCHLAGER [173], THALER et MUEHLBERGER [215], CHOLAK, HUBBARD et STORY [45] ; dosage dans les *eaux* : GOTO [88] ; dosage dans les *aciers* : CLAESSEN et coll. [48], CRAFT et MAKEPEACE [59], SPECKER et HARTKAMPF [207] [208], HYNEY et WRANGELL [109] ; dans les *alliages non ferreux* : BACON [10], LUKE [144], HYNEK et WRANGELL [109], DOZINEL [68] ; dans le *titane* et ses alliages : BANNERJEE [11] ; dans les *alcalins* : KENYON et BEWICK [121].

1.3. Gallium.

On trouve environ 15 p. p. m. de gallium dans la lithosphère et 2 à 200 p.p.m. dans les sols ; il est assez peu étudié dans les milieux végétaux et animaux.

1.3.1. Méthode fluorimétrique.

Le procédé spectrophotométrique le plus utilisé est basé sur la *fluorescence* jaune-verte de l'*oxinate de gallium* en solution chloroformique ; l'extraction doit être faite à *p*H 2 pour ne pas entraîner d'aluminium dont l'oxinate donne également une fluorescence dans le chloroforme.

Les ions gênants sont : fer (III), vanadium (V), cuivre (II), molybdène (VI).

Pour éliminer ces interférences, il faut au préalable séparer le gallium à l'éther, le fer étant réduit à l'état ferreux :

L'échantillon (1 à 2 g de roche, sol ...) est mis en solution chlorhydrique 6 *N* ; on y ajoute 0,5 g d'argent en poudre fine pour réduire totalement les ions ferriques. On extrait ensuite par agitation avec 8 ml, puis 5 ml d'éther ; les phases éthérées sont évaporées à sec dans un bécher et le résidu repris par 2 ml d'acide chlorhydrique 0,2 *N* et 3 ml d'eau ; on y ajoute 1 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine à 20 % et 6 ml de phtalate acide de potassium (solution 0,2 *M*, soit 20,41 g dans 500 ml). L'extraction est alors faite en tube à essais par agitation avec 0,25 ml d'hydroxyquinoléine (solution aqueuse à 0,1 %) et 2 ml de chloroforme. La fluorescence, sous rayonnement ultra-violet, de la phase chloroformique est mesurée comparativement à une gamme d'étalons préparés par extraction à l'oxine de différents volumes de solution de chlorure de gallium dans l'acide chlorhydrique 0,05 *N* (solution titrant 5 µg Ga/ml). La fluorescence est sensible à 0,05 µg de gallium dans 2 ml de chloroforme.

A consulter : COLLAT et ROGERS [53], WHITE et coll. [122], LACROIX [130-131].

1.3.2. Autres méthodes.

Le gallium peut encore être dosé par mesure de l'absorption de l'*oxinate de gallium* dans le chloroforme contenant 0,75 % d'alcool éthylique ; le maximum d'absorption est à 392 mµ : MOELLER et COHEN [165], LUKE et CAMPBELL 149] ; on peut doser 0,5 µg/ml.

La *quinalizarine*, d'autre part, donne avec le gallium une laque rouge-violette dont la coloration est sensible à 0,2 µg/ml, mais peu spécifique ; on opère à pH 5, en milieu acétate d'ammonium normal - chlorure d'ammonium, 0,5 *N*. Les ions gênants sont : Al, Be, Ti, Zr, Th, terres rares, Sn (IV), Tl (III), Fe (III), Sn (II), Sb (III), Cu, Pb, In, Ge, V, Mo (IV) ; ne gênent pas les ions : Fe (II), Hg (II), Tl (I), Cd, W, U (VI), As (V), Zn.

A consulter : SANDELL [195].

La *rhodamine B* est utilisée pour le dosage du gallium : ONISHI [177] ; le chlorogallate de rhodamine *B* est extractible par le tétrachlorure de carbone et le chlorobenzène ; CULKIN et RILEY [61] déterminent ainsi le gallium dans les roches et les minéraux.

1.4. Indium.

C'est un métal très rare : 0,1 p.p.m. dans la lithosphère, on le trouve à l'état de traces très faibles également dans les sols et végétaux.

L'indium est dosé spectrophotométriquement sous forme d'*oxinate* ou de *dithizonate* en solution dans le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone.

1.4.1. Méthode à l'hydroxyquinoléine.

L'*oxinate d'indium* en solution chloroformique présente un maximum d'absorption à 400 mμ ; l'extraction est quantitative à *p*H 3,5 ; les ions suivants gênent : Al, Ga, Tl, Sn (II), Bi, Cu, Fe (III), V (V), Mo (VI), Ni, Co ; ne gênent pas : Mg, Ca, Sr, Zr, Cd, Hg (II), Sn (IV), Pb, Mn, Cr (II) et Ag.

L'échantillon contenant 5 à 300 μg, en solution à *p*H 3,5, est extrait 3 à 4 fois par 5 ml de solution d'oxine 0,01 *M* dans le chloroforme ; la phase organique séparée est photométrée à 400 mμ : LACROIX [130], LUKE et CAMPBELL [149].

1.4.2. Méthode à la dithizone.

Les meilleurs *p*H d'extraction du dithizonate d'indium par le chloroforme sont 8,3 - 9,6 ; l'absorption de la solution chloroformique est mesurée à 515 mμ. Il est préférable d'extraire tout d'abord par le chloroforme les oxinates à *p*H 4 en milieu citrique, puis, après destruction du complexe organique, les métaux sont redissous par une solution aqueuse de *p*H 8,5 (milieu citrate et cyanure) puis extraits par une solution chloroformique de dithizone en présence de cupferron (solution à 0,001 % de dithizone). L'extrait chloroformique est photométré à 510 mμ ; on détermine ainsi 10 μg d'indium en présence de 10 mg de Zn, Cu, Pb ; cependant Al, Sn, et d'autres métaux interfèrent (MAY et HOFFMANN) [157].

La méthode est appliquée par ATHAVALE et coll. [7] au dosage de l'indium dans l'uranium et le thorium.

1.5. Thallium.

La lithosphère contient 0,3 p.p.m. de thallium ; certaines eaux minérales quelques végétaux en contiennent des traces, généralement inférieures à 0,5 p.p.m. ; ce métal peut, à l'état de traces, être très toxique pour la plante, l'animal, l'homme. Le dosage de traces de thallium intéresse particulièrement les milieux biologiques, les produits alimentaires.

L'extraction préliminaire du thallium est souvent nécessaire : extraction à *p*H 11 du dithizonate de thallium (I) dans le tétrachlorure de carbone en milieu citrate d'ammonium, ou extraction à l'éther du chlorure de thallium en milieu chlorhydrique 2 à 4 *N*.

Méthodes de dosage.

La méthode de dosage la plus communément employée est une méthode indirecte basée sur la *réduction* des sels *thalliques* en sels *thalleux* par les iodures ; on détermine l'iode libéré et extrait par le chlorure ou le sulfure de carbone. L'interaction du fer est éliminée par addition d'acide phosphorique ; le thallium est, au départ, oxydé à l'eau de brome.

Le processus opératoire, extraction et dosage, est le suivant pour l'analyse de milieux biologiques :

L'échantillon est solubilisé dans 50 ml et la solution amenée à la neutralité ; le thallium est réduit à l'état Tl (I) par addition de chlorhydrate d'hydroxylamine ; on ajoute à la solution 0,5 g de cyanure de potassium et 0,5 g de citrate d'ammonium ; et l'on extrait ensuite par 4 fractions de 10 à 15 ml de solution de dithizone à 0,1 % dans le chloroforme. La solution chloroformique est évaporée à sec ; le résidu, repris par 1 ml d'acide sulfurique concentré, est traité à l'eau oxygénée à 30 % jusqu'à destruction complète de la matière organique, puis redissous par 20 ml d'eau. On ajoute ensuite 1 g de chlorure d'ammonium et 25 ml de réactif au brome (10 g $H_2Na\,PO_4$, 90 ml d'eau de brome saturée, 10 ml HCl concentré). On chauffe à ébullition jusqu'à décoloration et, après refroidissement, on ajoute 0,25 ml de phénol (25 g de phénol en solution dans 100 ml d'acide acétique glacial) ; trois minutes après, on ajoute 5 ml d'iodure de potassium à 0,2 % et 1 ml de solution amidon-glycérine ; après agitation la solution est abandonnée 5 minutes à 18 °C, ajustée à 50 ml, puis photométrée à 600 mμ. Les solutions d'étalonnage contiennent l'iodure, l'amidon, la glycérine aux mêmes concentrations. On peut déterminer 20 à 100 μg de thallium en présence de 0,5 g de Cu, - 1 g Ag, - 0,5 g Fe, - 0,5 g Sn, - 0,5 g Mg, - 0,5 g Sn, - 0,1 g Hg, - 0,1 g Ni.

Il est possible de doser quelques p.p.m. de thallium dans les substances biologiques : ACKEMAN [2].

On détermine encore le thallium à l'oxine : précipitation de l'oxinate de thallium à *p*H 3,8, dissolution du complexe dans le chloroforme et mesure de l'absorption à 400 mμ : MOELLER et COHEN [165]. Une autre méthode récente est basée sur la mesure du complexe formé avec la *rhodamine B* : WOOLLEY [224].

2. SILICIUM, GERMANIUM, ÉTAIN, PLOMB.

2.1. Silicium.

Le dosage de traces de silicium intéresse principalement les eaux, les milieux biologiques et certains alliages.

2.1.1. Méthode au silicomolybdate.

La méthode la plus répandue consiste à photométrer le complexe silicomolybdique qui présente un maximum d'absorption à 400 - 410 mμ ; le mode opératoire est le suivant :

La solution de l'échantillon doit être neutre et contenir de 0,1 à 3 mg de silicium dans 100 ml ; on y ajoute 2 ml de solution de molybdate d'ammonium à 10 % et aussitôt après, 1 ml d'acide sulfurique 4 *N* ; il est préférable d'ajuster le *p*H à 1,6 aussi exactement que possible ; la solution est jaugée à 125 ou 150 ml puis photométrée. On peut utiliser, pour l'étalonnage en colorimétrie visuelle, une gamme d'étalons artificiels, préparée à partir d'une solution de chromate de potassium tamponnée à *p*H 9 par du borax ; on utilise une solution de chromate de potassium (K_2CrO_4) à 0,63 g/litre et une solution de borax à 1 % ; à 25 ml de la solution de borax on ajoute des volumes croissants de solution de chromate (1 à 10 ml) et l'on jauge à 50 ml ; dans ces conditions 1 ml de solution de chromate ajoutée correspond à 2,0 µg de SiO_2 par ml. Le complexe silicomolybdique est peu stable et altéré par un certain nombre d'ions ; les phosphates et arséniates, en particulier, donnent aussi des complexes molybdiques ; au-dessus de 100 µg P_2O_5/ml il convient de séparer les phosphates (sous forme de phosphate ammoniacomagnésien). L'action de faibles quantités de phosphate ou d'arséniate peut être éliminée par addition d'ions citriques ou tartriques ; le fluor gêne également ; on le complexe par addition d'un excès de borate.

En présence de quelques µg de SiO_2 par ml, le dosage est possible si l'on a, par ml, moins de 250 µg Al et moins de 25 µg de Zn, Ni, Mn, Pb, Ag, Hg, Mg, Ca, Cd, Co, As, Fe, Cu, Be, Cr, Mo, Sr.

Lheureux et Cornil [136] ont étudié l'extraction sélective du complexe silicomolybdique par les solvants organiques ; la photométrie effectuée sur l'extrait permet le dosage dans les minéraux, les végétaux, les eaux.

A consulter : Lacroix et Labalade [132], Tung-Whei, Chow et Robinson [217], de Sesa et Rogers [65].

2.1.2. Méthode au bleu de molybdène.

Si l'on réduit le complexe silico-molybdate d'ammonium dans des conditions déterminées, il se forme du « *bleu de molybdène* » dont on peut mesurer l'absorption optique à 640 - 700 mµ ; les ions PO_4^{3-}, AsO_4^{3-} et GeO_4^{4-} interfèrent : il est souvent recommandé de séparer au préalable le silicium par distillation sous forme fluosilisique. Cependant, le dosage en présence de phosphate est souvent possible si l'on opère en présence d'ions tartriques ; dans ces conditions, les ions PO_4^{3-} n'interviennent plus dans la formation du « *bleu de molybdène* ». Une forte acidité, acide sulfurique par exemple, détruit d'autre part le complexe phosphomolybdique, ce qui supprime l'interférence des phosphates sur la réduction du silicomolybdate.

Les principaux réducteurs employés sont : le chlorure stanneux, l'hydroxylamine, l'hydrazine, le sulfite de sodium, l'hydroquinone, le sulfate de *p*-méthylaminophénol (rhodol), l'acide aminonaphtolsulfonique. En présence d'acide 1,2,4-aminonaphtolsulfonique, il n'y a pas formation de phosphomolybdate.

L'analyse des milieux et tissus animaux est effectuée comme suit : 15 ml

de solution d'échantillon, contenant 5 à 100 µg de silicium sont additionnés de 2 ml de solution de molybdate d'ammonium à 5 % dans l'acide sulfurique 1/35 ; 10 minutes après, on ajoute 5 ml d'acide sulfurique (solution préparée en étendant 278 ml H_2SO_4 à un litre), puis 0,5 ml de solution d'acide 1,2,4-aminonaphtolsulfonique à 0,2 %, contenant 2,4 % de sulfite de sodium et 12 % de métabisulfite de sodium. La solution est finalement ajustée à 25 ml puis photométrée après 10 minutes, à 820 mµ : KING et coll. [123].

A consulter : JEAN [115], MILTON [164], CARLSON et BANKS [36], CODELL et coll. [51], KENYON et BEWICK [120], BLASIUS et CZEKAY [21].

2.1.3. Applications pratiques.

Dosage dans les milieux biologiques : KING et coll. [123] ; dosage dans les eaux : TUNG-WHEI CHOW et ROBINSON [217], MILTON [164], LHEUREUX et CORNIL [136] ; dosage dans les alcalis : KENYON et BEWICK [120] ; dosage dans les métaux, dans le fer, les aciers et métaux ferreux : HILL [102], LUKE [146], BOULIN [27], WOLK [223], dans le nickel : POTTER [185], dans le titane : CODELL et coll. [51] ; dosage dans les houilles : BANNERJEE et COLLISS [12].

2.2. Germanium.

Ce métal se trouve à la concentration de 7 p.p.m. environ dans la lithosphère et en quantité très variable dans les sols : 0,1 à 50 p.p.m. On le trouve dans de nombreuses eaux minérales (0,05 à 0,1 p.p.m.). Le dosage intéresse les minéraux et les roches silicatées ; on emploie soit la méthode au *germanomolybdate*, soit la méthode au « *bleu de molybdène* ». Cette dernière est très sensible. On peut retenir également la méthode récente à la *phénylfluorone*.

2.2.1. Méthode au bleu de molybdène.

Le germanium (IV) donne en présence d'ions molybdiques, un complexe germanomolybdique réductible, avec formation de *bleu de molybdène* dont on détermine l'absorption optique. Il faut au départ séparer les phosphates et les silicates.

L'échantillon (1 g) est minéralisé et la silice éliminée à l'acide fluorhydrique ; le résidu est traité à l'acide sulfurique jusqu'à élimination totale de l'acide fluorhydrique, amené à sec et repris par 2 ml d'acide chlorhydrique ; le tétrachlorure de germanium est séparé par distillation à 120 °C avec un barbotage d'air dans la fiole à distillation ; le distillat est recueilli dans 2 ml d'hydroxyde de sodium à 25 %, neutralisé à l'acide chlorhydrique et jaugé à 25 ml ; une fraction aliquote (10 ml) contenant 5 à 10 µg de germanium est placée dans une fiole jaugée de 25 ml avec 1 goutte d'hydroxyde de sodium à 25 %, 0,1 ml d'acide acétique concentré, 10 ml de réactif au *molybdate d'ammonium-sulfate de fer et ammonium*, puis ajustée à 25 ml. Des solutions d'étalonnage renfermant de 2 à 10 µg de germanium sont préparées dans les mêmes conditions.

La photométrie est faite 15 minutes après, à 830 mμ. Le réactif molybdique est préparé en mélangeant 10 ml de molybdate d'ammonium à 6 %, 10 ml de sulfate de fer et d'ammonium (solution à 2 %), 25 ml d'acétate de sodium (solution à 65,5 g $NaCH_3COO$, 3 H_2O dans 200 ml) et en étendant le mélange à 100 ml avec de l'eau.

A consulter : SANDELL [195].

2.2.2. Méthode à la phénylfluorone.

Cette méthode récente (LUKE et CAMPBELL) [150] permet le dosage de traces de germanium en présence d'autres métaux : le germanium est séparé des métaux gênants par extraction dans le tétrachlorure de carbone, suivie de la mesure photométrique du complexe formé avec la phénylfluorone à *p*H 5 on peut déceler 0,05 μg Ge/ml.

Un échantillon contenant de 10 à 40 μg de germanium est solubilisé à l'acide sulfurique et perchlorique. Après attaque complète, le résidu est repris par 6 ml d'eau puis placé dans une ampoule à décanter de 60 ml avec 19 ml d'acide chlorhydrique et 20 ml de tétrachlorure de carbone ; le mélange est agité une minute, la phase organique est séparée et la phase aqueuse lavée avec 2 ml de tétrachlorure de carbone qui sont réunis à la solution organique précédente ; ces extraits sont lavés à l'acide chlorhydrique 9 *N*, puis agités 1 minute dans une ampoule à décanter avec 12,0 ml d'eau ; la phase aqueuse contient le germanium ; elle est filtrée dans une fiole jaugée de 50 ml dans laquelle on ajoute, successivement et en agitant, 1,5 ml d'acide sulfurique au demi, 10 ml de solution tampon *p*H 5 (dissoudre 900 g de $NaCH_3CO_2$, 3 H_2O dans 700 ml d'eau, filtrer, ajouter 480 ml d'acide acétique et jauger à 2 litres), 1 ml de gomme arabique (solution à 1 %) et 10,0 ml de phénylfluorone (dissoudre 0,050 g de phénylfluorone dans 50 ml de méthanol, et 1 ml HCl, agiter et étendre à 500 ml en fiole jaugée avec du méthanol) ; la solution est abandonnée 5 minutes, ajustée à 50 ml puis photométrée à 510 mμ.

Les solutions d'étalonnage sont préparées à partir de volumes convenables d'une solution de germanium contenant de 0 à 40 μg de germanium traités comme ci-dessus.

La méthode est applicable au dosage du germanium dans les roches, les sols, les minerais, les minéraux, les charbons, les déchets industriels...

A consulter : LUKE et CAMPBELL [150], ALMOND et coll. [4], DEKHTRIKJAN [64], NAZARENKO et coll. [168], SCHNEIDER et SANDELL [199], LADENBAUER et SLAMA [133].

2.3. Etain.

La lithosphère renferme environ 40 p.p.m. d'étain, les sols de 0 à 1 000 p.p.m., la teneur moyenne étant 10 p.p.m. ; on trouve des traces d'étain dans les végétaux (1 p.p.m.). où il n'est généralement pas toxique ; les aliments en conserve peuvent renfermer jusqu'à 1 000 p. p. m. d'étain. Le dosage de l'étain

à l'état de traces intéresse les roches, les minerais, les aliments de conserve, les alliages métalliques.

Les méthodes spectrophotométriques sont parfois critiquées et l'on peut préférer la polarographie et la spectrographie ; les méthodes les plus classiques utilisent comme réactifs le *dithiol*, l'acide *phosphomolybdique* ou *silicomolybdique*, la *phénylfluorone*, l'*hématoxyline*, l'*oxine* ; toutes manquent à la fois de sensibilité et de spécificité. Les séparations préalables utilisent généralement la *dithizone* ou le *diéthyldithiocarbamate*. La dithizone permet d'extraire de nombreux métaux à l'exclusion de l'étain tandis que le diéthyldithiocarbamate en solution dans le tétrachlorure de carbone l'extrait du milieu citrique ammoniacal. On sépare également l'étain à l'état de traces par *distillation* du *chlorure stannique* à 130 - 140 °C en milieu sulfurique.

2.3.1. Méthode au dithiol. Analyse des produits biologiques et alimentaires.

Le *toluène*-3,4-*dithiol* donne, en solution acide, avec les sels d'étain (II) une suspension colloïdale rouge ; l'étain (IV) réagit plus lentement avec le *dithiol* et doit être réduit par l'acide thioglycolique ; le bismuth perturbe la réaction en donnant un précipité rouge ; les ions suivants peuvent également gêner : Fe (III), Cu, Ni, Co (précipités noirs), Ag, Hg, Pb, Cd, As (précipités jaunes), Mo et W.

L'analyse des produits alimentaires exige une séparation du cuivre à la dithizone ; le fer en général n'interfère pas. La méthode est la suivante :

Un échantillon de 10 à 20 g est minéralisé par attaque sulfo-nitrique, et repris par le minimum d'acide chlorhydrique après élimination des acides sulfurique et nitrique. La solution, ou une fraction aliquote contenant 10 à 35 µg de Sn, est traitée en ampoule à décanter par 5 ml de dithizone à 0,02 % dans le tétrachlorure de carbone ; la phase aqueuse qui contient l'étain est séparée, additionnée de 2 à 3 gouttes d'acide thioglycolique et chauffée quelques minutes au bain-marie ; on y ajoute ensuite 3 gouttes de dithiol (solution fraîche contenant dans 50 ml d'eau : 0,1 g de dithiol, 0,3 g d'acide thioglycolique et 0,5 g d'hydroxyde de sodium). La solution est jaugée à un volume convenable, puis comparée spectrophotométriquement à une gamme d'étalons préparés dans les mêmes conditions.

A consulter : CHEFTEL, CUSTOT et NOWAK [39], ONISHI et SANDELL [178], FARNSWORTH et PEKOLA [77].

2.3.2. Méthode au phosphomolybdate.

Les ions Sn (II) peuvent réduire l'acide phosphomolybdique en *bleu de molybdène* que l'on peut extraire par l'éther ou l'alcool amylique : les ions gênants sont surtout Cu (II) et Ti (IV).

L'échantillon solubilisé et éventuellement débarrassé des ions gênants est mis en solution dans 25 ml d'acide chlorhydrique 6 *N* ; on y ajoute, sous cou-

rant de gaz carbonique, 1 g d'aluminium en poudre et l'on porte à ébullition. Après refroidissement, on ajoute 15 ml de phosphomolybdate ; après 5 minutes on extrait par 9 ml d'alcool amylique sous courant de gaz carbonique, et l'on mesure photométriquement la phase organique en lumière rouge. On prépare comme suit la solution de phosphomolybdate : faire une solution *A* avec 2,5 g d'oxyde molybdique MoO_3, 50 ml d'hydroxyde de sodium *N*, diluer à 100 ml avec de l'acide sulfurique 2 *N*, et une solution *B* avec 0,44 g de phosphate de sodium NaH_2PO_4,H_2O dans 100 ml d'eau ; mélanger juste avant usage 10 ml de *A* et 4 ml de *B* et diluer à 200 ml avec de l'eau.

A consulter : STRAFFORD [209].

2.3.3. Méthode à la phénylfluorone.

La *phénylfluorone* peut servir au dosage spectrophotométrique de l'étain à condition de séparer au préalable les ions gênants, en particulier : As, Sb, Sn (II), Hg, Ag, Cd, In, Cu, Bi, Se, Te, Pb, Mo, Cr, Fe. A cet effet, il est recommandé d'effectuer une séparation par extraction des carbamates dans le chloroforme : l'échantillon contenant 1 à 20 μg Sn doit être initialement en solution sulfurique à 10 %, il est agité avec 25 ml de dithiocarbamate (solution à 1 % dans $CHCl_3$) ; la phase aqueuse qui renferme l'étain est ensuite lavée deux fois avec 5 ml de chloroforme, transvasée dans une fiole *Erlenmeyer* de 125 ml, chauffée à 50 °C, et replacée dans l'ampoule à décanter avec 2 ml d'acide thioglycolique à 10 %, 1 ml de solution d'iodure de potassium-acide ascorbique (6 g KI et 1 g d'acide ascorbique dans 40 ml) ; le mélange est agité et abandonné 10 minutes ; on ajoute alors 10 ml de diéthyldithiocarbamate (solution à 1 % dans $CHCl_3$), on agite 30 secondes et on recueille la phase organique qui contient l'étain (II) sous forme de carbamate dans un *Erlenmeyer* de 125 ml ; cet extrait est traité par 2 ml d'acide sulfurique, 1 ml d'acide nitrique et 0,5 ml d'acide perchlorique et évaporé à sec ; le résidu est repris par 9 ml d'eau, 1 ml d'eau oxygénée à 3 %, 10 ml de solution tampon *p*H 5 (dissoudre 900 g $NaCH_3CO_2$, 3 H_2O, dans 700 ml d'eau, ajouter 480 ml d'acide acétique, étendre à 2 litres), 1 ml de solution de gomme arabique à 1 % et 10 ml de solution de phénylfluorone (dissoudre 0,05 g de phénylfluorone dans 50 ml de méthanol et 1 ml HCl, jauger à 500 ml avec du méthanol) ; après 10 minutes, on ajoute 16 ml d'acide chlorhydrique à 10 % et l'on jauge la solution à 50 ml avec de l'acide chlorhydrique à 10 % ; la photométrie est faite ensuite à 510 mμ. Le germanium donne une réaction semblable.

L'étalonnage est préparé par extraction d'une série de solutions contenant de 0 à 40 μg d'étain traitées comme ci-dessus.

A consulter : LUKE [143].

2.3.4. Méthode à l'hydroxyquinoléine.

L'étain Sn (IV), en milieu chlorhydrique tamponné à l'acétate de sodium, donne avec la 8-*hydroxyquinoléine* un complexe extractible par le chloroforme :

la solution de l'échantillon est neutralisée à l'ammoniaque, en présence de bromothymol comme indicateur, jusqu'à coloration bleue ; on verse ensuite de l'acide chlorhydrique pour rendre juste acide la solution et l'on y ajoute un excès de 2 ml d'acide. La solution est oxydée à ébullition par 0,5 ml d'eau de brome. Après refroidissement, elle est diluée à 25 ml puis additionnée de 15 ml de solution d'oxine à 0,1 % dans le chloroforme et 10 ml de solution d'acétate de sodium (13,6 g $NaCH_3CO_2$, 3 H_2O dans 100 ml d'eau) ; le mélange est agité, la phase organique séparée et photométrée.

A consulter : WYATT [225].

2.3.5. Applications pratiques.

Dosage de l'étain dans les roches, les minéraux, les sols, les minerais : ONISHI et SANDELL [178] ; dosage dans les produits et milieux biologiques et organiques : FARNSWORTH et PEKOLA [77], LUKE [143] ; dosage dans les eaux : TEICHER et GORDON [214] ; dosage dans les métaux, dans les métaux non ferreux : TEICHER et GORDON [214], dans le zinc et le plomb et leurs alliages EBERIUS [73], LUKE [144].

2.4. Plomb.

La lithosphère contient environ 16 p.p.m. de plomb, les sols, de 2 à 200 p.p.m. de plomb total et environ 1 p.p.m. de plomb assimilable par les végétaux. On ne lui connaît pas de rôle physiologique. On le trouve à l'état de traces, notamment dans les aliments de conserve où il peut devenir toxique.

Le dosage spectrophotométrique du plomb utilise la dithizone à la fois pour le séparer des ions gênants et pour le déterminer sous forme de complexe soluble dans le tétrachlorure de carbone ou le chloroforme.

2.4.1. Méthode à la dithizone, analyse des roches, sols, produits biologiques, eaux, métaux et alliages.

La méthode est applicable aux milieux minéraux : sols, minerais, roches, aux produits végétaux et animaux, aux eaux, aux métaux et alliages ... L'extraction du dithizonate de plomb est quantitative lorsque le *p*H est entre 9 et 11,5, en milieu citrate-cyanure qui complexe le zinc et les hydroxydes de fer et aluminium. L'étain (II), le thallium et le bismuth gênent et doivent être séparés à la dithizone par extraction à *p*H 2.

L'absorption du dithizonate de plomb est maximale à 525 mμ et sensible à 0,2 μg Pb dans 25 ml.

La méthode expérimentale est la suivante :

L'échantillon (0,25 g de roche, sol ..., 4 à 5 g de matériel végétal ou animal), après attaque acide (perchlorique ou fluorhydrique), ou calcination à température inférieure à 450 °C, est solubilisé dans 2 ou 3 ml d'acide chlorhydrique concentré et 5 ml d'eau. On ajoute 5 ml de citrate d'ammonium à 10 % et de l'ammoniaque concentré pour amener le *p*H à 9 ; l'insoluble éventuel est

redissous après fusion alcaline. La solution est extraite en ampoule à décanter 3 à 4 fois par 5 ml de dithizone à 0,01 % dans le tétrachlorure de carbone ; le plomb passe dans la phase organique avec coloration rouge. Les extraits tétrachlorés sont ensuite traités en ampoule à décanter par 10 puis 5 ml d'acide chlorhydrique à 0,2 % (0,02 *N*), jusqu'à disparition de la coloration rouge ; le cuivre reste dans le tétrachlorure. La solution aqueuse contenant le plomb est jaugée à 25 ou 50 ml ; une fraction aliquote contenant 0,2 à 2 µg de plomb est additionnée de 0,10 ml de citrate d'ammonium à 10 %, 0,10 ml d'ammoniaque concentré et 1,0 ml de cyanure de potassium à 5 % ; une série de solutions d'étalonnage contenant 0,2 à 2 µg de plomb est préparée dans les mêmes conditions ; chaque solution est extraite par 3 ou 2 ml de dithizone à 0,001 % exactement mesurés ; les solutions d'échantillons et les solutions d'étalonnage sont, aussitôt après, comparées spectrophotométriquement à 525 mµ.

Il est indispensable d'effectuer un essai « à blanc » car on trouve fréquemment des traces de plomb dans les réactifs ; la solution de dithizone est éventuellement purifiée par agitation avec de l'acide nitrique à 1 %.

Réactifs :

dithizone : solution à 0,01 et 0,001 % dans $CHCl_3$.

citrate d'ammonium : solution à 10 %, légèrement ammoniacale et purifiée par agitation à la dithizone à 0,01 %.

cyanure de potassium : solution à 5 % purifiée à la dithizone.

solution titrée en plomb à 100 µg/ml : 0,1598 g de $Pb(NO_3)_2$ dans HNO_3 à 1 %.

2.4.2. Applications pratiques.

Dosage dans les *roches*, les *minéraux*, les *sols* : Powell et Kinser [186], Maynes et McBryde [158], Holmes [103] ... ; dosage dans les *végétaux* : Cholak, Hubbard et Burkey [44], ... ; dosage dans les *aliments* : Greenblan et Van der Westhuyen [90], Bonastre [24] ... ; dosage dans les *milieux* et *tissus animaux* : McCord et Zemp [159], Amdur [5], Tompsett [216], Zurlo et Meschia [226], Bessman et Layne [19], Cornish et Shiels [57], Cholak, Hubbard et Burkey [44], Neuman [169] ... ; dosage dans les *eaux* : Christie et coll. [46] ... ; dosage dans l'*air* : Zurlo et Meschia [226] ... ; dosage dans les *métaux*, dans le cuivre : Silverman [202], dans les aciers : Milner et Nall [163] ... ; dosage dans les *huiles*, *essences* et *produits pétroliers* : Griffing et coll. [91], Sherwood et Chapman [201].

3. PHOSPHORE, ARSENIC, ANTIMOINE, BISMUTH

3.1. Phosphore.

Le phosphore n'est généralement pas considéré comme élément trace : les roches, sols, végétaux, les milieux animaux, en contiennent plus de 1 pour

mille. Cependant le dosage à l'état de traces peut intéresser certains milieux : eaux, extraits de sols ... On utilise l'une des deux méthodes suivantes :

3.1.1. Méthode par réduction du phosphomolybdate, analyse des produits minéraux, végétaux, animaux, des métaux et alliages...

Le « *bleu de molybdène* » formé par réduction du phosphomolybdate par le chlorure stanneux, l'hydroquinone ... est extractible par l'alcool isobutylique et présente un maximum d'absorption optique à 730 mμ ; les ions siliciques, en solution aqueuse, gênent en formant un silicomolybdate, également réductible ; en milieu légèrement acide, l'acide silicique n'est pas ionisé et ne gêne pas. Pour éliminer l'influence des ions siliciques, on peut extraire le phosphomolybdate en solution aqueuse, par l'alcool isobutylique ; le silicomolybdate reste dans la phase aqueuse. Le fluor doit être complexé par addition d'ions boriques en excès.

L'échantillon mis dans 25 ml de solution légèrement acide est additionné de 10 à 20 ml de molybdate d'ammonium, 5 ml d'hydroquinone puis, après 5 minutes, de 25 ml de tampon sulfite-carbonate ; la solution peut, soit être ajustée à 100 ml et mesurée quelques minutes après dans la région rouge du spectre, soit être extraite à l'alcool isobutylique ; on mesure dans ce cas l'absorption de l'extrait organique à 730 mμ.

Réactifs :

molybdate d'ammonium : dissoudre 50 g de molybdate dans 1 litre H_2SO_4 *N* en refroidissant.

hydroquinone à 2 % : dissoudre dans 100 ml d'eau 2 g d'hydroquinone et 0,1 ml d'acide sulfurique concentré (à conserver en flacon brun).

tampon sulfite-carbonate : dissoudre 75 g Na_2SO_3 dans 500 ml et verser la solution dans 2 litres de Na_2CO_3 à 20 %.

solution titrée en phosphore à 100 μg/ml : dissoudre 4,394 g de H_2KPO_4 sec dans 1 litre d'eau.

De nouveaux réducteurs sont utilisés pour former le « bleu de molybdène » : l'acide 1,2,4 aminonaphtolsulfonique donne de bons résultats en opérant dans un milieu sulfurique de 2 à 4 % : FLYNN et coll. [79] ; l'hydrazine est un réducteur très sensible permettant de détecter des traces de 1 p.p.m. de phosphore : GATES [83]. Sont également utilisés : le chlorhydrate de *p*-aminophénol (*amidol*), le sulfate de *p*-méthylaminophénol (*rhodol*), l'acide ascorbique en milieu sulfurique 8 *N* : CHEN, TORIBARA et WARNER [40], les thiosulfates, les sulfites, la thiourée, le pyrogallol ...

La méthode est applicable à l'analyse des roches, des minéraux, des sols, des milieux végétaux et animaux des produits alimentaires, organiques ... des métaux et alliages ...

A consulter : RHODES [192], CODELL et MIKULA [49], HARVEY [98], SCHAFFER et coll. [196], INGANELLS [110], LUECK et BOLTZ [142], DESPAUL et COLEMAN [66], GING [85] ...

3.1.2. Méthode au phosphomolybdovanadate d'ammonium, analyse des produits minéraux, végétaux, animaux, des métaux...

Le phosphomolybdovanadate d'ammonium est jaune et sa solution présente une forte absorption à 400-450 mμ. On opère en milieu acide nitrique ou perchlorique 0,2 à 0,9 *N*. Le composé est extractible aux alcools amylique et butylique. Les ions gênants sont les réducteurs Fe^{++}, S^{--}, $S_2O_3^{--}$, SCN^-, mais le principal ion gênant est $Cr_2O_7^{--}$ que l'on doit éliminer par volatilisation du chlorure de chromyle.

On procède généralement comme suit :

La solution neutre de l'échantillon est additionnée de 10 ml d'acide nitrique 4 *N*, 10 ml de vanadate et 10 ml de molybdate ; on jauge à 100 ml pour effectuer 30 minutes après la colorimétrie à 460 mμ ; les solutions étalons (0,1 à 10 μg P/ml) sont préparées dans les mêmes conditions :

Réactifs :

molybdate d'ammonium : solution à 10 %.

vanadate d'ammonium : dissoudre 2,345 g de vanadate dans 500 ml d'eau, ajouter 10 ml HNO_3, jauger à 1 litre.

Le dosage du phosphore sous forme de phosphomolybdovanadate d'ammonium est applicable aux milieux les plus divers : roches, sols, minéraux, eaux, plantes, engrais, produits alimentaires et tissus animaux, métaux et alliages ...

A consulter : QUINHAN et SESA [189], BAADSGAARD et SANDELL [9], BRIDGES et coll. [29], CAVELL [38] ...

3.2. Arsenic.

La concentration de l'arsenic est 5 p.p.m. dans la lithosphère, 1 à 50 p.p.m. dans les sols ; le corps humain en contient normalement 0,3 p.p.m. ; les toxicités s'accompagnent de concentrations de 0,8 à 2,4 p.p.m. Le dosage des traces intéresse surtout les produits alimentaires : c'est un problème relativement facile qui comprend une séparation préalable de l'arsenic par volatilisation de l'arsine H_3As : BERKHOUT et coll. [20], ou par distillation du chlorure $AsCl_3$, suivie d'un dosage spectrophotométrique au *bleu de molybdène* ; cette technique est applicable aux milieux tels que roches, sols, produits animaux et alimentaires où les métaux lourds ne sont pas en quantités suffisantes pour interférer.

3.2.1. Méthode au bleu de molybdène.

3.2.1.1. *Séparation de l'arsenic sous forme* $AsCl_3$, *dosage spectrophotométrique.*

Dans un appareil à distiller, l'échantillon minéralisé est mis en solution dans 80 ml d'acide chlorhydrique concentré avec 1 à 2 g de chlorhydrate d'hydrazine. La distillation est effectuée ensuite à 106-107 °C, sous courant d'azote ; le chlorure d'arsenic est recueilli dans 10 ml d'eau froide. En utilisant une colonne à distiller, on sépare les chlorures d'antimoine $SbCl_3$ et d'étain $SnCl_4$.

Le dosage spectrophotométrique le plus utilisé s'effectue par réduction de l'arsénimolybdate par le sulfate d'hydrazine, suivie de la mesure photométrique du *bleu de molybdène* formé :

La solution du chlorure d'arsenic contenant environ 30 µg As est additionnée de 10 ml d'acide nitrique concentré et évaporée à sec en chauffant une heure à 130 °C ; on reprend le résidu par 10 ml de solution de sulfate d'hydrazine-molybdate d'ammonium (10 ml pour 30 µg de As) et l'on chauffe sur bain-marie pendant 15 minutes. Après refroidissement la solution est amenée au volume jaugé de 25 ou 50 ml en la diluant avec la solution de sulfate d'hydrazine-molybdate d'ammonium ; la solution finale doit renfermer moins de 3 µg As/ml. L'absorption optique de la solution est mesurée dans la région « *rouge* » à 700 mµ ou au-dessus si la sensibilité de l'appareil le permet : le maximum d'absorption est à 840 mµ.

Réactifs :

solution de sulfate d'hydrazine-molybdate d'ammonium : faire une solution **A** : 1 g de molybdate d'ammonium dans 100 ml de H_2SO_4 5 *N*, — et une solution **B** : 0,15 g sulfate d'hydrazine dans 100 ml d'eau ; 10 ml de **A** et 1 ml de **B** sont mélangés et dilués à 100 ml ; la solution n'est pas stable.

solution titrée d'arsenic : solution à 10 µg As/ml préparée à partir de 0,132 g As_2O_3 dans 2 ml de NaOH *N* et diluée à 100 ml en présence d'HCl pour neutraliser ; diluer cette solution 100 fois pour faire 10 µg As/ml.

3.2.1.2. *Séparation de l'arsenic sous forme* H_3As, *dosage spectrophotométrique.*

La séparation de l'arsenic à l'état d'arsine H_3As est applicable aux traces :

L'échantillon, en solution dans 5 ml d'acide chlorhydrique concentré et contenant moins de 15 µg d'arsenic, est traité dans un *Erlenmeyer* de 50 ml par 2 ml d'iodure de potassium à 15 % et 0,5 ml de chlorure stanneux à 40 g de $SnCl_2,2H_2O$ dans 100 ml HCl concentré. Après 15 minutes la solution est chauffée à 80-90 °C pendant 5 minutes puis refroidie. On ajoute alors rapidement 2 g de zinc en poudre et l'on relie aussitôt l'Erlenmeyer, par l'intermédiaire d'un tube coudé, à un tube à essais contenant 1 ml de solution de chlorure mercurique à 1,5 %, 0,2 ml d'acide sulfurique 2 *N* et 0,15 ml de permanganate de potassium à 0,1 % ; la partie du tube coudé opposée à l'Erlenmeyer plonge au fond de cette solution. Après 25 ou 30 minutes la totalité de

l'arsine H_3As est dégagée et recueillie dans le tube à essais ; la solution d'arsenic est alors traitée au sulfate d'hydrazine et au molybdate d'ammonium comme précédemment (paragraphe 3.2.1.1.) ; la colorimétrie est effectuée dans les mêmes conditions. La méthode est appliquée au dosage de l'arsenic dans les milieux biologiques (OLIVER et FUNNELL) [176].

On dispose encore comme moyen de séparation : l'électrolyse, l'extraction du diéthyldithiocarbamate par solvants : LOUNAMAA [141], WYATT [225].

A consulter : KINGSLEY et SCHAFFERT [124], ONISHI et SANDELL [179], EVANS et BANDEMER [76], POHL [182], SANDELL [195], REED [190], BERKHOUT et coll. [20] ...

3.2.2. Autres méthodes.

On utilise également, pour le dosage de traces d'arsenic, la colorimétrie de l'*arsénomolybdovanadate* à 400 mμ ; sont gênants, même en faibles quantités (quelques p.p.m.), les bichromates, germanates, iodures, permanganates, silicates, sulfites, borates-phosphates, thiosulfates, vanadates et le fer Fe (III) ; il convient alors de séparer le trichlorure d'arsenic par distillation.

A consulter : GULLSTROM et MELLON [95].

Le dosage *néphélométrique* de l'arsenic sous forme de *sulfure colloïdal* a été étudié récemment par CRISTAU [60].

3.2.3. Applications.

Dosage dans les roches, les minéraux, les sols ... : SUGAWARA et coll. [212], LOUNAMAA [141], ONISHI et SANDELL [179], ALMOND [3] ; dosage dans les *produits végétaux et alimentaires* : VIAL de SACHY [218] ; dosage dans les milieux animaux : EVANS et BANDEMER [76], EASTOE et EASTOE [7], SUGAWARA et coll. [212], CASTAGNOU et FAURE [37], CHUNDELA et VOREL [47] ; dosage dans les *eaux* : SUGAWARA et coll. [212] ; dosage dans les *métaux* : KINNUNEN et WENNERSTRAND [125] ; dans le *plomb* et ses alliages : POHL [182] ; dans le *germanium* et le *silicium* : LUKE et CAMPBELL [148] ; dosage dans le *sélénium* : REED [190] ; dosage dans les *produits pétroliers* : MARANOWSKI, SNYDER et CLARK [151] ; dosage dans le charbon : AULT et WHITEHOUSE [8], EDGECOMBE et GOLD [74].

3.3. Méthodes de dosage de l'antimoine.

On trouve des traces d'antimoine dans certains minerais, sables, eaux minérales... la lithosphère contient 1 p.p.m. d'antimoine ; les sols, quelques p.p.m.

Les méthodes de séparation et de dosage sont analogues à celles de l'arsenic ; en particulier on peut séparer l'antimoine par distillation du chlorure $SnCl_3$ à 220 °C (voir paragraphe 3.2.1.1.) ou de la stibine H_3Sb ; l'extraction dans un solvant organique par le dithiocarbamate est également utilisée ; dans tous les cas, la séparation arsenic-antimoine est difficile quantitativement.

3.3.1. Méthode à la rhodamine B.

Les procédés colorimétriques de dosage sont assez peu satisfaisants ; la méthode la plus employée utilise la *rhodamine B* qui donne avec l'antimoine (v) un complexe rouge, extractible au-dessous de 10 °C, par le benzène et l'éther isopropylique, avec maximum d'absorption optique à 565 mμ dans le benzène, et 545 mμ dans l'éther ; on détecte 0,05 μg/ml.

La solution d'échantillon, contenant de 2 à 50 μg d'antimoine, dans l'acide chlorhydrique 6 *N* est oxydée par quelques gouttes de brome ; l'excès est ensuite chassé par ébullition : la solution refroidie est traitée en ampoule à décanter avec 5 à 8 ml d'acide phosphorique 1 *M*, 50 ml de solution aqueuse de rhodamine à 0,02 % et 10 ml de benzène ; la phase organique séparée est mesurée optiquement à 565 mμ.

Le fer Fe (III) est gênant et doit être réduit à l'état Fe (II) avant l'extraction de l'antimoine à l'éther : la solution chlorhydrique (1/10 en HCl), contenant l'antimoine Sb (v) et le fer, est mise en ampoule à décanter avec 2 ml de solution d'hydroxylamine à 1 % dans l'acide chlorhydrique 1/10, et agitée avec 15 ml d'éther isopropylique. La phase aqueuse est éliminée, la solution éthérée est lavée à l'acide chlorhydrique 1/10, séparée et additionnée de 5,0 ml de rhodamine *B* ; après une minute d'agitation, la mesure optique est rapidement effectuée à 545 mμ.

A consulter : MAREN [152], WARD et LAKIN [220], MCNULTY et WOOLLARD [161].

3.3.2. Méthodes au violet de méthyle. Autres méthodes.

L'antimoine Sb (v) forme avec le *violet de méthyle* un complexe bleu, soluble dans les solvants organiques tels que benzène, acétate d'amyle ... et présentant une absorption optique à 570 mμ : JEAN (112, 114). Les éléments : Al, Bi, Cu, Cd, Co, Mn, Ni, Zn ne gênent pas la coloration.

La méthode pratique est la suivante : l'échantillon est en solution aqueuse dans 5 ml ; l'antimoine est oxydé par 0,3 ml de solution de sulfate de cérium à 2 % ; on ajoute ensuite 5 ml d'une solution de sulfate d'hydrazine à 1 %, 1 ml de violet de méthyle à 0,2 % et 10 ml de citrate d'ammonium à 30 % ; la coloration est ajustée au bleu vert par addition d'acide chlorhydrique au demi si elle était initialement violette ou bleue, ou par addition de citrate d'ammonium si elle était jaune ; le mélange est étendu à 25 ml puis extrait par agitation avec 5 ml d'acétate d'amyle ; la phase organique est séparée et photométrée à 570 mμ.

3.3.3. Applications diverses.

Dosage dans les *roches*, les *minéraux*, les *sols*, les *minerais* ... : POPPER et coll. [183], WARD et LAKIN [220] ; dosage dans les *milieux végétaux* et *animaux* : CHUNDELA et VOREL [47] ; dosage dans les *métaux* et *alliages*, dans le

bronze : JEAN [111], dans les alliages plomb-étain : COPPINS et PRICE [55], dans le germanium et le silicium : LUKE et CAMPBELL [148], dans le zinc, l'aluminium, l'étain : JEAN [112].

3.4. Bismuth.

Le bismuth est un métal relativement rare : la lithosphère en renferme 0,2 p.p.m. et les sols généralement moins de 1 p.p.m. Les méthodes spectrophotométriques de dosage les plus recommandées sont basées sur la mesure d'absorption de l'*iodobismuthite* ou du *dithizonate* de bismuth.

3.4.1. Méthode à l'iodure.

L'addition d'un excès d'*iodure* à une solution-acide de bismuth donne un ion complexe d'*iodobismuthite* (I_4Bi) coloré en jaune orange, absorbant optiquement à 460 et 337 mμ ; la sensibilité est de 0,05 μ g/ml. La loi de Beer est suivie jusqu'à 20 μg/ml. Les métaux, donnant des iodures insolubles, gênent : Cu (II), Ag, Pb ... : on doit craindre une co-précipitation du bismuth ; les oxydants, Fe (III) ... gênent également en provoquant une libération d'iode ; on doit donc opérer en présence d'un réducteur. Le complexe coloré est extractible par un mélange d'alcool amylique-acétate d'éthyle 3/1.

Dans l'analyse des milieux animaux ou végétaux, on part généralement de 10 g : l'échantillon est minéralisé par attaque acide, la matière organique détruite à l'eau oxygénée ; le résidu, après élimination des excès d'acide est redissous dans le volume jaugé de 25 ml d'acide sulfurique 2 *N*.

Une fraction aliquote de la solution, 10 ml contenant au moins 5 μg de bismuth est additionnée de 1 ml d'acide hypophosphoreux à 30 % (ou 5 ml d'acide ascorbique en solution fraîche à 1 %, et 1 ml de sulfite de sodium en solution fraîche à 1 %), et 1 ml d'iodure de potassium en solution fraîche à 10 %. Le mélange est complété au volume jaugé de 25 ml ; l'absorption optiques est mesurée à 460 mμ. En présence d'oxydants tels que Fe (III) on doit attendre quelques minutes avant de faire la mesure ; l'iode libéré dans ce cas doit être complètement éliminé pour que la coloration soit stable. Les solutions d'étalonnage sont préparées à partir d'une solution titrée en bismuth à 10 μg Bi/ml dans l'acide nitrique à 1 %.

A consulter : GOTO et SUZUKI [89], LISICKI et BOLTZ [138].

3.4.2. Méthode à la dithizone, analyse des sols et des végétaux.

La méthode est plus sensible que la précédente. On extrait à *p*H 8,5-9,0 les dithizonates de Bi, Pb, Te ... par le chloroforme. La solution organique est extraite en milieu aqueux à *p*H 3,4 : le plomb passe dans la phase aqueuse ; le bismuth est alors extrait à l'acide nitrique à 1 % puis finalement repris à *p*H alcalin dans le chloroforme pour être photométré à 505 mμ :

L'échantillon (10 à 20 g) est minéralisé et dissous dans 50 ml d'eau puis additionné de 15 ml de citrate d'ammonium à 40 %, 50 ml de sulfite de sodium à 20 % et 100 ml d'ammoniaque concentrée. Après agitation, le mélange est transféré dans une ampoule à décanter de 500 ml, avec 5 ml de cyanure de potassium à 10 % (réactif exempt de sulfure) et une quantité d'eau convenable pour faire 400 ml, le *p*H est ajusté à 8,5-9 ; la solution est extraite par plusieurs fractions de dithizone en solution à 0,006 % dans le chloroforme (3 fractions si le bismuth est inférieur à 10 µg et 4 fractions s'il est entre 10 et 50 µg).

Les extraits chloroformiques (Bi, Pb ...) sont ensuite agités avec 50 ml de solution tampon *p*H 3,4 de biphtalate (voir table 3 page 665) ; après séparation la phase aqueuse est agitée avec 5 ml de dithizone qui sont ensuite réunis à l'extrait chloroformique précédent. Les solutions chloroformiques (Bi ...) sont extraites deux fois par 25 ml d'acide nitrique à 1 % ; le bismuth est ainsi ramené dans la phase aqueuse ; celle-ci est additionnée de 20 ml d'ammoniaque concentré contenant 0,2 g de cyanure de potassium et 15 ml de dithizone à 0,006 % dans le chloroforme ; le mélange est agité.

La solution organique contenant la totalité du bismuth est convenablement séparée de toutes traces d'eau et photométrée à 505 mµ. La courbe d'étalonnage est établie à partir de solutions de bismuth titrant 0 à 50 µg de Bi dans 15 ml de chloroforme, et préparées, par extraction comme ci-dessus, de solutions de bismuth dans l'acide nitrique à 1 %.

A consulter : HUBBARD [107], LANG [134].

3.4.3. Méthode au dithiocarbamate. Autres méthodes.

Le *diéthyldithiocarbamate* est utilisé avec satisfaction depuis quelques années ; le complexe formé avec le bismuth est extractible dans le tétrachlorure de carbone, avec maximum d'absorption optique à 370 mµ ; celle-ci est cependant plus spécifique à 400 mµ. L'addition à la solution de l'échantillon, d'acide éthylène-diamine-tétracétique, de cyanure et d'ammoniaque permet de complexer les éléments et ions gênants.

La méthode est la suivante : un volume de solution d'échantillon contenant moins de 300 µg de Bi est additionné de 10 ml d'une solution complexante contenant 5 % d'éthylènediaminetétracétatedisodiquedihydrogène, 5 % de cyanure de sodium et 10 % d'ammoniaque ; on ajoute ensuite 1 ml de solution de diéthyldithiocarbamate de sodium à 0,2 % et 10 ml de tétrachlorure de carbone ; le mélange est agité et la phase organique séparée et photométrée, 30 minutes après, à 370 ou 400 mµ.

A consulter : CHENG et coll. [43], WARD et GROWE [219].

On peut encore retenir les méthodes suivantes :

ASMUS [6] détermine le bismuth dans les alliages plomb-étain à l'aide du complexe formé avec la *thiourée* ; la méthode est étudiée également par LISICKI et BOLTZ [138], NIELSCH et BOLTZ [170] ; FUGIMOTO [80] fixe le complexe sur

résine échangeur d'ions. West et coll. [221] mesurent le complexe formé entre le bismuth et l'*acide éthylènediaminetétracétique* à *p*H 5,6 ; le maximum d'absorption est à 264 mμ.

Sudo [211] précipite le bismuth par l'*antipyrine* et le *sulfocyanure d'ammonium* ; le complexe formé est extractible dans les solvants organiques où il présente une absorption optique à 325 mμ, sensible à 1 μg/ml : la solution étudiée, contenant 10 à 100 μg de bismuth est ajustée à *p*H 1,8-2,4 ; on ajoute 5 ml de sulfocyanure d'ammonium à 20 %, 5 ml d'antipyrine à 5% et l'on extrait par 5 ml d'un mélange alcool amylique-acétate d'éthyle dans le rapport 1/4 en volumes ; l'absorption de la phase organique est mesurée à 325 m μ.

Khalifa [122] détermine les traces de bismuth à l'aide du complexe formé avec le colorant « *Fast Grey RA* ».

3.4.4. Applications pratiques.

Dosage du bismuth dans les roches et les sols : Ward et Growe [219] ; dosage dans les milieux végétaux et animaux : Flotow [78] ; dosage dans les métaux, dans les alliages plomb-étain : Asmus [6], Nielsch et Boltz [170].

4. SÉLÉNIUM ET TELLURE

4.1. Sélénium.

C'est un élément très rare (0,09 p.p.m. dans la lithosphère), mais pouvant s'accumuler dans certains sols et devenir toxique pour la végétation : les sols renferment normalement de 0,1 à 2 p.p.m. de sélénium ; certaines plantes peuvent accumuler le sélénium.

Le dosage de traces de sélénium et de tellure exige en général une séparation par distillation des oxybromures $SeOBr_2$ et $TeOBr_2$ en présence d'acide bromhydrique et de brome : l'échantillon est placé dans une fiole à distiller avec 100 ml d'acide bromhydrique à 40 % et 1 ml de brome ; on recueille la totalité du sélénium et du tellure dans 75 ml de distillat.

Le dosage spectrophotométrique est effectué par la mesure d'absorption à 340 ou 420 mμ du complexe jaune formé avec la *diamino*-3,3′-*benzidine* ; la sensibilité est 0,25 μg/ml ; 25 ml de solution étudiée sont mélangés avec 25 ml de chlorhydrate de diamino-3,3′-benzidine à 0,1 % ; l'acidité du mélange doit être environ 0,1 *N* ; la coloration se développe en 50 minutes ; l'absorption est mesurée à 420 mμ.

Le complexe est extractible à *p*H 6 dans le toluène. Les ions Fe (III) sont gênants mais peuvent être complexés par addition de fluorure ou de tartrate. L'interférence du cuivre est éliminée à l'acide oxalique. L'éthylènediaminetétracétate de sodium sert également à complexer les ions métalliques gênants. Le tellure ne perturbe pas le dosage.

A consulter : HOSTE et GILLIS [106], CHENG [42], LUKE [147], BOUHORST et MATTICE [26].

Une méthode spectrophotométrique, utilisant la codéine, est appliquée à l'analyse des plantes par DAVIDSON [63].

4.2. Tellure.

Le tellure accompagne généralement le sélénium mais est encore plus rare : 0,002 p.p.m. dans la lithosphère et moins de 1 p.p.m. dans les sols ; on ne connaît pas de toxicité due au tellure.

Il est séparé des milieux complexes par distillation de l'oxybromure dans les mêmes conditions que le sélénium (voir sélénium). Le dosage s'effectue par spectrophotométrie, à 280-290 mμ ..., de la suspension colloïdale de tellure libre ; la solution étudiée, contenant 100 à 700 μg Te (IV) dans 25 ml, est réduite par 5 ml d'acide hypophosphoreux à 20 % en présence de 1 ml de gomme arabique à 6 % et chauffée 15 minutes à ébullition. Le volume est jaugé à 50 ml et la photométrie faite 15 minutes après à 280 mμ : JOHNSON et ANDERSEN [116], HANSON et coll. [97].

Autre méthode : l'iodure de potassium 2 *N* forme avec le tellure en solution chlorhydrique 0,2 *N* un *iodotellurite* possédant des maxima d'absorption à 335 et 463 mμ, sensibles à 0,2 μg/ml. Bismuth, sélénium, cuivre, fer, gênent en formant aussi des complexes colorés. La méthode a été appliquée à l'étude des milieux biologiques, des alliages ... : BROWN [31], JOHNSON et KWAN [117].

On détermine également le tellure à la *thiourée* : NIELSCH et GIEFER [171], au *diéthyldithiocarbamate* : BODE [23], LUKE [147].

5. FLUOR, CHLORE, BROME, IODE

5.1. Fluor.

Le fluor à l'état de traces (quelques p.p.m.) est un élément nécessaire à l'organisme humain mais un excès est une source de troubles.

On ne connaît pas pratiquement de réaction colorée avec le fluor, utilisable pour le dosage spectrophotométrique de traces ; les méthodes sont indirectes et consistent à former un composé coloré entre un réactif approprié et un ion complexable d'autre part par le fluor : l'affaiblissement de la coloration est fonction de la quantité de fluor présente.

5.1.1. Séparation du fluor.

L'analyse des milieux complexes, sols, végétaux, eaux, tissus animaux, exige la séparation préalable du fluor par *distillation* de l'acide *fluosilicique* pour éliminer l'influence des ions gênants : Al, B, NO_3^{--}, NO_2^{--}, Cl, SO_3^{--}, S^{--}, PO_4^{3-}, SO_4^{--}.

On peut retenir la technique opératoire décrite par GWIRTSMAN, MAVRODINEANU, et COE [96] :

L'échantillon végétal est séché à 100 °C ; une quantité de 1 à 5 g est mise dans un creuset de nickel avec 0,1 à 0,5 g d'oxyde de calcium et une quantité d'eau convenable pour recouvrir l'échantillon ; le mélange est séché sous lampe « *infra-rouge* » pendant 4 heures puis calciné 2 heures à 600 °C ; après refroidissement, les cendres sont mélangées dans le creuset de nickel avec 5 g d'hydroxyde de sodium (ou 5 fois le poids des cendres) puis fondues au four à 600 °C pendant 10 minutes ; le résidu est redissous à l'eau (moins de 75 ml) et la solution placée dans la fiole à distillation de l'appareil à distiller avec entraînement à la vapeur (figure X-1). On ajoute également 50 ml d'acide

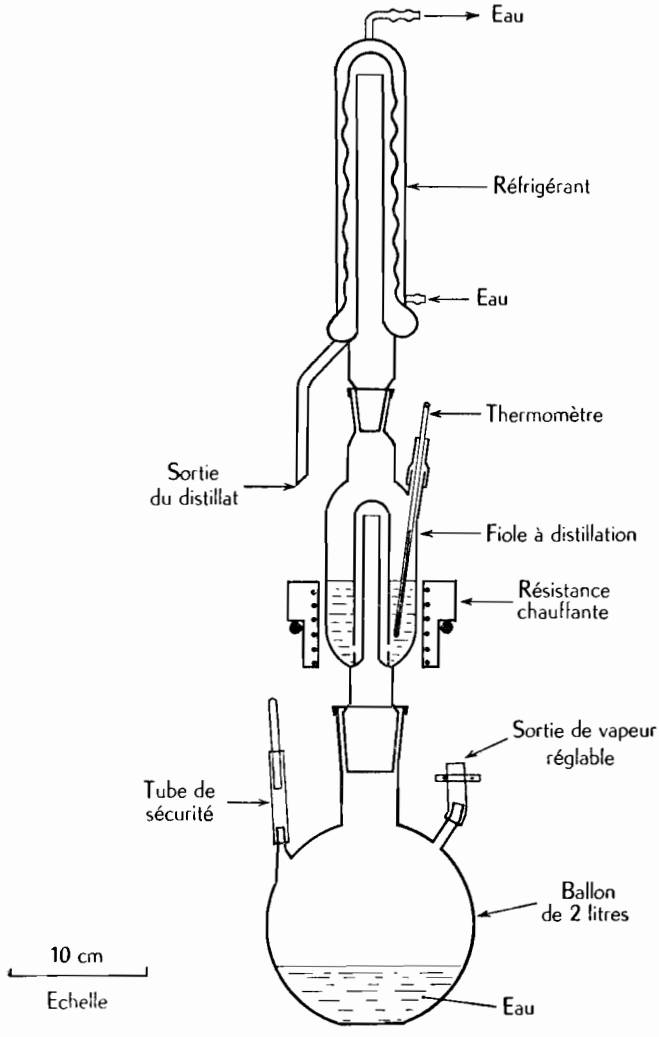


FIG. X-1. — Appareil à distillation du fluor.

perchlorique à 70 % et 1 à 2 ml de solution de perchlorate d'argent à 25 % destiné à fixer les autres halogénures.

La fiole à distiller est portée progressivement à 130° C et la température réglée ensuite à 135 ± 2 °C ; la vapeur est alors admise, et la température maintenue à 135 °C pendant le temps utile pour recueillir 450 ml de distillat (soit environ 75 minutes) ; la solution recueillie, ajustée à 500 ml est prête au dosage du fluor. La méthode est applicable aux tissus et aux eaux.

Les échantillons de sols, roches, minerais (1 à 5 g) sont solubilisés par fusion à l'hydroxyde de sodium, ou par attaque perchlorique, redissous à l'eau et distillés à 135 °C avec entraînement à la vapeur ; l'acide fluosilicique distillé (100 à 700 ml) est recueilli dans une solution d'hydroxyde de potassium.

5.1.2. Méthode de dosage du fluor au zirconium-alizarine.

Le zirconium (IV) donne avec l'*alizarine sulfonate* une laque dont la coloration disparaît quand on ajoute des ions fluor, par suite de la formation d'un anion ZrF_6^{--}. La décoloration est proportionnelle, dans certaines limites, à la concentration du fluor.

Il est recommandé, dans l'analyse des produits végétaux et animaux de se débarrasser des interférences en séparant le fluor par distillation comme indiqué plus haut.

Le distillat ou une fraction aliquote, contenant 20 à 500 µg de fluor, est concentré à 30 ml puis additionné de 2 ml d'acide chlorhydrique 3*N*, 2 ml d'acide sulfurique 3*N* et 1 ml de réactif zirconium-alizarine. On porte à ébullition quelques minutes et l'on jauge, après refroidissement, à 50 ml ; on effectue la photométrie 4 heures après à 525 mµ. La méthode est sensible à 0,1 µg/F/ml.

Le réactif *zirconium-alizarine* est préparé comme suit :

1° dissoudre 0,17 g d'alizarine sulfonate de sodium dans 100 ml d'eau ; 2° dissoudre 0,87 g de nitrate de zirconium dans 100 ml d'eau ; 3° mélanger les deux solutions lentement, laisser une nuit et diluer à 1 litre.

Une solution étalon de fluor est faite en dissolvant 0,221 g de fluorure de sodium dans 1 litre d'eau : la solution titre 100 µg F/ml.

A consulter : SANCHIS [194], SHAW [200], CONCEIRO da COSTA [54].

5.1.3. Autres méthodes.

Il existe de nombreuses autres méthodes fondées sur l'affaiblissement par les ions fluor de la coloration donnée par certains complexes, en particulier, *thorium-alizarine* : BLOCH [22], LOTHE [139, 140], *zirconium-ériochrome cyanine R* : MEGREGIAN [162], *aluminium-hématoxyline* : PRICE et WALKER [188], FUWA [81], *thorium-thoron* : HORTON, THOMASON et MILLER [105], GRIMALDI, INGRAM et CUTTITA [93], *thorium-chromotrope 2 B* : LIDDELL [137], *aluminium-aluminon* : HIGASHIRO et MUSHA [99].

Les fluorures agissent également sur la fluorescence de certains complexes métalliques ; des méthodes de dosage du fluor reposent sur la variation de fluorescence des complexes : *aluminium-ériochrome rouge B* : POWELL et SAYLOR [187], *aluminium-morin* : BOUMAN [28] ...

5.1.4. Applications diverses.

Dosage dans les *roches*, les *sols*, les *minéraux* : SHAW [200], GRIMALDI, INGRAM et CUTTITTA [93], ABRAHAMCZIK et MERZ [1] ; dosage dans les *milieux végétaux* : GWIRTSMAN, MAVRODINEANU et COE [96] ; dosage dans les *milieux animaux* : REVINSON et HARLEY [191], NOMMIK [172] ; dosage dans les *eaux* : SHAW [200], GWIRTSMAN, MAVRODINEANU et COE [96], SANCHIS [194], FUWA [81]. BELLACK et SCHOUBOE [17].

5.2. Chlore

Le chlore est rarement considéré comme élément trace ; on ne possède pas de bonne méthode spectrophotométrique sensible et précise pour le doser.

5.3. Brome.

L'analyse de traces de brome à l'état de bromure peut être faite après libération du brome par oxydation à l'eau de chlore, l'eau oxygénée... en milieu sulfurique.

On détermine également les traces de brome par le complexe formé avec la *rosaniline* : les bromures sont oxydés en bromates par l'hypochlorite de sodium ; les bromates formés réagissent avec une solution acide de bromure avec libération de brome, capable de se combiner à la rosaniline en milieu acide en formant la *tétrabromorosaniline* colorée en rouge. L'oxydation des bromures en bromates est catalysée par les molybdates ; le chlore et l'iode ne réagissent pas. On doit travailler en présence d'un excès de rosaniline.

La méthode est applicable au dosage des traces de brome (1 à 25 µg de brome) dans les substances biologiques : HUNTER [108].

L'échantillon contenant moins de 50 µg de brome est solubilisé dans un volume minimal, puis amené à *p*H 6,35 par addition de 1 ml de solution tampon de *p*H 6,35 (phosphate diacide monosodique-hydroxyde de sodium) (voir table 3, p. 666) ; la solution est étendue à 4,5 ml et additionnée de 0,25 ml d'hypochlorite de sodium (solution obtenue en faisant passer un courant de chlore dans une solution d'hydroxyde de sodium à 4,4 %, jusqu'à ce que la teneur en hydroxyde soit réduite à 0,4 %). Le mélange est porté 10 minutes à 100° C de manière à oxyder tout le brome en bromate ; on ajoute ensuite 0,25 ml d'une solution de formiate de sodium à 50 % pour détruire l'excès d'hypochlorite ; on porte à 100 °C 5 minutes, et l'on dilue à 5 ml après refroidissement.

Le réactif est préparé comme suit : 0,1 ml d'une solution, contenant 0,15 % de bromure de potassium et 3 % de molybdate d'ammonium, sont mélangés avec 0,1 ml de solution contenant 6 mg de rosaniline dans l'acide sulfurique 1/18 par μg de brome supposé présent.

A cette solution réactive, on ajoute 0,8 ml d'acide sulfurique 1/3 et 1 ml de la solution de l'échantillon ; après 3 minutes, on ajoute 2 ml d'alcool butylique tertiaire et 1 ml d'acide sulfurique 1/15 ; on mélange et l'on effectue la photométrie à 570 mμ.

5.4. Iode.

La recherche et la détermination de traces d'iode est un problème important pour l'étude des milieux végétaux animaux, alimentaires, des eaux.

Il est indispensable de séparer l'iode du milieu étudié : l'échantillon est oxydé par l'acide chromique en milieu sulfurique ; l'acide iodique et l'oxyde chromique CrO_3 formés sont ensuite réduits par l'acide phosphoreux, l'iode ainsi libéré sous forme volatile (I_2, HI, HOI) est entraîné à la vapeur d'eau et recueilli dans une solution d'acide arsénieux. Le dosage spectrophotométrique de l'iode est une méthode indirecte reposant sur l'*action catalytique* de l'iode dans l'*oxydation* de l'*acide arsénieux* par les *sels cériques* qui se décolorent au cours de la réaction et dont on mesure l'absorption optique. La solution contenant l'iode est concentrée à petit volume et additionnée de sulfate cérique ; la photométrie est effectuée ensuite au bout d'un temps donné.

5.4.1. Séparation de l'iode.

Lachiver [128] donne la technique suivante d'extraction de l'iode en vue du dosage dans les milieux et tissus biologiques :

On part de 1 à 5 g d'échantillon que l'on attaque dans un ballon de 300 ml (fig. X-2) par 15 ml d'acide sulfurique 20 *N* et 1 ml d'acide chromique 10 *M* ; le mélange est chauffé sur réchaud électrique de 800 watts à 190-200 °C jusqu'à décomposition de l'excès d'acide chromique. Quand la teinte du mélange passe au brun-verdâtre, le ballon est refroidi quelques minutes ; 15 ml d'eau sont ajoutés et la solution portée à ébullition jusqu'à léger début de fumées blanches ; après refroidissement, on ajoute 20 ml d'eau. Le ballon est fixé sur l'appareil à distillation (fig. X-2) ; 1,5 ml d'acide phosphoreux à 50 % sont placés dans l'ampoule latérale **A**. Après avoir enlevé le réfrigérant, 2 ml d'acide arsénieux 0,15 *N* sont versés dans le récepteur, et le réfrigérant replacé de manière à ce que le distillat arrive dans le tube de retour **C**. Le mélange dans le ballon est porté à ébullition sur brûleur *Bunsen* ; quand l'anneau de la condensation atteint le bulbe *Kjeldahl*, l'acide phosphoreux est admis rapidement dans le ballon ; la réaction de réduction se produit dans les 30 secondes qui suivent, avec virage du liquide du vert-jaune-brun au bleu vert intense ce qui correspond à la réaction Cr (VI) $\rightarrow$ Cr (II). L'ébullition est poursuivie

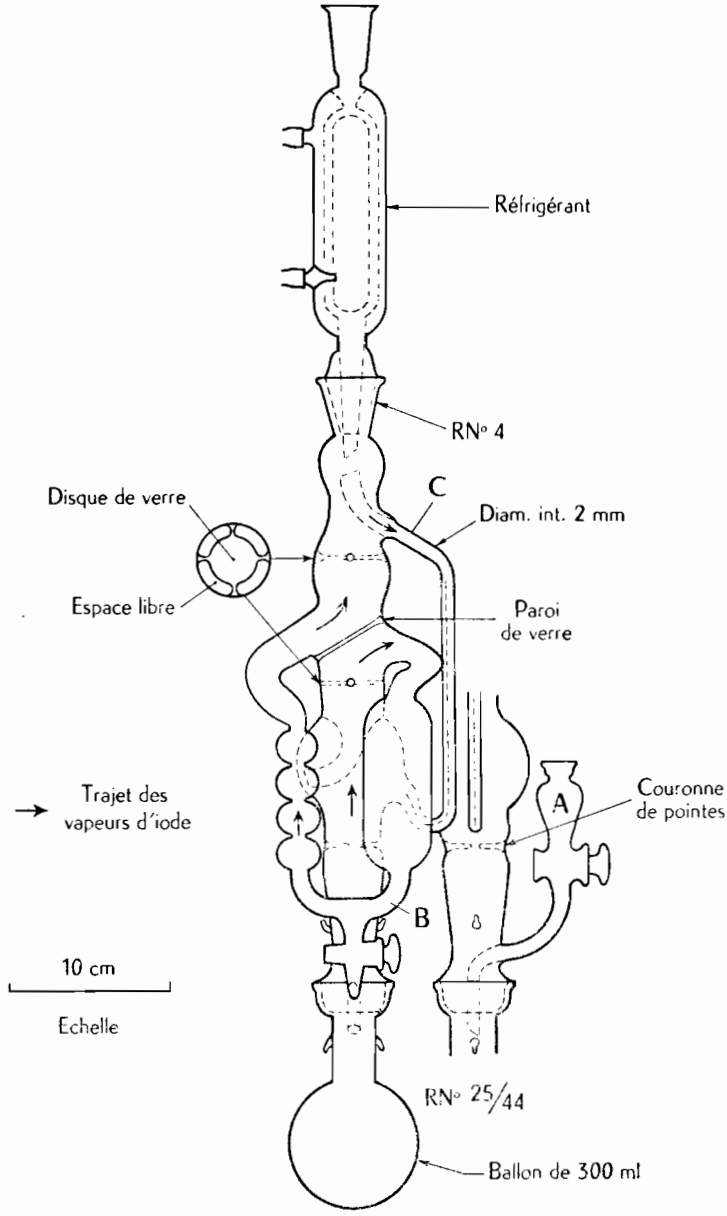


FIG. X-2. — Appareil à distillation de l'iode.

6 minutes puis arrêtée. Le contenu du récepteur (50 ml de distillat) est transféré dans une fiole conique de 100 ml contenant quelques billes de verre ; le récepteur est rincé deux fois avec 2 ml d'eau. Le distillat est concentré à

5-6 ml et jaugé à 10 ml. Cette solution sert au dosage spectrophotométrique.

MATTHEWS, CURTIS et BRODE [156], GODFREY, PARKER et QUACKENBUSH [86] utilisent une technique analogue pour séparer l'iode des milieux végétaux et animaux des sols, des eaux :

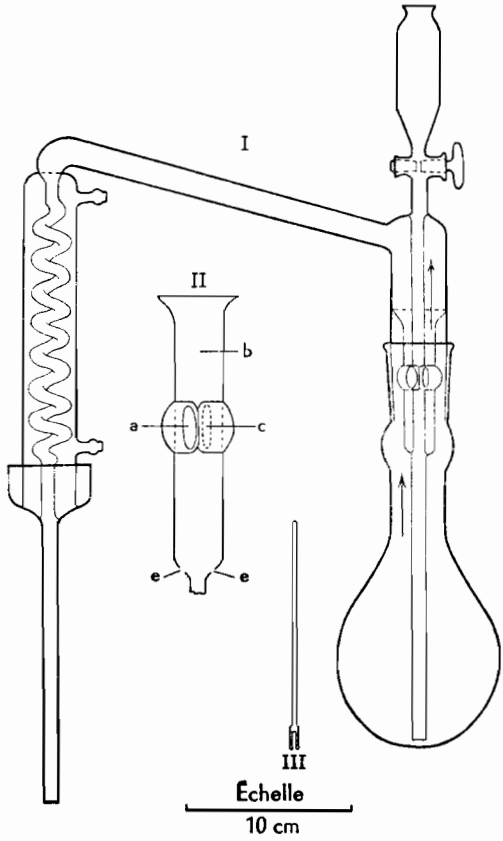


FIG. X-3. — Appareil à distillation de l'iode.

I, ensemble de l'appareil ; II, tube central : les vapeurs provenant de la distillation passent à l'intérieur du tube **b** par la tubulure circulaire **a c** ; III, cloche antichocs.

1 g de sol est attaqué dans la fiole *Kjeldahl* de l'appareil à distiller de la figure X-3 par 50 ml d'acide sulfurique 20 *N* et 5 ml d'acide chromique 10 *M* ; l'attaque et la distillation suivent un protocole analogue à celui décrit ci-dessus ; le distillat est recueilli dans une fiole réceptrice contenant 5 ml d'une solution de carbonate de potassium 0,015 *M*.

L'analyse des eaux est faite à partir d'un volume de liquide de 500 ml ou plus, concentré en fiole *Kjeldahl* en présence de 5 ml d'acide chromique et 50 ml d'acide sulfurique concentré, puis traité comme ci-dessus.

Les auteurs recommandent, dans l'analyse des plantes, de calciner 20 g d'échantillon dans un tube à combustion sous courant d'oxygène et de recueillir les gaz dégagés (iode) dans une solution de 5 ml d'acide chromique et 50 ml d'acide sulfurique concentré ; cette solution est ensuite traitée selon le processus décrit pour l'attaque des sols.

L'extraction de l'iode des roches et des sols par calcination de l'échantillon à 1000 °C dans un courant d'air, est parfois utilisée mais la récupération de l'iode dans les produits dégagés n'est pas toujours quantitative.

Certains auteurs recommandent, en analyse végétale, de calciner l'échantillon à 550 °C pour déterminer l'iode dans les cendres : il y a là un risque de perte importante ; il est recommandé, dans ce cas, d'effectuer la calcination en présence de carbonate ou d'hydroxyde de potassium.

5.4.2. Méthode catalytique de dosage.

Cette méthode particulièrement sensible, utilise les propriétés *catalytiques* de l'iode dans la réaction d'oxydation de l'acide arsénieux par le cérium (IV) :

$$2\ Ce^{4+} + H_2AsO_3 + H_2O \rightarrow 2\ Ce^{3+} + H_2AsO_4 + 2\ H^+$$

la vitesse de réaction est accrue en présence de traces d'iode comme catalyseur. La mesure de la coloration de la solution cérique, après un temps donné, permet de titrer l'iode.

La méthode pratique, après séparation de l'iode par distillation, est la suivante : un volume de 3 ml de distillat contenant entre 0,02 à 0,1 µg d'iode est mélangé avec 2 ml d'acide arsénieux puis laissé 20 minutes à 30 °C : on ajoute ensuite 1 ml de solution de sulfate de cérium et ammonium, on laisse à 30 °C un temps donné, 20 ou 30 minutes, et l'on mesure l'absorption optique à 420 mµ.

L'étalonnage est fait à partir d'une solution d'iode à 0,05 µg I par ml, préparée à partir d'iodure de potassium.

Réactifs :

acide sulfurique 20 *N*, purifié selon MATTHEWS, CURTIS et BRODE [156] : ajouter 20 ml HCl concentré à 2 l H_2SO_4 concentré, faire bouillir une heure ; refroidir et ajouter 1,6 l d'eau ;

acide chromique 10 *M* (1 g CrO_3 par ml) : dissoudre 500 g de CrO_3 purifié, dans 500 ml d'eau ;

acide phosphoreux à 50 %, la solution commerciale à 50 % est purifiée en ajoutant un égal volume d'eau et en portant à ébullition jusqu'à retour au volume initial ;

acide arsénieux, solution 0,15 *N* dans H_2SO_4 *N*, cette solution doit contenir également 3 mg Cl/ml soit 7 ml HCl 12 *N* par litre ;

sulfate cérique, solution 0,1 *N* dans H_2SO_4 4 *N*.

Plutôt que de mesurer la densité optique au bout d'un temps donné, LACHIVER [129] préfère déterminer la variation de cette densité avec le temps, en la mesurant toutes les 10 minutes si l'iode est de l'ordre de 0,01 à 0,05 μg : l'auteur montre que la vitesse de la réaction augmente en fonction de la concentration de l'iode catalyseur ; si la quantité d'iode est supérieure à 0,05 μg il est préférable de mesurer la densité toutes les 5 minutes.

La méthode catalytique est appliquée, en particulier, à l'analyse des *eaux*, des *milieux biologiques* ... : LACHIVER [128] [129], ROGINA et DUBRAVCIC [193], DUBRAVCIC [69]. ELLIS et DUNCAN [75] GALLEGO et OLIVIER [82], MATTHEWS, CURTIS et BRODE [156], KLEIN [126], OELSCHLAGER [174].

5.4.3. Méthode par absorption ultraviolette.

L'*iode* libéré par oxydation des iodures présente un *spectre d'absorption* dans l'*ultra-violet*, à 352 et 290 mμ et sensible à 0,1 μg/ml ; on le mesure en particulier dans les solutions aqueuses d'iodure de potassium ou dans les solvants organiques : benzène, toluène, éthanol ... La méthode de dosage est la suivante : 25 ml de solution d'échantillon ou d'extrait sont portés à ébullition avec 1 ml d'acide chlorhydrique 1/5 et 0,5 ml de tétrachlorure de carbone saturé de chlore (solution brillante et verte) ; l'ébullition est poursuivie jusqu'à réduction du volume à moins de 3 ml ; il y a oxydation de l'iode puis élimination de l'excès de chlore. Le résidu est dilué à 4 ml à l'eau distillée, et additionné de 1,0 ml d'iodure de potassium à 0,1 % ; la solution est photométrée à 353 mμ.

On peut encore extraire l'iode par le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone, et ajouter à l'extrait une solution alcoolique d'iodure de potassium destiné à augmenter l'absorption optique.

A consulter : OVENSTON et REES [180].

BIBLIOGRAPHIE

[1] ABRAHAMCZIK, E. et MERZ, W., Dosage de faibles quantités de fluor dans les minéraux argileux (allemand). *Mikrochim. Acta* **3**, p. 445-455 (1959).

[2] ACKEMAN, H. H., Dosage du thallium dans l'urine (anglais). *J. Ind. Hyg. Toxical* **30**, p. 300 (1948).

[3] ALMOND, H., Méthode applicable sur le terrain pour le dosage des traces d'arsenic dans les sols. Utilisation de l'appareil Gutzeit modifié se limitant au procédé du spot (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1766-1767 (1953).

[4] ALMOND, H., GROWE, H. E. et THOMPSON, C. E., Dosage rapide de germanium dans le charbon, les sols et les roches (anglais). *Geol. Surv. Bull. U. S. A.* **1036** B, p. 9-17 (1955).

[5] AMDUR, M. O., Détermination rapide du plomb dans les prélèvements anciens d'urine (anglais). *Arch. Indust. Hyg. Occup. Med. U. S. A.* **7**, p. 277-281 (1953).

[6] ASMUS, E., Dosage photométrique du bismuth dans les alliages Pb-Sn (allemand). *Z. Anal. Chem.* **142**, p. 255-266 (1954).

[7] ATHAVALE, V. T., RAMACHANDRAN, T. P., TILLU, M. M. et VAIDYA, G. M., Détermination spectrophotométrique de microgrammes d'indium dans les métaux uranium et thorium et leurs sels (anglais). *Anal. Chim. Acta* **22**, p. 56-60 (1960).

[8] AULT, R. G. et WHITEHOUSE, A. G. R., Dosage de petites quantités d'arsenic dans le charbon (anglais). *J. Inst. Brewing G. B*, **62**, p. 425-427 (1956).

[9] BAADSGAARD, H. et SANDELL, E. B., Dosage photométrique du phosphore dans les roches silicatées (anglais). *Anal. Chim. Acta* **11**, p. 183-187 (1954).

[10] BACON, A., Dosage photométrique de l'aluminium dans les alliages de magnésium au moyen de la Solochrome-cyanine R S (anglais). *Analyst.* **77**, p. 90-92 (1952).

[11] BANERJEE, D. K., Détermination spectrophotométrique de l'aluminium dans le titane et les alliages de titane Méthode à l'aluminon (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 56-60 (1957).

[12] BANNERJEE, N. N. et COLLISS, B. A., Analyse rapide des cendres de houille et d'huiles de schiste par les méthodes colorimétriques (anglais). *Fuel. G. B.* **34**, supp. p. 71-83 (1955).

[13] BARBIER, G. et CHABANNES, J., Contribution à l'étude du bore dans les sols et les plantes. *Ann. Agro.* **1**, p. 27-43 (1953).

[14] BARON, H., Extraction simultanée et détermination chimique des fractions facilement solubles des oligo-éléments : B, Fe, Co, Cu, Mn, Mo et Zn dans les sols (allemand). *Landw. Forsch.* **7**, p. 82-89 (1955).

[15] BARTON, C. J., Analyse photométrique des roches contenant des phosphates (anglais). *Anal. Chem.* **20**, p. 1068-1073 (1948).

[16] BASSET, M. et MARTIN, G., Note de laboratoire sur le microdosage colorimétrique du bore. *Bull. Soc. Chim. Biol. Ff.* **39**, p. 337-340 (1957).

[17] BELLACK, E. et SCHOUBOE, P. J., Dosage spectrophotométrique du fluor dans l'eau (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 2032-2034 (1958).

[18] BERGER, K. C. et TRUOG, E., Dosage du bore dans les sols et les plantes en utilisant la réaction à la quinalizarine (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **11**, p. 540-545 (1959).

[19] BESSMAN, S. P. et LAYNE, E. C., Un procédé rapide de dosage du plomb dans le sang et l'urine en présence d'un agent organique de chélation (anglais). *J. Lab. Clin. Med. U. S. A.* **45**, p. 159-166 (1955).

[20] BERKHOUT, H. W. et JONGEN, C. H., Dosage colorimétrique de l'arsenic après volatilisation à l'état d'hydrogène arsénié (anglais). *Chemist. Analyst.* **43**, p. 60-61 (1954).

[21] BLASIUS, S. et CZEKAY, A., Contribution au dosage colorimétrique de solutions aqueuses de silicates au moyen de la réaction au bleu de molybdène (allemand). *Z. Anal. Chem.* **147**, p. 1-9 (1955).

[22] BLOCH, L., Dosage spectrophotométrique des fluorures dans les scories, les cendres volatiles et autres matériaux. Une application d'une méthode développée par les laboratoires de recherches de produits alimentaires de New-York (anglais). *Chem. Weeblad* **51**, p. 65-67 (1955).

[23] BODE, H., Recherches sur l'emploi des dithiocarbamates en analyse. III. Dosage photométrique du tellure et sa séparation de grosses quantités de sélénium (allemand). *Z. Anal. Chem.* **144**, p. 90-100 (1955).

[24] BONASTRE, J., Méthode colorimétrique de microdosage du plomb dans les aliments. *Chim. Anal.* p. 104-105 (1957).

[25] BORROWDALE, J., JENKINS, R. H. et SHANAHAN, E. A., Dosage du bore dans les aciers au carbone et les aciers alliés (anglais). *Analyst.* **84**, p. 426-433 (1959).

[26] BOUHORST, C. W. et MATTICE, J. J., Dosage spectrophotométrique du sélénium dans les matières biologiques (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 2106-2107 (1959).

[27] BOULIN, R., Dosage spectrophotométrique du silicium dans les métaux ferreux. *Ind. Chim. Belge*, XXXI[e] Cong. Inter. Chimie, p. 142-146 (1958).

[28] BOUMAN, J., Dosage des fluorures dans les eaux d'égouts. Modification de la méthode Willard et Harton (allemand). Chem. Weeklab 51, p. 33-34 (1955).

[29] BRIDGES, C. L., BOYLAN, D. R. et MARKEY, J. W., Dosage colorimétrique de l'anhydride phosphorique dans les engrais en utilisant une courbe d'étalonnage (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 336-338 (1953).

[30] BROWN, R. S., Détermination du bore dans les plantes (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **41**, p. 304-307 (1958).

[31] BROWN, E. G., Détection du tellure dans les alliages de plomb (anglais). *Analyst.* **78**, p. 623-624 (1953).

[32] BURRIEL MARTI, F., JIMENEZ GOMEZ, S. et RODRIGUEZ de la PENA, M., Dosage du bore dans les sols et les végétaux (espagnol). *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim. Ser B.* **54**, p. 35-42 (1958).

[33] CALLICOAT, D. L. et WOLSZON, J. D., Procédé à l'acide carminique pour la détermination du bore (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 1434-1437 (1959).

[34] CALLICOAT, D. L., WOLSZON, J. D. et HAYES, J. R., Séparation des quantités de bore de l'ordre du microgramme par échange d'ions sur lit mélangé (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 1437-1439 (1959).

[35] CALKINS, R. C. et STENGER, V. A., Dosage photométrique du bore dans le titane et ses alliages (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 399-402 (1956).

[36] CARLSON, A. B. et BANKS, C. V., Dosage spectrophotométrique du silicium en présence de zirconium, béryllium, aluminium et calcium (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 472-477 (1952).

[37] CASTAGNOU, R. et FAURE, J., Contribution au dosage toxicologique de l'arsenic par une méthode électrolytique de Cribier. *Bull. Soc. Pharm.* Bordeaux **91**, p. 169-172 (1953).

[38] CAVELL, A. J., Dosage colorimétrique du phosphore dans le matériel végétal (anglais). *J. Sci. Food Agr.* **6**, p. 479-480 (1955).

[39] CHEFTEL, H., CUSTOT, F. et NOWAK, M., Dosage de petites quantités d'étain par le dithiol dans les matières alimentaires. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5-6**, p. 441-443 (1949).

[40] CHEN, P. S., TORIBARA, T. Y. et WARNER, H., Microdosage du phosphore (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1756-1758 (1956).

[41] CHENERY, E. M., Acide thioglycolique comme inhibiteur pour le fer dans le dosage colorimétrique de l'aluminium au moyen d'aluminon (anglais). *Analyst.* **73**, p. 501-502 (1948).

[42] CHENG, K. L., Détermination des traces de sélénium (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1738-1742 (1956).

[43] CHENG, K. L., BRAY, R. H. et MELSTED, S. W., Détermination spectrophotométrique du bismuth avec le diéthyldithiocarbamate de sodium (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 24-25 (1955).

[44] CHOLAK, J., HUBBARD, D. M. et BURKEY, R. E., Microdosage du plomb dans les milieux biologiques avec extraction par la dithizone à pH élevé (anglais). *Anal. Chem.* **20**, p. 671-672 (1948).

[45] CHOLAK, J., HUBBARD, D. M. et STORY, R. V., Dosage de l'aluminium dans le matériel biologique (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **15**, p. 57 (1943).

[46] CHRISTIE, A. A., KERR, J. R. W., KNOWLES, G. et LOWDEN, G. F., Dosage colorimétrique de Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, Zn dans les eaux d'égouts et les résidus industriels (anglais). *Analyst.* **82**, p. 336-342 (1957).

[47] CHUNDELA, B. et VOREL, F., Le dosage de Sb et As dans le matériel biologique (tchécoslovaque). *Univ. Carolina Tchécosl. Suup.* **2**, p. 24-29 (1956).

[48] CLAESSEN, A., BASTINGS, L. et VISSER, J., Procédé très sélectif pour le dosage spectrophotométrique de l'aluminium avec la 8-hydroxyquinoléine et son application au dosage de l'aluminium dans le fer et l'acier (anglais). *Anal. Chim. Acta* **10**, p. 373-385 (1954).

[49] CODELL, M. et MIKULA, J. J., Dosage du phosphore dans les alliages de titane (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1444-1446 (1953).

[50] CODELL, M. et NORWITZ, G., Dosage colorimétrique de petites quantités de bore dans les alliages de titane (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1446-1449 (1953).

[51] CODELL, M., NORWITZ, G. et CLEMENCY, C., Méthodes pour l'analyse des alliages de titane .Dosage colorimétrique de silicium dans les alliages de Ti (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1432-1434 (1953).

[52] COGBILL, E. C. et YOE, J. H., Dosage spectrophotométrique du bore avec la diaminochrysazine, la diaminoanthrarufine. Dosage dans les tissus végétaux avec la diaminochrysazine (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 1251-1258 (1957).

[53] COLLAT, J. W. et ROGERS, L. B., Dosages fluorimétriques de Al et Ga dans le mélange de leurs oxinates (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 961-965 (1955).

[54] CONCEIRO da COSTA, R. G., Dosage spectrophotométrique de petites quantités de l'ion fluor avec l'alizarine sulfonate de sodium (portugais). *Anales Real Soc. Espan. Fis. y Quim. Ser.* B, **50**, p. 799-808 (1954).

[55] COPPINS, W. C. et PRICE, J. W., Dosage photométrique de l'antimoine dans l'étain et les soudures Sn-Pb avec la rhodamine B (anglais). *Metallurgia* **53**, p. 183-184 (1956).

[56] COREY, R. B. et JACKSON, M. L., Analyse de silicates par un système semi-microchimique rapide (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 624-628 (1953).

[57] CORNISH, P. E. et SHIELDS, D. O., Microméthode simple pour le dosage du plomb dans de petites quantités de sang (anglais). *But. J. Indust. Med.* **11**, p. 156-158 (1954).

[58] COURSIER, J., HURE, J. et PLATZER, R., Dosage des traces de bore dans le graphite, l'uranium et l'oxyde de béryllium (anglais). *Peaceful Uses of Atom Energy O. N. U.* New-York **8**, p. 487-490 (1956).

[59] CRAFT, C. H. et MAKEPEACE, E. B., Evaluation colorimétrique de l'aluminium dans les aciers à l'aluminium (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **17**, p. 206-210 (1945).

[60] CRISTAU, B., *Semi-microdosage spectrophotométrique de l'arsenic sous forme de sulfure colloïdal.* IX[e] Congrès Soc Pharm. Fr. Clermont-Ferrand (1957). Ed. G. de Bussac, Clermont-Ferrand, p. 237-239 (1957).

[61] CULKIN, F. et RILEY, J. P., Dosage spectrophotométrique du gallium dans les roches et les minéraux (anglais). *Analyst.* **83**, p. 208-212 (1958).

[62] CYPRÈS, R. et LEHERTER, R., Dosage colorimétrique des traces de bore par le carmin. *Bull. Soc. Chim. Belge* **63**, p. 101-114 (1954).

[63] DAVIDSON, J., Adaptation quantitative de l'essai à la codéine pour le dosage colorimétrique du sélénium dans le matériel végétal (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **22**, p. 450-458 (1939).

[64] DEHKTRIKJAN, S. A., Sur la méthode de dosage de petites quantités de germanium dans les minerais et les minéraux (russe). *Izvest Akad. Nauk.* **10**, p. 121-128 (1957).

[65] DE SESA, M. A. et ROGERS, Dosage spectrophotométrique et polarographique de silicates solubles (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1278-1284 (1954).

[66] DESPAUL, J. E. et COLEMAN, C. H., Comparaison des résultats des analyses de phosphore dans les fruits par des procédés de volumétrie officielle et de colorimétrie rapide (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **36**, p. 1088-1093 (1953).

[67] DIBLE, W. T., TRUOG, E. et BERGER, K. C., Détermination du bore dans le sol et les plantes. Procédé simplifié au curcumin (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 418-421 (1954).

[68] DOZINEL, C., Dosage spectrophotométrique de l'aluminium dans les alliages cuivreux. *Chim. Anal.* **38**, p. 244-249 (1956).

[69] DUBRAVCIC, M., Dosage de l'iode dans un sel commun par réduction catalytique des ions cériques (anglais). *Analyst.* **80**, p. 146-153 (1955). Dosage de l'iode dans les eaux naturelles (ClNa comme réactif) dans la réduction catalytique des ions cériques (anglais). *Analyst.* **80**, p. 295-300 (1955).

[70] DUCRET, L., Séparation et dosage des traces de bore dans le silicium. Nouvelle méthode de séparation et de dosage des traces de bore dans le silicium. *Anal. Chim. Acta* **17**, p. 213-219 (1957).

[71] DUCRET, L. et SEGUIN, P., Séparation et dosage des traces de bore dans le silicium. Application de la méthode chloroformique sous forme de fluoroborate de tétraphénylarsonium. *Anal. Chim. Acta* **17**, p. 207-212 (1957).

[72] EASTOE, J. E. et EASTOE, B., Dosage de l'arsenic dans la gélatine par la réaction au bleu de molybdène (anglais). *J. Sci. Food. Agric.* **4**, p. 310-321 (1953).

[73] EBERIUS, E., Détermination photométrique de l'étain dans Zn et Pb (allemand). *Metall* **12**, p. 721-724 (1958).

[74] EDGECOMBE, L. J. et GOLD, H. K., Dosage de l'arsenic dans le charbon (anglais). *Analyst.* **80**, p. 155-157 (1955).

[75] ELLIS, G. H. et DUNCAN, G. D., Distillation de microquantités d'iode (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1558 (1953).

[76] EVANS, R. J. et BANDEMER, S. L., Détermination de As dans les milieux biologiques (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 595-598 (1954).

[77] FARNSWORTH, M. et PEKOLA, J., Dosage de petites quantités d'étain avec le dithiol. (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 735-737 (1954).

[78] FLOTOW, E., Dosage colorimétrique simple du bismuth dans l'urine convenant pour les recherches en série (allemand). *Pharm. Centralhalle Dtsch.* **94**, p. 178-179 (1955).

[79] FLYNN, R. M., JONES, M. E. et LIPMANN, F., Dosage colorimétrique du pyrophosphate inorganique (anglais). *J. Biol. Chem.* **211**, p. 791-796 (1954).

[80] FUJIMOTO, M., Microanalyse à l'aide de résines échangeuses d'ions. IX. Détection de traces de bismuth à l'aide de la thiourée (allemand). *Bull. Soc. Chem. Japan* **30**, p. 83-87 (1957).

[81] FUWA, K., Séparation du fluor par distillation, et sa détermination colorimétrique (japonais). *Japan Analyst.* **3**, p. 98-104 (1954).

[82] GALLEGO, R. et OLIVIER, S., Sur la détermination colorimétrique de microquantités d'iode dans les matières biologiques (espagnol). *An. R. Soc. Esp. Fis. y Quim. ser.* B**55**, p. 153-162 (1959).

[83] GATES, O. R., Dosage de microquantités de phosphore dans le fer de haute pureté (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 730-732 (1954).

[84] GENTRY, C. H. et SHERRINGTON, L. G., Dosage photométrique direct de l'aluminium avec la 8-hydroxyquinoléine (anglais). *Analyst.* **71**, p. 432-438 (1946).

[85] GING, N. S., Méthode d'extraction pour le dosage colorimétrique du phosphore pour des quantités de l'ordre du microgramme (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1330-1333 (1956).

[86] GODFREY, P. R., PARKER, H. E. et QUACKENBUSH, F. W., Détermination polarographique de l'iode dans l'eau, le sol et les plantes (anglais). *Anal. Chem.* **23**, p. 1850-1853 (1951).

[87] GORFINKEL, E. et POLLARD, A. G., Un procédé modifié pour doser le bore dans le matériel végétal et les sols (anglais). *J. Sci. Food Agri.* **3**, p. 622-624 (1952).

[88] GOTO, K., Dosage colorimétrique de l'aluminium dans l'eau industrielle contenant du fer (anglais). *Chemistry and Industry* **16**, p. 329 (1957).

[89] GOTO, H. et SUZUKI, S., Nouveau microdosage du bismuth et du mercure par extraction de leurs iodures par solvants organiques (anglais). *J. Chem. Soc. Japan* **74**, p. 142-145 (1953).

[90] GREENBLAN, N. et VAN der WESTHUYEN, J. P., Traitement préliminaire perfectionné pour le dosage courant du plomb dans les vins et produits connexes (anglais). *J. Sci. Food. Agri.* **7**, p. 186-189 (1956).

[91] GRIFFING, M. E., ROZEK, A., SNYDER, L. J. et HENDERSON, S. R., Détermination des traces de plomb dans les gazolines et les naphtes (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 190-195 (1957).

[92] GRIMALDI, F. S. et LEVINE, H., Dosage fluorimétrique de l'aluminium dans les roches phosphatées avec le 8-hydroxyquinoléine (anglais). *U. S. Geol. Surv. Bull.* **992**, p. 39-48 (1953).

[93] GRIMALDI, F. S., INGRAM, B. et CUTTITTA, F., Détermination de petites et de grandes quantités de fluor dans les roches (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 918-921 (1955).

[94] GROB, R. L. et YOE, J. H., Dosage des traces de bore avec de nouveaux réactifs colorimétriques (anglais). *Anal. Chim. Acta* **14**, p. 253-262 (1956).

[95] GULLSTROM, D. K. et MELLON, M. G., Dosage spectrophotométrique de As et W sous forme d'acides hétéropolaires composés (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1809-1813 (1953).

[96] GWIRTSMAN, J., MAVRODINEANU, R. et COE, R. R., Détermination des fluorures dans les tissus végétaux, l'air et l'eau (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 887-892 (1957).

[97] HANSON, M. W., BRADBURY, W. C. et CARLTON, J. K., Détermination spectrophotométrique du tellure (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 490-491 (1957).

[98] HARVEY, H. W., Microdosage du phosphore dans le matériel biologique (anglais). *Analyst.* **78**, p. 110-114 (1953).

[99] HIGASHIRO, T. et MUSHA, S., Dosage du fluor dans les bains pour dépôts de chrome contenant des fluorures (japonais). *Japan Analyst* **4**, p. 3-8 (1955).

[100] HIGGONS, D. J., Une méthode colorimétrique rapide pour le dosage du bore avec ses applications pour le sol et les plantes (anglais). *J. Sci. Food. Agri.* **2**, p. 498-502 (1951).

[101] HILL, U. T., Dosage photométrique direct de l'aluminium dans les minerais de fer (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1419-1424 (1956).

[102] HILL, U. T., Dosage colorimétrique du silicium dans les alliages à faible teneur et les aciers au carbone (anglais). *Anal. Chem.* **21**, p. 589-591 (1949).

[103] HOLMES, R. S., Dosage total de Cu, Zn, Co, Pb dans les sols et les solutions de sols (anglais). *Soil. Sci.* **59**, p. 77-84 (1945).

[104] HORTON, A. D. et THOMASON, P. F., Dosage spectrophotométrique de l'aluminium par échange d'ions (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1326-1329 (1956).
[105] HORTON, A. D., THOMASON, P. F. et MILLER, F. J., Dosage photométrique des fluorures inorganiques (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 548-550 (1952).
[106] HOSTE, J. et GILLIS, J., Dosage spectrophotométrique des traces de sélénium avec la diaminobenzidine (anglais). *Anal. Chim. Acta* **12**, p. 158-161 (1955).
[107] HUBBARD, D. M., Microdosage du bismuth dans le matériel biologique. Une méthode éprouvée photométriquement à la dithizone (anglais). *Anal. Chem.* **21**, p. 188-189 (1949).
[108] HUNTER, G., Microdosage des bromures dans les milieux liquides (anglais). *Biochem. J.* **60**, p. 261-264 (1955).
[109] HYNEK, R. J. et WRANGELL, L. J., Détermination spectrophotométrique de l'aluminium dans les alliages ferreux et non ferreux (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1520-1527 (1956).
[110] INGAMELLS, L. O., Dosage spectrophotométrique du silicium et du phosphore dans les aciers avec l'oxalate stanneux comme réducteur (anglais). *Chemist. Analyst.* **45**, p. 10-11 (1956).
[111] JEAN, M., Sur la détermination de quelques éléments d'alliage dans les métaux cuivreux. *Chim. Anal.* **31**, p. 271-276 (1949).
[112] JEAN, M., Dosage colorimétrique de l'antimoine dans le zinc, l'aluminium, et l'étain et dans leurs alliages. *Anal. Chim. Acta* **7**, p. 462-469 (1952).
[113] JEAN, M., Analyse des alliages légers à base d'aluminium par les méthodes spectrophotométriques. *Anal. Chim. Acta* **7**, p. 338-348 (1952).
[114] JEAN, M., Détermination colorimétrique de l'antimoine par le violet de méthyle. *Anal. Chim. Acta.* **11**, p. 82-83 (1954).
[115] JEAN, M., Etude du dosage de Si et de P par photométrie de leurs complexes molybdiques. Application au dosage du phosphore dans les aciers. *Chim. Anal.* **38**, p. 38-49 (1956).
[116] JOHNSON, R. A. et ANDERSEN, B. R., Spectrophotométrie ultra-violette des sols contenant l'élément tellure (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 120-122 (1955).
[117] JOHNSON, R. A. et KWAN, F. P., Dosage spectrophotométrique du tellure sous forme de complexe iodotellurite (anglais). *Anal. Chem.* **23**, p. 651-653 (1951).
[118] JOHNSON, E. A. et TOOGOOD, M. J., Dosage des traces de bore par la quinalizarine (anglais). *Analyst.* **79**, p. 493-496 (1954).
[119] JONES, L. H. et THURMANN, D. A., La détermination de l'aluminium dans les cendres de sol et les plantes à l'aide de l'Erichrome cyanine R (anglais). *Plant and Soil.* **9**, p. 131-142 (1957).
[120] KENYON, O. A. et BEWICK, H. A., Dosage photométrique de la silice dans les produits basiques (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 145-148 (1953).
[121] KENYON, O. A. et BEWICK, H. A., Dosage photométrique de l'aluminium dans les alcalis (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 1826-1827 (1952).
[122] KHALIFA, H., Le colorant « Fast Grey RA » nouveau réactif pour le microdosage colorimétrique du bismuth (anglais). *Anal. Chim. Acta* **17**, p. 318-321 (1957).
[123] KING, E. J., STACY, B. D., HOLT, P. F., YATES, D. M. et PICKLES, D., Dosage colorimétrique du silicium dans la microanalyse de substances biologiques et de poussières minérales (anglais). *Analyst* **80**, p. 441-453 (1955).
[124] KINGSLEY, G. R. et SCHAFFERT, R. R., Microdosage de l'arsenic et son application pour le matériel biologique (anglais). *Anal. Chem.* **23**, p. 914-919 (1951).
[125] KINNUNEN, J. et WENNERSTRAND, B., Dosage de l'arsenic dans les produits métallurgiques (anglais). *Chemist. Analyst.* **42**, p. 88-89 (1953).
[126] KLEIN, E., Dosage de petites quantités d'iode dans le sang (allemand). *Biochem. Z.* **322**, p. 388-394 (1952).
[127] KNUDSON, H. W., MELOCHE, V. W. et JUDAY, C., Analyse colorimétrique d'un système coloré à deux composants (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **12**, p. 715-718 (1940).
[128] LACHIVER, F., Application de la méthode catalytique au microdosage de l'iode dans les milieux biologiques. *Ann. Pharm. Fr.* **14**, p. 41-57 (1956).
[129] LACHIVER, M., Méthode catalytique pour le dosage de l'iode. *Ann. Chim.* **10**, p. 92-134 (1955).

[130] LACROIX, S., Propriétés des oxinates d'aluminium, de gallium et d'indium. Séparation du gallium par extraction au chloroforme. *Anal. Chim. Acta* **1**, p. 260-290 (1947).
[131] LACROIX, S., Dosage des traces de gallium dans la bauxite et les produits dérivés. *Anal. Chim. Acta* **2**, p. 167-174 (1948).
[132] LACROIX, S. et LABALADE, M. Détermination colorimétrique précise de la silice. Applications. *Anal. Chim. Acta* **3**, p. 383-396 (1949).
[133] LADENBAUER, I. M. et SLAMA, O., Dosage photométrique du germanium après séparation sur papier chromatographique (anglais). *Mikrochim. Acta* p. 903-910 (1955).
[134] LANG, E. P., Dosage du bismuth dans le matériel biologique (anglais). *Anal. Chem.* **21**, p. 188-189 (1949).
[135] LENARD, L. et DUSSARD, C., Dosage du bore dans les aciers (anglais). *Anal. Chem.* **37**, p. 207-211 (1955).
[136] LHEUREUX, M. et CORNIL, J., Dosage spectrométrique de la silice dans les roches, sols, végétaux et eaux. *Ind. Chim. Belge* **24**, p. 634-640 (1959).
[137] LIDDELL, H. F., Dosage du fluor potentiellement ionique dans les solvants non aqueux (anglais). *Analyst* **79**, p. 752-754 (1954).
[138] LISIKI, N. M. et BOLTZ, D. F., Dosage spectrophotométrique ultraviolet du bismuth par les méthodes à l'iodure et à la thiourée (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1722-1724 (1955).
[139] LOTHE, J. J., Spectrophotométrie indirecte. Une étude de précision (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1546 (1955).
[140] LOTHE, J. J., Dosage spectrophotométrique différentiel de l'ion fluorure (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 949-953 (1956).
[141] LOUNAMAA, K., Enrichissement de l'arsenic à partir des roches silicatées en vue du dosage colorimétrique ou spectrographique. Mise en solution par l'acide fluorhydrique sous pression (allemand). *Z. Anal. Chem.* **146**, p. 422-429 (1955).
[142] LUECK, C. H. et BOLTZ, D. F., Etude spectrophotométrique de la méthode modifiée hétéropolaire au bleu pour le dosage du phosphore (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1168-1171 (1956).
[143] LUKE, C. L., Détermination photométrique de l'étain avec la phénylfluorone (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1276-1279 (1956).
[144] LUKE, C. L., Dosage photométrique de l'aluminium dans Pb, Sb, Sn et leurs alliages (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 1122-1126 (1952).
[145] LUKE, C. L., Détermination des traces de bore dans Si, Ge et le dioxyde de germanium (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1150-1153 (1955).
[146] LUKE, C. L., Dosage photométrique de SiO_2 dans le fer, le ferromagnétique, le nickel et les alliages de cuivre. Méthode au bleu de molybdène (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 148-151 (1953).
[147] LUKE, C. L., Dosage spectrophotométrique des traces de sélénium et de tellure dans le plomb et le cuivre (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 572-574 (1959).
[148] LUKE, C. L., et CAMPBELL, M. E., Dosage des impuretés dans le germanium et le silicium (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1588-1593 (1953).
[149] LUKE, C. L. et CAMPBELL, M. E., Dosage des traces de gallium et indium dans le germanium et le dioxyde de germanium (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1340-1342 (1956).
[150] LUKE, C. L. et CAMPBELL, M. E., Détermination photométrique du germanium à la phénylfluorone (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 1273-1276 (1956).
[151] MARANOWSKI, N. C. SNYDER, R. E. et CLARK, R. O., Détermination des traces d'arsenic dans les distillats de pétroles (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 353-357 (1957).
[152] MAREN, T. H., Microdosage colorimétrique de l'antimoine avec la rhodamine B (anglais). *Anal. Chem.* **19**, p. 487-491 (1947).
[153] MARTIN, G., Etude de la spécificité de la méthode de microdosage colorimétrique du bore par le chromotrope 2B en présence d'anhydride acétique. *Bull. Soc. Chim. Biol. Fr.* **36**, p. 719-729 (1954).
[154] MARTIN, G. et MAES, M., Amélioration des microméthodes colorimétriques de dosage du bore. *Bull. Soc. Chim. Biol. Fr.* **34**, p. 1178-1182 (1952).
[155] MATELLI, G., Dosage spectrophotométrique du bore dans les alliages d'aluminium à haute teneur en silicium au moyen de la diantrimide *1,1'* (italien). *Alluminio Ital.* **26**, p. 255-257 (1957).
[156] MATTEHWS, N. L. ,CURTIS, G. M. et BRODE, W. R., Détermination de l'iode dans les milieux biologiques (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **10**, p. 612-615 (1938).

[157] MAY, I. et HOFFMANN, J. I., La dithizone comme réactif pour l'indium (anglais). *J. Wash. Acad. Sci.* **38**, p. 329-336 (1948).
[158] MAYNES, A. D. et Mc BRYDE, W. A. E., Détermination des traces de plomb dans les minéraux ignés (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 1259-1263 (1957).
[159] Mc CORD, W. M. et ZEMP, J. W., Dosage du plomb dans l'urine (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1171-1172 (1955).
[160] Mc DOUGALL, D. et BIGG, D. A., Estimation du bore dans le tissu végétal. Modification de la méthode à la quinalizarine (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 566-569 (1952).
[161] Mc NULTY, B. J. et WOOLLARD, L. D., Emploi de la rhodamine B en chimie analytique. Dosage de très petites quantités d'antimoine (anglais). *Anal. Chim. Acta* **13**, p. 64-71 (1955).
[162] MEGREGIAN, S., Détermination spectrophotométrique rapide des fluorures avec la laque au zirconium-Eriochrome cyanine R. (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1161-1166 (1954).
[163] MILNER, G. W. C. et NALL, W. R., Analyse microchimique du fer dans les alliages non ferreux (anglais). *Anal. Chim. Acta* **6**, p. 420-437 (1952).
[164] Milton, R., Estimation de la silice dans l'eau (anglais). *J. Appl. Chem.* **1**, p. 126 (1951).
[165] MŒLLER, T. et COHEN, A. J., Applications analytiques des dérivés de la 8-hydroxyquinoléine du gallium et du thallium (anglais). *Anal. Chem.* **22**, p. 686-690 (1950).
[166] MURAKI, I. et HIIRO, K., Dosage spectrophotométrique de petites quantités de bore à la curcumine. Sur les conditions de développement de la coloration bore-curcumine (japonais). *Bull. Osaka Ind. Res. Inst.* **8**, p. 247-253 (1957).
[167] MURAKI, I., HIIRO, K., FUKADA, H. et MIYADE, E., Dosage spectrophotométrique de petites quantités de bore dans le graphite de haute pureté nucléaire (japonais). *Bull. Osaka ind. Res. Inst.* **9**, p. 40-45 (1958).
[168] NAZARENKO, V. A., LEBEDEVA, N. V. et RAVICKAJA, R. V., Méthode de dosage du germanium dans les minerais, les charbons et les déchets industriels (russe). *Zavod. Lab.* **24**, p. 9-13 (1958).
[169] NEUMAN, F., Détermination des traces de plomb dans les substances organiques par la méthode colorimétrique visuelle à la dithizone (allemand). *Z. Anal. Chem.* **155**, p. 340-349 (1957).
[170] NIELSCH, W. et BOLTZ, G., Méthodes photométriques pour le dosage du bismuth dans le plomb (allemand). *Metall.* **9**, p. 856-860 (1955).
[171] NIELSCH, W. et GIEFER, L., Dosage photométrique du tellure par la thiourée. Mode opératoire en solution nitrique (allemand). *Z. Anal. Chem.* **145**, p. 347-349 (1955).
[172] NOMMIK, H., Le fluor dans les produits de l'agriculture suédoise, les sols et l'eau potable (anglais). *Acta Polytech. Chem. Met.* Ser **3 7**, p. 7-121 (1953).
[173] OELSCHLAGER, W., Dosage colorimétrique de petites quantités d'aluminium avec l'alizarine S dans le matériel biologique et autres (allemand). *Z. Anal. Chem.* **154**, p. 321-329 (1957).
[174] OELSCHLAGER, W., Dosage de l'iode dans des échantillons biologiques difficilement décomposables (allemand). *Z. Anal. Chem.* **146**, p. 11-17 (1955).
[175] OELSCHLAGER, W., Possibilités d'erreurs dans le dosage du bore assimilable du sol (allemand). *Landw. Forsch.* **11**, p. 45-52 (1958).
[176] OLIVER, W. T. et FUNNEL, H. S., Détermination de l'arsenic dans les milieux biologiques (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 259-260 (1959).
[177] ONISHI, H., Recherche du gallium à la rhodamine B (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 832 (1955).
[178] ONISHI, H. et SANDELL, E. B., Détermination colorimétrique des traces d'étain avec le dithiol (anglais). *Anal. Chim. Acta.* **14**, p. 153-161 (1956).
[179] ONISHI, H. et SANDELL, E. B., Dosage photométrique de l'arsenic dans les roches siliceuses (anglais). *Mikrochim. Acta*, p. 34-40 (1953).
[180] OVENSTON, T. et REES, W. T., Note sur le dosage spectrophotométrique de l'iode par extraction à l'aide de solvants organiques (anglais). *Anal. Chim. Acta* **5**, p. 123 (1951).
[181] PITULESCU, G., Dosage colorimétrique de petites quantités de bore à l'aide de carmin (italien). *Rev. Chim. Roma* **9**, p. 318-319 (1958).
[182] POHL, H., Dosage photométrique des traces d'arsenic dans le plomb et ses alliages (allemand). *Z. Anal. Chem.* **134**, p. 177-182 (1951).

[183] POPPER, E., ALTEANU, I., POPESCU, M., SUCIU, G., Méthode colorimétrique pour la détermination de l'antimoine dans les minerais (roumain). *Rev. Chim. Bucarest* **7**, p. 367-369 (1956).
[184] POSSIDONI de ALBINATI, J. F. et RODRIGUEZ PAZQUES, R. H., Dosage spectrophotométrique de microquantités de bore (espagnol). *An. As Quim. Argent.* **43**, p. 215-226 (1956).
[185] POTTER, G. V., Dosage de petites quantités du silicium dans le nickel des cathodes (anglais). *Anal. Chem.* **22**, p. 927-928 (1950).
[186] POWELL, R. A. et KINSER, C. A., Méthode à la dithizone pour déterminer le plomb dans la monazite (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 1139-1141 (1958).
[187] POWELL, W. A. et SAYLOR, J. H., Détermination fluorimétrique des traces de fluor (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 960-966 (1953).
[188] PRICE, M. J. et WALKER, O. J., Dosage des fluorures dans l'eau par la méthode à l'aluminium et l'hématoxyline (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 1593-1595 (1952).
[189] QUINHAN, K. P. et de SESA, M. A., Dosage spectrophotométrique du phosphore à l'état d'acide phosphomolybdovanadique (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1626-1629 (1955).
[190] REED, J. F., Détermination de petites quantités d'arsenic dans le silicium (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 1122-1124 (1958).
[191] REVINSON, D. et HARTLEY, J. H., Dosage spectrophotométrique de l'ion fluorure (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 794-797 (1953).
[192] RHODES, D. N., Microdosage du phosphore (anglais). *Nature* **176**, p. 215-216 (1955).
[193] ROGINA, B. et DUBRAVCIC, M., Microdosage des iodures par arrêt de la réduction catalytique des ions cériques (yougoslave). *Analysl.* **78**, p. 594-599 (1953).
[194] SANCHIS, J. M., Dosage des fluorures dans les eaux naturelles (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **6**, p. 134-135 (1934).
[195] SANDELL, E. B., *Colorimetric Determination of Traces of Metals* (anglais). Ed. Interscience Pub. New York (1952).
[196] SCHAFFER, F. L., FONG, J., et KIRK, P. L., Dosage des phosphates en quantités inférieures ou égales au microgramme (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 343-346 (1953).
[197] SCHARRER, K. et KUHN, H., Etudes sur la sensibilité et la précision de la méthode à la quinalizarine lors du dosage de très petites quantités de bore (allemand). *Ber. Olerhess. Gesellsch. Nat. Heilkde Giessen Naturwissensch. Abt.* **27**, p. 72-84 (1954).
[198] SCHARNEBECK, C., Détermination des traces de bore dans les alliages de métaux légers à haute teneur en silicium (allemand). *Chem. Tech. Dtsch.* **9**, p. 416-418 (1957).
[199] SCHNEIDER, W. A. S. et SANDELL, E. B., Dosage photométrique de traces de germanium après extraction au tétrachlorure de carbone (anglais). *Mikrochim. Acta.* p. 263-268 (1954).
[200] SHAW, W. M., Détermination colorimétrique du fluor dans les eaux et les extraits de sols (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1213-1214 (1954).
[201] SHERWOOD, R. M. et CHAPMAN, F. W., Nouvelles techniques d'analyse de mélanges de métaux traces (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 88-93 (1955).
[202] SILVERMAN, L., Détermination avec précision du plomb dans le cuivre de haute qualité. Méthode colorimétrique avec la dithizone et électrodéposition gravimétrique (anglais). *Anal. Chem.* **20**, p. 906-909 (1948).
[203] SILVERMAN, L. et TREGO, K., Dosage de microquantités de bore dans l'uranium métal et dans les solutions de chlorure d'uranyle (anglais). *Anal. Chim.* Acta **15**, p. 439-445 (1956).
[204] SILVERMAN, L. et TREGO, K., Détermination colorimétrique du bore par la méthode du curcumin en solution dans l'acétone (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1264-1268 (1953).
[205] SIMONS, L. H., MONAGNAN, P. H. et TAGGART, M. S., L'aluminium et le fer dans les eaux de surface de l'atlantique et du golfe de Mexico. Dosage et circonstance (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 989-990 (1953).
[206] SMITH, W. C., GOUDIE, A. J. et SILVERTSON, J. N., Détermination colorimétrique des traces d'acide borique dans les milieux biologiques (anglais). *Anal. Chem.* **27**, (p. 295-297 (1955).
[207] SPECKER, H. et HARTKAMP, H., Séparation de petites quantités d'aluminium en présence de fortes quantités de fer et dosage photométrique de l'alumininm avec le 8-quinolinol (allemand). *Z. Anal. Chem.* **142**, p. 166-173 (1954).

[208] SPECKER, H. et HARTKAMP, H., Dosage photométrique de Ni, Al et Mn dans les aciers bruts (allemand). *Z. Anal. Chem.* **145**, p. 260-265 (1955).
[209] STRAFFORD, M., Méthode colorimétrique pour le dosage de petites quantités d'étain dans la matière organique. *Mikrochim. Acta* **21**, p. 306-313 (1937).
[210] STRAFFORD, M. et WYATT, P. F., Dosage de petites quantités d'aluminium par la méthode à l'aurinetricarboxylate (anglais). *Analyst.* **72**, p. 54-56 (1947).
[211] SUDO, E., Dosage de composés métalliques organiques par la méthode d'extraction. Bismuth et antimoine (japonais). *J. Chem. Soc. Japan* **75**, p. 1291-1294 (1954).
[212] SUGAWARA, K., TANAKA, M. et KANAMORI, S., Microdosage spectrophotométrique de l'arsenic dans les eaux et son application aux silicates et aux composés biologiques (anglais). *Bull. Chem. Soc. Jap.* **29**, p. 670-673 (1956).
[213] TAVERNIER, J. et JACQUIN, P., Microdosage du bore par la quinalizarine. Application au dosage du bore dans les sols. *C. R. Acad. Agri.* **35**, p. 270-275 (1949).
[214] TEICHER, H. et GORDON, L., Détermination spectrophotométrique de l'étain (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1182-1185 (1953).
[215] THALER, H. et MUEHLBERGER, F. H., Dosage de l'aluminium dans les aliments et les substances biologiques (allemand). *Z. Anal. Chem.* **144**, p. 241-256 (1955).
[216] TOMPSETT, S. L., Le dosage et la distribution du plomb dans les tissus et les excréments humains (anglais). *Analyst.* **81**, p. 330-339 (1956).
[217] TUNG-WHEI CHON, D. et ROBINSON, R. J., Les formes de silicates utilisables pour le dosage colorimétrique (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 646-648 (1953).
[218] VIAL de SACHY, H., Procédé simple de détection de l'arsenic. *Ann. Falsif. Fraudes Fr.* **50**, p. 53-54 (1957).
[219] WARD, F. N. et GROWE, H. C., Dosage colorimétrique des traces de bismuth dans les roches (anglais). *Geol. Surv. U. S. A.* **1036**, p. 173-179 (1956).
[220] WARD, F. N. et LAKIN, H. W., Dosage des traces d'antimoine dans les sols et les roches (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1168-1173 (1954).
[221] WEST, P. W. et COLL, H., Dosage spectrophotométrique du bismuth avec l'acide d'éthylène diaminetétracétique (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1221-1224 (1955).
[222] WHITE, C. E. et COLL. Analyse fluorimétrique (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 1965-1968 (1952).
[223] WOLK, H., Contribution au dosage photométrique des faibles teneurs de silicium dans l'acier (allemand). *Arch. Eisen Dtsch.* **27**, p. 333-336 (1954).
[224] WOOLLEY, J. F., Dosage colorimétrique du thallium dans les alliages étain-cadmium (anglais). *Analyst* **83**, p. 477-479 (1958).
[225] WYATT, P. F., Le diéthyldithiocarbamate de diéthylammonium pour la séparation et le dosage de petites quantités de métaux. II. L'isolement et le dosage de As, Sb et Sn dans les composés organiques (anglais). *Analyst* **80**, p. 368-379 (1955).
[226] ZURLO, N. et MESCHIA, E., Microdosage titrimétrique du plomb par la dithizone dans l'air et dans les substances biologiques (italien). *Med. Lav. Ital.* **45**, p. 668-674 (1954).

TROISIÈME PARTIE

ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION

CHAPITRE XI

ANALYSE SPECTROGRAPHIQUE THÉORIE. APPAREILLAGE. MÉTHODE

1. GÉNÉRALITÉS

1.1. Notions théoriques élémentaires.

Toute radiation spectrale est caractérisée par une perturbation électromagnétique sinusoïdale du milieu où elle se propage. Cette oscillation est définie par sa période T ou sa fréquence $\nu = 1/T$ et par son amplitude.

La longueur d'onde d'une radiation dans le vide est :

$$\lambda_0 = c.T = \frac{c}{\nu}$$

c = vitesse de la lumière $\simeq 3.10^{10}$ cm/s.

On appelle encore nombre d'ondes l'inverse de la longueur d'onde :

$$\nu' = \frac{1}{\lambda_0} \text{ cm}^{-1} = \frac{\nu}{c}$$

les longueurs d'onde sont exprimées en *angströms* Å ou en $m\mu$:

$$1 \text{ Å} = 10^{-1} \text{ m}\mu = 10^{-4} \ \mu$$

Bohr a montré que l'atome était formé d'un noyau autour duquel gravitent des électrons répartis sur différentes couches ou orbites. Sous l'influence d'une excitation, l'électron passe d'une trajectoire stable à une autre, tandis que son énergie varie de dW ; en revenant sur l'orbite initiale l'électron libère cette énergie sous forme de radiation électromagnétique selon la relation établie par Planck en 1900 :

$$dW = h\nu_0$$

h = constante de Plank ($= 6{,}55.10^{-27}$ erg par seconde).

ν_0 = fréquence de la radiation dans le vide.

L'énergie de l'électron dans son état stable a été calculée :

$$W = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \times \frac{1}{n^2}$$

m : masse de l'électron,
e : charge de l'électron,
h : constante de Planck,
n : nombre entier positif,
en posant :

$$R = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c} \qquad \text{(constante de Rydberg)}$$

on a :

$$W = -\frac{Rhc}{n^2}.$$

D'une façon générale, il y a émission de radiation lorsque l'énergie d'un électron passe de la valeur W_2 (couche n_2) à la valeur W_1 correspondant à l'orbite stationnaire (couche n_1).

Lorsque des électrons originaires d'une orbite n_1, transportés par excitation sur les orbites n_2, n_3, ..., n, reviennent sur l'orbite n_1, l'énergie qu'ils libèrent se traduit par l'émission d'une série de raies spectrales. La fréquence ν de chacune de ces raies est donnée par l'expression :

$$\nu = \frac{W_2 - W_1}{h},$$

$$\nu = Rc\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

le nombre d'ondes correspondant $\nu' = \nu/c$ est :

$$\nu' = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n^2}\right).$$

Cette formule avait été déterminée expérimentalement par BALMER en 1885 pour l'atome d'hydrogène : lorsque $n_1 = 2$ et $n = 3, 4, 5...$ on obtient la série de raies découvertes par BALMER dans le spectre visible :

$$\nu' = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad (n > 2)$$

$R = 109\,677{,}6\ \text{cm}^{-1}$ (constante de Rydberg pour l'hydrogène).

Plus tard on a découvert d'autres séries : dans l'« *ultra-violet* », la série de Lyman :

$$\nu' = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad (n > 1)$$

et dans l'« *infra-rouge* », la série de Paschen :

$$\nu' = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad (n > 3)$$

D'une façon générale, on peut obtenir les fréquences de toutes les radiations de l'hydrogène en faisant la différence d'une suite de deux valeurs $\frac{Rc}{n^2}$ dites *termes spectraux* :

$$\nu = \triangle \frac{Rc}{n^2}$$

où n prend toutes les valeurs entières.

Pour d'autres éléments, RITZ et RYDBERG ont proposé des formules analogues :

$$\nu' = A - \frac{R}{(n + \mu)^2} \qquad \text{(nombre d'ondes)}$$

$R = 109\,677{,}6\ \text{cm}^{-1}$, ou encore :

$$\nu' = A - \frac{R}{(n + \mu + \delta/n)^2}$$

μ et δ sont des facteurs correctifs fonction de l'atome et toujours inférieurs à l'unité.

A est une constante représentant la limite de convergence de ν' quand n croît indéfiniment.

Ces formules permettent de mettre en évidence les séries de raies des éléments.

Inversement, lorsqu'un atome, se trouvant au niveau d'énergie W_1 reçoit un rayonnement comprenant des radiations de fréquence ν, il peut *absorber* un quantum $h\nu$ de l'énergie transportée par ces radiations, et passer ainsi à l'état d'énergie :

$$W_2 = W_1 + h\nu$$

KIRCHHOFF a résumé les phénomènes d'*absorption atomique* par la règle suivante : « un corps, soumis à certaines conditions d'excitation, ne peut émettre que les radiations qu'il est susceptible d'absorber dans les mêmes conditions ».

Pratiquement, les seules raies qui puissent être absorbées sont celles qui, dans le processus d'émission, aboutissent au niveau d'énergie le plus bas (raies de résonance). Une méthode d'analyse spectrale est fondée sur ces principes (voir chapitre XIII, paragraphe 5.1.1).

1.2. Principe de l'analyse spectrale. Méthodes.

L'énergie nécessaire pour qu'un atome émette une raie de fréquence $\nu = (W_2 - W_1)/h$ est appelée « *potentiel d'excitation* » et s'exprime en *électron-volt* : on conçoit que la production d'une raie spectrale soit essentiellement fonction de la source d'excitation. Lorsque l'énergie d'excitation de la source est suffisante pour éliminer définitivement un électron d'un atome, celui-ci est ionisé ; le *potentiel d'ionisation* exprime l'énergie nécessaire pour ioniser

l'atome ; toute énergie supérieure au potentiel d'ionisation provoque le déplacement de nouveaux électrons en donnant le spectre de l'ion.

Le spectre de l'atome neutre est relativement facile à produire : les *flammes* classiques ont une énergie souvent suffisante pour exciter le spectre de nombreux atomes : alcalins, alcalino-terreux, magnésium, chrome, manganèse..., l'*arc* ou l'*étincelle* électriques peuvent exciter le spectre de tous les atomes neutres et de quelques atomes ionisés, une, deux ou plusieurs fois. Les raies d'atomes neutres sont désignées par le symbole de l'élément accompagné du chiffre I : Na I, les raies d'atomes ionisés une fois (ayant perdu un électron), par le symbole et le chiffre II : Na II, les raies d'atomes ionisés deux fois (ayant perdu deux électrons), par le symbole et le chiffre III : Na III et ainsi de suite. En fait, il est souvent difficile de faire une distinction précise entre spectres de flammes, d'arc ou d'étincelle ; certaines raies apparaissent dans tous les spectres.

La spectroanalyse qualitative est basée sur l'identification des éléments par le spectre de leurs atomes neutres ou ionisés.

L'intensité d'une raie donnée est fonction du nombre d'atomes soumis à l'excitation : si I est l'intensité de la raie et N le nombre d'atomes qui entrent en jeu, il n'y a proportionnalité entre I et N que dans des conditions particulières souvent difficiles à réaliser ; on a alors :

$$I = K.N \text{ ou } \log I = \log K + \log N$$

où K est une constante.

Cette relation est vérifiée en particulier dans le cas de très faibles traces d'élément où les phénomènes de réabsorption (ou *self-absorption*) de raies par les atomes neutres, non excités ne risquent pas d'intervenir. Pratiquement on a une relation de la forme :

$$I = KN^m$$

ou

$$\log I = \log K + m \log N$$

K et m sont des constantes qui dépendent de la raie elle-même, autrement dit, de l'atome ou de l'ion excité, et des conditions d'excitation : m est en général inférieur à l'unité ($m \leqslant 1$).

Cette relation est à la base de la spectroanalyse quantitative. Dans des conditions d'excitation données, les intensités des raies des éléments constituant un milieu complexe ont entre elles une relation qui ne dépend que de la concentration des éléments ; en général une faible variation dans la concentration d'un élément dans la source d'émission n'entraîne pas de variation dans l'intensité de raies des autres éléments ; cependant le rapport des intensités de deux raies émises par un seul ou par deux éléments différents peut varier largement avec le mode d'excitation : flamme, arc, étincelle ; et l'on doit dans toute la mesure du possible utiliser des conditions d'excitation reproductibles : pour la *flamme*, l'alimentation de l'échantillon, la nature et le débit des gaz doivent être rigoureusement contrôlés : pour l'*arc* et l'*étincelle*, la

nature et la résistance des électrodes, le courant et la tension entre les électrodes sont surveillés et maintenus constants ; l'analyse quantitative consiste à comparer les produits étudiés à une série d'échantillons synthétiques de même composition de base.

Les méthodes analytiques fournissant les meilleurs résultats, en évitant les erreurs provenant des variations de la source, sont fondées sur la mesure comparative de deux raies spectrales appartenant l'une à l'élément dosé, l'autre à un élément convenablement choisi comme étalon interne et présent en quantité connue dans la source :

Soient I_X et I_E les intensités d'une raie caractéristique de l'élément étudié X et de l'élément étalon interne E, C_X et C_E les concentrations respectives des deux éléments, on peut écrire :

$$C_X = C_E \,.\, f\left(\frac{I_X}{I_E}\right)$$

La détermination d'une concentration C_X se ramène à la mesure d'un rapport d'intensités de raies spectrales ; il est essentiel de faire un choix convenable de l'élément étalon interne et des raies utilisables pour le dosage. C'est le principe de la méthode des étalons internes : GERLACH et SCHWEITZER [16].

Les *raies ultimes*, définies par de GRAMONT [17], sont les raies les plus sensibles des divers éléments : ce sont celles qui subsistent dans le spectre quand la concentration de l'élément dans la source d'émission diminue pour devenir très faible ; ces raies dépendent de la source d'excitation et ne sont pas toujours les plus intenses du spectre de l'élément. Les raies ultimes sont celles généralement utilisées pour l'analyse des éléments à l'état de traces. Deux tables de raies ultimes sont données p. 668 et 673.

D'une façon générale, une raie est utilisable en analyse quantitative si le rapport $\mathrm{d}I/\mathrm{d}C$ de la variation d'intensité de la raie en fonction de la concentration est aussi grand que possible ; GERLACH et SCHWEITZER ont montré que les raies correspondant au niveau fondamental sont facilement réabsorbées quand la concentration de l'élément croît : il y a en effet, simultanément, augmentation du nombre des atomes émetteurs et réabsorption des radiations par les atomes neutres ; ainsi pour les raies ultimes la proportionnalité entre I et C n'est respectée qu'aux très faibles concentrations : il est souvent nécessaire, pour être quantitatif, que l'examen spectral soit effectué sur des quantités d'éléments à l'état de traces dans la source d'excitation : bien souvent, la détermination d'éléments majeurs se ramène à l'aide d'une dilution convenable, au problème analytique des éléments traces.

Les phénomènes de réabsorption ou « self-absorption » qui ont un rôle perturbateur dans l'analyse spectrale par émission sont, en revanche, à la base d'une nouvelle méthode analytique dite « *d'absorption atomique* » (voir chapitre XIII, paragraphe 5).

A côté de la méthode des *étalons internes* aujourd'hui la plus employée, on peut citer la méthode de *comparaison* qui consiste à comparer dans les mêmes

conditions spectrales une raie convenable de l'élément étudié à la même raie d'un échantillon étalon ; cette méthode due à de GRAMMONT est une excellente méthode *semi-quantitative* convenant particulièrement bien à l'analyse de routine ; le fait de ne pas tenir compte des fluctuations de la source est gênant en analyse quantitative par spectrographie d'arc ou d'étincelle ; c'est, en revanche, la méthode généralement utilisée en spectrographie ou spectrophotométrie de flamme. TRICHE [34] a proposé d'autre part, la méthode de l'*étalon externe* qui consiste à utiliser comme raie étalon, une raie d'un élément constituant l'autre électrode.

1.3. Méthode des étalons internes.

Cette méthode, dont le principe a été défini plus haut, est la plus employée en spectrographie, et en particulier dans l'analyse des éléments traces : Soient I_X et I_E, les intensités des raies caractéristiques de l'élément dosé X et de l'élément étalon interne E dont les concentrations sont C_X et C_E dans la source d'excitation, on a les égalités :

$$I_X = K_X \,.\, C_X^{m_X} \quad \text{et} \quad I_E = K_E \,.\, C_E^{m_E}$$

(K_X, K_E, m_X et m_E sont des constantes définies plus haut) d'où il résulte :

$$\log \frac{I_X}{I_E} = \log \frac{K_X}{K_E} + \log C_X^{m_X} - \log C_E^{m_E}$$

Pratiquement comme $C_E^{m_E}$ est constant, l'équation prend la forme :

$$\log \frac{I_X}{I_E} = \log K + m_X \log C_X$$

la courbe représentative de $\log I_X/I_E$ en fonction de $\log C_X$ permet de définir la précision de l'analyse ; si cette courbe peut être assimilée à une droite, on constate que la précision est d'autant plus grande que la pente de la courbe est plus forte.

Ainsi la sensibilité et la précision de la méthode des étalons internes sont fonction des conditions d'excitation, de la nature de l'élément pris comme étalon interne et des raies choisies.

Un certain nombre de facteurs doivent être considérés dans le choix de l'*étalon interne* :

1° l'étalon interne est un élément sous forme de métal, d'oxyde ou de sel ; sa concentration doit généralement être faible dans la source d'excitation.

2° les vitesses de volatilisation du composé étalon interne et de l'élément analysé doivent être analogues.

3° les raies de l'élément analysé et de l'étalon interne doivent avoir des potentiels d'excitation voisins.

4° la raie de l'étalon interne doit présenter une *self-absorption* aussi faible que possible (réabsorption de la raie par l'atome à l'état fondamental).

5° l'élément introduit dans l'échantillon pour servir d'étalon interne doit être de pureté suffisante.

6° lorsque l'élément étalon interne est ajouté en très faibles quantités au milieu étudié, on doit s'assurer au préalable que l'échantillon ne contient pas de traces de cet élément ou du moins, que ces traces sont négligeables par rapport à la quantité d'élément étalon ajouté.

7° les raies choisies pour l'élément étudié et l'étalon interne doivent être suffisamment voisines dans le spectre.

Les tableaux XI-1 et XI-2 (d'après AHRENS) [1] donnent quelques renseignements utiles sur le choix de l'étalon interne : température d'ébullition des éléments et de leurs oxydes ; ordre de volatilisation des quelques éléments : à l'état d'éléments, de sulfures, oxydes, sulfates, carbonates, silicates, phosphates.

TABLEAU XI.1.

Températures d'ébullition de quelques éléments et oxydes stables (°C)

Ag	1950	Ga_2O_3	*pf* 1900	P_2O_5	*s* 350
Ag_2O	*d* > 300	Ge	2700	Rb	700
Al	1800	GeO_2	*pf* 1100	Rb_2O	*d* 400
Al_2O_3	2250	Hf	3200	Rh	4500
As	*s* 615	HfO_2	5400	Ru	4900
As_2O_3	*s* 190	Hg	357	Sc	2400
Au	2600	HgO	*d* 500	Sc_2O_3	4450
Ba	1140	In	1450	Si	2600
BaO	*ca* 2000	In_2O_3	*d* 850	SiO_2	2230-2590
Be	1530	Ir	4400-5300	Sr	1150
BeO	*ca* 3900	K	760	SrO	*pf* 2430
Bi	1470	La	1800	SnO_2	*d* 1130
Bi_2O_3	1890 (?)	La_2O_3	4200	Ta	6000
B	2550	Li	1610	Ta_2O_5	*d* 1470
B_2O_3	1230	Li_2O	*pf* 1700	Te	1390
C	4200	Mn	1900	TeO_2	*s* 450
Ca	1240	MnO	*pf* 1650	Tl	1460
CaO	2850	Mn_3O_4	*pf* 1705	Tl_2O	1080
Cd	767	Mg	1110	Th	5200
CdO	*d* 950-1000	MgO	*pf* 2500-2800	ThO_2	4400
Ce	1400	Mo	3700-5700	Ti	5100
CeO_2	*pf* 1950	MoO_3	*s*	TiO_2	*d* 1640
Co	2900	Na	880	V	3000
CoO	*pf* 1935	Na_2O	*s* 1275	V_2O_5	*d* 1750
Cr	2200	Nb	3700	W	5900-6700
Cr_2O_3	*pf* 1990	Nb_2O_5	*pf* 1520	WO_3	*s*
Cs	670	Ni	2900	Y	*d* 2500
Cs_2O	*d* 360-400	NiO	3380	Y_2O_3	*pf* 2400
Cu	2310	Os	5500	Zn	907
CuO	*d* 1030	Pb	1610	ZnO	*s* 1800
Fe	3000	PbO	*pf* 890	Zr	5050
FeO	*pf* 1420	Pd	2540	ZrO_2	5000
Fe_2O_3	*pf* 1565	Pt	4300		
Ga	2000	P	280		

d : décomposé, *pf* : point de fusion, *s* : sublimé, *ca* : valeur calculée

TABLEAU XI.2.

Ordre de volatilisation de quelques éléments dans l'arc électrique

Sous forme d'éléments	Hg > As > Cd > Zn > Sb ⩾ Bi > Tl > Mn > Ag, Sn, Cu > In, Ga, Ge > Au > Fe, Co, Ni ⩾ Pt ⩾ Zr, Mo, Re, Ta et W.
Sous forme de sulfures	As, Hg > Sn, Ge ⩾ Cd > Sb, Pb ⩾ Bi > Zn, Tl > In > Cu > Fe, Co, Ni, Mn, Ag ⩾ Mo, Re
Sous forme d'oxydes sulfates carbonates silicates phosphates	As, Hg > Cd > Pb, Bi, Tl > In, Ag, Zn > | Cu, Ga > Sn > Li, Na, K, Rb, Cs > | Mn >, Cr, Mo?, W?, Si, Fe, Co, Ni > | Mg > Al, Ca, Ba, Sr, V > Ti > | Be, Ta, Nb > Sc, La, Y et la plupart des terres rares > ¦ Zr, Hf

Le signe \| indique une répartition des éléments en trois groupes : éléments volatils, moyennement volatils et non volatils ; ces groupes sont eux-mêmes subdivisés en sous-groupes par le signe ¦. ⩾ signifie très supérieur à.

Pour toutes informations complémentaires sur les bases physiques de la spectrographie et de l'analyse spectrale on pourra consulter les ouvrages de MITCHELL [25], BRODE [12], AHRENS [1], HARRISON [18], MONNOT [26], MICHEL [24] ...

2. APPAREILLAGE, SOURCE D'EXCITATION

Les paragraphes qui suivent ne doivent pas être considérés comme l'inventaire des appareils et instruments utilisés en spectrographie : ne sont étudiés que quelques appareils couramment utilisés dans l'analyse des éléments traces : analyse qualitative, semi-quantitative et quantitative par spectrographie de flamme, d'arc et d'étincelle.

Pratiquement, l'installation spectrographique comprend :

1° la *source d'excitation* : flamme, arc, étincelle.

2° l'*appareil dispersif* : spectrographe à prisme de quartz.

3° l'appareillage d'*étude des raies* : comparateur, microphotomètre.

4° un certain nombre d'accessoires divers : taille-électrodes, secteur logarithmique et accessoires optiques, matériel photographique.

2.1. Les flammes.

Les flammes sont, du point de vue spectral, des sources purement thermiques offrant une température de 1 500 à 3 000 °C suivant leur nature ; leur énergie d'excitation est relativement faible ; les éléments à faible potentiel d'excitation y sont excités de façon intense : *alcalins*, *alcalino-terreux* ...

Le tableau XI-3 (d'après MAVRODINEANU et BOITEUX) [22] donne les températures des flammes usuellement employées ; les plus recommandées pour l'analyse des éléments traces utilisent l'*hydrogène* ou l'*acétylène* comme combustible : les flammes oxhydriques (2 600 °C) et oxyacétyléniques (3 100 °C) sont fréquemment utilisées car elles sont les plus chaudes ; toutefois, la flamme oxyacétylénique possède un fond spectral notable venant réduire la sensibilité de l'analyse et par suite limiter ses possibilités d'applications. Moins sensible, la flamme air-acétylène est cependant très employée : elle est facile à réaliser et à manipuler ; les figures XI-1 à XI-4 schématisent le principe de quelques-unes de ces sources.

TABLEAU XI.3.

Températures de quelques flammes.

Combustibles	Comburants	Réactions théoriques	Combustible (%)	Températures maximales (°C) mesures expérimentales
Hydrogène	oxygène	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O - 58\,000$ cal	78	2 660
	air	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 + 2 N_2 \rightarrow H_2O + 2 N_2 - 58\,000$ cal	31,6	2 045
Propane	oxygène	$C_3H_8 + 5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O - 530\,570$ cal		2 850 (valeur calculée)
	air	$C_3H_8 + 5 O_2 + 20 N_2 \rightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O + 20 N_2 - 530\,570$ cal	4,15	1 925
Butane	oxygène	$C_4H_{10} + 6{,}5 O_2 \rightarrow 4 CO_2 + 5 H_2O - 687\,940$ cal		2 900
	air	$C_4H_{10} + 6{,}5 O_2 + 26 N_2 \rightarrow 4 CO_2 + 5 H_2O + 26 N_2 - 687\,940$ cal	3,2	1 895
Acétylène	oxygène	$C_2H_2 + O_2 \rightarrow 2 CO + H_2 - 106\,500$ cal	44	3 100
	air	$C_2H_2 + O_2 + 4 N_2 \rightarrow 2 CO + H_2 + 4 N_2 - 106\,500$ cal	9	2 325
Gaz de ville	oxygène	Gazde ville $+ 0{,}98 O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O - 108\,790$ cal	65	2 730
	air	Gaz de ville $+ 0{,}98 O_2 + 3{,}9 N_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + 3{,}9 N_2 - 108\,790$ cal	18	1 840

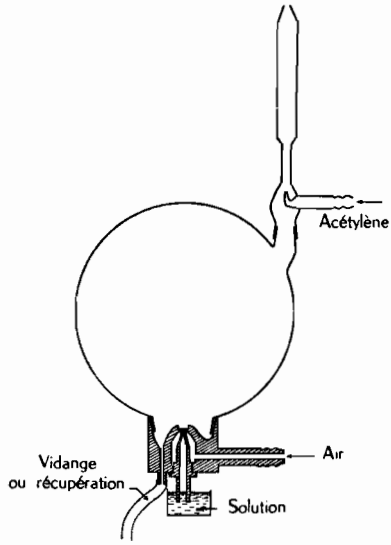


FIG. XI-1. — Ensemble « pulvérisateur-brûleur » pour flamme acétylène-air (d'après PINTA) [28].

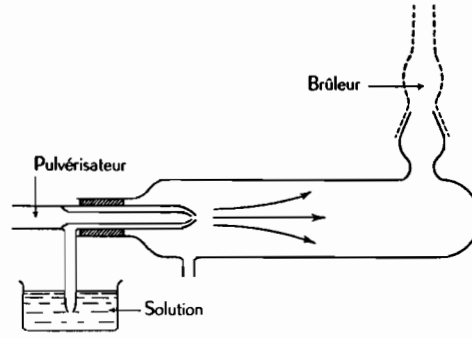


FIG. XI-2. — Pulvérisateur « externe » (d'après MAVRODINEANU et BOITEUX) [22].

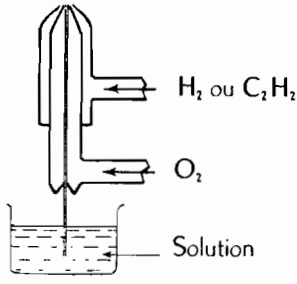


FIG. XI-3. — Pulvérisateur-brûleur à injection directe (d'après BECKMANN).

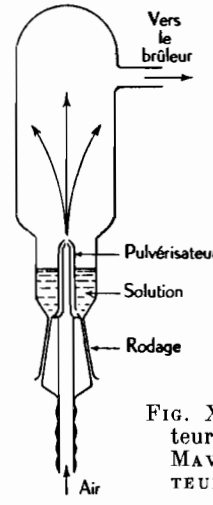


FIG. XI-4. — Pulvérisateur « interne » (d'après MAVRODINEANU et BOITEUX) [22].

L'échantillon, solubilisé par attaque acide, est pulvérisé, en général, par le gaz comburant, dans une chambre de pulvérisation destinée à homogénéiser le brouillard formé ; la partie la plus fine de ce brouillard alimente le brûleur; les gouttelettes les plus grosses, évacuées de la chambre de pulvérisation peuvent être récupérées et à nouveau pulvérisées (figures XI-1 et XI-4). Il est possible avec un dispositif convenablement agencé de réaliser à partir d'un volume de 10 ml de solution, des expositions spectrographiques de 10 à 15 minutes.

Si l'échantillon est introduit dans la source, en solution généralement *aqueuse*, il est possible également de l'utiliser en solution *organique* : acétone, benzène, toluène, chloroforme ...

Les flammes sont des sources suffisamment stables pour être directement utilisées en analyse quantitative sans qu'il soit besoin d'introduire dans la solution de l'échantillon un élément étalon interne.

L'emploi de la flamme est spécialement recommandé dans l'analyse spectrale des éléments traces tels que : lithium, sodium, potassium, rubidium, calcium, strontium.

Les applications pratiques de la spectrographie de flamme sont décrites chapitre XII.

A consulter : LUNDEGARDH [20], PINTA [27, 28], MAVRODINEANU et BOITEUX [22], DEAN [13 ter], HERRMANN [18 bis], BURRIEL-MARTI et RAMIREZ-MUNOZ [13 bis].

2.2. Arc électrique.

L'arc est obtenu par le passage d'un courant de 2 à 30 ampères entre deux électrodes sous un potentiel de quelques dizaines à quelques centaines de volts ; c'est une source d'excitation thermique dont la température varie de 2 000 à 8 000 °C suivant ses caractéristiques, sa nature, la forme des électrodes et la région de la décharge. L'arc est une source spectrale beaucoup plus puissante que la flamme ; de nombreux éléments, soit la plupart des métaux et quelques métalloïdes, y sont excités avec une sensibilité suffisante pour l'analyse de traces. Le tableau XI-4 donne les potentiels d'ionisation de quelques éléments dans l'arc électrique et la température utile correspondante.

TABLEAU XI.4.

Températures et potentiels d'ionisation des éléments.

Eléments	Potentiels d'ionisation (volts)	Températures absolues (°K)	Eléments	Potentiels d'ionisation (volts)	Températures absolues (°K)
Cs	3,9	2 900	Ag	7,6	5 400
K	4,3	3 200	Mg	7,7	5 400
Na	5,1	3 700	Cu	7,7	5 400
Li	5,4	3 800	Fe	7,9	5 500
La	5,6	4 000	Co	7,9	5 500
Al	6,0	4 300	W	8,0	5 600
Ca	6,1	4 300	Si	8,2	5 700
Y	6,6	4 700	B	8,3	5 900
Ce	6,6	4 700	Sb	8,6	6 000
Ti	6,8	4 800	Pt	9,0	6 200
Cr	6,8	4 800	Au	9,2	6 400
Zr	7,0	4 900	Be	9,3	6 400
Sn	7,3	5 200	Zn	9,4	6 500
Pb	7,4	5 200	Hg	10,4	6 900
Mn	7,4	5 200	As	10,5	7 200
Mo	7,4	5 200	P	11,0	7 500
			C	11,3	7 700

Les types d'arc les plus employés sont les suivants :

— l'arc à courant continu sous basse tension,
— l'arc à courant alternatif sous haute tension.
— l'arc à courant continu intermittent.

2.2.1. L'arc à courant continu.

Le courant continu utilisé est obtenu à partir d'un redresseur ou d'une génératrice ; le montage est schématisé figure XI-5 : le circuit comprend une résistance $\mathbf{R_1}$ de 110 ohms (15 A) variable par plots intermédiaires situés à 15, 16, 17, 18, 19, 21, 23, 25, 28, 34, 40, 52, 64, 84 et 110 ohms, et une résistance $\mathbf{R_2}$ (190 Ω, 2,8 A) en parallèle avec $\mathbf{R_1}$; ce jeu de résistances permet d'ajuster avec précision le courant dans l'arc. L'inductance **L** est facultative ; elle contribue à réduire les fluctuations de l'arc.

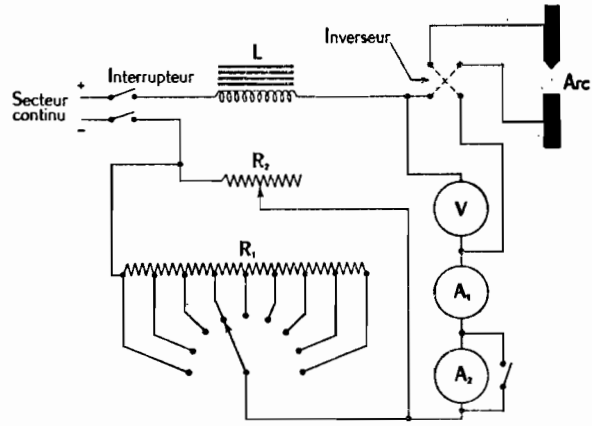


FIG. XI-5. — Alimentation de l'arc à courant continu (d'après MITCHELL) [25].

L'arc continu entre électrodes de carbone ou de graphite est la source spectrale la plus utilisée dans l'analyse des éléments-traces : elle est particulièrement sensible et n'exige que des quantités très faibles de substances : quelques milligrammes.

L'échantillon étudié est placé soit dans l'électrode négative (méthode de l'*arc cathodique*) soit dans l'électrode positive (méthode de l'*arc anodique*) ; dans ces deux cas, on spectrographie la décharge entre les électrodes ; la figure XI-6 montre les formes d'électrodes les plus utilisées.

MANNKOPFF et PETERS [21] ont montré que la région de l'arc au carbone où les émissions sont les plus intenses est située, dans la décharge, au voisinage immédiat de la cathode ; cette augmentation apparente d'intensité est vraisemblablement due au fait qu'à cet endroit précis, la concentration des ions et atomes est la plus forte. Cette méthode d'excitation à « *couche cathodique* »

est largement exploitée dans l'analyse des éléments traces ; l'échantillon est introduit dans une électrode appropriée (figure XI-6, **A**, **E**, **F**) jouant le rôle de cathode dans un arc de 10 à 12 mm de longueur ; la région voisine de la cathode (2 mm) est spectrographiée à l'aide d'un dispositif optique convenable.

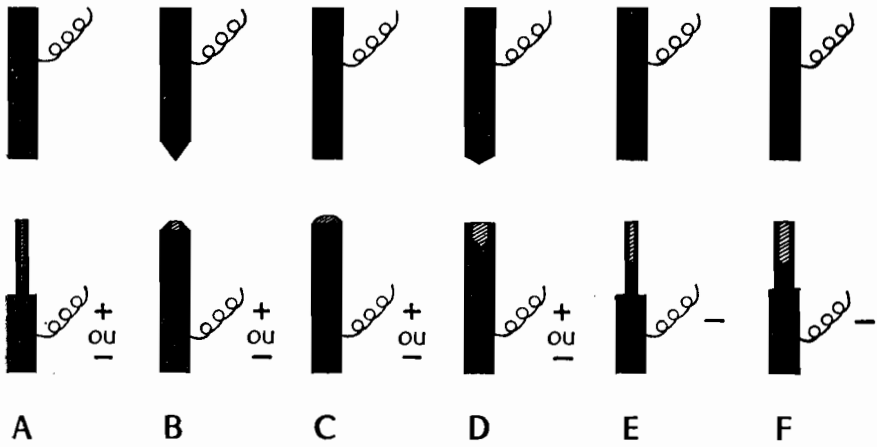


FIG. XI-6. — Electrodes utilisées en spectrographie d'arc.

L'arc continu (cathodique ou anodique) est très utilisé en analyse qualitative et semi-quantitative ; son instabilité rend quelque peu délicate l'analyse quantitative ; pour y remédier, on doit surveiller constamment les conditions d'excitation : courant, écartement entre électrodes, centrage optique de la source.

La nature des électrodes est encore un facteur important dans l'arc à courant continu : on emploie généralement soit le *graphite* soit le *carbone* bien que ces deux variétés soient encore souvent confondues dans l'esprit du spectrographiste. Si chimiquement le graphite et le carbone sont identiques, leurs structures physiques sont très différentes : le graphite est un produit cristallisé et le carbone un produit amorphe. Dans l'arc électrique ces deux variétés se comportent très différemment : au point de vue calorifique comme au point de vue électrique le carbone est plus mauvais conducteur que le graphite ; le carbone se consume beaucoup plus rapidement que le graphite en raison de son échauffement. Les électrodes **B**, **C**, **D**, de la figure XI-6 sont de préférence en graphite, tandis que les électrodes **A**, **E** et **F** sont en carbone ; en effet, dans le dernier cas, la forme même de l'électrode exige que celle-ci soit consommée en même temps que la substance placée à l'intérieur ; il est alors nécessaire de rapprocher constamment les deux électrodes pendant la combustion de l'arc pour maintenir constant l'écartement entre les électrodes ; le carbone est surtout employé dans l'excitation cathodique et à couche cathodique.

A consulter : BARDOCZ [6], MELLICHAMP et FINNEGAN [23].

2.2.2. L'arc alternatif haute tension.

DUFFENDACK et THOMPSON [15] ont suggéré l'emploi d'un arc alternatif sous une alimentation de 2 000 à 4 000 V avec une intensité de 2 à 4 A et une tension en charge de 50 à 100 V. Le montage schématisé figure XI-7 comprend dans le circuit primaire du transformateur **T** 110/5 000 V une réactance **L** et une résistance **R** ; comparativement à l'arc en courant continu, cette source présente une meilleure stabilité ; la sensibilité y est inférieure, l'échauffement des électrodes est plus faible, ainsi que le fond spectral ; il y a en effet refroidissement des électrodes pendant la période d'extinction. Cet arc a été utilisé avec succès à l'analyse des solutions.

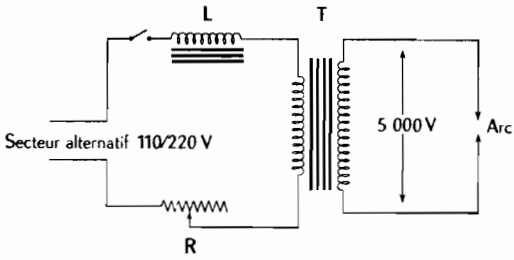


FIG. XI-7.
Arc alternatif.

A consulter : BARDOCZ [9], RUSANOV et ALEKSEEVA [29], BAISTROCCHI et GAZZI [2].

2.2.3. L'arc intermittent.

Pour éviter l'échauffement des électrodes, on a encore imaginé d'interrompre périodiquement l'arc, avec *ré-allumage* automatique : la coupure est effectuée par un interrupteur tournant et le ré-allumage par étincelle haute fréquence

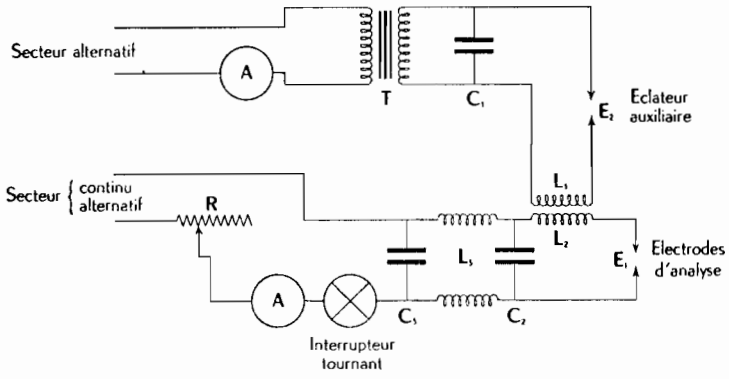


FIG. XI-8. — Arc intermittent.

entre les électrodes ; le montage de PFEILSTICKER est schématisé figure XI-8 ; il comprend un circuit oscillant C_1L_1 alimenté par le transformateur **T**, et servant à produire un courant de haute fréquence qui passe dans le circuit C_2L_2 de l'arc par l'intermédiaire du transformateur de TESLA L_1L_2 ; il se produit, en permanence, entre les électrodes E_1 une étincelle haute fréquence qui allume l'arc alimenté par le secteur, chaque fois que l'interrupteur tournant ferme le circuit ; dans ces conditions, l'arc jaillit par intermittence ; on peut régler la fréquence de l'allumage (1 à 10 par seconde) ainsi que la durée de chaque arc élémentaire (20 à 200 millisecondes). Cet arc peut être alimenté en courant alternatif ou en courant continu ; il possède une grande luminosité et une bonne stabilité.

A consulter : BARDOCZ [4,5,8,9,11], BUCKERT [13], SAITO [30,31]...

2.3. L'étincelle.

L'étincelle est une décharge disruptive entre deux électrodes sous haute tension ; il en résulte une ionisation des atomes constituant les électrodes. Une forte différence de potentiel favorise l'état d'ionisation des atomes et le spectre obtenu est une superposition des spectres de l'atome et des ions formés. En raison du faible échauffement des électrodes, l'échantillon étudié peut être mis dans l'électrode en solution aqueuse ou organique.

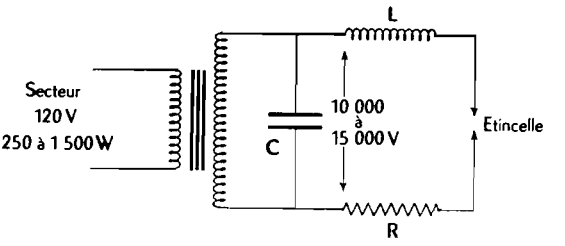


FIG. XI-9. — Générateur d'étincelle condensée.

On produit classiquement une étincelle électrique par la décharge d'un condensateur C_1 dans le circuit des électrodes qui comprend également une inductance **L** et une résistance **R** (figure XI-9) ; c'est le principe de l'*étincelle condensée.* Le courant de décharge est oscillant et donné par la relation :

$$I = V\sqrt{\frac{C}{L}}$$

I est l'amplitude du courant (en ampères), V la tension (en volts) de la décharge aux bornes du condensateur de capacité C (en farads), L la valeur de l'inductance (en henrys).

La valeur de I peut atteindre plusieurs centaines d'ampères, ce qui confère à la source une haute énergie d'ionisation.

Comme *exemple*, on peut citer les caractéristiques pratiques du générateur DURR :

$V_0 = 14\,000$ à $21\,000$ V.
$C = 0{,}001$ à $0{,}12$ µF.
$L = 0{,}05$ à 1 mH.
$R =$ quelques dizaines d'ohms.

En analyse quantitative, on doit stabiliser la tension V et régulariser le nombre de décharges intervenant par seconde ; en effet, dans le montage précédent la tension disruptive est fonction en particulier de l'état de surface des électrodes et de l'ionisation de l'air.

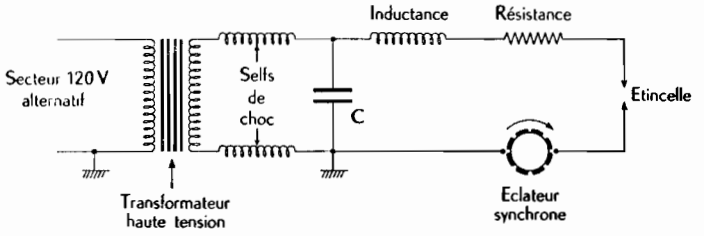


FIG. XI-10. — Générateur d'étincelle de FEUSSNER.

Pour stabiliser les décharges, on peut retenir le dispositif de FEUSSNER, figure XI-10, à étincelle commandée qui comporte, dans le circuit de décharge, un éclateur rotatif synchrone permettant le passage d'une étincelle auxiliaire lorsque l'électrode mobile de l'éclateur est située en face de l'électrode fixe ; on règle convenablement le calage du rotor de l'éclateur pour que les électrodes soient en regard quand la charge du condensateur est maximale.

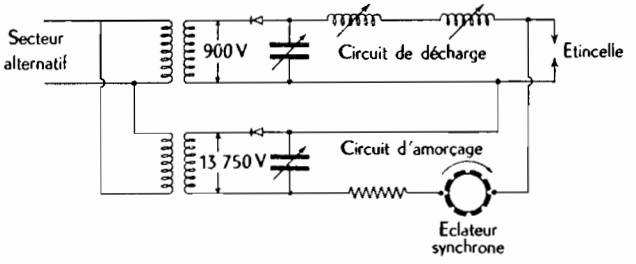


FIG. XI-11. — Générateur d'étincelle *Multisource*.

Dans certains générateurs modernes, on réalise l'amorçage de la décharge par une étincelle haute tension, commandée par un éclateur synchrone situé dans un circuit auxiliaire à faible puissance ; le montage est schématisé figure XI-11 (Multisource ARL).

A consulter : BARDOCZ [3, 5, 6, 7, 9], BUCKERT [13], DIENUM [14]...

2.4. Conclusion.

Si les *flammes*, en raison de leur faible puissance d'excitation, sont réservées à des cas particuliers, l'*arc* et l'*étincelle* restent les procédés d'excitation les plus employés.

L'arc continu offre une très grande sensibilité, particulièrement intéressante dans l'analyse qualitative des éléments traces ; son emploi en analyse quantitative exige un contrôle constant de son fonctionnement ; l'échauffement important des électrodes est responsable pour une large part de l'instabilité de l'arc ; on peut y remédier par l'emploi de l'arc alternatif ou de l'arc intermittent. L'étincelle est moins sensible que l'arc mais plus reproductible ; elle exige des quantités d'échantillons très faibles. Les interactions des éléments entre eux sont plus réduites dans l'étincelle que dans l'arc. En outre, l'alimentation d'un arc continu s'effectuant par volatilisation successive des éléments, il résulte qu'à un instant donné, le spectre n'est pas représentatif de la composition de l'échantillon. Cet inconvénient ne se retrouve pas dans l'arc alternatif ni dans l'étincelle où l'alimentation s'effectue par volatilisation brusque et globale d'une fraction de l'électrode. Cependant, on stabilise la volatilisation des éléments dans l'arc continu en incorporant l'échantillon étudié à une substance servant de tampon spectral (sulfate de potassium, nitrate de sodium, alumine...) et se trouvant dans la source d'excitation à une concentration supérieure ou au moins égale à la concentration de l'échantillon.

Les applications pratiques de la spectroscopie de flamme sont décrites chapitre XIII, les applications de l'arc, chapitres XIV, XV, XVI, les applications de l'étincelle, chapitre XVII.

3. APPAREILLAGE SPECTROGRAPHIQUE

Les systèmes optiques, analyseurs des radiations spectrales, utilisent la dispersion par le *prisme* et la diffraction par le *réseau*.

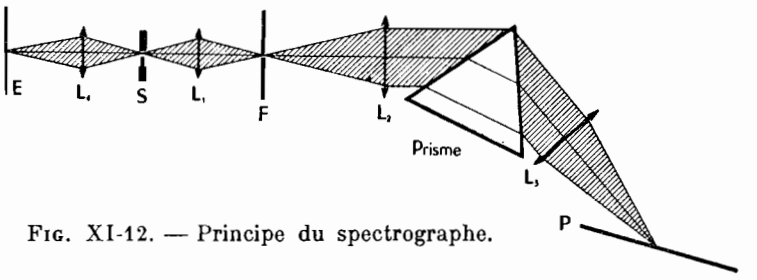


FIG. XI-12. — Principe du spectrographe.

Un spectrographe (figure XI-12) comprend essentiellement une *fente* d'entrée F dont la largeur réglable de 1 à 1 000 μ est destinée à laisser passer la lumière

incidente, un *objectif* $\mathbf{L_2}$ (collimateur), un *système dispersif* (prisme ou réseau), un *objectif* de focalisation ou de chambre $\mathbf{L_3}$ formant une image du spectre sur une surface **P** qui reçoit la plaque photographique enregistreuse ; Dans les spectromètres, la plaque est remplacée par un enregistreur photoélectrique. La source d'excitation est projetée sur la fente du spectrographe à l'aide d'une lentille convenable.

Dans le cas plus particulier du dosage spectrographique des éléments traces dans les milieux complexes un certain nombre de qualités doivent être exigées de l'appareil employé.

3.1. Propriétés.

Sans entrer dans la théorie de ces instruments, il est utile de rappeler brièvement les principales caractéristiques générales des appareils dispersifs.

3.1.1. Dispersion.

Si l'on considère deux radiations de longueurs d'onde voisines λ_1, λ_2, distantes de $d\lambda$, et faisant à la sortie du prisme un angle $d\theta$, on appelle dispersion angulaire le rapport $d\theta/d\lambda$. Dans le plan de focalisation du spectre, on définit la *dispersion linéaire* par le rapport $dl/d\lambda$ où dl est la distance entre deux raies différant entre elles de $d\lambda$; la dispersion linéaire est fonction de la distance focale de l'objectif de focalisation ; dans les appareils à prisme elle est fonction de l'indice de réfraction du milieu réfringent, et dans les appareils à réseau, du nombre de traits par unité de longueur et du numéro d'ordre du spectre. La dispersion varie en raison inverse du carré de la longueur d'onde dans le cas du prisme, elle est indépendante de la longueur d'onde dans le cas du réseau.

Couramment, on utilise l'expression inverse ($d\lambda/dl$) pour désigner la dispersion d'un appareil qui s'exprime ainsi en Å/mm.

3.1.2. Pouvoir séparateur. Pouvoir de résolution.

Le *pouvoir séparateur* est la propriété de séparer deux radiations de longueurs d'onde voisines, en donnant deux images distinctes ; le pouvoir séparateur à la longueur d'onde λ est désigné par la plus petite différence $\Delta\lambda$ de deux longueurs d'onde séparables. Toute raie sur la plaque photographique étant l'image de la fente d'entrée du spectrographe, on conçoit que le pouvoir séparateur dépende pratiquement de la largeur de la fente employée.

Le *pouvoir de résolution* est $R = \lambda/\Delta\lambda$: il est essentiellement fonction de l'élément dispersif : il est plus grand dans le cas du réseau que dans celui du prisme.

Dans un spectrographe à prisme si e_2 et e_1 sont les longueurs maximale et minimale parcourues dans le prisme par le faisceau lumineux, on a :

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = (e_1 - e_2) \cdot \frac{dn}{d\lambda}$$

on peut négliger e_2 ($e_2 \simeq 0$) :

$$R = e \cdot \frac{dn}{d\lambda}$$

on augmente le pouvoir de résolution en choisissant convenablement la nature du prisme ($dn/d\lambda$) et en employant plusieurs prismes.

3.1.3. Luminosité. Transparence.

Pour une source donnée, la *luminosité* est caractérisée par l'intensité du spectre (noircissement sur la plaque photographique) ; la luminosité dépend essentiellement de l'ouverture du spectrographe c'est-à-dire du rapport du diamètre de l'objectif de chambre à sa distance focale. La *transparence* est fonction du trajet optique, en particulier de l'épaisseur des substances réfringentes traversées et du nombre de surfaces réfringentes ou réfléchissantes rencontrées.

3.2. Spectrographes à prisme.

Le schéma de principe d'un spectrographe à prisme est représenté figure XI-12.

Les caractéristiques géométriques de l'appareil sont imposées par les qualités exigées.

L'angle de déviation θ des rayons lumineux dépend de l'indice de réfraction n et de l'angle A du prisme ; il est minimal pour une certaine incidence et est donné par la formule :

$$\sin \frac{\theta + A}{2} = n \sin \frac{A}{2}$$

Pratiquement, les spectrographes sont réglés pour que la radiation de longueur d'onde moyenne soit au minimum de déviation. La dispersion linéaire augmente avec la distance focale de la lentille $\mathbf{L_3}$; dans ces conditions, la luminosité varie en sens inverse.

L'analyse spectrographique des éléments traces exige un appareil possédant des qualités de dispersion et de résolution convenables ; l'optique doit être en quartz pour être suffisamment transparente dans l'ultra-violet car les raies utilisées sont situées dans l'ultra-violet moyen entre 2 300 et 4 500 Å.

Les figures XI-13 à XI-16 représentent le principe de quelques appareils ; les spectrographes schématisés figures XI-13 et XI-14 comportent un prisme

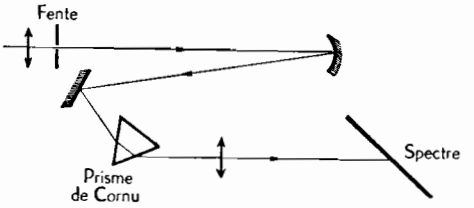


FIG. XI-13. — Spectrographe à prisme de *Cornu*, type *Nouvelle-Zélande*.

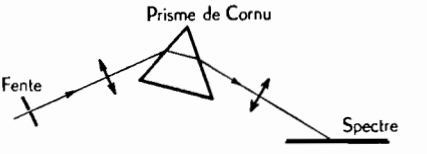


FIG. XI-14. — Spectrographe à prisme de *Cornu*, type *Hilger-moyen*.

de quartz de 60° environ et présentent une dispersion moyenne de 10 à 15 Å/mm à 3 000 Å ; le spectre de 2 300 à 4 500 Å s'étend sur 200 mm, on peut citer les appareils suivants : **Nouvelle-Zélande** de JOBIN et YVON, **Medium Quartz** de HILGER, **QU 24** de ZEISS... Les appareils moins dispersifs ne conviennent pratiquement pas pour l'analyse des éléments traces. En revanche, il est souvent préférable d'utiliser des spectrographes plus dispersifs comme ceux des figures XI-15 et XI-16 : dans le montage de Littrow, figure XI-15 on

FIG. XI-15. — Spectrographe à grande dispersion, type *Littrow*.

utilise un prisme de 30° dont la face arrière est réfléchissante ; une seule lentille sert à la fois de collimateur et d'objectif de chambre ; on réalise sur ce principe des spectrographes à grande distance focale, par suite à grande dispersion : HILGER, BAUSCH and LOMB, GAERTNER... La figure XI-16 représente un appareil à grande dispersion à deux prismes : **U. V. 120**, HUET.

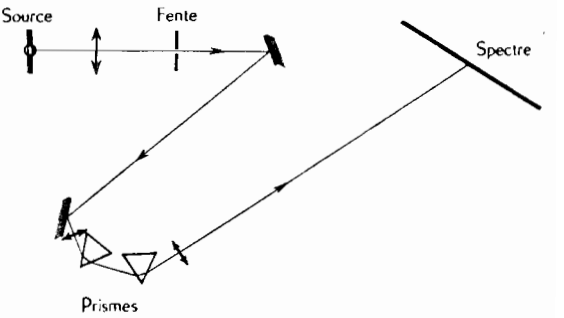


FIG. XI-16. — Spectrographe dispersif, type UV-120 (*Huet*).

3.3. Spectrographe à réseau.

Le réseau de diffraction est pratiquement constitué par un grand nombre de traits disposés parallèlement sur une surface plane ou concave ; on réalise ainsi une succession de parties opaques et transparentes (*réseau par transmission*), ou opaques et réfléchissantes (*réseau par réflexion*). Les réseaux dispersent la lumière incidente en un certain nombre de spectres définis par leur ordre K ($K = 1, 2, 3...$) ; dans une direction donnée le flux diffracté est monochromatique. A titre d'exemple, un réseau de 1 000 traits par mm, associé à un dispositif de focalisation de 2 mètres présente une dispersion linéaire

de 5 Å par mm pour le spectre du premier ordre. Le pouvoir de résolution $R = \lambda/d\lambda$ est fonction du nombre total N de traits du réseau, $R = kN$: pour un réseau de 10 cm de large et comportant 1 000 traits par mm, le pouvoir de résolution est $R = 100\,000$ pour le spectre du premier ordre ($K = 1$) autrement dit, à 4 000 Å on sépare deux raies distantes de $d\lambda = \lambda/R = 0{,}04$ Å. Ces propriétés du réseau sont comparativement supérieures à celles du prisme. Quant à la luminosité, elle était plus faible dans les appareils à réseau il y a quelques années ; les progrès techniques récents dans la taille des réseaux permettent de concentrer la lumière dans un ordre donné ; on obtient une luminosité comparable à celle des prismes.

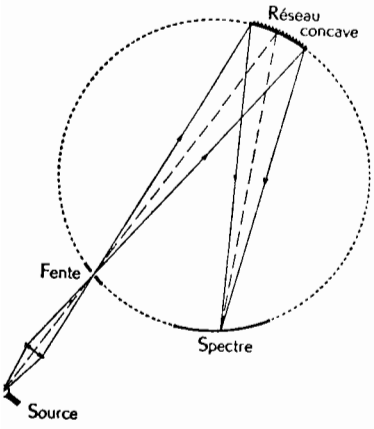


FIG. XI-17. — Spectrographe à réseau concave.

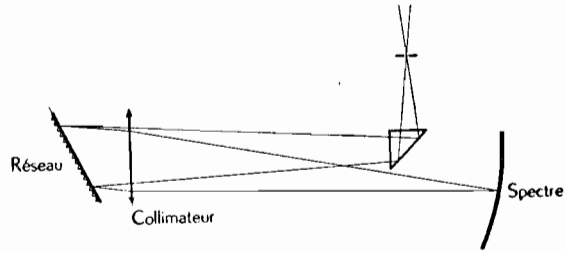


FIG. XI-18. — Spectrographe à réseau, type *Littrow*.

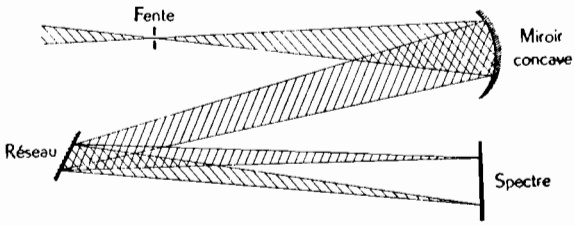


FIG. XI-19. — Spectrographe à réseau plan.

Les figures XI-17, 18 et 19 représentent schématiquement quelques spectrographes à réseau. Les principaux appareils à réseau sont fabriqués par A. R. L., BAIRD, JARREL-ASH, HILGER...

3.4. Dispositif de projection de la source sur le spectrographe.

Le dispositif de projection est en général monté sur un *banc d'optique*, solidaire du spectrographe. Il comprend un jeu de lentilles convenables, destinées à projeter la source d'excitation sur la fente du spectrographe. La lentille de projection doit avoir une distance focale et une position convenables pour que le flux pénétrant dans le spectrographe soit utilisé avec le maximum de rendement, c'est-à-dire couvre la totalité de l'objectif-collimateur. Le montage est représenté figure XI-20, il est classique en analyse qualitative ; mais la

fente n'est pas éclairée de façon homogène, et le noircissement des raies sur la plaque n'est pas uniforme, ce qui rend ce mode de projection impropre à l'analyse quantitative.

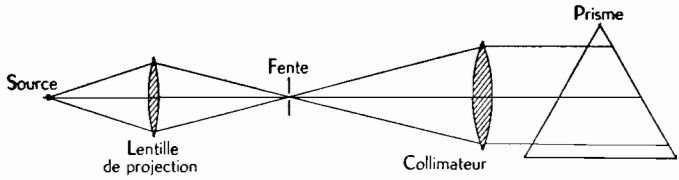
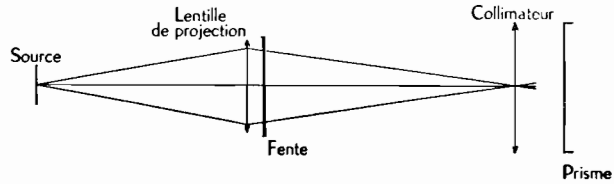


FIG. XI-20. — Dispositif de projection de la source avec focalisation sur la fente du spectrographe.

On éclaire parfois directement le spectrographe en plaçant la source à quelques cm de la fente : c'est le procédé utilisé en spectroscopie de flamme.

En analyse quantitative, on doit avoir sur la plaque photographique des raies de densité uniforme sur toute leur longueur, ceci exige un éclairement uniforme de la fente du spectrographe ; cette condition est pratiquement remplie en projetant la source d'excitation sur le collimateur ou le prisme. A cet effet, on utilise une lentille de courte distance focale (environ moitié de celle du collimateur), placée près de la fente du spectrographe, selon le schéma de la figure XI-21. Ce procédé a l'inconvénient de donner un spectre peu intense car une grande partie de l'énergie lumineuse de la source ne pénètre pas dans le spectrographe.

FIG. XI-21. — Dispositif de projection de la source avec focalisation sur le collimateur.



Enfin, il arrive que l'on ait à spectrographier une partie seulement de la source, c'est en particulier le cas dans l'excitation à *couche cathodique*. On projette alors la source sur un écran percé d'un orifice de quelques mm, servant

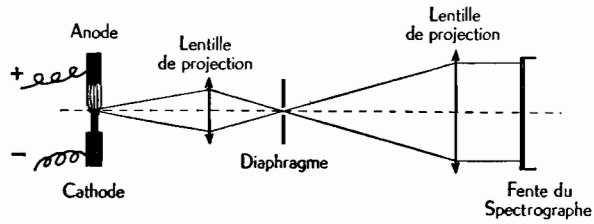


FIG. XI-22. — Spectrographie d'arc à couche cathodique.

de diaphragme, situé dans l'axe du spectrographe et sur lequel on forme une image de la zone cathodique à spectrographier ; cette image sert ensuite de source spectrale ; Le montage est représenté figure XI-22.

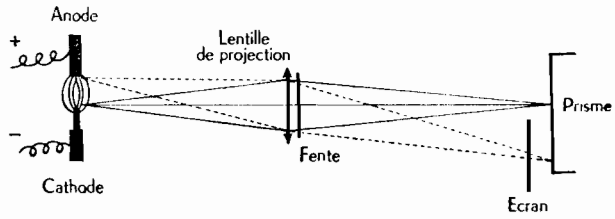


FIG. XI-23. — Spectrographie d'arc à couche cathodique.

Dans l'excitation à couche cathodique, MITCHELL [25] recommande de projeter directement la *couche cathodique*, située dans l'axe optique, sur le prisme en masquant la partie inférieure du prisme (les 2/3 de la hauteur) recevant les régions centrale et anodique de l'arc comme indiqué figure XI-23.

3.5. Le secteur à échelons.

Le *secteur à échelons* est un disque dont la périphérie est taillée comme le montre la figure XI-24, et qui tourne devant la fente du spectrographe de manière à rendre l'exposition variable le long de la fente. Le noircissement d'une raie sur la plaque photographique présente une forme dégradée en échelons correspondant par exemple aux temps d'exposition t, $t/2$, $t/4$, $t/8$, $t/16$, $t/32$, $t/64$. On remarque, dans ces conditions, que le logarithme de l'exposition varie pratiquement de 0,30 d'un échelon au suivant ; cette progression est, comme on le verra dans le chapitre XII, particulièrement commode pour le tracé des *courbes caractéristiques* et le calcul des intensités relatives des raies spectrales.

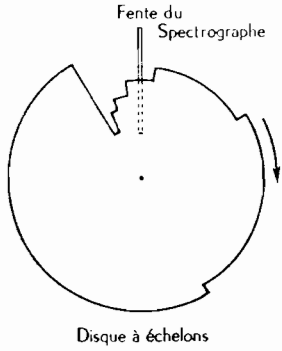


FIG. XI-24. — Principe du secteur à échelons.

Le secteur à échelons est un instrument essentiel en analyse spectrographique quantitative et semi-quantitative car il permet de photographier, en un seul essai, le spectre d'un échantillon à des expositions variables, pour tracer ensuite à partir de chaque raie la courbe caractéristique de l'émulsion photographique.

Le secteur à échelons est placé devant la fente du spectrographe qui doit, en conséquence, être éclairée uniformément par la source d'excitation : ceci

est réalisé dans le montage optique de la figure XI-25 ; la lentille de projection forme une image de la source sur le collimateur ou le prisme du spectrographe ; le secteur à échelons est placé entre cette lentille et le spectrographe.

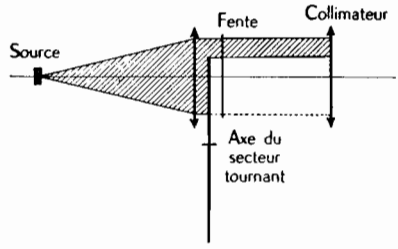


FIG. XI-25. — Position du secteur à échelons

Le secteur à échelons est le moyen le plus efficace de réaliser une exposition variable le long de la fente du spectrographe ; la variation est en effet indépendante de la longueur d'onde ; elle est facilement reproductible.

La validité d'emploi du secteur à échelons suppose, d'une part exacte la « *loi de réprocité* » de l'émulsion photographique, d'autre part négligeable l'« *effet d'intermittence* ». L'exposition E étant le produit de l'intensité de l'émission spectrale par le temps t : $E = It$, la loi de réciprocité est remplie si la densité optique D de l'image de la raie sur la plaque est proportionnelle à $\log E$ ou $\log It$: soit $D = \log It$.

La « *réciprocité* » entre I et t n'est pas toujours indépendante de l'émulsion photographique employée : on vérifie que les conditions de réciprocité sont remplies en s'assurant que les courbes $D = \log It$, obtenues en faisant varier le temps de pose ont même pente ou sont parallèles, quelle que soit l'intensité I. L'interprétation du graphique montre si l'émulsion est utilisable avec l'emploi du secteur.

L'*effet d'intermittence* peut parfois être un inconvénient dans l'emploi du secteur ; en effet, l'expérience montre qu'une exposition intermittente n'a pas sur l'émulsion photographique, la même action qu'une exposition continue de même durée totale : le noircissement résultant d'une exposition intermittente sur la plaque photographique est plus faible et dépend d'ailleurs, de l'émulsion elle-même et de la longueur d'onde. Cet effet disparaît pratiquement si la fréquence des intermittences est supérieure à environ 10 par seconde.

En fait, il est recommandé de photographier les spectres pendant des temps constants. Les vitesses de rotation de 300 à 1 000 tours par minute sont en général convenables.

THIERS [32, 33], KNISELEY et FASSEL [19] ont étudié l'emploi du secteur à échelons avec les arcs *alternatifs* et *intermittents* : une erreur peut en effet résulter de la synchronisation entre la fréquence des pulsations de lumière et la fréquence de passage des échelons devant la fente du spectrographe ; il convient d'utiliser un secteur spécialement taillé, et comportant toute une série d'ouvertures en échelons, destinées à éviter cette synchronisation ; la fréquence de la source doit être largement supérieure à la fréquence de rotation du secteur.

4. INSTRUMENTS D'ÉTUDE ET DE MESURE DES RAIES

Les appareils accessoires utiles à l'analyse spectrographique sont le projecteur de spectre, le comparateur et le densitomètre.

4.1. Projecteur de spectres.

Cet appareil de projection dont le principe est classique : figure XI-26 permet de projeter sur le plan de référence et selon un grandissement connu (10 à 20) l'image d'une partie du spectre. Le projecteur de spectres est particulièrement utile en analyse qualitative : le spectre étudié est projeté sur l'agrandissement d'un *spectre de référence* où sont notées les raies ultimes des éléments recherchés ; ce spectre de référence est obtenu à partir d'un échantillon synthétique de composition analogue à la substance spectrographiée. L'identification des raies est facilitée en photographiant à côté de chaque spectre (spectre étudié et spectre de référence) un spectre du fer.

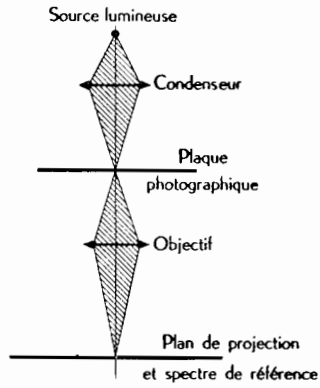


FIG. XI-26. — Principe du projecteur de spectres.

4.2. Comparateur de spectres.

Cet appareil permet de repérer et pointer sur la plaque photographique les raies à photométrer : le spectre étudié ainsi qu'un spectre de référence

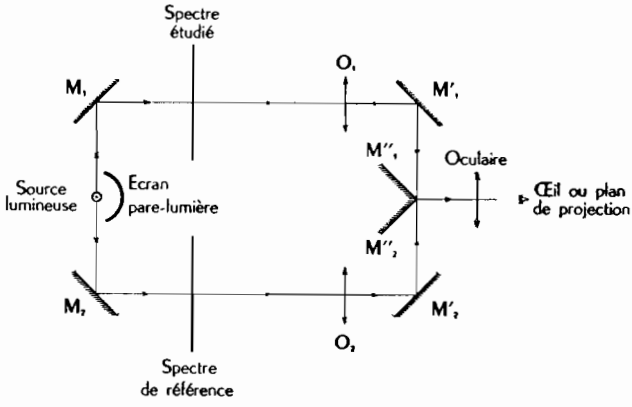


FIG. XI-27. — Principe du comparateur de spectres.

donnant des images de même grandissement et juxtaposées sont comparés visuellement selon le schéma de la figure XI-27 : une source S éclaire par l'intermédiaire de deux miroirs plans $\mathbf{M}_1$ et $\mathbf{M}_2$ le spectre étudié et le spectre de réfé-

rence ; deux objectifs O_1 et O_2 associés aux couples de miroirs plans M'_1, M''_1 et M'_2, M''_2 projettent dans la même direction et côte à côte les deux spectres ; ceux-ci sont ensuite simultanément soit observés visuellement dans l'oculaire O, (appareil **Judd-Lewis** de HILGER), soit projetés sur une plaque de verre dépoli (appareil BEAUDOIN) ; dans ce dernier cas, l'appareil tient lieu également de projecteur de spectre. Le comparateur est un appareil très utile en analyse qualitative et quantitative.

4.3. Densitomètre.

Le densitomètre ou microphotomètre est l'appareil permettant la détermination du noircissement ou de la densité optique des raies sur la plaque photographique : on mesure la variation d'un flux lumineux connu après passage à travers le noircissement absorbant ; la figure XI-28 représente le

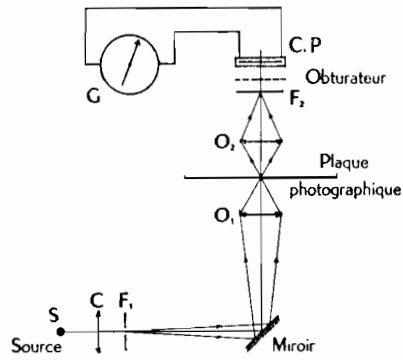


FIG. XI-28. — Principe du densitomètre.

principe de cet appareil ; un condenseur **C** forme une image de la source **S** sur la fente F_1 qui laisse passer une portion utile de lumière focalisée ensuite sur la plaque photographique par l'intermédiaire de l'objectif O_1 ; le flux lumineux traversant la plaque est ensuite projeté sur la fente F_2 placée devant la cellule photoélectrique **C. P.** dont le courant électrique est mesuré par un galvanomètre **G**. La mesure de la densité optique se fait en deux temps :

1° le flux traversant la plaque photographique non impressionnée est mesuré : soit i_0,

2° la raie étudiée est interposée dans le trajet du faisceau ; le flux résultant est mesuré au galvanomètre, soit i.

La densité du noircissement de la raie est :

$$D = \log \frac{i_0}{i}$$

La détermination de la densité optique du fond spectral s'effectue dans les mêmes conditions.

En escamotant la fente F_1, on projette une plus large portion du spectre dans le plan de la fente F_2 et l'on peut facilement placer convenablement la plaque pour que la raie mesurée coïncide au mieux avec la fente F_2 ; la largeur de la fente F_2 doit être inférieure à la largeur de l'image de la raie mesurée ; mais, d'autre part, la surface photométrée ne doit pas être trop faible pour que l'on puisse négliger l'erreur due au gain de l'émulsion photographique : une fente de 0,1 à 0,3 mm de large sur 4 à 5 mm de hauteur est en général convenable.

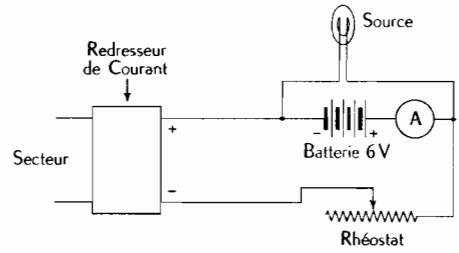


FIG. XI-29. — Stabilisation de la source du densitomètre.

Une condition essentielle au bon fonctionnement du densitomètre est la stabilité de la source lumineuse pendant le temps des mesures de i_0 et i pour un noircissement donné. Si la stabilité de l'alimentation électrique n'est pas suffisante, on doit alimenter la source selon le montage de la figure XI-29.

4.4. Appareillages divers.

Un certain nombre d'accessoires sont encore nécessaires à l'analyse spectrographique : ce sont :

— le *taille électrode*, qui peut être un tour d'horloger classique, équipé d'outils convenables,

— le *broyeur mélangeur* : il est de préférence en agate ou en carbure de tungstène. On peut utiliser un broyeur mécanique pour broyer et homogénéiser les échantillons et, soit un petit mortier, soit un micro-broyeur à billes plastiques pour la préparation du produit destiné à remplir l'électrode,

— les *balances* : une balance de torsion de 100 mg de portée est particulièrement commode pour la préparation des mélanges spectrographiés,

— l'équipement photographique : c'est un matériel classique ; développement, fixage, lavage ... doivent être faits dans les conditions rigoureusement contrôlées. Les chambres de développement automatique (DURR) sont recommandées ; le choix des plaques est essentiellement fonction de la nature du travail ; on se reportera aux méthodes décrites dans les chapitres XIII à XVII.

BIBLIOGRAPHIE

[1] AHRENS, L. H., *Spectrochemical Analysis* (anglais). Ed. Addison-Wesley Press. Inc. Londres (1950).

[2] BAISTROCCHI, R. et GAZZI, I., Emploi de l'arc en courant alternatif dans l'analyse quantitative des bronzes (italien). *Chemica Industria* **37**, p. 175-176 (1955).

[3] BARDOCZ, A., Recherches sur les sources lumineuses pour l'analyse spectrale. Les sources d'étincelle haute tension avec contrôle électronique et leurs caractéristiques électroniques (anglais). *Spectrochim. Acta* **7**, p. 307-320 (1955).

[4] BARDOCZ, A., Recherches sur les sources lumineuses pour l'analyse spectrale. L'arc intermittent contrôlé par thyratron comme source spectrale d'analyses (hongrois). *Acta Tech. Acad. Sci. Hung* **11**, p. 65-84 (1955).

[5] BARDOCZ, A., Recherches sur les sources lumineuses pour l'analyse spectrale. Un nouveau type de source lumineuse d'étincelle haute tension, avec contrôle mécanique (allemand). *Z. Angew. Phys.* **7**, p. 523-527 (1955).

[6] BARDOCZ, A., Les sources spectrographiques contrôlées électriquement : étincelle basse tension, arc intermittent, arc en courant continu (anglais). *Spectrochim. Acta* **7**, p. 238-241 (1955).

[7] BARDOCZ, A., Sources lumineuses pour analyse spectrale. L'étincelle spectrographique haute tension avec contrôle électronique (anglais). *Acta Tech. Acad. Sci. Hung.* **8**, p. 99-107 (1954).

[8] BARDOCZ, A., Sources lumineuses pour l'analyse spectrale. L'arc intermittent pour l'analyse spectrale (anglais). *Acta. Phys. Acad. Sci. Hung.* **1**, p. 247-260 (1952).

[9] BARDOCZ, A., Sources lumineuses pour l'analyse spectrale (anglais). *Acta. Phys. Acad. Sci. Hung* **2**, p. 265-276 (1952).

[10] BARDOCZ, A., Sources lumineuses pour l'analyse spectrale (allemand). *Z. Angew. Phys* **9**, p. 82-88 (1957).

[11] BARDOCZ, A., Sources lumineuses pour analyse spectrale. Appareil à arc intermittent à ajustage universel avec contrôle électronique (anglais). *Spectrochim. Acta* **8**, p. 152-166 (1956).

[12] BRODE, W. R., *Chemical Spectroscopy* (anglais). Ed. John Wiley New-York (1954).

[13] BUCKERT, H., Quelques améliorations dans l'appareillage d'analyse spectrographique (anglais). *Spectrochim. Acta* **5**, p. 5-8 (1952).

[13 *bis*] BURRIEL-MARTI, F. et RAMIREZ-MUNOZ, J., *Fotometria de llama* (espagnol) Ed. Inst. Edafol. Fis. Veg., Madrid (1955) id., *Flame Photometry* (anglais) Ed. Elsevier Co, Amsterdam, New York (1957).

[13 *ter*] DEAN, J. A., *Flame Photometry* (anglais) Ed. Mc Graw Hill, New York (1960).

[14] DEINUM, H. W., L'étincelle électrique comme source d'excitation en spectrochimie (anglais). *Chem. Weeklab* **50**, p. 881-884 (1954).

[15] DUFFENDACK, O. S. et THOMPSON, K. B., Progrès dans l'analyse quantitative de solutions par des moyens spectrographiques (anglais). *Proc. Amer. Soc. Test. Mater.* **36**, p. 301 (1936).

[16] GERLACH, W. et SCHWEITZER, E., *Die chemische Emissionsspektralanalyse* (allemand). Ed. Voss Leipzig 1930. Traduction anglaise Ed. Hilger Londres 1931.

[17] GRAMONT, A. de., Tableau des raies de grande sensibilité des éléments destiné aux recherches analytiques. *C. R. Acad. Sci.* **171**, p. 1106-1109 (1920).

[18] HARRISON, G. R., *M. I. T. Wavelength Tables* (anglais). Ed. John Wiley New-York.

[18 *bis*] HERRMANN, R., *Flammenphotometrie* (allemand) Ed. Springer Verlag, Berlin (1956).

[19] KNISELEY, R. N. et FASSEL, V. A., Le secteur rotatif à échelons et son utilisation avec les sources lumineuses spectrographiques en courant alternatif et intermittent (anglais). *J. Opt. Soc. Am.* **45**, p. 1032-1034 (1955).

[20] LUNDEGARDH, H., *Die quantitative Spektralanalyse der Elemente* (allemand). Ed. Gustave Fischer Iena Tome I (1929) et Tome II (1934).

[21] MANNKOPFF, R. et PETERS, C., Analyse spectrale quantitative à l'aide de l'excitation à couche cathodique dans l'arc (allemand). *Z. Physik* **70**, p. 444 (1931).

[22] MAVRODINEANU, R. et BOITEUX, H., *L'analyse spectrale quantitative par la flamme.* Ed. Masson Paris (1954).

[23] MELLICHAMP, J. N. et FINNEGAN, J. J., Comparaison des électrodes en carbone et en graphite (anglais). *Appl. Spectroscopy* **13**, p. 126-130 (1959).
[24] MICHEL, P., La *spectroscopie d'émission*. Ed. A. Colin Paris (1953).
[25] MITCHELL, R. L., *The Spectrographic Analysis of Soils, Plants and Related Materials* (anglais). Ed. Commonwealth Bureau of Soil Sci. Harpenden England T. C. **44** (1948)
[26] MONNOT, G., *Eléments de spectrographie*. Ed. Dunod Paris (1953).
[27] PINTA, M., Spectrophotométrie de flamme. *J. Rec. C. N. R. S.* **20**, p. 210-225 (1952).
[28] PINTA, M., *Contribution à l'étude des spectres de flamme*. Thèse, Paris (1953).
[29] RUSANOV, A. K. et ALEKSEEVA, B. M., L'arc horizontal en courant alternatif comme source spectrale d'excitation pour minerais et minéraux (russe). *J. Anal. Chem. U. S. S. R.* **9**, p. 203-211 (1954).
[30] SAITO, K., Une nouvelle source d'arc intermittent avec thyratron (japonais). *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect.* **73**, p. 306-308 (1952).
[31] SAITO, K., Analyse spectrale d'émission par la méthode de l'arc intermittent (japonais). *J. Japan Chem.* **7**, p. 382-387 (1953).
[32] THIERS, R. E., Un secteur à échelons pour source intermittente (anglais). *Spectrochim. Acta* **4**, p. 467-471 (1952).
[33] THIERS, R. E., Le secteur à échelons en analyse spectrochimique (anglais). *J. Opt. Soc. Am.* **42**, p. 273-276 (1951).
[34] TRICHE, H., Analyse spectrale quantitative de Ca et Ba dans les alliages légers et influences diverses sur l'émission des raies. *C. R. Acad. Sci.* **200**, p. 1665 (1935).

CHAPITRE XII

MÉTHODES PHOTOMÉTRIQUES DE MESURE DES RAIES SPECTRALES

1. PRINCIPE

Le principe de l'analyse spectrale quantitative est la détermination de la concentration d'un élément présent dans une source d'excitation donnée, en fonction de l'intensité relative d'une raie convenable de l'élément, à l'état d'atome ou d'ion. Il importe, en conséquence, de pouvoir mesurer avec une exactitude suffisante l'intensité d'une raie spectrale. Si les conditions d'émission des raies sont constantes, le procédé le plus simple et le plus exact est l'enregistrement direct de l'intensité de la raie par un récepteur photocellulaire. Ce procédé est actuellement peu applicable à l'analyse spectrale des éléments traces en raison de leur faible concentration et de la complexité du milieu spectrographié. Toutefois en spectrophotométrie de flamme, l'analyse directe est classique en particulier pour les éléments alcalins, alcalino-terreux ; la méthode est exposée au chapitre XIII. Le problème général de l'analyse spectrale à lecture directe, avec l'arc ou l'étincelle comme source d'excitation, est étudié chapitre XVIII.

Pratiquement avec l'*arc* comme avec l'*étincelle*, il convient de photographier le spectre pour mesurer ensuite l'*intensité relative* des raies à l'aide de leurs noircissements sur la plaque.

Parmi les méthodes photométriques possibles et qui ont déjà été signalées, les plus employées sont la *méthode de comparaison* et la *méthode des étalons internes.*

La première méthode, essentiellement utilisée aujourd'hui en *analyse semi-quantitative* (voir chapitre XIV), consiste à mesurer photométriquement une raie de l'élément à déterminer et à la comparer à la raie de quelques échantillons synthétiques dont les spectres sont photographiés sur la même plaque.

La méthode des étalons internes est à la base de l'*analyse quantitative.* On détermine le rapport des intensités I_X/I_E d'une raie de l'élément dosé X et d'une raie de l'élément étalon interne E. Le rapport I_X/I_E est fonction de la concentration de l'élément X. La relation entre l'intensité d'une raie et la concentration correspondante de l'élément est comme on l'a vu :

$$I = \mathrm{K}\, C^m$$

où K et m sont des constantes fixées par la raie et les conditions d'excitation.

On a vu chapitre XI, paragraphe 1.3 :

$$I_X = K_X \cdot C_X^{m_X} \qquad \text{(élément à doser)}$$

et

$$I_E = K_E \cdot C_E^{m_E} \qquad \text{(élément étalon interne)}$$

l'étalonnage est défini par la courbe :

$$\log \frac{I_X}{I_E} = f\left(\frac{C_X}{C_E}\right)$$

son équation est donc :

$$\log \frac{I_X}{I_E} = \log \frac{K_X}{K_E} + \log \frac{C_X^{m_X}}{C_E^{m_E}}$$

$$\log \frac{I_X}{I_E} = K - m_E \,.\, \log C_E + m_X \,.\, \log C_X.$$

Si la concentration de l'étalon interne est constante et connue, on aura :

$$\log \frac{I_X}{I_E} = m_X \,.\, \log C_X + \text{constante}\,.$$

La précision du dosage est d'autant plus grande que la pente de la droite définie par la relation précédente est forte ; ceci dépend de m_X, donc de la raie mesurée ; le choix des raies présente, comme on le voit, une grande importance puisqu'il définit, pour une part, les propriétés de l'analyse.

2. COURBE CARACTÉRISTIQUE D'UNE ÉMULSION

Lorsqu'une émulsion photographique est impressionnée par exposition E à un flux lumineux de valeur relative I, le noircissement résultant, mesuré par sa densité optique D définie chapitre XI, n'est pas proportionnel à E ; pratiquement la courbe $D = (\log E)$ (figure XII-1) appelée *courbe caractéristique* ou *courbe de noircissement* est rectiligne entre deux valeurs de log E qui déterminent les trois parties classiques de la courbe : **AB**, portion incurvée correspondant à la région de *sous-exposition* de l'émulsion photographique, — **BC**, portion rectiligne, à la région d'*exposition normale*, — **CD**, portion incurvée, à la

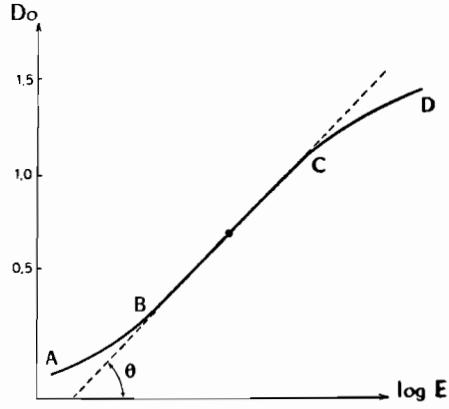


FIG. XII-1. — Courbe caractéristique d'une émulsion photographique.

région de *surexposition* ; c'est la partie rectiligne qui présente le plus d'intérêt pour l'analyse spectrale car les mesures qui reposent sur la position relative des courbes caractéristiques sont plus précises dans cette région.

On appelle *gamma* ou *contraste* d'une émulsion, la tangente de l'angle θ que forme la partie rectiligne de la caractéristique avec l'axe des abscisses : $\gamma = \text{tg } \theta$.

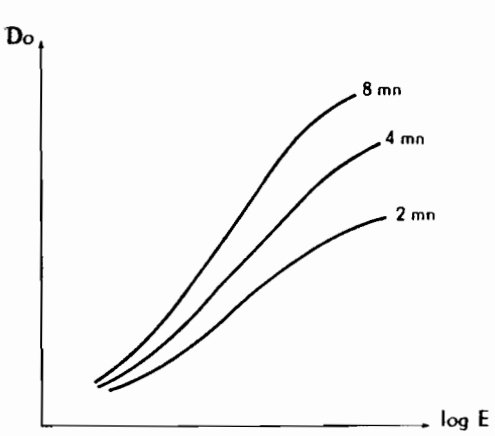


FIG. XII-2. — Influence du temps de développement sur la caractéristique.

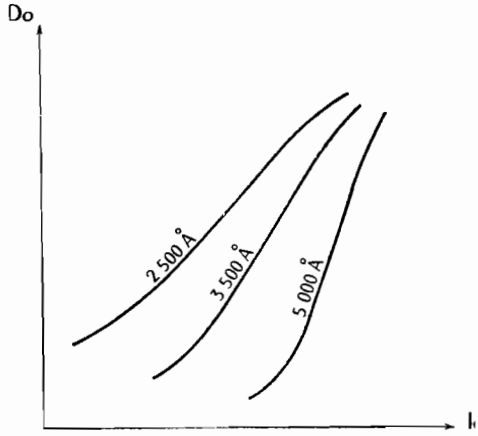


FIG. XII-3. — Influence de la longueur d'onde sur la caractéristique.

On conçoit que la comparaison de plusieurs courbes caractéristiques n'est valable que si le *gamma* est maintenu constant pour chaque caractéristique. Plusieurs facteurs peuvent modifier le gamma ; ce sont : la durée du développement de la plaque, la nature du révélateur, la nature de l'émulsion, la longueur d'onde ; les figures XII-2 et XII-3 montrent la variation du γ en fonction du temps de développement et de la longueur d'onde ; ces considérations imposent des conditions de reproductibilité très strictes dans l'enregistrement des spectres sur la plaque. De plus, les raies choisies pour l'élément dosé et l'étalon interne doivent être de longueurs d'onde aussi voisines que possible, soit pratiquement, différentes de moins de 100 Å.

A consulter : BALDI [1], HODGE et GOLOB [7], KAISER [9], GREEN [6], SCHUFFELEN [20] ...

3. DÉTERMINATION PRATIQUE DU RAPPORT D'INTENSITÉS DE DEUX RAIES DANS LA TECHNIQUE DES ÉTALONS INTERNES. ANALYSE QUANTITATIVE

3.1. Principe de la méthode des caractéristiques.

La détermination de la courbe de noircissement est obtenue à partir d'une raie d'intensité relative I, par variation de l'exposition E à l'aide du secteur

à échelons. L'exposition étant le produit de l'intensité I par le temps t, la variation de t entraîne une variation de E à laquelle correspond la valeur de densité optique D :

$$D = \log It$$

ou

$$D = \log t + \text{constante.}$$

Si les temps d'exposition correspondant à chaque échelon du secteur sont t, $t/2$, $t/4$, $t/8$, $t/16$, $t/32$, $t/64$, la différence des logarithmes de deux expositions contigües est égale à log 2 ; par suite, le logarithme de l'exposition varie de 0,3, d'un échelon au suivant. Le graphique est tracé en prenant une échelle des abscisses telle que 1 cm corresponde au logarithme dont la valeur est 0,1 ; les numéros des échelons sont portés sur cette échelle tous les 3 cm; l'échelon N° 1 correspond au temps d'exposition t et l'échelon N° 7 au temps $t/64$: figure XII-4.

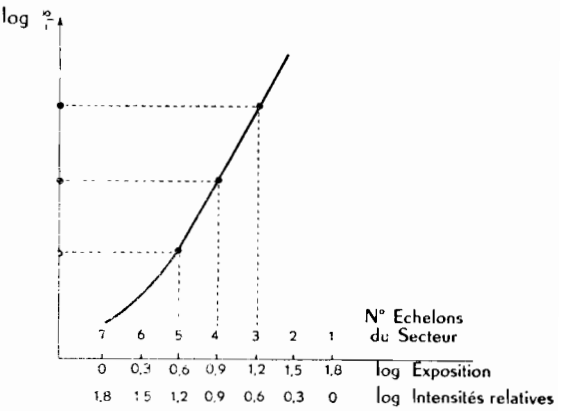


FIG. XII-4. — Détermination d'une courbe de noircissement.

Inversement si dans l'équation

$$D = \log It$$

ou

$$D = \log I + \log$$

on impose une valeur fixe à D, on remarque que log I et log t varient en raison inverse, autrement dit, sur la courbe de la figure XII-4, à l'échelle des abscisses exprimant le logarithme des temps, log t, correspond une échelle inverse des logarithmes des intensités relatives : log I.

Le tableau XII-1 donne pour chaque échelon du secteur la correspondance des expositions et des intensités relatives.

TABLEAU XII.1.

Variation des expositions relatives et des intensités relatives en fonction des temps d'exposition

N° Echelons	1	2	3	4	5	6	7
Temps d'exposition	t	$t/2$	$t/4$	$t/8$	$t/16$	$t/32$	$t/64$
K log expositions relatives	1,8	1,5	1,2	0,9	0,6	0,3	0,0
K' log intensités relatives	0,0	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5	1,8

Les courbes caractéristiques de la raie de l'élément dosé, d'intensité I_X et de la raie de l'élément étalon interne I_E sont représentées figure XII-5.

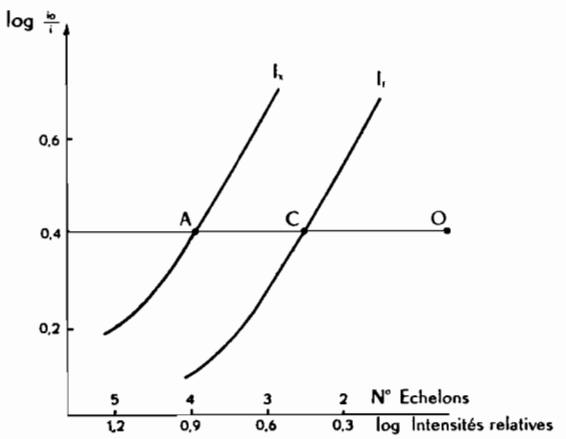


FIG. XII-5. — Courbes caractéristiques d'un couple de raies d'analyse.

L'intensité relative de chaque raie est déterminée par la position relative de chaque courbe, que l'on peut repérer sur un axe parallèle à l'axe des abscisses, à une ordonnée correspondant à une densité optique située *dans la région rectiligne des caractéristiques*, par exemple à l'ordonnée $D = 0{,}4$. Dans ces conditions, on peut écrire :

$$\log \frac{I_X}{I_E} = \log I_X - \log I_E = \overline{AC}$$

$$\boxed{\log \frac{I_X}{I_E} = \overline{AC}}$$

On admet conventionnellement que la séparation $\overline{AC}$ est une valeur logarithmique positive si $I_X > I_E$ et négative si $I_X < I_E$.

Pour tracer la courbe caractéristique

$$D = \log E = \log It$$

on remplace parfois le secteur à échelons par un filtre à échelons qui permet de faire varier I, donc $\log E$: Baldi [1], Bhaduri [2].

3.2. Méthode pratique.

L'incurvation des courbes caractéristiques vient compliquer le travail puisque quatre ou cinq mesures de densité optique sont nécessaires pour tracer graphiquement chaque courbe ; de plus, certaines raies très faibles ne permettent pas de tracer la caractéristique dans sa région rectiligne, ce qui limite la sensibilité de la méthode. Pour essayer de remédier à ces deux inconvénients, Seidel a suggéré de remplacer la densité optique $\log (i_0/i)$ par l'expression :

$$\log \left(\frac{i_0}{i} - 1 \right),$$

qui donne une courbe caractéristique pratiquement linéaire, même aux très faibles expositions; le principe de Seidel s'est avéré particulièrement pratique dans la détermination des rapports d'intensités de raies : Kayser [10], Black [3], Pinta [18], Oplinder [17], Shirley, Oldfield et Kitchen [19].

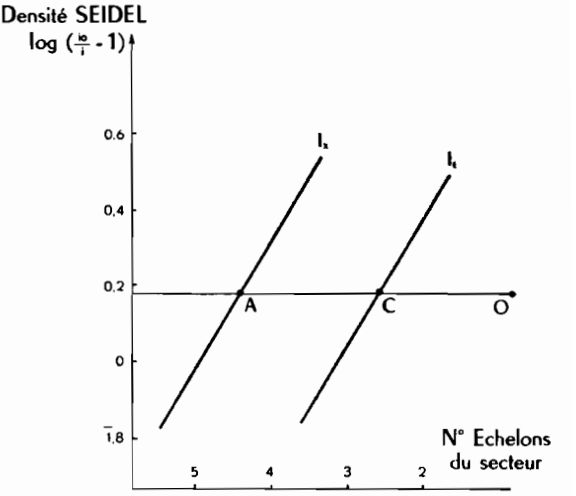


Fig. XII-6. — Courbes caractéristiques tracées en densités Seidel.

Les courbes de la figure XII-5 sont remplacées par celles de la figure XII-6 définies, *en abscisses*, par les numéros des échelons du secteur, *en ordonnées*, par les densités Seidel,

$$\log \left(\frac{i_0}{i} - 1 \right),$$

i_0 et i sont les mesures, faites au densitomètre, des flux lumineux traversant la plaque photographique non impressionnée et impressionnée par la raie mesurée.

Pratiquement, deux mesures sont suffisantes pour tracer chaque courbe.

Pour éviter chaque fois le calcul de $\log\left(\frac{i_0}{i} - 1\right)$ en fonction de i, on pourrait effectuer les mesures à l'aide d'un galvanomètre directement gradué en densités SEIDEL, mais c'est à un appareil peu courant et difficile à réaliser ; on peut encore utiliser une table spéciale donnant la valeur $\log\left(\frac{i_0}{i} - 1\right)$ en fonction de i, il convient alors d'imposer à i_0 une valeur fixe, égale, par exemple à l'élongation maximale du galvanomètre de mesure. BLACK [3]

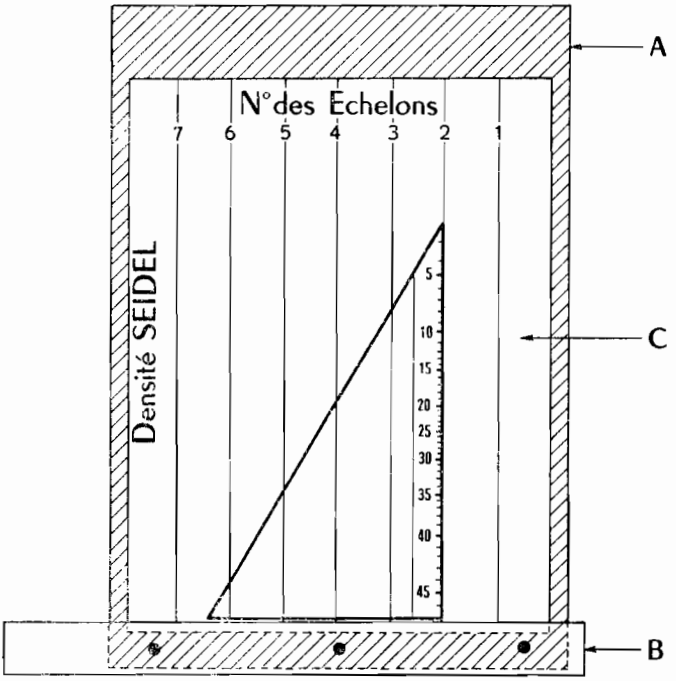


FIG. XII-7. — Equipement pratique pour la détermination des caractéristiques en densités SEIDEL.

suggère l'emploi d'une équerre portant les valeurs de i selon une graduation telle que la mesure millimétrique de la distance entre la base de l'équerre et une valeur i soit à un facteur près, la densité SEIDEL recherchée ; la valeur i_0 a une valeur fixe déterminée par exemple par l'élongation maximale du galvanomètre densitométrique : soit 50,0 si son échelle mesure 50 cm. Une telle équerre permet de pointer directement sur papier millimétré les densités SEIDEL correspondant aux valeurs de i lues sur le densitomètre. L'équipement proposé par BLACK est représenté figure XII-7, il comprend une planche **A**

de 30 cm × 25 cm sur laquelle est fixée la réglette **B** ; le papier graphique **C** est maintenu entre la planche et la réglette par trois boulons, l'équerre graduée est déplacée en prenant appui sur **B** de manière à amener la graduation de l'échelle au point d'abscisse correspondant à l'échelon mesuré ; la densité SEIDEL est pointée à l'ordonnée correspondant à la mesure de i. Avec l'emploi d'un secteur dont les échelons correspondent aux temps t, $t/2$, $t/4$, $t/8$ ... c'est-à-dire donnant des expositions dont les logarithmes varient de 0,3 en 0,3 (voir paragraphe 3.1), il est commode de prendre comme échelle des abscisses 1 cm pour une variation de logarithme de 0,1 soit 3 cm par échelon.

3.3. Détermination du rapport d'intensité de deux raies avec correction de fond spectral.

Dans la méthode précédente, la valeur log (I_X/I_E) exprimée par la mesure **AC** (voir paragraphe 3.1) ne tient pas compte du *fond spectral* pouvant se superposer aux raies mesurées.

Dans certains cas, le fond est nul ou négligeable et la mesure **AC** est une expression suffisamment précise de log I_X/I_E.

En revanche, il arrive fréquemment que ce fond soit important et nécessite une correction ; on est alors amené à mesurer et tracer les courbes de noircissement des raies et des fonds spectraux. Dans le cas le plus général, les deux fonds spectraux sont mesurables et différents l'un de l'autre.

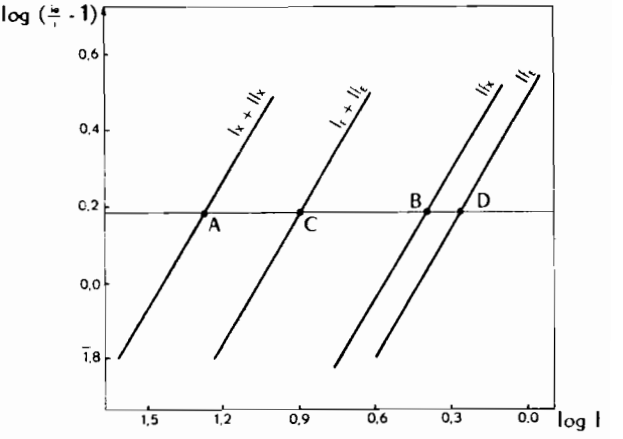


FIG. XII-8. — Courbes caractéristiques de deux raies et des fonds spectraux.

Les courbes de noircissement tracées en densités SEIDEL sont représentées figure XII-8 ; en abscisses sont portés les logarithmes des intensités relatives : soient I_X, I_E, I_{fX}, I_{fE}, les intensités relatives des raies et des fonds spectraux de l'élément analysé et de l'élément étalon interne.

On peut écrire :

$$\log (I_X + I_{fX}) - \log I_{fX} = \overline{\mathbf{BA}} = \delta_1 \qquad (1)$$

équation qui peut être remplacée par la suivante :

$$\log I_X = \log (I_X + I_{fX}) - \gamma_1 \qquad (2)$$

où γ_1 est le logarithme soustractif de δ_1 : à toute valeur de δ_1 correspond une valeur de γ_1 donnée par une table numérique rapportée par MITCHELL et SCOTT [15].

Par addition de (1) + (2) on a :

$$\log I_X = \delta_1 - \gamma_1 + \log I_{fX} \qquad (3)$$

On peut écrire également pour l'élément étalon interne :

$$\log I_E = \delta_2 - \gamma_2 + \log I_{fE} \qquad (4)$$

enfin par différence (3) — (4), on a :

$$\log \frac{I_X}{I_E} = (\delta_1 - \gamma_1) - (\delta_2 - \gamma_2) + (\log I_{fX} - \log I_{fE})$$

$(\delta_1 - \gamma_1)$ et $\delta_2 - \gamma_2)$ sont des valeurs résultant de δ_1 et δ_2 ; MITCHELL, SCOTT et FARMER [16] ont proposé l'usage d'une table donnant directement $\delta - \gamma$ en fonction de δ. Cette table est donnée à la fin de cet ouvrage, page 676. L'expression $(\log I_{fX} - \log I_{fE})$ représentant la différence des logarithmes des fonds spectraux est égale sur le graphique à $\overline{\mathbf{DB}}$: valeur considérée conventionnellement comme positive si le fond spectral de l'élément X est supérieur à celui de l'étalon interne.

On a finalement la formule :

$$\boxed{\log \frac{I_X}{I_E} = (\delta_1 - \gamma_1) - (\delta_2 - \gamma_2) + \overline{\mathbf{DB}}}$$

On peut noter quelques cas particuliers : 1° si les fonds spectraux ont même valeur, l'expression précédente devient :

$$\log \frac{I_X}{I_E} = (\delta_1 - \gamma_1) - (\delta_2 - \gamma_2)$$

2° il peut arriver que l'un des fonds spectraux soit nul ou négligeable ; dans le cas d'un fond nul pour la raie de l'étalon interne, figure XII-9, les équations (1), (2) et (3) restent valables : en retranchant $\log I_E$ de chaque membre de l'équation (2), on obtient :

$$\log \frac{I_X}{I_E} = \log (I_X + I_{fX}) - \log I_E - \gamma_1$$

soit :

$$\log \frac{I_X}{I_E} = \overline{\mathbf{CA}} - \gamma_1$$

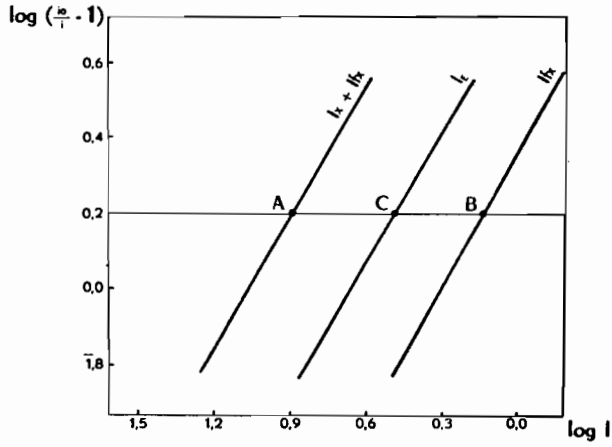


FIG. XII-9. — Courbes caractéristiques de deux raies avec fond spectral de l'étalon interne nul.

ou encore, par soustraction de log I_E de l'équation (3) :

$$\log \frac{I_X}{I_E} = (\delta_1 - \gamma_1) + \log I_{fX} - \log I_E$$

soit :

$$\boxed{\log \frac{I_X}{I_E} = \delta_1 - \gamma_1 - \overline{BC}}$$

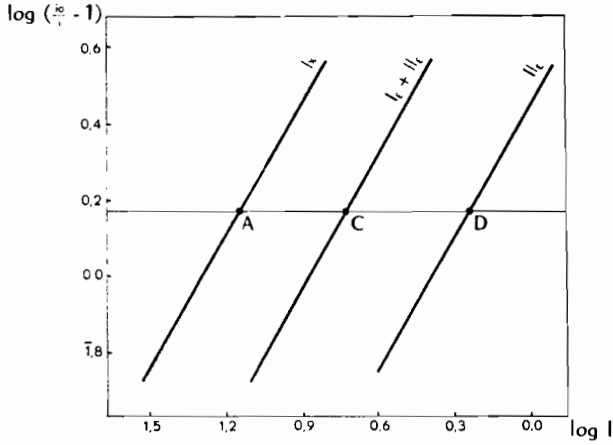


Fig. XII-10. — Courbes caractéristiques de deux raies avec fond spectral de l'élément mesuré nul.

3° enfin si le fond de l'étalon interne est mesurable et celui de l'élément dosé nul, figure XII-10, l'expression de log I_X/I_E devient :

$$\log \frac{I_X}{I_E} = \overline{CA} + \gamma_2$$

ou encore :

$$\log \frac{I_X}{I_E} = \overline{DA} - (\delta_2 - \gamma_2)$$

Dans le cas général, où l'on doit tenir compte du fond spectral, l'étalonnage du dosage est représenté par la courbe log (I_X/I_E) = fonction (log conc. X, figure XII-11, courbe facile à obtenir à l'aide de quelques échantillons synthétiques à teneurs croissantes en élément X, exprimée en p.p.m. (parties par million) et couvrant une gamme convenable de concentrations.

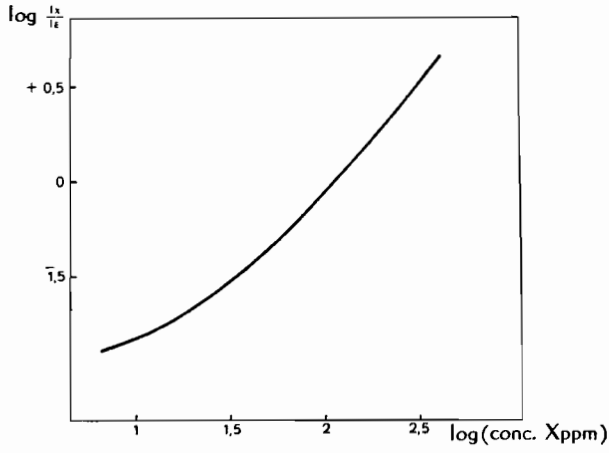


FIG. XII-11. — Courbe d'étalonnage.

Il n'est pas nécessaire, en général, de reproduire chaque fois, expérimentalement, la courbe d'étalonnage. Toutes les conditions opératoires : composition générale du milieu étudié, conditions d'excitation, temps d'exposition, émulsion photographique, développement de la plaque, doivent être reproduites avec le plus d'exactitude possible. Cependant, pour obtenir une meilleure précision de l'analyse on peut photographier sur la plaque d'étude, le spectre de deux échantillons étalons qui serviront au tracé de la courbe d'étalonnage.

3.4. Influence de la concentration de l'étalon interne.

On peut utiliser comme étalon interne l'un des constituants du milieu analysé, en quantité connue mais variable suivant les échantillons. Le fer, en raison de ses propriétés spectrales et du grand nombre de ses raies, peut servir d'étalon interne au dosage simultané de plusieurs éléments : Bi, Co, Mo, Ti, V, Cr, Pb, Sn ... dans les extraits de sols, roches, substances végétales et animales : l'extrait spectrographique dans l'arc électrique doit contenir 2 à 20 % d'oxyde de fer ; le titre exact est déterminé par absorption spectrophotométrique sur une fraction aliquote.

La courbe d'étalonnage :

$$\log \frac{I_X}{I_E} = f\,(\log \text{conc. } X)$$

n'est, en fait, valable que pour une concentration déterminée de l'étalon interne dans la source d'excitation ; en conséquence, on doit se reporter à une série de courbes établies pour diverses concentrations de l'élément étalon interne. MITCHELL et SCOTT [14] rapportent, à propos du dosage du cobalt, avec le fer comme étalon interne, et dans une base d'alumine, l'évolution des courbes d'étalonnage : celles-ci, compte tenu de l'influence du fond spectral sont représentées figure XII-12 ; elles sont sensiblement linéaires et parallèles pour des concentrations de cobalt de 10 à 1 000 p.p.m. Aux concentrations supérieures à 1 000 p.p.m., ces courbes peuvent s'incurver, en raison, en particulier, de la self-absorption des raies.

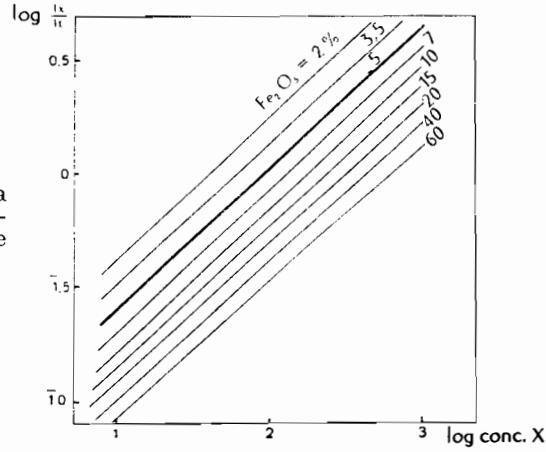


FIG. XII-12. — Variation de la courbe d'étalonnage en fonction de la concentration de l'étalon interne.

Au point de vue pratique, on doit tenir compte de la teneur de l'élément étalon interne pour se référer à une courbe d'étalonnage convenable. A cet effet, on remarque que le déplacement de la courbe d'étalonnage dans une direction parallèle à l'axe des ordonnées, peut être représenté graphiquement en fonction de la *concentration* de l'étalon interne : il en résulte une courbe de correction définie : *en ordonnée* par le déplacement exprimé en logarithme, de la courbe $\log I_X/I_E = \mathbf{f}$ (log conc. X) et *en abscisse*, par le logarithme de la concentration d'étalon interne exprimée pour cent : figure XII-13 ; on prend arbitrairement comme origine des ordonnées la position de la courbe

$$\log (I_X/I_E) = f\,(\log \text{conc. } X)$$

correspondant à une concentration de l'étalon interne de 5 % ; la correction est positive si l'étalon interne est supérieur à 5 % et négative dans le cas contraire.

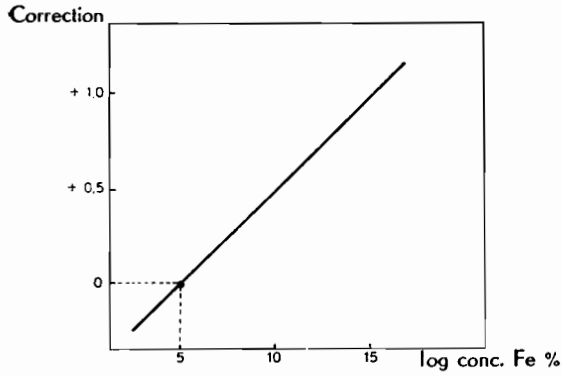


FIG. XII-13. — Correction d'étalon interne.

La méthode est applicable, à partir du même spectre, au dosage des éléments : Ag, Be, Co, Cr, Ga, Ge, Mo, Ni, Pb, Sn, V... lorsqu'ils sont simultanément précipités des extraits de sols, roches, plantes ... par l'hydroxyquinoléine, la thionalide et l'acide tannique en présence d'aluminium comme entraîneur (voir chapitre III, paragraphe 2.4). Une quantité convenable de fer, sous forme de chlorure, est éventuellement ajoutée avant la précipitation pour que sa concentration totale, déterminée sur une fraction aliquote de précipité, soit comprise entre 3 et 30 %. La méthode exige l'emploi d'un spectrographe à grande dispersion en raison de la complexité du spectre du fer. Malgré les multiples opérations expérimentales de la méthode l'erreur analytique est relativement réduite, et, dans des conditions opératoires favorables, l'erreur totale reste du même ordre que l'erreur spectrographique proprement dite.

3.5. Utilisation d'un élément de base comme étalon interne.

Le choix de l'étalon interne et son utilisation en spectrographie d'arc sont discutés chapitre XV, paragraphe 1.4. S'il est généralement recommandé d'utiliser comme étalon interne, un élément en faible concentration, ou en concentration analogue à celle des éléments traces, on emploie parfois, pour des raisons de commodité et de simplification opératoires, l'un des éléments majeurs constituant le milieu spectrographié. Ainsi, en analyse métallurgique, lorsque l'examen spectrographique est directement effectué sur l'alliage, il est classique d'utiliser le métal de base comme étalon interne, les raies choisies doivent donner sur la plaque photographique des noircissements mesurables permettant de tracer des courbes caractéristiques analogues à celles de la figure XII-4. Le couple de raies de l'élément étalon et de l'élément dosé doivent en outre satisfaire certaines conditions définies chapitre XV, paragraphe 1.4 et donner des courbes caractéristiques telles que celles représentées figure XII-5, XII-6 et XII-8. La méthode de détermination du rapport des intensités des raies est en tous points analogue à celle décrite ci-dessus paragraphe 3.2 et 3.3. On peut citer comme exemple typique le dosage des impuretés : Ag, As, Bi,

Co, Fe, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn dans le cuivre raffiné à l'aide des couples de raies donnés tableau XII-2.

TABLEAU XII.2.

Couples de raies utilisées dans le dosage des éléments traces dans le cuivre raffiné

Eléments	Raies des éléments (Å)	Raies de l'étalon interne (Å)
Ag	Ag 3 382,9	Cu 3 402,24
As	As 2 349,84	Cu 2 363,21
Bi	Bi 3 067,7	Cu 3 068,9
Co	Co 2 424,98	Cu 2 416,7
Fe	Fe 2 973,24	Cu 2 974,7
Ni	Ni 3 050,82	Cu 3 068,9
Pb	Pb 2 833,07	Cu 2 846,47
Sb	Sb 2 528,53	Cu 2 547,5
Sn	Sn 2 839,9	Cu 2 846,47
Zn	Zn 3 345,02	Cu 3 342,2

Un autre cas classique d'utilisation, comme étalon interne, de l'un des éléments de base du produit spectrographié est l'emploi d'un élément constitutif du « tampon spectral » (voir chapitre XV, paragraphe 1.3) : il est en effet recommandé dans l'étude d'un produit complexe, de mélanger l'échantillon analysé avec une quantité convenable (une à cinq fois la quantité d'échantillon) d'un sel alcalin ou alcalino-terreux (K_2SO_4, Li_2CO_3 ...) appelé « *tampon spectral* », destiné, en particulier, à stabiliser les émissions dans la source d'excitation ; dans ce cas, on peut utiliser le métal : K, Li ... comme *étalon interne* ; la détermination du rapport des intensités des raies est faite comme indiqué plus haut (voir paragraphes 3.2 et 3.3).

4. MÉTHODES GÉNÉRALES PRATIQUES

Pratiquement, les mesures photométriques et les calculs sont consignés sur des fiches dont le modèle est donné figure XII-14 et XII-15. Sur la première fiche, figure XII-14, sont notées les mesures microphotométriques des spectres photographiés sur une même plaque. Les déterminations portent, par exemple, sur les trois éléments X_1, X_2, X_3 ; les longueurs d'ondes des raies mesurées sont : λ_1, λ_2, λ_3 ; les éléments étalons internes sont E_1, E_2, E_3 mesurés aux longueurs d'onde λ_{E1}, λ_{E2}, λ_{E3}. La mesure microphotométrique est réglée, pour la plaque non impressionnée et au voisinage de la raie mesurée, à une valeur constante et égale à l'élongation maximale du galvanomètre du densitomètre, soit par exemple 50,0. Le noircissement de chaque raie et fond spectral est mesuré à deux ou trois échelons, convenablement choisis pour que la mesure i du flux traversant la raie soit comprise entre 5,0 et 45,0 : les mesures de i

Plaque N° Echantillon N°

λX_1 ..... λX_2 ..... λX_3 .....

λE_1 ..... λE_2 ..... λE_3 ..... Date .....

	X_1				X_2				X_3			
Spectres	X_1	fX_1	E_1	fE_1	X_2	fX_2	E_2	fE_2	X_3	fX_3	E_3	fE_3
1												
2												
3												
4												
5												
6												

FIG. XII-14. — Fiche d'inscription des mesures.

sont consignées dans les colonnes : (X_1) et (f_{X_1}) pour l'élément X_1 et son fond spectral, (E_1) et (f_{E_1}) pour l'élément étalon interne correspondant. Dans chacune de ces colonnes est également noté le *numéro* du premier échelon mesuré, le N° 1 correspondant à l'exposition totale. Ce tableau est tout à fait général puisqu'il prévoit autant de raies étalons internes que d'éléments, avec chaque fois des fonds spectraux différents. Ce type de fiche peut, dans certains cas, être simplifié, en particulier lorsque les fonds spectraux de plusieurs raies sont identiques, ou lorsqu'une raie d'étalon interne est commune à plusieurs éléments.

Ces mesures densitométriques sont ensuite utilisées pour l'établissement des courbes caractéristiques (figure XII-8) d'où l'on tire les éléments de la formule

$$\log \frac{I_X}{I_E} = (\delta_1 - \gamma_1) - (\delta_2 - \gamma_2) + \Delta \log F ,$$

Soit : δ_1, δ_2 et $\Delta \log F$; cette dernière expression, représentant la distance entre les caractéristiques des fonds spectraux, est considérée conventionnellement comme positive si le fond correspondant à l'élément dosé est supérieur au fond de l'étalon interne ($I_{fX} > I_{fE}$).

La seconde fiche représentée figure XII-15, comporte la suite des calculs aboutissant à la concentration des éléments traces dans le milieu étudié ; elle est prévue pour une plaque de six spectres correspondant aux dosages de trois ou quatre éléments ; les valeurs (δ_1), ($\delta_1 - \gamma_1$), (δ_2), et ($\delta_2 - \gamma_2$) sont notées dans les colonnes 3 à 6, les expressions $[(\delta_1 - \gamma_1) - (\delta_2 - \gamma_2)]$, $\Delta \log F$ et $\log I_X/I_E$ dans les colonnes 7, 8 et 9.

Si la concentration de l'étalon interne est variable une correction doit être faite sur $\log (I_X/I_E)$: dans les colonnes 10 et 11 sont notées la teneur de l'étalon interne et la correction correspondante sur $\log (I_X/I_E)$ obtenue d'après la courbe de la figure 12-13 ; la valeur corrigée de $\log (I_X/I_E)$ est notée dans la colonne 12. Le logarithme de la concentration de l'élément X dans le produit spectrographié obtenu à l'aide de la courbe d'étalonnage (figures XII-11 et 12) est porté dans la colonne 13 ; la concentration (valeur numérique) est inscrite dans la colonne 14. Généralement, l'échantillon étudié n'est pas directement spectrographié : une prise d'essai initiale P donne, après calcination, extraction, enrichissement ... un poids p ; le facteur de concentration P/p est noté dans la colonne 15 ; le résultat, colonne 14, doit en conséquence être divisé par le rapport P/p (colonne 15) pour obtenir le résultat définitif (colonne 16), dont la valeur arrondie, avec un nombre convenable de chiffres significatifs, figure dans la colonne 17.

De nombreuses méthodes, graphiques ou mathématiques ont été proposées pour calculer les rapports d'intensités de raies et déterminer la concentration des éléments recherchés : Hodge et Golob [7], Kaiser [9], Masi [12], Mc Mahan [13], Kunisz [11] ...

5. DÉTERMINATION DE L'INTENSITÉ RELATIVE D'UNE RAIE DANS LA TECHNIQUE DE COMPARAISON. ANALYSE SEMI-QUANTITATIVE

La technique de comparaison, définie chapitre XI consiste à comparer l'intensité d'une raie de l'élément étudié, convenablement choisie dans le spectre de l'échantillon, à l'intensité des raies correspondantes obtenues sur la même plaque à partir d'échantillons synthétiques connus. Dans cette méthode l'in-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Eléments	N° Spectre	δ_1	$\delta_1-\gamma_1$	δ_2	$\delta_2-\gamma_2$	$\frac{(\delta_1-\gamma_1)}{(\delta_2-\gamma_2)}$	$\Delta \log F$	$\log \frac{I_x}{I_E}$	Conc. étal. int. %	Correction étal. int.	$\log \frac{I_x}{I_E}$ corrigé	log ppm éch. spectro.	ppm éch spectro	Facteur de concentr	Résultat ppm échantillon	Résultat arrondi	N°
X_1	1																1
	2																2
	3																3
	4																4
	5																5
	6																6
X_2	1																1
	2																2
	3																3
	4																4
	5																5
	6																6
X_3	1																1
	2																2
	3																3
	4																4
	5																5
	6																6

FIG. XII-15. — Fiche d'inscription des calculs.

tensité d'une raie spectrale est définie par la position de la *courbe caractéristique* représentée figure XII-4.

On doit distinguer deux cas selon que le fond spectral est négligeable ou non. En l'absence de fond spectral ou plus généralement, lorsque celui-ci est négligeable, on considère que pour une raie d'intensité I_X, la position $\overline{\mathbf{OA}}$ de la caractéristique (figure XII-5 et XII-6), relativement à une origine arbitrairement choisie **O**, est fonction de l'intensité I_X, et par suite, de la concentration de l'élément responsable de cette raie :

$$\overline{\mathbf{OA}} = f(I_X) = f(\text{conc. } X) .$$

Cette équation qui représente la courbe d'étalonnage est établie expérimentalement à partir d'une série d'échantillons synthétiques à teneur croissante en éléments traces. Il est pratiquement nécessaire, pour chaque plaque photographique de préciser la position de cette courbe par deux ou trois points expérimentaux obtenus à l'aide de deux ou trois spectres d'étalonnage : on choisit pour cela, si possible, deux ou trois échantillons synthétiques dont les concentrations en éléments traces « encadrent » celles supposées présentes dans les échantillons inconnus.

Le second cas à envisager est lié à la présence de fond spectral. On a, pour une raie d'intensité I_X, les caractéristiques représentées figure XII-8, soit : $(I_X + I_{fX})$ et I_{fX} respectivement pour l'ensemble de la raie, additionnée du fond spectral, et pour le fond spectral seul. L'intensité de la raie I_X est définie par la longueur $\overline{\mathbf{BA}}$ (figure XII-8) : la concentration de l'élément X est fonction de cette valeur $\overline{\mathbf{BA}}$: on peut écrire : $\overline{\mathbf{BA}} = f(\text{conc. } X)$, équation représentant la courbe d'étalonnage que l'on établit dans les mêmes conditions que ci-dessus. Là encore, l'étalonnage doit être précisé pour chaque plaque photographique.

Cette méthode de détermination de l'intensité relative d'une raie spectrale ne tient pas compte des erreurs liées aux fluctuations de la source d'excitation ; c'est la méthode classique d'analyse *semi-quantitative*.

6. L'ERREUR DANS L'ANALYSE SPECTROGRAPHIQUE

L'émission spectrale ainsi que son enregistremeent ou sa mesure sont, en spectroanalyse, soumis à un certain nombre de facteurs que l'on ne peut considérer comme constants pendant la photographie d'un spectre, ou reproductibles d'un spectre à l'autre. Cela résulte en particulier de l'instabilité et de l'irrégularité de la source et de l'hétérogénéité de l'échantillon ; on peut éliminer l'effet de ces fluctuations instantanées par intégration de l'intensité de la radiation étudiée en la photographiant un temps convenable, 20 à 30 secondes au minimum. Il reste encore un certain nombre d'erreurs dues à l'hétérogénéité de l'émulsion photographique, aux variations des conditions de développement de la plaque, à la photométrie.

La mise au point d'une méthode pratique comporte, au préalable, l'étude des conditions expérimentales donnant la meilleure reproductibilité possible dans les résultats ; pour éprouver la validité et la qualité d'une technique spectrographique, il convient d'analyser *statistiquement* les résultats obtenus, selon la technique décrite chapitre I, paragraphe 7. On détermine généralement *l'écart quadratique moyen* ou écart type entre les résultats d'un assez grand nombre d'analyses effectuées dans des conditions expérimentalement reproductibles. On détermine cet écart moyen σ des dosages en effectuant un nombre suffisamment grand de spectres d'un même échantillon, soit 25 à 50 ; σ représente l'erreur totale du dosage comprenant les erreurs σ_1, σ_2, σ_3 ... dues aux divers facteurs intervenant dans l'analyse : fluctuation de la source, forme des électrodes, hétérogénéité de l'échantillon, rapidité et sensibilité de l'émulsion, développement de la plaque, photométrie des raies ... on a :

$$\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 + \dots}$$

Il est facile, après une première mise au point d'une méthode particulière, d'étudier expérimentalement l'importance relative de chacune de ces erreurs, par exemple en faisant varier dans des conditions connues le facteur étudié ; un exemple pratique est décrit chapitre I, paragraphe 7.3. Ainsi, après la mise en évidence des principales causes d'erreurs, il doit en résulter une amélioration de la précision. Cet essai quelque peu laborieux permet de préciser, en outre, les facteurs expérimentaux exigeant le plus de soin dans l'analyse, ainsi, d'ailleurs, que ceux qui n'auront, du point de vue de la précision, qu'une importance secondaire.

Classiquement, l'erreur quadratique moyenne relative se situe entre 3 et 5 % ; elle est due principalement à l'instabilité de la source et à l'hétérogénéité de l'émulsion photographique. C'est en général l'amélioration de ces deux facteurs qui permet de réduire l'erreur totale.

A consulter : GIRSCHIG [5], HORMANN [8], FAIRBAIRN [4] ; voir également chapitre I, paragraphe 7.

BIBLIOGRAPHIE

[1] BALDI, F., Graduation de la plaque dans les méthodes d'analyse spectrochimique et son exécution (italien). *Met. Ital.* **43**, p. 135-142 (1951).

[2] BHADURI, B. N., Graduation de la plaque à l'aide du filtre à échelons et l'estimation du manganèse, silicium et aluminium dans les aciers de haute pureté (anglais). *J. Sci Ind. Res. Indes* **10** B, p. 101-109 (1951).

[3] BLACK, I. A., Application de la transformation de Seidel à la détermination des rapports d'intensité par la séparation des courbes de noircissement (anglais). *Spectrochim. Acta* **4**, p. 519-524 (1952).

[4] FAIRBAIRN, H. W., Recherche collaborative de la précision et l'exactitude dans l'analyse chimique et spectrochimique. Analyse type d'une roche silicatée (anglais). *U. S. Geol. Surv. Bull.* **980**, p. 1-71 (1951).

[5] GIRSCHIG, R., Etude statistique des mesures aberrantes en analyse spectrographique. 10e *Congrès GAMS Paris*, p. 159-171 (1948).

[6] GREEN, M., L'équation des courbes caractéristiques des émulsions photographiques (anglais). *Appl. Spectroscopy* **7**, p. 24-34 (1953).
[7] HODGE, E. S. et GOLOB, H. R., Technique de graduation de l'émulsion photographique. Facteurs d'intensité. Tables (anglais). *Appl. Spectroscopy* **6**, p. 32-36 (1952).
[8] HORMANN, H., Développement des erreurs en analyse spectrochimique (allemand). *Veroffentl. Wiss. Photolab. AGFA* **7**, p. 308-313 (1951).
[9] KAISER, H., Analyse spectrochimique des traces (allemand). *Z. Erzbergbau V. Metall* **5**, p. 138-141 (1952).
[10] KAYSER, H., Sur la transformation des courbes de noircissement (allemand). *Spectrochimica Acta* **2**, p. 159 (1948).
[11] KUNISZ, M. D., Méthode graphique d'élimination du fond spectral en spectrophotométrie photographique (anglais). *Acta Phys. Polon.* **12**, p. 1953).
[12] MASI, O., Calculateur graphique simple pour l'analyse spectrographique (anglais). *Spectrochim. Acta* **4**, p. 429-434 (1952).
[13] Mc MAHAN, E. L., Quelques caractéristiques des courbes de calcul spectrochimique (anglais). *Appl. Spectroscopy* **6**, p. 5-8 (1952).
[14] MITCHELL, R. L. et SCOTT, R. O., Méthodes de concentration dans les analyses spectrographiques (anglais). *J. Soc. Chem. Ind.* **66**, p. 330 (1947).
[15] MITCHELL, R. L.,et SCOTT, R. O., Tables logarithmiques utilisées en analyse spectrographique quantitative (anglais). *Macaulay Institute for Soil Res. Ann. Report* (1942-1943).
[16] MITCHELL, R. L., SCOTT, R. O. et FARMER, V. C., Tables de logarithmiques utilisées en analyse spectrographique quantitative (anglais). *Macaulay Institute for Soil Res. Ann. Report* (1943-1944).
[17] OPLINDER, G., Calculateur pour analyse spectrochimique. Application de la fonction de la densité SEIDEL dans son développement (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 807-812 (1952).
[18] PINTA, M., Application de la spectrographie de flamme et d'arc à l'analyse agronomique. *Ann. Agro.* **2**, p. 189-202 (1955).
[19] SCHIRLEY, H. T., OLDFIELD, A. et KITCHEN, H., Comparaison de trois méthodes de graduation et de mesure dans l'analyse spectrographique de routine pour les aciers faiblement alliés (anglais). *Spectrochim. Acta* **7**, p. 373-386 (1956).
[20] SCHUFFELEN, A. C., Analyse spectrale des éléments traces (hollandais). *Land. J. Nederl.* **69**, p. 546-553 (1957).

CHAPITRE XIII

MÉTHODES D'ANALYSE DES ÉLÉMENTS TRACES PAR SPECTROGRAPHIE ET SPECTROPHOTOMÉTRIE DE FLAMME

1. GÉNÉRALITÉS

L'application de la spectrographie de flamme à l'analyse des éléments traces reste limitée en raison de l'énergie relativement faible des flammes classiques en tant que sources spectrales d'excitation des éléments. La méthode est cependant suffisamment exploitée pour que l'on puisse en dégager les propriétés essentielles et définir les possibilités d'applications à l'analyse des traces.

L'analyse spectrale, avec la flamme comme source d'excitation introduite par LUNDEGARDH [99] a fait l'objet de plusieurs ouvrages complets publiés ces dernières années, en France, par MAVRODINEANU et BOITEUX [108], en Espagne et aux Etats-Unis, par BURRIEL-MARTI et RAMIREZ-MUNOZ [17], DEAN [36], en Allemagne, par HERRMANN [69].

1.1. Appareillage.

La figure XIII-1 schématise l'installation d'ensemble de spectrophotométrie ou spectrographie de flamme. La flamme proprement dite comprend :

1° *le dispositif de pulvérisation* : c'est un pulvérisateur de type spécial transformant la solution analysée en brouillard ; il fonctionne avec le gaz comburant : oxygène (gaz comprimé en tube) ou air (tube d'air comprimé ou compresseur). La source de gaz est munie à sa sortie d'un détendeur permettant un réglage précis du débit de pulvérisation ; un manomètre placé sur la canalisation permet un contrôle permanent, figure XIII-1 (voir également chapitre XI, figures XI-1 à 4).

2° *le brûleur* : il est alimenté par le brouillard et le gaz combustible. Les gaz sont mélangés, soit avant leur introduction dans le brûleur, soit à l'intérieur même du brûleur figure XI-1, 2 et 4. La source de combustible est une bouteille de gaz comprimé, le débit est réglé à la sortie par un détendeur ; la pression du gaz est encore contrôlée en permanence par un manomètre. On utilise aujour-

d'hui des brûleurs dits « à injection directe » où le brouillard est formé directement dans la flamme (figure XI-3).

La flamme est placée à quelques centimètres de la fente de l'appareil dispersif.

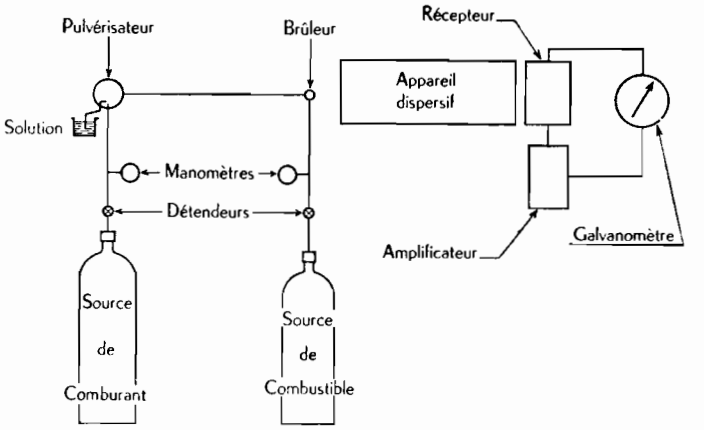


FIG. XIII-1. — Schéma de principe de la spectrophotométrie de flamme.

Selon les propriétés de l'appareil spectral, on distingue, la *spectrographie de flamme* avec enregistrement du spectre sur plaque et la *spectrophotométrie* de flamme où l'émission caractéristique est directement mesurée par un récepteur photocellulaire. On dispose pratiquement de trois procédés de séparation des radiations : le *filtre optique*, le *prisme* et parfois le *réseau*. La séparation des radiations par filtres optiques est en fait réservée à l'analyse de *routine* des éléments : sodium, potassium, calcium et parfois aussi lithium, et strontium. Ce problème analytique concerne plutôt les éléments majeurs que les éléments traces : le milieu étudié présente en général dans la flamme un spectre suffisamment simple pour que les raies caractéristiques puissent être isolées par filtre.

L'analyse des éléments traces requiert, en revanche l'emploi soit d'un *spectrographe* à prisme de quartz ou de verre de dispersion moyenne ou à réseau, muni d'un *châssis photographique*, soit d'un *monochromateur* à prisme ou réseau, équipé d'un *récepteur photoélectrique* à photomultiplicateur d'électrons pour la région 260-600 mμ, et à cellule césium-argent pour la région rouge. Les spectrographes « *ultra-violets* » à haute dispersion, (220-700 mμ s'étendant sur 60 cm) sont à déconseiller en raison de leur faible luminosité. Pratiquement, l'appareil le plus recommandé est un spectrographe à prisme de quartz de dispersion moyenne (220-700 mμ sur 20 cm environ) pouvant être équipé, soit d'un châssis photographique pour plaque 9 × 24 cm, soit d'un récepteur photocellulaire à photomultiplicateur d'électrons (appareil HILGER *Medium* avec *tête électronique enregistreuse*). Cette installation possède de nombreux avantages : l'analyse qualitative préliminaire est aisément effectuée

sur plaque photographique ; la haute sensibilité des récepteurs à photomultiplicateur permet, comme on le verra dans les paragraphes suivants, de détecter des éléments à des concentrations relativement faibles dans la solution alimentant la flamme. Des spectromètres multicanaux sont aujourd'hui utilisés avec la flamme lorsque l'analyse de routine porte sur plusieurs éléments : VALLEE et MARGOSHES [164]. Cependant l'usage de la plaque en analyse quantitative n'est pas pour autant éliminé : en présence de spectres trop complexes ou lorsque la sensibilité du récepteur photoélectrique est insuffisante (région spectrale inférieure à 250 mμ), on doit avoir recours au procédé spectrographique. Quant à l'*optique* de l'appareil dispersif, celle-ci est de préférence en *quartz*, car les éléments Ag, Au, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pd, Ru, Sr, Tl..., ont leurs émissions les plus sensibles dans l'*ultra-violet* ou le « *bleu* » du spectre ; cependant une optique de verre, plus dispersive est préférable pour les éléments alcalins, alcalino-terreux et terres rares. Les réseaux de diffraction sont de plus en plus utilisés dans les appareils modernes.

A consulter : LUNDEGARDH [99], GRIGGS, JOHNSTIN et ELLEDGE [65], CHOLAK et HUBBARD [24], PINTA [122 et 123].

1.2. Choix du type de flamme.

1.2.1. Les flammes classiques.

L'importance de la nature de la flamme a déjà été signalée dans un chapitre précédent ; la température de la source est une propriété essentielle puisqu'elle définit pour une part la sensibilité de la méthode. Le tableau XI-3, chapitre XI, indique la nature et la température de quelques flammes classiques. Une autre

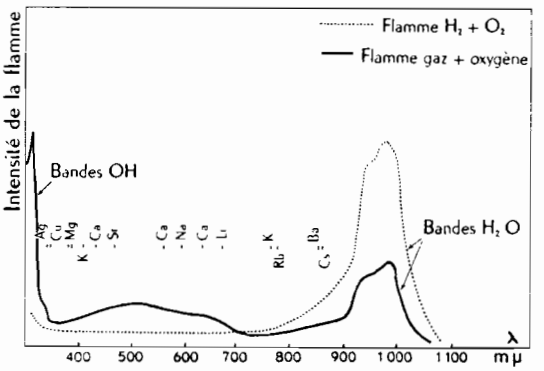


FIG. XIII-2. — Fond spectral de flamme.

propriété importante de la source d'excitation et qu'il convient de prendre en considération est le *fond spectral* propre à la flamme : ce fond, qui se répartit dans le spectre selon une intensité variable a pour effet, en particulier, de limiter la sensibilité des dosages ; la figure XIII-2 montre la courbe de répartition

spectrale du fond continu de la flamme *hydrogène-oxygène* et de la flamme *gaz de ville-oxygène* ; la position de quelques raies sensibles y est indiquée.

L'examen de ces courbes montre l'avantage de la flamme hydrogène-oxygène sur la flamme gaz-oxygène, avantage confirmé par la température de la flamme. La flamme *acétylène-air* présente un fond spectral comparable à la flamme gaz-oxygène, mais sa température plus élevée lui confère une plus grande sensibilité : elle peut convenir à l'analyse de certains éléments traces. La flamme *acétylène-oxygène*, plus chaude que la précédente est parfois employée mais son fond spectral, nettement supérieur à celui de la flamme acétylène-air, vient limiter le gain de sensibilité que l'on pourrait attendre.

1.2.2. Les flammes à haute température.

Bien d'autres types de flammes ont été étudiés en vue de leur application à l'analyse spectrale ; il convient de signaler les travaux sur les flammes à haute température qui intéressent directement l'analyse des traces.

Mavrodineanu et Boiteux [108] rapportent notamment les études de Langmuir [94] sur la flamme d'*hydrogène atomique* dont la température atteint 3 760 °C. Ces travaux n'ont malheureusement pas été suffisamment exploités dans l'analyse spectrale. Gaydon et Wolfhard [59] imaginent une flamme alimentée en *tétrachlorure de carbone* et *hydrogène atomique*, et possédant une forte énergie d'excitation.

Streng et Grosse [156] utilisent une flamme à l'*ozone* basée sur la transformation *ozone-oxygène*, qui s'accompagne d'une élévation de température de quelques 2 400 °C, capable d'exciter certains éléments mais dont l'avantage principal en photométrie est l'absence pratiquement totale de fond spectral.

Les mêmes auteurs ont étudié également la flamme *ozone-hydrogène*.

Les recherches actuelles sont guidées par la réalisation d'une source aussi chaude que possible, à fond spectral minimal, et convenablement maniable.

Wilson, Conway, Engelbrecht et Grosse [177], Grosse et Kirschenbaum [66], Collier et Serfass [26] étudient la flamme *fluor-hydrogène* et son application comme source spectrale d'excitation : la température atteint 4 000 °C, le fond spectral y est relativement faible mais l'inconvénient majeur réside dans la rapidité de la combustion : 100 m/s.

Pour oxyder l'hydrogène, l'acétylène et autres combustibles, Serfass [149], Schmauch et Serfass [147] ont utilisé le *fluorure de perchloryle*, ClO_3F, (Pennsalt) [120], gaz facile à manipuler et utilisable dans les brûleurs classiques ; la température de la flamme à l'hydrogène atteint 3 300 °C ; les métaux y donnent à la fois des spectres de *bandes moléculaires* (fluorures ou chlorures) et de *raies atomiques*. La sensibilité spectrale est augmentée par l'utilisation de solutions organiques à la place de solutions aqueuses.

Les travaux les plus intéressants concernent les flammes au *cyanogène* dont l'emploi pourrait permettre une rapide extension de la spectrographie et de la spectrophotométrie de flamme à l'analyse des éléments traces.

La combustion du *cyanogène* dans l'*oxygène* est étudiée par CONWAY, GROSSE et WILSON [29], CONWAY et GROSSE [28], VALLEE, THIERS et FUWA [165] GILBERT [60] ...

La réaction :

$$C_2N_2 + O_2 \rightarrow 2\ CO + N_2$$

est très fortement exothermique, et produit, à la pression atmosphérique une élévation de température de 4 560 °C. Cette température toutefois n'est atteinte qu'avec un mélange gazeux de composition stoechiométrique, ce qui exige le contrôle précis et permanent des gaz entrant en jeu ; la vitesse de combustion est analogue à la flamme acétylène-air : 1,76 m/s. Le cyanogène est un gaz facile à manipuler dont l'odeur permet de déceler aisément toute fuite ; les produits de combustion sont inoffensifs car l'oxyde de carbone formé brûle dans le panache de la flamme en donnant du gaz carbonique.

La flamme *cyanogène-oxygène*, décrite par GILBERT [59], comprend un cône blanc intense, zone réductrice avec émission du spectre de C_2 et CN, et un panache bleu constitué par un fond continu de bandes de CN. C'est la région du panache immédiatement située au-dessus du cône blanc qui est utilisée pour l'excitation des éléments. Malheureusement, le fond spectral est un obstacle limitant la sensibilité spectrographique ; ce fond, qui résulte de la combustion de l'oxyde de carbone, est atténué si la flamme est entourée d'une enceinte gazeuse d'hydrogène et oxygène, mais ceci réduit un peu la sensibilité de l'excitation.

Comparativement aux flammes classiques, la flamme cyanogène-oxygène permet l'émission avec une bonne sensibilité, de raies des éléments, Be, Mo, Sn, V qui n'apparaissent pratiquement pas dans les flammes acétylène-air ou acétylène-oxygène. Les spectres de bandes des oxydes métalliques sont relativement faibles dans la flamme au cyanogène. Le caractère essentiellement thermique de l'excitation dans la flamme, par rapport aux procédés électriques tels que l'arc ou l'étincelle a l'avantage de donner des spectres simples, ne comprenant que quelques raies pour chaque élément ; enfin, de nombreuses interférences classiquement rencontrées dans les flammes à acétylène ou hydrogène disparaissent dans la flamme au cyanogène : VALLEE, THIERS et FUWA [165].

Des températures encore plus élevées sont atteintes en utilisant le cyanogène sous pression : CONWAY, SMITH, LIDDELL et GROSSE [30] obtiennent ainsi 4 630 °C sous deux atmosphères, et 4 780 °C sous dix atmosphères ; dans ce dernier cas, un préchauffage du mélange des gaz à 100 °C est nécessaire pour éviter les condensations de cyanogène.

STRENG et GROSSE [155] remplacent l'oxygène par l'ozone et réalisent une flamme dont la température dépasse 5 000 °C.

De leur côté, KIRSHENBAUM et GROSSE [92] ont envisagé l'emploi du sous-nitrure de carbone comme combustible avec l'*oxygène* ou l'*ozone* comme comburant ; la réaction :

$$C_4N_2 + 2\ O_2 \rightarrow 4\ CO + N_2$$

s'accompagne d'une élévation de température de 5 000 °C sous une atmosphère et 5 300 °C sous dix atmosphères, la réaction analogue avec l'ozone :

$$C_4N_2 + 4/3\ O_3 \rightarrow 4\ CO + N_2$$

permet d'obtenir 5 200 °C sous une atmosphère et 5 700 °C sous dix atmosphères.

Bien que toutes ces flammes ne soient pas encore à la portée des laboratoires de recherches et d'analyses, ces travaux ouvrent cependant d'intéressantes perspectives en analyse spectrale. La flamme *cyanogène-oxygène* en particulier constitue une source d'excitation relativement puissante et capable d'exciter de façon sensible un grand nombre d'éléments. Sa réalisation semble facile bien que le gaz cyanogène ne soit pas encore d'emploi courant en Europe La solution est pulvérisée par l'oxygène, le brouillard formé est mélangé au cyanogène dans un rapport équimoléculaire cyanogène-oxygène et introduit dans un brûleur dont l'orifice terminal est de 1,1 mm, le débit des gaz est de l'ordre de 22 ml par seconde. L'appareillage est décrit par VALLEE et BAKER [162], VALLEE et BARTHOLOMAY [163], FUWA, THIERS et VALLEE [55].

1.3. Sensibilité des émissions de flamme.

On peut définir la *sensibilité spectrographique* de l'analyse d'un élément en solution, par la concentration minimale donnant sur la plaque un noircissement suffisamment différent du fond spectral pour être décelé au densitomètre ; il résulte de cette définition que la sensibilité, pour une raie donnée, dépend de la nature de la flamme d'une part, et des conditions de spectrographie et de photométrie d'autre part : émulsion photographique, densitomètre.

De la même façon, en spectrophotométrie, la sensibilité est définie par la concentration minimale d'élément donnant une raie d'intensité suffisamment différente du fond spectral pour être enregistrée par le récepteur photocellulaire.

1.3.1. Flammes acétylène-air et hydrogène-oxygène.

Parmi les flammes les plus aptes à l'analyse spectrographique et spectrophotométrique des éléments traces on peut retenir, en raison à la fois de leur production, leur maniabilité et leur sensibilité : la flamme *acétylène-air*, la flamme *hydrogène-oxygène*, et en anticipant quelque peu la flamme *cyanogène-oxygène*. Les autres types de flammes ne doivent pas cependant être rejetés pour autant. Les tableaux XIII-1 à XIII-3 indiquent les valeurs de sensibilité spectrographique ou spectrophotométrique des flammes à acétylène et hydrogène au sens défini précédemment : il s'agit là de valeurs moyennes ne tenant pas compte des interférences de tous ordres susceptibles de les modifier quelque peu.

TABLEAU XIII.1.

Sensibilités et longueurs d'onde des raies des éléments dans la flamme acétylène-air

Eléments	Lingueurs d'onde (mμ)	Sensibilités (μg/ml)	Eléments	Longueurs d'onde (mμ)	Sensibilités (μg/ml)
Ag	328,1	0,5	Li	670,8	0,007
Au	267,6	20	Mg	285,2	5
Ba	553,5	150	Mn	403,1	0,3
Ca	422,7	0,4	Na	330,2/0,3	10
Cd	326,1	200	Ni	341,5	12
Co	352,7	10	Pb	405,8	120
Cr	357,9	5	Pd	363,5	20
Cs	455,5	50	Rb	420,2	8
Cu	324,7	0,3	Ru	372,6/2,8	10
Fe	386,0	5	Sr	460,7	0,2
Hg	253,6	200	Tl	377,6	0,4
K	404,4/4,7	8	Zn	307,2	30000

Les valeurs portées tableau XIII-1 empruntées à LUNDEGARDH [99], portent sur 24 éléments ; les sensibilités sont exprimées en μg d'élément par ml de solution alimentant la flamme ; les conditions opératoires sont les suivantes : *flamme* acétylène-air, *spectrographe* à prisme de quartz de dispersion moyenne, le *temps de pose* variable suivant les éléments, mais de l'ordre de quelques minutes.

Le tableau XIII-2 rassemble les valeurs comparées des sensibilités spectrophotométriques et spectrographiques des émissions « visibles » les plus sensibles des éléments dans la flamme *acétylène-air* (raies ou bandes) ; les conditions opératoires sont les suivantes : spectrographe à prisme de verre « Société Générale d'Optique » type A2, temps de pose : quelques minutes, plaques photographiques : panchromatique ou infra-rouge KODAK suivant la région spectrale, récepteur photoélectrique à cellule à l'antimoine pour le *visible* et à l'argent pour le « *rouge* » et l'*infra-rouge* (PINTA) [123].

Le tableau XIII-3 donne les sensibilités spectrophotométriques obtenues dans la flamme *hydrogène-oxygène* avec le monochromateur en quartz de BECKMAN équipé d'un récepteur à photomultiplicateur d'électrons (WHISTMAN et ECCLESTON) [173].

L'examen de ces valeurs de sensibilités montrent les possibilités de la flamme dans l'analyse des éléments traces : supposons, par exemple, qu'un élément X se trouve dans un milieu donné à la concentration moyenne de 1 p.p.m. ; si la minéralisation est effectuée sur 1 gramme d'échantillon dont le résidu est solubilisé dans 10 ml, la concentration moyenne de l'élément dans l'extrait est 0,1 μg/ml : pour que la méthode analytique soit valable, il convient donc que la sensibilité permette la détection d'une concentration au moins 10 fois plus faible, soit 0,01 μg/ml ; si ces conditions ne sont pas remplies, il faut modi-

TABLEAU XIII.2.

Sensibilités comparées spectrophotométriques et spectrographiques des éléments dans la flamme acétylène-air

Eléments	Emissions (mμ) R = raie B = bande	Sensibilité spectrophotométrique (μg/ml)	Sensibilité spectrographique (μg/ml)
Li	670,8 (R)	0,3	0,02
B	546,5 (B)	—	50
Na	589,0/9,6 (R)	0,1	0,01
K	404,4/4,7 (R) 766,5/9,9 (R)	— 0,4	40 0,01
Ca	422,7 (R) 553,5 (B) 626,0 (B)	2 1,5 1,5	0,05 0,1 0,1
Sc	603,6 (B)	10	1
Cr	425,4 (R)	30	6
Mn	403,1/3,3/3,4 (R)	6	0,2
Ga	417,2 (R)	80	2
Rb	421,6 (R) 780,0 (R)	— 5	100 1
Sr	460,7 (R) 610,0 (B)	1 2	0,05 0,05
Y	593,9 (B)	10	1
Rh	437,5 (R)	—	50
Cs	459,3 (R) 852,1 (R)	— 3	50 0,1
Ba	553,6 (R) 827,5 (B)	— 12	50 3
La	738,0 (B)	8	0,5
Tl	535,0 (R)	10	2
Pb	405,8 (R)	—	200

TABLEAU XIII.3.

Sensibilités et longueurs d'onde des raies ou bandes des éléments dans la flamme hydrogène-oxygène (Récepteur à photomultiplicateur d'électrons. — Appareil BECKMAN)

Eléments	Longueurs d'onde (mμ)	Sensibilités (μg/ml)	Eléments	Longueurs d'onde (mμ)	Sensibilités (μg/ml)
Ag	338,3	0,46	Mn	403,1	0,08
Al	—	—	Mo	—	—
B	—	—	Na	589,0	0,0009
Ba	553,6	1,1	Ni	352,5	1,6
Bi	—	—	Pb	405,8	14,0
Ca	554,4 (b)	0,22	Rb	420,2	4,1
	422,7	0,08			
Co	353,0	4,2	Sb	—	—
Cr	425,4	1,0	Sn	—	—
Cu	324,8	1,1	Sr	460,7	0,07
Fe	372,0	1,5	Ti	518,0 (b)	10,0
K	404,4	1,7	Tl	377,6	0,62
Li	670,8	0,18	U	—	—
Mg	285,2	1,9	V	546,9 (b)	10
			Zn	—	—

(b) = bande spectrale

fier les conditions de minéralisation et solubilisation pour avoir dans le même volume de solution l'extrait d'une prise d'essai 10 ou 100 fois plus forte. On doit avoir recours aux procédés de séparation ou d'enrichissement étudiés aux chapitres III à V.

Pratiquement, parmi les éléments mentionnés dans les tableaux précédents, la spectrographie de flamme acétylène-air est inapplicable d'une façon générale aux dosages des traces de : Au, B, Cd, Co, Hg, Ni, Pb, Rh, Ru, Zn. Elle est, en revanche, conseillée pour les éléments : Ag, Ca, Cs, Cu, K, Li, Mn, Na, Rb, Sr, Tl, dans la mesure, toutefois, où l'échantillon se prête à la minéralisation et à la solubilisation dans des conditions conformes aux exigences de sensibilité, et pour autant que les conditions expérimentales soient appropriées à chaque cas particulier. La spectrophotométrie de la flamme hydrogène-oxygène permet en outre le dosage, dans certaines conditions, de Ba, Cr, Fe, Mg, Ni.

1.3.2. Flamme cyanogène-oxygène.

Il est intéressant de signaler les vastes possibilités de la flamme *cyanogène-oxygène* : GILBERT [60] a étudié la sensibilité spectrophotométrique des éléments avec un appareil « BECKMAN » muni d'un ensemble pulvérisateur-brûleur pour la flamme cyanogène-oxygène. Les valeurs de sensibilité sont notées au

tableau XIII-4. La solution d'échantillon est pulvérisée à un débit de 0,3 ml/mn par un courant d'oxygène ; le brouillard arrive ensuite dans un brûleur convenable, alimenté en gaz cyanogène : le débit de chaque gaz est environ 200 à 250 ml/mn ; le récepteur photométrique comprend deux cellules à photomultiplicateur d'électrons, sensibles respectivement à l'*ultra-violet* et au *visible* (longueurs d'onde de 200 à 700 mμ) et au *rouge* et *infra-rouge* (longueurs d'onde supérieures à 700 mμ).

TABLEAU XIII.4.

Sensibilités et longueurs d'onde des raies des éléments dans la flamme cyanogène-oxygène

Eléments	Longueurs d'onde (mμ)	Sensibilités (μg/ml)	Eléments	Longueurs d'onde (mμ)	Sensibilités (μg/ml)
Ag	328,1 338,3	0,4 0,5	K	767	0,03
Al	394,4 396,2	0,4 0,3	Li	670,8	0,003
As	228,8	100	Mg	285,2	0,01
Ba	455,4 493,4	0,1 0,15	Mn	403,3	0,08
Be	234,9	1,0	Mo	390,3	0,9
Bi	306,8	3,0	Na	589	0,005
Ca	393,4 422,7	0,02 0,03	Ni	300,3 341,5 345,8 346,2 352,5	0,5 0,2 0,5 0,5 0,3
Cd	228,8	0,5	Pb	368,3 405,8	1,5 1,5
Co	341,2 345,4 353,0	1,1 0,2 1,0	Rb	780,0	0,1
Cr	425,4 427,5 520,6	0,08 0,09 0,12	Sb	231,1	50
Cs	852,1	0,3	Sn	284,0 303,4	1,2 1,0
Cu	324,8 327,4	0,3 0,5	Sr	407,8 421,6	0,03 0,06
Fe	296,7 302,1 344,1 372,0 373,5	0,9 0,2 0,6 0,5 0,7	Tl	377,6 535,0	1,7 1,2
			V	318,4 437,9 440,8	0,5 1,7 1,8
			Zn	213,8	1,7

Parmi les éléments étudiés par GILBERT, le bore, le zirconium, l'iode et le phosphore n'ont pas donné de spectre sensible. Les éléments suivants n'ont pas été étudiés : Sc, Y, La, terres rares, Ti, Th, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Au, Hg, Ga, In, Si, Ge, Se, Te, Br. Si l'on compare les données du tableau XII-4 avec celles des tableaux XIII-1 à 3, on constate que certains éléments tels Ba, Cd, Co, Fe, Cr, Mg, Ni, Rb, Zn ... présentent dans la flamme cyanogène-oxygène des sensibilités plusieurs centaines de fois supérieures à celles obtenues avec les autres flammes.

En outre, Al, Ba, Ce, Mo, V ... dont les raies n'apparaissent pratiquement pas dans les flammes acétyléniques sont détectables dans de bonnes conditions avec la flamme au cyanogène. Les récents travaux et recherches sur la flamme cyanogène-oxygène permettent de prévoir toutes ses possibilités dans l'analyse des éléments traces. Il semble qu'elle puisse dans bien des cas, être substituée à l'arc électrique ou l'étincelle : les sensibilités d'excitation sont comparables dans la flamme et dans l'arc ; la précision est meilleure dans la flamme.

1.3.3. Augmentation de l'intensité des émissions dans les flammes.

On constate une augmentation notable de la sensibilité des émissions spectrales des éléments si certaines substances organiques sont ajoutées à la solution pulvérisée alimentant la flamme. Ce résultat est obtenu en particulier, lorsque la solution aqueuse de l'échantillon est additionnée de solvants organiques miscibles, tels que les *alcools méthylique*, *éthylique*, *isopropylique*, l'*acétone* ... FINK [51] étudiant l'introduction dans la flamme de solutions alcooliques, constate l'augmentation d'intensité des émissions de calcium et magnésium, relativement aux solutions aqueuses ; MANNA, STRUNK et ADAMS [102] rapportent que les intensités des raies du cuivre à 324,7 et 325,1 mμ sont pratiquement doublées si l'élément est en solution contenant 80 % de méthanol. Cependant, BODE et FABIAN [9] qui ont étudié systématiquement l'influence des alcools méthylique, éthylique, propylique ..., du glycérol, du formol, des cétones, de la pyridine ... sur la photométrie de flamme du cuivre, recommandent, comme particulièrement convenable, l'emploi d'une solution de cuivre dans un mélange eau-acétone à 4 % d'acétone. Un résultat analogue est obtenu par HEGEMAN et HERT [68] à propos du dosage de l'aluminium dans le kaolin. SCHACHTCHABEL et SCHWERTMANN [146] recommandent d'ajouter 10 % d'alcool isopropylique à la solution pulvérisée pour déterminer le magnésium dans les extraits de sols avec une sensibilité suffisante ; cette addition stabilise en même temps les émissions dans la flamme, ce qui facilite les mesures photométriques directes. DEBRAS-GUEDON et VOINOVITCH [42] obtiennent d'intéressants résultats relatifs aux dosages de Sr, Ca, Na, K, Li en ajoutant de l'*hydroxyquinoléine* à la solution pulvérisée : d'une part, les émissions de raies de Ca à 422,67 et Sr à 460,73 mμ sont renforcées, d'autre part, les interactions des ions PO_4^{--}, SO_4^{--} et Al^{+++} sur Ca et Sr, sont considérablement atténuées ; la méthode intéresse l'analyse des silicates : 1 g de produit est solubilisé dans

un volume de 100 ml, contenant 25 ml d'une solution de 8-hydroxyquinoléine à 20 % dans l'acide acétique à 40 % ; cette solution est photométrée, comparativement à des solutions étalons contenant les mêmes quantités d'acide acétique et d'hydroxyquinoléine.

L'action de l'hydroxyquinoléine est encore plus typique sur les émissions de l'*aluminium* : pratiquement insensible dans la flamme oxyacétylénique alimentée par une solution de chlorure d'aluminium, la raie de Al à 484 mμ devient mesurable dans de bonnes conditions si l'élément se trouve dans une solution contenant, pour un volume de 100 ml, 25 ml de solution d'hydroxyquinoléine à 20 % dans l'acide acétique à 40 % ; 3 μg Al/ml sont, dans ces conditions, facilement détectables avec un spectrophotomètre équipé d'un récepteur à photomultiplicateur d'électrons : DEBRAS-GUEDON et VOINOVITCH [41].

En prenant certaines précautions, il est possible d'introduire dans la flamme des solutions organiques ; en particulier certains solvants non miscibles à l'eau : *benzène*, *toluène*, *chloroforme* ... présentent le double intérêt d'*augmenter* la sensibilité spectrale et d'*enrichir* la solution analysée, par l'extraction des éléments sous forme de complexes métalliques organiques (*oxinates*, *dithizonates*, *dithiocarbamates* ...). Cette méthode particulièrement intéressante pour l'analyse des éléments traces est décrite ci-dessous, paragraphes 4.1 à 4.7.

L'introduction de solvants organiques volatils dans la flamme présente certain danger dû, en particulier, au risque d'explosion par retour de flamme dans la chambre de pulvérisation. Ce risque disparaît avec l'emploi des pulvérisateurs-brûleurs à injection directe dans lesquels le brouillard est formé directement dans la flamme (voir chapitre XI, figure XI-3).

Ces phénomènes d'exaltation des émissions de flamme en présence de substances organiques sont actuellement assez mal connus ; ils peuvent avoir leur origine aussi bien dans la pulvérisation que dans la source d'excitation. On conçoit en effet que l'addition de produits organiques puisse modifier les propriétés physiques de la solution pulvérisée : *viscosité*, *tension superficielle* ; il est, en conséquence, important d'utiliser pour l'étalonnage des solutions de mêmes propriétés. L'une des principales causes de cette exaltation se trouve dans la flamme elle-même où la substitution à l'eau d'un solvant ou produit combustible peut modifier de façon importante la température même de la flamme ; d'ailleurs l'introduction dans la flamme de solvants combustibles à l'état pulvérisé exige un réglage spécial des débits de gaz. L'étalonnage spectrophotométrique doit être effectué dans des conditions rigoureusement analogues à celles des dosages en série.

1.4. Enregistrement des spectres de flamme.

1.4.1. Plaques photographiques.

On dispose d'un très grand choix de plaques photographiques utilisables en spectrographie d'émission ; l'émulsion est choisie en fonction de la sensi-

bilité spectrale, de la rapidité et du contraste exigés. Pratiquement, il est recommandé d'utiliser des émulsions de rapidité et contraste moyens. Les figures XIII-3 et XIII-4 représentent les sensibilités spectrales ou chromatiques de quelques émulsions : les parties noircies correspondant aux sensibilités maximales, et les parties hachurées, aux sensibilités moyennes et faibles.

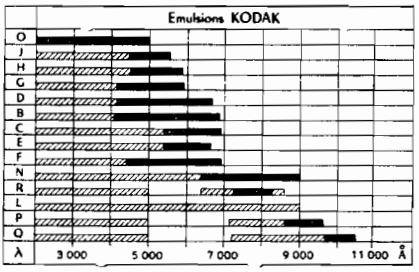


FIG. XIII-3. — Sensibilité spectrale des émulsions photographiques KODAK (en noir, zone de sensibilité maximale).

Emulsions GUILLEMINOT

Type	Rapidité ASA	Sensibilité
Super Iulgur	200	
Anécra	60	
Héliogul	10	
Panchrogul	200	
Panchro 66	125	
Panchro 2 000	100	
Panchro 200	40	
Infragul	50	
λ ⟶		3 000 5 000 7 000 Å

FIG. XIII-4. — Sensibilité spectrale des émulsions photographiques GUILLEMINOT.

On peut encore noter les émulsions suivantes, convenant en spectrographie de flamme dans la région 250-500 mμ :

— KODAK, plaques B 10 et B 20 ;
— ILFORD, plaques *Zénith* ;
— GUILLEMINOT, plaques *Spectroguil*, lentes et rapides ;
— AGFA, plaques « *Spectrales* » ;
— GEVAERT, plaques « *Scientia* » ;

et dans les régions « *visible* et *rouge* » :

— ILFORD, plaques « *Soft Gradation Panchromatic* », « *Long Range Spectrum* » ;
— AGFA, plaques « *Spectrales Totales* ».

En ce qui concerne le développement des émulsions, on doit se conformer aux instructions données par les fabricants.

1.4.2. Récepteurs photoélectriques.

Les appareils permettant la photométrie directe des radiations spectrales sont encore peu utilisés dans l'analyse des traces, en raison, comme on l'a vu, de l'énergie d'excitation des flammes souvent insuffisante. Cependant, les progrès actuels dans les techniques de photométrie spectrale permettent de prévoir une intéressante évolution de la spectrophotométrie de flamme vers l'analyse de routine des éléments traces, en particulier lorsqu'ils sont globalement séparés du milieu de base étudié.

La cellule à *photomultiplicateur d'électrons*, de plus en plus utilisée en spectroanalyse est équivalente à une cellule « à *vide* » classique suivie d'un ampli-

ficateur, mais avec des qualités très supérieures. Ces cellules ont aujourd'hui de très grandes sensibilités, capables de concurrencer la plaque photographique. En outre, le traitement convenable de la photocathode permet de sensibiliser la cellule à une région spectrale donnée. Pratiquement, dans l'analyse des éléments traces par spectrophotométrie de flamme, il est recommandé d'utiliser un récepteur à photomultiplicateur d'électrons plutôt qu'à cellule à vide classique. VALLEE et MARGOSHES [164] ont construit un spectrophotomètre à flamme à multicanaux permettant le dosage pratiquement instantané de plusieurs éléments. Pour tous détails techniques sur ces appareils, on se reportera aux ouvrages spécialisés.

2. INTERACTIONS EN SPECTROPHOTOMÉTRIE DE FLAMME

Les éléments constituant le milieu étudié sont souvent des sources d'interactions ou perturbations sur le ou les éléments déterminés spectrophotométriquement ; il y a là des causes d'erreur importante dont il est nécessaire de tenir compte. La technique classique d'analyse repose sur des mesures photométriques relatives, par rapport à une gamme de solutions synthétiques préparées dans des conditions convenables qu'il convient de préciser.

L'introduction dans la flamme de l'échantillon étudié, en solution aqueuse, a généralement pour effet de réduire la température de la source d'excitation, avec pour conséquence une baisse de l'intensité des émissions ; autrement dit, l'intensité des raies dans la flamme est fonction de la masse globale et de la nature de la substance accompagnant les éléments étudiés. On doit tenir compte de cette remarque dans la préparation des solutions d'étalonnage.

L'analyse étant faite sur solution, il convient en premier lieu de considérer la nature même de la solution : l'échantillon minéralisé est dissous dans un acide dilué (généralement chlorhydrique, nitrique ou sulfurique) ; la nature et la concentration de l'acide doivent être les mêmes pour les solutions d'étalonnage. En effet, si l'on introduit dans la flamme, une quantité donnée d'un élément déterminé, l'intensité spectrale de telle raie caractéristique de l'élément varie en fonction de la nature de l'anion accompagnant le métal étudié : PINTA [124], MILAN et HODGE [114].

Quelques métaux, ions ou composés, ont une interaction caractéristique sur certains éléments, en particulier, les métaux alcalino-terreux ; l'*aluminium*, les *phosphates*, les *silicates*, ont, en faible concentration, un effet dépressif intense sur les raies de *calcium*, *baryum*, *strontium*. Ces phénomènes résultent vraisemblablement de combinaisons chimiques ou d'absorption spectrales ayant leur siège dans la source d'excitation elle-même : PINTA [122-123], GUÉRIN de MONTGAREUIL [87], SPECTOR [153], SCHUHKNECHT et SCHINKEL [148].

Il est, par suite, vivement conseillé dans l'analyse d'échantillons tels que roches, sols ou produits biologiques d'effectuer, après destruction de la matière

organique, une séparation des constituants majeurs : potassium, sodium, calcium, silicium, phosphates, et éventuellement fer et aluminium ; ce procédé permet de concentrer, dans un faible volume de solution, une prise d'essai relativement grande d'échantillon. Le spectre qui en résulte est en outre considérablement simplifié. Dans ces conditions, on élimine la plupart des perturbations dues aux constituants de base.

Une autre cause d'interaction peut jouer sur l'analyse d'un extrait d'éléments traces ainsi préparé : il s'agit des interactions de *fond spectral* provenant des éléments eux-mêmes. Les spectres de bande de certains éléments (Mn, Mg, Sc, Y, La...) peuvent à ce point de vue être gênants, en particulier, en spectrophotométrie directe ; une analyse spectrographique sur plaque est préférable.

De nombreux chercheurs ont étudié le problème d'interférences mutuelles des éléments entre eux :

KENDALL [88], PORTER et WYLD [130], MARGOSHES et VALLEE [103], PINTA et BOVÉ [127], FISCHER et DOIWA [52] [53], FUKUSHIMA et coll. [54], BURRIEL-MARTI et RAMIREZ-MUNOZ [18], BURRIEL-MARTI et coll. [20].

La mise au point d'une technique particulière de dosage exige qu'il soit tenu compte de ces phénomènes. On réduit en général toutes ces causes d'erreur, en premier lieu par une préparation correcte de l'échantillon comprenant généralement la séparation des éléments traces et leur solubilisation dans un milieu convenable, en second lieu par un étalonnage spectrophotométrique soigneusement approprié.

3. MÉTHODES PRATIQUES DE DOSAGE DES ÉLÉMENTS

Le protocole expérimental de l'analyse est le suivant :

Après minéralisation de l'échantillon, les constituants majeurs sont éventuellement séparés et le résidu est repris par un volume minimal d'acide chlorhydrique, nitrique ou sulfurique, dilué environ 10 fois ; le volume final de solution doit être conforme aux exigences de sensibilité définies par la nature des éléments analysés, et le type d'appareillage utilisé ; une gamme de solutions étalons de composition analogue aux solutions d'échantillons sert à l'étalonnage spectrophotométrique.

En spectrographie, le *temps de pose*, variable de 10 secondes à plusieurs minutes, et *la largeur de fente* doivent être déterminés soigneusement au préalable, puisqu'ils sont responsables pour une grande part, de la sensibilité et de la précision ; il est conseillé, dans un souci de précision, de photographier deux spectres de chaque échantillon analysé. Avec l'emploi d'une source d'excitation suffisamment stable, il n'est pas nécessaire de faire usage d'étalon interne. Les solutions d'étalonnage sont spectrographiées sur chaque plaque et, si un nombre important d'échantillons sont spectrographiés sur la même plaque, il est recommandé de reproduire périodiquement le spectre d'une solution étalon.

tous les cinq échantillons par exemple. Cette remarque est d'ailleurs valable également en spectrophotométrie. Les propriétés physiques : densité, viscosité, capillarité, température des solutions d'échantillons et des étalons doivent être les mêmes ainsi que les conditions d'alimentations de la flamme.

A côté des méthodes classiques, il convient de noter la technique analytique mettant en jeu des solutions organiques de complexes métalliques ; au point de vue spectrophotométrique, le principe opératoire reste le même. Ces méthodes sont décrites ci-dessous, paragraphes 4.1 à 4.7.

Pour tenir compte éventuellement du fond spectral, on détermine la densité optique de la raie :

$$D = \log (i_0/i),$$

où i_0 est la valeur du flux lumineux après traversée du fond spectral au voisinage de la raie, et i la valeur du flux après traversée de la raie. La courbe d'étalonnage est établie de la même façon : *en ordonnées*, sont portées les valeurs de densités optiques ainsi définies, et *en abscisses*, les concentrations ou le logarithme des concentrations.

A consulter : MARGOSHES et VALLEE [103], GARDINER [57], HUMPHRIES [75], VALLEE [161]...

Dans les paragraphes ci-dessous, sont rapportées quelques techniques choisies pour illustrer typiquement le dosage, à l'état de traces, de quelques éléments classés en groupe : métaux alcalins, métaux alcalino-terreux, métaux lourds...

On trouvera dans les publications bibliographiques de MAVRODINEANU [107] une revue très générale et très complète des applications de la spectroscopie de flamme à l'analyse.

3.1. Dosage des éléments alcalins. Lithium, sodium, potassium, rubidium, césium.

Dans le groupe des métaux alcalins, le sodium et le potassium entrent souvent dans la composition des milieux naturels divers : sols, roches, minéraux, produits végétaux ou animaux... comme constituants majeurs dont les concentrations sont de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3}. De très nombreux travaux ont été publiés sur la détermination de ces éléments par spectrophotométrie de flamme. En revanche, lithium, rubidium, césium sont généralement considérés comme éléments traces (concentration de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6}).

La méthode d'analyse des roches, sols, produits végétaux et animaux est la suivante :

L'échantillon est solubilisé par voie humide. On attaque généralement 0,5 à 1 g de roche, sol, minéral... par les acides sulfurique, nitrique et fluorhydrique. Pour les produits végétaux et animaux, une prise d'essai de 5 g est en général convenable ; l'échantillon est solubilisé soit par attaque acide, soit par calcination à 500 °C et reprise des cendres à l'acide chlorhydrique.

Dans toute attaque, les excès d'acide sont éliminés, la silice insolubilisée est filtrée et le filtrat est dilué à un volume convenable : 25 ml environ. Il est en général nécessaire de séparer les éléments gênants : fer et aluminium en particulier dans les échantillons de sols, roches... ; on ajoute à cet effet du carbonate de calcium solide pour amener le *p*H à 7,6-7,8 (contrôle au bleu de bromothymol) et précipiter Fe et Al ; le filtrat est ensuite traité par un volume égal d'alcool éthylique à 95° pour précipiter le calcium ; la solution est filtrée 12 heures après, l'alcool est séparé par évaporation. La solution est finalement jaugée à 50 ml et la spectrophotométrie de flamme est faite aux longueurs d'onde :

— lithium : 671 mμ
— césium : 852 mμ
— rubidium : 780 ou 795 mμ.

Il peut être efficace en spectrographie, lorsque la solution d'alimentation de la flamme contient une forte quantité de potassium (concentration de K supérieure à 1 000 μg/ml) de masquer sur la plaque photographique les raies du potassium à 766 et 770 mμ qui gênent le rubidium en plaçant sur l'émulsion photographique un écran à l'endroit de ces raies : GLENDENING, PARRISH et SCHRENK [64].

Les solutions étalons sont préparées à partir de sulfate de lithium, césium et rubidium, en présence des éléments de base, sodium et potassium en quantité convenable.

Parmi les nombreux travaux relatifs à l'analyse des métaux alcalins à l'état de traces, et particulièrement lithium, rubidium, césium, on peut retenir à titre d'exemple les applications suivantes :

Analyse des roches, sols, minéraux, minerais : LUNDEGARDH [98], ELLESTAD et HORSTMAN [48], HORSTMAN [73], PUNGOR et ZAPP [134-135], GAMSJAGER et coll. [56], WILLIAMS et ADAMS [175], HOWLING et LANDOLT [74] : dosage du lithium, rubidium, césium dans les roches, les minéraux, les sols ; SYKES [137], POLUEKTOV et coll. [129] : dosage du lithium dans les minerais, DEBRAS-GUÉDON et coll. [42], BRUMBAUCH [14], CADIOU et MONTAGNE [23] : dosage du lithium dans les roches et les silicates.

Analyse des substances végétales, animales, biologiques et produits alimentaires : LUNDEGARDH et BERGSTRANG [100], ROBINSON, NEWMAN et SCHOEB [139], YAMAGATA et KUROBE [178], GLENDENING et coll. [64] : dosage du lithium, rubidium, césium dans les produits végétaux et animaux ; CROSS [31], DISKANT [46], VALORI [166] : dosage du lithium dans les eaux ; PRO et MATHERS [132-133] : dosage du lithium, du rubidium et du césium dans le whisky...

Analyses diverses : BARANSKA [5-6] : dosage du lithium dans le graphite ; BRODERICK et ZACK [12], WILLIAMS et ADAMS [175], ROTHERMEL et NORDBERG [140] : dosage du lithium, rubidium et césium dans les verres ; RUSANOV et BODUNKOW [142] : dosage du lithium et du rubidium dans l'aluminium et le plomb ; STRANGE [154] : dosage du lithium dans le magnésium ; WILDY [174] : dosage du césium dans le bismuth et les alliages bismuth-uranium ;

McCoy et Christiansen [109] : dosage du lithium dans le ciment ; Conrad et Johnson [27] dosage du lithium et rubidium dans les huiles de pétroles...

3.2. Dosage des éléments : magnésium, calcium, strontium, baryum.

Dans le groupe des métaux alcalino-terreux, le calcium est généralement considéré comme élément de base dans les milieux naturels : roches, sols, substances biologiques ; le dosage du calcium à l'état de trace est très sensiblement semblable au dosage du strontium étudié ci-dessous.

Quant au magnésium, la spectrographie de flamme ne permet de déceler pratiquement que des concentrations supérieures à 1 μg Mg/ml. Considéré comme élément trace, le magnésium est en fait rarement dosable avec les flammes classiques : dans les sols, les roches, les minéraux, les végétaux, le magnésium est plus souvent considéré comme constituant majeur à des concentrations de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} ; aux concentrations plus faibles : 10^{-4} à 10^{-6}, la spectrographie de flamme exige une séparation chimique souvent délicate des éléments gênants et, en particulier, des métaux alcalins et alcalino-terreux. Pratiquement, un dosage de traces de magnésium avec le minimum de séparations chimiques est fait dans de bien meilleures conditions par spectrographie d'étincelle ou par spectrophotométrie d'absorption atomique (voir paragraphes 5.1.3. et 5.3).

En revanche, il a été montré (Taylor et Paige) [158] (Hinsvark, Wittwer et Sell) [72], que le baryum et le strontium sont aisément dosés à la flamme en faible concentration et en présence de fortes quantités de calcium.

Les radiations spectrales les plus recommandées sont, pour le *strontium*, la raie à 461 mμ ou la bande à 681 mμ (toutes deux subissent l'interférence du calcium qu'il est d'ailleurs facile de corriger), pour le *baryum*, la bande à 827 mμ qui est la plus sensible ; la raie à 555 mμ quoique sensible ; n'est pratiquement pas utilisable en présence de calcium car elle se superpose à une bande d'oxyde de calcium. Les flammes acétylène-air et hydrogène-oxygène conviennent bien pour ces dosages. L'intensité des émissions de Sr et Ba est sensiblement proportionnelle aux concentrations des éléments dans les solutions introduites dans la flamme jusqu'à des valeurs de plusieurs centaines de μg/ml.

De nombreux éléments interfèrent sur le dosage du strontium et du baryum. Sodium, potassium et calcium perturbent par excès les émissions du strontium et du baryum ; l'effet est cependant minime et peut être facilement corrigé. En revanche, aluminium et phosphore ont un effet dépressif, relativement sensible en particulier sur le strontium et le calcium et dont il doit être tenu compte. Les sulfates, silicates, borates gênent également le dosage, mais les interférences sont facilement supprimées par un étalonnage approprié.

Une quantité convenable d'échantillon, fixée par la sensibilité du dosage de l'élément dans la flamme, est minéralisée par attaque acide puis dissoute dans l'acide chlorhydrique ; après élimination de tout excès d'acide, la

solution est jaugée à un volume convenable, conformément aux exigences de sensibilité des dosages. Une élimination des hydroxydes de fer et aluminium permet de reprendre le résidu dans un plus petit volume de solution. Pratiquement, le strontium peut être déterminé en présence de *trois mille* fois plus de calcium.

Sur la détermination du strontium dans les milieux complexes, on peut retenir la méthode de CHOW et THOMPSON [25] sur le dosage dans l'eau de mer. Pour éliminer l'effet d'interférence des éléments étrangers ces auteurs réalisent un étalonnage photométrique à l'aide du milieu lui-même et fondé sur la proportionnalité entre l'émission et la concentration de strontium : des volumes égaux de la solution analysée sont ajoutés à des volumes égaux de solutions à teneurs titrées et croissantes en strontium ; les solutions résultantes sont mesurées spectrophotométriquement à la longueur d'onde 461 mμ ; les intensités spectrales, compte tenu du fond spectral, sont portées en ordonnée sur un graphique en fonction des concentrations de strontium ajouté, portées en abscisse. La courbe obtenue : figure XIII-5 est pratiquement une droite :

$$y = a + b\,x$$

L'inconnue x apparaît sur le graphique : elle est égale à la valeur **OA**.

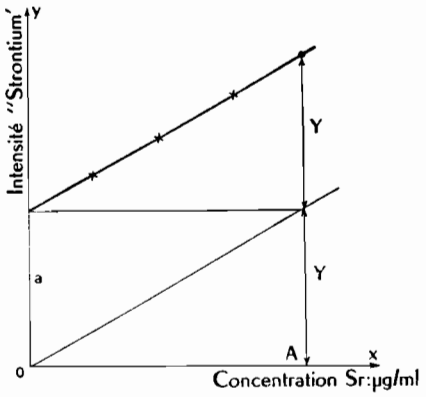


FIG. XIII-5. — Etalonnage en milieu complexe.

Les interférences sont éliminées puisque les solutions d'étalonnage et les solutions analysées ont toutes la même composition en éléments étrangers. La *linéarité* de la courbe est la seule condition exigée, elle est pratiquement remplie aux faibles concentrations de strontium.

Cette méthode est très générale et applicable dans de nombreux cas, à des substances très diverses.

Le dosage du *baryum* par photométrie de flamme est moins répandu que le dosage du strontium, en raison de sa sensibilité, environ dix fois plus faible ; l'utilisation de la raie de baryum à 553,6 mμ n'est intéressante qu'en l'absence de calcium. Le dosage est possible sur cette raie en présence de strontium. La bande de l'oxyde de baryum à 827,5 mμ est 5 fois plus sensible que la raie

de Ba à 553,6 mμ dans la flamme acétylène-air. De fortes concentrations de calcium et strontium, sodium, potassium, ne gênent pas le dosage, la sensibilité spectrographique est 3 μg Ba/ml.

Les applications de la spectroscopie de flamme aux dosages des métaux alcalino-terreux et du magnésium sont nombreuses ; on peut retenir à titre d'exemple les travaux suivants :

Analyse des roches, sols, minéraux, minerais : LUNDEGARDH [98], MITCHELL [115], DOYLE et CHANDLER [47] : dosage du magnésium, baryum, strontium dans les roches, les minéraux, les sols ; POLUEKTOV et coll. [128] : dosage du strontium dans les minéraux et les minerais ; MITCHELL [116-117], KICK [90] : dosage du strontium dans les sols ; PUNGOR et ZAPP [135], DEBRAS-GUÉDON et coll. [42] : dosage du strontium dans les silicates.

Analyse des substances végétales, animales, biologiques, alimentaires ... : TAYLOR et PAIGE [158], CHOLAK et HUBBARD [24], ROBINSON, NEWMAN et SCHOEB [139] : dosage du magnésium, strontium, baryum dans les milieux biologiques ; ALEXANDER et NUSBAUM [1] : dosage du strontium dans les tissus animaux ; KICK [90] : dosage du strontium dans les plantes ; PRO et MATHERS [131] : dosage du strontium dans le whisky ; CHOW et THOMPSON [25], ODUM [119], SMALES [150], CHOLAK et HUBBARD [24], VALORI [167], MOORE et FARLAND [118] : dosage du strontium et du baryum dans les eaux.

Analyse des métaux, alliages et produits divers : IKEDA [76, 79, 82] : dosage du strontium et du magnésium dans les métaux et alliages légers ; IKEDA [77] : dosage du magnésium dans les scories basiques ; ROY [141] : dosage du magnésium dans les verres ; BEAN [7], DIAMOND [43] : dosage du strontium dans le ciment ; CONRAD et JOHNSON [27] : dosage du strontium dans les produits pétroliers.

3.3. Dosage des éléments : Ag, Cr, Cu, Fe, Mn.

3.3.1. Méthode générale.

Les éléments, argent, chrome, cuivre, fer et manganèse sont classés ici dans le même groupe en raison de leur importance en tant qu'éléments traces d'une part, et de leurs sensibilités spectrales comparables dans la flamme d'autre part, ils sont détectables à des concentrations de l'ordre de 0,2 à 2 μg/ml selon les conditions opératoires. En outre, l'intérêt du fer, du cuivre et du manganèse comme *oligo-éléments*, ainsi que le rôle essentiel de l'argent, du chrome, du cuivre, du manganèse comme éléments traces dans les alliages divers, ont favorisé l'application de la spectrophotométrie de flamme aux dosages de ces éléments dans les roches, les sols, les substances végétales et animales, les métaux et alliages.

A côté des flammes classiques à acétylène ou hydrogène, la flamme cyanogène-oxygène doit en raison de son pouvoir d'excitation élevé, multiplier les applications de la spectroscopie de flamme au dosage de ces éléments.

Le choix de la méthode de préparation de l'échantillon est essentiellement fonction de la concentration de l'élément étudié et de la sensibilité de son spectre de flamme. Pratiquement, la solution alimentant la flamme doit renfermer les concentrations suivantes : *a*) avec la flamme *acétylène-air* et *photographie* du spectre : Ag 0,5 à 5,0 — Cr 2 à 200, — Cu 0,2 à 20, — Fe 20 à 200, — Mn 0,2 à 20 µg/ml ; *b*) avec la flamme *hydrogène-oxygène* et *mesure directe* des émissions : Ag 0,4 à 4,0, — Cr 1 à 100, — Cu 1 à 100, — Fe 1 à 100, — Mn 0,1 à 10 µg/ml. (voir tableaux XIII-1 à XIII-3).

Les procédés classiques de solubilisation peuvent être utilisés : l'échantillon est mis en solution par les procédés d'attaque avec les acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, perchlorique ou fluorhydrique ; les constituants organiques doivent être détruits ou éliminés, la solubilisation des échantillons de sols et roches, ainsi que des produits végétaux et biologiques est en général accompagnée d'une élimination de la silice (insolubilisation ou volatilisation). Le résidu de l'attaque, après élimination de tout excès d'acide, est repris par un acide dilué (chlorhydrique ou nitrique) dont le volume total est fixé en fonction de la sensibilité analytique des éléments étudiés.

CHOLAK et HUBBARD [24] donnent les conditions schématiques suivantes applicables en spectrographie de flamme acétylène-air :

— dosage de Fe, Cu, Mn dans l'eau de ville : évaporer 500 ml d'eau, dissoudre le résidu à l'acide chlorhydrique et à l'eau et jauger à 10 ml.

— dosage de Fe dans le sang : attaquer 2 ml de sang par H_2SO_4 — HNO_3 — $HClO_3$, évaporer les acides, reprendre par 10 ml d'eau.

— dosage de Fe et Cu dans les tissus biologiques : attaquer 5 g d'échantillon sec par digestion dans H_2SO_4 — HNO_3 — $HClO_4$, évaporer à sec, reprendre le résidu par 10 ml d'eau.

— dosage de Fe, Cu, Mn dans les jus de fruits : attaquer 50 g de produit par H_2SO_4 — HNO_3 — $HClO_4$ ou HNO_3 — H_2O_2, évaporer et jauger le résidu à 10 ml d'eau.

— dosage de Mn et Fe dans l'extrait des bases échangeables du sol : extraire 5 g de sol par l'acétate d'ammonium, évaporer à sec la solution, reprendre le résidu par 25 ml d'eau.

Les courbes d'étalonnages sont établies à partir de séries de solutions synthétiques à teneurs croissantes en éléments étudiés, contenant les constituants majeurs à une concentration moyenne dans une solution acide, quantitativement et qualitativement analogue aux solutions d'échantillons ; le risque d'interférence se trouve, dans ces conditions, réduit au minimum.

3.3.2. Manganèse.

DIPPEL et BRICKER [44] déterminent le manganèse dans les minéraux, les roches, les alliages, après minéralisation et pulvérisation directe de la solution dans la flamme. Pour l'analyse d'échantillons contenant de 2 à 100 p.p.m. de manganèse, une prise d'essai de 1 g est convenable. Après minéralisation,

le produit est solubilisé dans 10 ml. Le manganèse est mesuré à la longueur d'onde 430,3 mμ et le fond spectral correspondant à 400 et 406 mμ ; l'étalonnage peut se faire à partir de la solution étudiée avec addition de quantités connues de manganèse (voir méthode de dosage du strontium, paragraphe 3.2). Le dosage du manganèse dans les extraits de sols peut être perturbé par la présence de gallium qui possède une raie intense à 430,4 mμ et de potassium (raie à 404,0 mμ). Selon KICK [91], on doit tenir compte de l'interférence de ces deux éléments après les avoir déterminés par spectrographie ou spectrophotométrie de flamme, par mesure des raies, du gallium à 417, 2 mμ et du potassium à 766 mμ ; les interférences du gallium et du potassium sur le manganèse sont d'autre part étalonnées graphiquement.

A consulter également sur le dosage du manganèse : GRIGGS et coll. [65], WEICHSELBAUM et coll. [172], ROBINSON et coll. [139] : dosage dans les produits biologiques ; MASON [105], KICK [89-91], RICH [138] : dosage dans les plantes ; ISHIDA [84], KICK [89] : dosage dans les roches, les minéraux, les sols ; KUEMMEL et KARL [93], IKEDA [78-81], BURRIEL-MARTI et coll. [21-22] : dosage dans les métaux et alliages ; SMITH et PALMBY [152] : dosage dans l'essence.

3.3.3. Fer.

Le dosage du fer dans les silicates et matériaux siliceux peut être effectué également par spectrophotométrie de flamme : DEAN et BURGER [37]. Ces auteurs recommandent, pour éliminer les interférences dues aux éléments étrangers, d'utiliser une méthode d'étalonnage interne avec le cobalt comme élément étalon ; les raies mesurées sont : Fe 386,0 mμ, Co 387,1 mμ ; dans ces conditions la détermination du rapport des concentrations Fe/Co n'est, pas perturbée par la présence, même en quantités importantes, de Al, K, Ca, Mg ... la solution pulvérisée dans la flamme doit contenir : Fe 25 à 100 μg/ml et Co 400 mμ/ml.

La spectrophotométrie de flamme est applicable également au dosage du fer dans les milieux biologiques : CHOLAK et HUBBARD [24], ROBINSON, NEWMAN et SCHOEB [139], SMITH et coll. [151] ; dans les plantes : MASON [105].

La prise d'essai est généralement de 5 g d'échantillon séché à 100 °C ; le produit est minéralisé par attaque aux acides nitrique, sulfurique et perchlorique ... ; le résidu, après séparation de la silice et élimination des excès d'acide, est repris à l'eau et jaugé au volume de 10 ml.

3.3.4. Cuivre.

Le cuivre est dosable spectrophotométriquement dans la flamme : DEAN [35] détermine cet élément dans les alliages non ferreux en mesurant la raie du cuivre à 324,7 mμ sensible à quelques μg/ml ; l'auteur recommande l'emploi de l'argent comme étalon interne, à la concentration de 100 μg/ml ; l'analyse

d'alliages d'étain exige l'élimination de l'étain par volatilisation du bromure d'étain au moment de l'attaque de l'échantillon, avant la mise en solution.

MANNA et coll. [102] suggèrent, pour augmenter la sensibilité relative des émissions du cuivre dans la flamme, d'introduire cet élément en solution dans le méthanol à 80 % (voir ci-dessus paragraphe 1.3.3).

Le dosage du cuivre dans les milieux biologiques, produits végétaux et animaux, exige une prise d'essai initiale minimale de 5 g ; l'échantillon est minéralisé par attaque acide sulfonitroperchlorique, la silice est séparée, les excès d'acide sont chassés et le résidu repris à l'eau et jaugé à un volume de 10 ml. Le cuivre est mesuré à 324,7 mμ. On détecte, dans ces conditions, 1 à 2 p.p.m. de cuivre dans l'échantillon. Cette limite peut être considérée comme insuffisante dans bien des cas ; il convient alors de partir d'une prise d'essai plus forte (10 à 20 g) et, après solubilisation de l'échantillon minéralisé, de séparer le cuivre sous forme de complexe organique, pour le solubiliser à nouveau dans un volume minimal d'acide.

On peut encore extraire, par un solvant organique, le cuivre sous forme de complexe, et pulvériser directement la solution obtenue dans la flamme ; cette méthode est décrite paragraphes 4.3 et 4.4.

A consulter également sur le dosage du cuivre : ROBINSON, NEWMAN et SCHOEB [139] : dosage dans les milieux biologiques divers ; HERRMANN [70] : dosage dans le sang ; JORDAN [86-87] : dosage dans les produits pétroliers ; WASILKO [171] : dosage dans les bains de galvanoplastie ; IKEDA [83] : dosage dans les métaux.

3.3.5. Argent, chrome.

Le dosage spectrophotométrique des métaux Ag et Cr n'intéresse que des milieux spéciaux. En effet, les minéraux, les sols, les produits végétaux et animaux contiennent généralement des quantités trop faibles d'argent et de chrome pour que la photométrie de flamme puisse être effectuée directement après minéralisation et solubilisation de l'échantillon : ainsi, en solubilisant 5 g de produit dans le volume final de 10 ml, et en mesurant les éléments aux longueurs d'onde : Ag 328,1 et Cr 425,4 mμ, on détecte les concentrations suivantes : Ag 1 p p m., Cr 10 p. p m., ces concentrations sont peu fréquentes dans les minéraux naturels et les substances biologiques. On doit en conséquence séparer les éléments traces en partant d'une prise d'essai initiale d'au moins 10 à 20 g, et solubiliser l'extrait obtenu, dans un volume de 5 à 10 ml.

La méthode d'extraction des complexes par solvant, décrite paragraphe 4, est également applicable.

A consulter : ROBINSON et coll. [139] : dosage de l'argent et du chrome dans les milieux biologiques ; RATHJE [137] : dosage de l'argent dans les sulfures ; IKEDA [80], BURRIEL-MARTI et coll. [19-20-21] : dosage du chrome dans les métaux, alliages et scories.

3.4. Dosage des éléments : Al, B, Cd, Co, Ga, Hg, In, La, Ni, Pb, Sc, terres rares, Tl, V, Y. Méthodes diverses.

Dans les paragraphes qui suivent, sont envisagées des techniques particulières de spectrophotométrie et de spectrographie de flamme, applicables uniquement dans les cas spéciaux. Les éléments Al, B, Cd, Co, Ga, Hg, In, La, Ni, Pb, Sc, terres rares, Tl, Y, sont tous excités dans les flammes avec production de raies ou bandes de sensibilité très variable.

La méthode classique, comprenant la minéralisation, la solubilisation et la pulvérisation de l'échantillon, n'est généralement pas applicable à ce groupe d'éléments.

Le dosage de l'*aluminium* par spectrophotométrie de flamme a été discuté ci-dessus paragraphe 1.3.3 : la raie de l'aluminium à 484 mμ, pratiquement insensible dans la flamme acétylène-oxygène alimentée par une solution aqueuse de chlorure d'aluminium, devient détectable à partir d'une concentration de 3 μg Al/ml si l'on ajoute à la solution d'aluminium une quantité convenable d'hydroxyquinoléine : pour 100 ml de solution il faut 25 ml d'hydroxyquinoléine à 20 % dans l'acide acétique à 40 % : Debras-Guédon et Voinovitch [41].

Burriel-Marti et coll. [20-21] ont étudié le dosage du *cobalt*, du *nickel*, et du *vanadium* dans les métaux et en particulier les alliages ferreux ; une séparation préalable du fer est nécessaire. La technique est cependant intéressante même dans des analyses de routine car la séparation quantitative n'est pas nécessaire : la solution introduite dans la flamme doit contenir : Ni 2 à 100 μg/ml, Co 4 à 20 μg/ml ; les raies utilisées sont : Ni 341,5 mμ, Co 352,7 mμ. L'emploi de la flamme cyanogène-oxygène améliore environ 10 à 20 fois la sensibilité.

Robinson et coll. [139] donnent une technique de détermination du *nickel* et du *cobalt* dans les milieux biologiques et Linstrom [95], une technique de microdosage du *mercure*.

Le dosage du *gallium* a été étudié par Meloche et Beck [110] dans les alliages à base de cuivre : cet élément est déterminé par la raie 417, 2 mμ mesurable en solution titrant de 2 à 100 μg Ga/ml.

Une méthode analogue a été mise au point par Meloche et coll. [111] pour le dosage de l'*indium* dans les bronzes d'aluminium ; l'émission de l'indium à 451,2 mμ est sensible dans la flamme hydrogène-oxygène à 1 μg/ml. Perman [121] détermine l'indium dans les minerais de zinc par photométrie de la flamme acétylène-air ; les solutions introduites dans la flamme doivent contenir entre 2 et 50 μg In/ml ; la sensibilité est augmentée de 50 % en présence d'isopropanol. Le dosage de cet élément est également étudié par Gilbert [63].

Le dosage du *cadmium* est étudié par Gilbert [62].

Le *bore* a fait l'objet de nombreuses études par photométrie de flamme : les bandes « *vertes* » d'oxyde de bore en présence de méthanol sont assez sensibles dans la flamme (492, 518, 548 mμ). Dean et Thompson [40] donnent une

méthode de dosage du bore, sensible à des concentrations de 1 à 3 µg B/ml. BOVAY et COSSY [11] recherchent le bore dans les engrais boriqués après fractionnement sur échangeurs d'ions ; BUELL [16] détermine le bore dans les substances organiques.

La spectrophotométrie de flamme est utilisée pour le dosage du *plomb*, en particulier dans l'essence : GILBERT [61], JORDAN [85], SMITH et PALMBY [152] et les bains de galvanoplastie : WASILKO [171] ; pour le dosage du *thallium* : RAMSAY et coll. [136] ; pour les dosages simultanés du *scandium*, de l'*yttrium*, du *lanthane* et des *terres rares* : PINTA [125], FASSEL [50], TROMBE et coll. [159].

Il convient de citer des méthodes d'*analyses indirectes* applicables à certains anions. L'anion est précipité quantitativement sous forme de sel d'un cation suffisamment sensible dans la flamme : après séparation du précipité, l'excès de cation est déterminé par spectrophotométrie classique d'une émission de son spectre de flamme : ainsi la photométrie d'une raie de l'argent permet le dosage indirect des ions Cl^- et la photométrie de Pb ou Ba, le dosage indirect des ions SO_4. On peut également dissoudre le précipité et doser le cation combiné à l'anion à déterminer : ces méthodes qui exigent une précipitation sélective de l'ion étudié, sont soumises aux critiques et aux exigences classiques des méthodes indirectes d'analyse ; elles doivent être soigneusement mises au point dans des cas bien déterminés. La méthode est étudiée par MENIS, HOUSE et RAINS [112]. Quelques méthodes de détermination d'un ion sont basées sur l'*interférence* de cet ion sur l'émission d'un cation déterminé : l'interférence de l'ion phosphorique sur les émissions du calcium dans la flamme est utilisée pour le dosage des *phosphates* par DIPPEL, BRICKER et FURMAN [45], de même l'interférence aluminium sur calcium permet le dosage de l'*aluminium* dans les extraits de sols : PINTA et AUBERT [126]. Ces techniques, toutefois, sont difficilement applicables au dosage des éléments P et Al à l'état de traces.

4. MÉTHODE D'ANALYSE AVEC EXTRACTION PAR SOLVANTS ORGANIQUES ET SPECTROSCOPIE DE FLAMME

4.1. Principe.

L'échantillon étudié peut être introduit dans la flamme en *solution organique* ; il a été signalé en outre, que l'addition au milieu aqueux d'un solvant organique miscible (voir ci-dessus paragraphe 1.3.3.) : alcools, acétone ... augmentait l'intensité des raies dans la flamme ; l'influence des solvants organiques sur la photométrie de flamme des éléments a été étudié par CURTISS et coll. [32] et BODE et FABIAN [9]. Il a souvent été constaté également que l'addition de produit organique à la solution étudiée élimine ou réduit certaines

interférences et stabilise la combustion de la flamme. Par ailleurs, la possibilité de pulvériser dans la flamme des *solvants organiques* tels que le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, l'alcool amylique ... permet d'étendre le domaine d'application de la spectrophotométrie de flamme : l'extrait des éléments, sous forme d'oxinates, dithizonates ... en solution dans le chloroforme, est pulvérisé directement dans la flamme. On peut effectuer en même temps l'élimination des éléments de base et des éléments responsables d'interactions, et concentrer les éléments traces dans un volume convenable permettant de les amener dans la source en quantité suffisante pour que leurs émissions soient facilement mesurables.

Quelques méthodes, suffisamment éprouvées, sont décrites ci-dessous à titre d'exemple. Les méthodes de séparation des éléments par extraction de complexes organiques dans un solvant non miscible à l'eau, décrites chapitre III, doivent faciliter la mise au point de méthodes nouvelles.

4.2. Dosage du fer dans les alliages.

Les premières applications de l'extraction par solvants organiques en corrélation avec la spectrophotométrie de flamme sont dues à DEAN et LADY [39] qui proposent une méthode de dosage du fer dans les alliages non ferreux, applicable à l'analyse de routine : l'échantillon est solubilisé et le fer extrait sous forme d'acétylacétonate dans l'acétylacétone ; cette solution est introduite dans la flamme par pulvérisation. La raie du fer 372 mμ est dans ces conditions, six fois plus intense, comparativement à la solution aqueuse de même concentration de fer. Les éléments Al, Mn, Cu, Ni, Ca, Mg ne sont pas extraits en quantité suffisante pour gêner le dosage.

La méthode est applicable au dosage du fer dans les alliages d'aluminium, de cuivre, de nickel, contenant également du magnésium, du silicium, du zinc, du phosphore, ainsi qu'à l'analyse des minéraux à base de chaux et de magnésie. La technique est la suivante :

Une quantité convenable d'échantillon, contenant de 0,5 à 3,5 mg de fer est mise en solution dans un volume de 10 ml et ajustée à *p*H 0,5-1,0. Cette solution est transvasée dans une ampoule à décanter de 60 ml, additionnée de 10 ml d'acétylacétone, et agitée. La phase organique est séparée et la solution aqueuse à nouveau traitée par deux fractions de 5 ml d'acétylacétone, réunies ensuite au premier extrait. Les solutions organiques sont jaugées à un volume de 25 ou 50 ml. La photométrie est faite dans une flamme acétylène-oxygène à 372,0 mμ. L'étalonnage est effectué à partir d'extraits de fer dans l'acétylacétone préparés de la même façon.

4.3. Dosage du cuivre dans les alliages ferreux.

DEAN et LADY [39], sur le principe précédent, déterminent les traces de cuivre dans les alliages ferreux. La méthode est la suivante :

500 mg d'échantillon sont solubilisés par les acides chlorhydrique et nitrique,

et dissous à l'eau ; la solution est tamponnée avec du citrate d'ammonium pour complexer le fer, et le *p*H amené à 3,0 par addition d'ammoniaque. Le cuivre est ensuite extrait sous forme de complexe à la salicylaldoxime : la solution préparée est agitée quatre fois avec 5 ml de salicylaldoxime en solution dans le chloroforme ou mieux dans l'acétate d'amyle (solution à 10 g par litre) ; les phases organiques séparées sont réunies et ajustées à un volume convenable puis introduites dans la flamme par la méthode classique. La mesure spectrophotométrique est faite à 324,7 mμ ; on décèle facilement 0,5 μg de Cu par ml ; les solutions d'étalonnage sont préparées par extraction de solutions titrées de cuivre, dans les mêmes conditions que les échantillons.

4.4. Dosage simultané du cuivre, du nickel et du manganèse dans les alliages d'aluminium.

Le principe de la méthode précédente peut être étendu à plusieurs éléments : DEAN et CAIN [38] déterminent simultanément cuivre, nickel, manganèse dans les alliages à base d'aluminium :

L'échantillon est solubilisé par l'acide chlorhydrique ; une quantité convenable de citrate de sodium à 10 % est ajoutée pour complexer le fer (1 ml de citrate par mg d'échantillon) ; le *p*H est amené à 6,0-6,5 et la solution extraite par une solution de diéthyldithiocarbamate de sodium à 10 % (13,2 g de trihydrate dans 100 ml) la solution d'extraction contenant Cu, Ni, Mn ... est jaugée à 25 ml et pulvérisée dans une flamme acétylène-oxygène pour être analysée spectrophotométriquement ; les raies mesurées sont Cu 324,7, Mn 403,2, Ni 352,5 mμ, le fond est mesuré chaque fois au voisinage de la raie. Le cobalt peut interférer. On peut détecter une quantité absolue d'environ 25 μg de chaque élément.

4.5. Dosage du chrome dans les minéraux et les alliages.

L'analyse du chrome à l'état de traces est encore un cas typique d'application de cette méthode : quoique peu sensible dans la flamme, le chrome peut être extrait des minéraux, argiles, sols, métaux et alliages et concentré dans un volume convenable de solvant organique pour que la quantité de chrome introduit dans la flamme donne une émission mesurable. La technique, étudiée par BRYAN et DEAN [15] est la suivante :

Une quantité suffisante d'échantillon contenant 300 à 1 000 μg de Cr_2O_3 est minéralisée par attaque acide ; le résidu est fondu au carbonate de sodium, puis redissous dans l'acide sulfurique *normal*. A cette solution, on ajoute 2 ml de nitrate d'argent 0,1 *N* et 2 g de peroxydisulfate de potassium destinés à oxyder totalement le chrome à l'état d'oxyde CrO_3 ; la solution est jaugée à 100 ml. Une fraction aliquote de 5 à 10 ml est étendue à 18 ml avec de l'eau, puis additionnée de 2 ml d'acide chlorhydrique 10 *N* et 10 ml de 4-méthyl-2-pentanone ; la solution est refroidie puis agitée dans une ampoule à décanter. La phase organique est séparée et pulvérisée dans la flamme acétylène-oxygène ;

on mesure l'une des raies de chrome 357,9 ou 425,4 mμ ; la courbe d'étalonnage est tracée à partir de solutions de chrome préparées selon la même méthode d'extraction ; elle est linéaire jusqu'aux concentrations de 20 μg Cr/ml. De fortes concentrations de fer peuvent interférer (raies du fer à 357 et 427,2 mμ).

4.6. Dosage de l'aluminium.

Le dosage de l'aluminium à la flamme, en présence de substances organiques a été signalé plus haut (voir paragraphes 1.3.3). Le dosage peut également être effectué à partir d'une solution d'aluminium dans le 4-méthyl-2-pentanone : ESHELMAN et coll. [49].

L'extraction de l'aluminium est faite de deux façons :

Dans le premier procédé, la solution aqueuse initiale est amenée à *p*H 5,5-6,0, puis agitée avec une solution 0,1 *M* de 2-thénoyltrifluoroacétone dans le 4-méthyl-2-pentanone. Le second procédé met en jeu une extraction au cupferron : la solution aqueuse, amenée à un *p*H compris entre 2,5 et 4,5, est additionnée d'une solution aqueuse de cupferron 0,1 *M* et d'un volume convenable de 4-méthyl-2-pentanone ; le mélange est agité, la phase organique séparée est introduite dans la flamme.

La méthode présente le double intérêt d'extraire sélectivement à l'aide de ce réactif, l'aluminium des solutions aqueuses, et d'augmenter l'intensité des émissions de l'aluminium dans la flamme ; ainsi, la raie Al 396,2 mμ et la bande de Al_2O_3 à 484 mμ sont environ cent fois plus intenses que les mêmes émissions obtenues à partir de solution aqueuse de même concentration : on peut détecter 0,5 μg Al/ml par photométrie des flammes hydrogène-oxygène ou acétylène-oxygène.

La méthode pratique d'analyse des minéraux siliceux et des verres est la suivante :

Une quantité d'échantillon contenant environ 200 à 1 000 μg Al_2O_3 est solubilisée par attaque acide (HF, H_2SO_4) ; le résidu est dissous dans de l'acide chlorhydrique 1/10, transvasé dans une ampoule à décanter de 60 ml puis additionné de 5 ml de solution aqueuse de cupferron 0,1 *M* et 25 ml de 4-méthyl-2-pentanone. Le mélange est agité 2 minutes de manière à extraire les métaux lourds, la phase aqueuse séparée est recueillie dans un bécher de 50 ml ; 10 ml d'acétate d'ammonium y sont ajoutés et le *p*H amené à une valeur comprise entre 2,5 et 4,5 par addition d'ammoniaque 1 *M*. Cette solution est placée dans une ampoule à décanter avec 5 ml de solution aqueuse de cupferron 0,1 *M* et un volume connu de 4-méthyl-2-pentanone, volume déterminé par la quantité d'aluminium à extraire et la sensibilité du dosage spectral dans la flamme (10 à 100 ml). La solution est pulvérisée dans une flamme acétylène-oxygène ou hydrogène-oxygène et photométrée à 396,2 ou 484 mμ. Les solutions d'étalonnage sont préparées par extraction, comme indiqué ci-dessus, de solutions d'aluminium de concentrations connues et de *p*H 2,5-4,5.

La méthode est applicable au dosage dans les métaux et alliages à base de

magnésium. Dans l'analyse des alliages de zinc, la séparation préalable du zinc est nécessaire : on fait une extraction à *p*H 6,0-6,5 par le diéthyldithiocarbamate et le chloroforme ; l'aluminium est ensuite extrait de la phase aqueuse par le 2-thénoyltrifluoroacétone en solution dans la 4-méthyl-2-pentanone.

Enfin la détermination de l'aluminium dans les aciers exige la séparation du fer par électrolyse sur cathode de mercure.

Les interférences sont pour la plupart éliminées : on peut admettre dans une solution aqueuse contenant 200 µg Al/ml, avant l'extraction finale de l'aluminium, les quantités suivantes d'éléments en µg : Ca 5 000, Cr III 10 000, Cr VI 500, Co 500, Cu 500, Fe 2 000, Mg 50 000, Mn 50 000, Mo 1 000, Ni 500, K 10 000, Na 50 000, Zn 10 000.

Le 2-thénoyltrifluoroacétone en solution dans la 4-méthyl-2-pentanone est également utilisé pour l'extraction et la détermination du lanthane qui est mesuré dans la flamme à 743 mµ (MENIS, RAINS et DEAN) [113].

4.7. Dosage des éléments traces dans les produits biologiques.

L'extraction par solvants organiques est également applicable à l'analyse des éléments traces et oligo-éléments dans les milieux végétaux et animaux. MASSEY [106] détermine le *cuivre* par extraction du dithizonate par le chloroforme et le kérosène ; une quantité de 1 à 5 g de végétal est attaquée par les acides nitrique et perchlorique puis reprise par trois ou quatre fractions de 5 ml de dithizone en solution à 1 pour mille dans un mélange chloroforme-kérosène en parties égales. L'auteur constate une meilleure stabilité des émissions dans la flamme hydrogène-oxygène en utilisant le mélange chloroforme-kérosène de préférence au chloroforme pur. Il est essentiel d'éviter toute évaporation du solvant.

BERNEKING et SCHRENK [8] préfèrent précipiter à partir de la solution des cendres les *oxinates* des métaux analysés, et calciner ensuite le précipité pour redissoudre le résidu dans un acide ; la solution est pulvérisée dans la flamme : fer, manganèse et cuivre sont ainsi dosables dans les produits végétaux et animaux. Il apparaît cependant plus simple d'extraire les oxinates par le chloroforme ou tout autre solvant pouvant être introduit dans la flamme.

5. SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE DANS LA FLAMME

5.1. Notions générales.

5.1.1. Principe.

Lorsqu'une radiation spectrale de fréquence donnée traverse une enceinte d'atomes, les phénomènes classiques de résonance s'accompagnent d'une absorption de la radiation incidente dont on observe une diminution de l'in-

tensité : les *atomes* présentent en effet un *spectre d'absorption* à leurs fréquences de résonance (voir chapitre XI, paragraphe 1.1). Ces *raies d'absorption* sont tout à fait comparables aux *bandes* d'absorption caractéristiques des *molécules* traversées par un flux lumineux convenable.

La *spectrophotométrie d'absorption atomique*, très utilisée depuis longtemps dans les recherches astrophysiques : RUSSELAND [144], UNSOLD [160] ..., semble pouvoir rendre service également dans l'analyse spectrochimique des éléments et en particulier des éléments traces. C'est ainsi que WALSH [168] a suggéré en 1955 l'emploi de la flamme comme source d'atomes susceptibles d'absorber le rayonnement ; cette idée a progressé depuis et il semble que l'on s'oriente vers une nouvelle technique fondée sur l'absorption spectrale des atomes présents dans les flammes. Le développement de cette méthode devait profiter des progrès considérables réalisés depuis une dizaine d'années en spectrophotométrie de flamme.

On ne peut cependant prétendre actuellement que la méthode soit applicable universellement à l'analyse des traces : de nombreuses études et recherches aussi bien fondamentales que techniques restent à faire pour préciser toutes les possibilités d'application.

Il est surtout question dans ce chapitre d'informer le lecteur sur les principes de bases, théoriques et pratiques d'une méthode nouvelle, encore peu connue mais susceptible dès à présent de faciliter l'analyse des éléments traces : des exemples pratiques sont donnés en vue de montrer les avantages de la spectrophotométrie d'absorption atomique sur les méthodes spectrales d'arc, de flamme ou d'étincelle.

Lorsqu'on introduit, par pulvérisation dans une flamme de température fixe, une solution d'un sel métallique donné, il se produit un équilibre entre les atomes restant à l'état *fondamental*, responsables des phénomènes d'*absorption atomique*, d'énergie $E_0 = 0$ et ceux parvenant à l'état d'excitation j, d'énergie E_j. Autrement dit, le nombre total d'atomes N dans la flamme se répartit en N_0 atomes à l'état fondamental et N_j atomes à l'état j. WALSH [168] fait observer que dans les flammes dont la température est inférieure à 3 000 °C, le nombre d'atomes excités, se trouvant d'ailleurs presque toujours dans le premier état d'excitation, est très faible par rapport au nombre d'atomes à l'état fondamental.

Si l'on considère, par exemple, la raie de résonance du sodium à 589 mμ, émise dans une flamme, il y a, à un instant donné, N atomes de sodium, se répartissant en N_0 atomes à l'*état fondamental* et N_j à l'*état de première excitation*, c'est-à-dire émettant la raie 589 mμ ; le rapport N_j/N_0 est égal à $9{,}86 \times 10^{-6}$ dans une flamme de 2 000 °C et $4{,}44 \times 10^{-3}$ dans une flamme de 4 000 °C. Avec le zinc, on a également, pour la raie Zn 213,9 mμ : $N_j/N_0 = 7{,}29 \times 10^{-15}$ à 2 000 °C et $1{,}48.10^{-7}$ à 4 000 °C. Le nombre d'atomes se trouvant dans un état supérieur d'excitation, soit par exemple N_{j+1}, est d'autre part négligeable devant N_j. Ainsi N_j qui est négligeable par rapport à N_0 pour les atomes facilement excitables comme les métaux alcalins, le sera à plus forte raison

pour les atomes plus difficiles à exciter comme le zinc ; et l'on peut admettre que la détermination de N_0 est sensiblement égale à la valeur de N ; en outre, la température de la flamme a peu d'influence sur la mesure de N_0 puisqu'à 4 000 °C comme à 2 000 °C, on peut négliger N_j devant N_0. Toutefois, il y a intérêt, dans l'analyse des éléments facilement excitables, comme les métaux alcalins, à utiliser des flammes relativement peu chaudes, de température inférieure à 2 000 °C.

Au point de vue expérimental, les raies d'absorption atomique sont enregistrables et mesurables par les procédés spectrophotométriques classiques. Cependant, la largeur des raies d'absorption est trop étroite pour que l'on puisse en mesurer convenablement l'intensité par rapport à un rayonnement incident continu. On est amené à utiliser des radiations incidentes monochromatiques ayant la fréquence de résonance de la raie d'absorption mesurée.

Comme en spectrophotométrie d'absorption moléculaire, on définit, pour un atome donné, placé dans des conditions précises, un *coefficient d'absorption atomique* K défini par la relation :

$$I = I_0 \exp(- KlC)$$

ou

$$\log \frac{I_0}{I} = KlC$$

où I_0 est l'intensité de la radiation monochromatique incidente ayant même fréquence que la raie d'absorption mesurée, I, l'intensité de cette radiation après traversée de l'enceinte d'atomes de concentration C d'épaisseur l et K, le coefficient d'absorption atomique.

Le coefficient d'absorption dépend des conditions auxquelles sont soumis les atomes absorbants : température, pression, champ électrique, ainsi que de la source d'émission, en particulier de la largeur de la raie émise (effet Doppler, effet Stark) et de la transition électronique (force d'oscillation). Il est recommandé d'une façon générale d'utiliser comme source émissive une source donnant des raies fines, dont la largeur est plus faible que celles des raies d'absorption mesurées.

L'absorption du rayonnement est, dans des conditions convenables, proportionnelle à l'épaisseur traversée et à la concentration C, c'est-à-dire au nombre d'atomes N_0 de l'élément dans la solution introduite dans la flamme.

5.1.2. Propriétés de la méthode.

Dans l'exposé des propriétés propres à la méthode d'*absorption atomique dans la flamme*, on est amené à la comparer aux méthodes d'absorption moléculaire et d'émission atomique de flamme, d'arc ou d'étincelle.

La mesure étant faite sur l'absorption par un élément présent dans la flamme à l'état atomique et non sur ses émissions spectrales, les variations

éventuelles de la température de la flamme sont pratiquement sans influence sur la mesure d'absorption.

Les *interactions* des éléments entre eux et d'une façon générale l'influence des constituants de l'échantillon analysé sont pratiquement *inexistantes* en spectrophotométrie d'absorption atomique. Il a en effet été montré plus haut que l'on pouvait négliger le nombre N_j d'atomes excités par rapport au nombre N_0 d'atomes à l'état fondamental ; or, ces perturbations qui agissent sur le nombre N_j gênent les émissions de flamme, mais n'influent pratiquement pas sur le nombre N_0 des atomes responsables de l'absorption.

L'influence du milieu étudié souvent importante en spectroscopie d'arc ou d'étincelle est généralement insignifiante en « *absorption atomique* » : WALSH [168] relève l'exemple typique du dosage du silicium dont le spectre d'étincelle est, à concentrations égales, huit fois plus intense à partir des aciers que des bronzes et duralumins. Cette action est pratiquement inconnue en « absorption atomique ».

Il résulte de ces remarques que l'étalonnage spectrophotométrique doit pouvoir être effectué à partir d'une gamme de solutions synthétiques connues ne contenant que les éléments recherchés ; autrement dit, l'étalonnage est *indépendant* de la composition du milieu analysé. Cette propriété intéresse surtout l'analyse de routine d'échantillon de composition variable ou inconnue, et l'on qualifie parfois « l'absorption atomique » de méthode de dosage « *absolu* » : c'est là, toutefois, un principe qu'il ne faut accueillir qu'avec prudence.

Les phénomènes de *renversement de raies*, si souvent gênants dans les spectres de flamme et particulièrement d'arc et d'étincelle n'affectent pas les mesures d'absorption atomique.

Si les raies d'absorption sont convenablement choisies, il n'y a pratiquement pas à craindre d'interférences d'ordre spectrographique, autrement dit, les raies d'absorption ne se perturbent pas mutuellement. Cet avantage, inhérent au caractère monochromatique de l'absorption atomique, s'oppose à l'inconvénient, souvent rencontré en spectrophotométrie moléculaire, résultant des interférences des bandes d'absorption entre elles.

L'analyse par « absorption atomique » présente en revanche, quelques inconvénients comparativement aux autres méthodes spectrales : la *sensibilité* des dosages, souvent plus grande qu'en spectrophotométrie de flamme, est d'une façon générale *plus faible* qu'en spectrographie d'arc. Le domaine d'application n'inclue pas tous les éléments, du moins dans l'état actuel de nos connaissances techniques, en effet, certains éléments comme l'aluminium sont immédiatement oxydés dans la flamme avec formation des composés moléculaires. Enfin, à l'inverse de la spectrophotométrie moléculaire, l'échantillon, en spectrophotométrie atomique dans la flamme, se trouve altéré chimiquement et ne peut se récupérer facilement.

L'absorption atomique est essentiellement une *méthode quantitative*, pratiquement inapte à la recherche qualitative.

5.1.3. Sensibilité.

La sensibilité de l'« absorption atomique » dépend de plusieurs facteurs et en particulier, de l'intensité de la raie émise par la source, de l'alimentation de la flamme et des conditions spectroscopiques et photométriques. Ainsi, avec l'emploi de *tubes à cathode creuse* comme source de rayonnement, la sensibilité varie en raison inverse du débit du tube, ceci résulte vraisemblablement d'une diminution de largeur de la raie émise : RUSSEL, SHELTON et WALSH [143] rapportent, à propos de la raie du cadmium 228,8 mμ, différentes courbes d'étalonnage pour des débits de tubes différents, d'où il résulte que 20 μg Cd/ml donnent une absorption (log I_0/I) de 0,02 pour un débit de 25 mA et 0,43 pour 5 mA.

La quantité de substance introduite dans la flamme intervient dans la sensibilité des dosages bien plus que les variations de température qui peuvent en résulter dans la flamme elle-même. En agissant sur la source de rayonnement, on peut améliorer la sensibilité relative d'un dosage, c'est-à-dire la concentration minimale décelable, sans que la quantité absolue d'élément utile à la détection soit modifiée. Cependant on peut agir également sur la sensibilité en utilisant la flamme de façon rationnelle : on augmente la sensibilité, soit en multipliant le nombre de passages du rayonnement à travers la flamme par un dispositif optique à miroirs, soit en agissant sur l'épaisseur même de la flamme traversée à l'aide d'un brûleur convenablement agencé.

Un autre facteur limitant la sensibilité et ayant également son siège dans la flamme est l'oxydabilité signalée plus haut de certains éléments dans les flammes : des éléments comme Al, Si, Hf forment dans les flammes de température peu élevée (flamme au gaz de ville) des molécules d'oxydes, en conséquence, non détectables par absorption atomique. On ne doit pas conclure cependant, à l'impossibilité de doser ces éléments avant d'avoir étudié toutes les propriétés des sources telles que les flammes réductrices ou les flammes à haute température comme la flamme au cyanogène.

Le tableau XIII-5, d'après RUSSEL et coll. [143] et HILGER [70] donne quelques valeurs comparatives de sensibilité des éléments déterminés par « *absorption atomique* » dans une flamme au gaz de ville, et par *émission* dans une flamme hydrogène-oxygène. L'examen de ce tableau appelle quelques remarques : pour des intensités convenables du rayonnement incident, les raies d'absorption des éléments tels que le zinc et le cadmium, situées dans l'« ultra-violet » à 213,8 et 228,8 mμ ont une sensibilité comparable à la raie d'absorption du sodium dans le « visible » du spectre à 589,0 mμ ; cette remarque est caractéristique de l'absorption atomique : ces éléments ont en effet des sensibilités spectrales très différentes aussi bien dans la flamme que dans l'arc ou l'étincelle ; ceci résulte de ce qu'en absorption atomique, ce sont les atomes, à l'état fondamental, qui sont mesurés, alors qu'en spectrographie d'émission, ce sont les atomes excités.

TABLEAU XIII.5.

Sensibilité du dosage des éléments par « absorption atomique ».

Eléments	Spectrophotométrie d'absorption atomique dans la flamme au gaz de ville		Spectrophotométrie d'émission dans la flamme hydrogène-oxygène	
	Longueurs d'onde (mμ)	Sensibilités (μg/ml)	Longueurs d'onde (mμ)	Sensibilités (μg/ml)
Ag	328,1	0,1	338,3	5
Al		impossible	484,2	100
Au	242,3	1	267,6	200
Ba	553,5	10	856,0	3
Ca	422,6	1	554,4	0,5
Cd	326,1	1	326,1	5
	228,8	0,1		
Co	353,3	20	352,7	10
Cr	357,9	20		
Cs	852,1	10	852,1	5
Cu	324,7	1	324,7	10
Fe	248,3	2	374,8	50
Hg	253,6	50	253,6	200
K	766,5	0,5	766,5	0,5
Mg	285,2	0,1	372,1	5
Mn	279,8	2	403,1	1
Mo		impossible	603,1	10
Na	589,0	0,1	589,0	0,5
Ni	341,4	1	352,5	10
Pb	283,3	50		insensible
Pd	247,5	2	363,5	100
Pt	265,9	10		insensible
Rh	343,5	2		insensible
Sn	286,3	100	333,1	200
Sr	460,7	10	460,7	5
Zn	213,8	0,1		insensible

La sensibilité est souvent meilleure en « absorption atomique » qu'en émission de flamme : c'est le cas en particulier pour les éléments Ag, Cu, Au, Cd, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Zn, qui, en tant qu'éléments traces, sont souvent difficilement dosables par « émission de flamme classique ». On peut, en conséquence, considérer l'analyse par *absorption atomique* comme une méthode *complémentaire* de l'« *émission de flamme* ».

L'*absorption atomique* peut également être préférée à l'*émission d'arc ou d'étincelle* pour les éléments Cd, Au, Pd, Pt, Rh, Zn ... cette liste devant être complétée au fur et à mesure des progrès de la technique.

Le développement de l'« absorption atomique » en analyse chimique dépend de l'application au plus grand nombre possible d'éléments et de la mise au point des meilleures conditions de sensibilité ; ceci est lié à la réalisation des *lampes à cathode creuse* et à la recherche du type de flamme convenable à l'atomisation de l'élément étudié. Si les flammes au gaz de ville, l'acétylène,

l'hydrogène donnent déjà d'intéressants résultats pour la plupart des éléments cités tableau XIII-5, d'autres flammes, flammes réductrices ou flammes de haute température pourraient être propices à l'extension de la méthode.

5.2. Appareillage pratique.

Une installation pratique d'analyse par absorption atomique comprend d'une façon générale : une *source d'émission primaire*, une *source* d'*atomisation*, un *système dispersif*, un *récepteur* photoélectrique, comprenant une cellule à photomultiplicateur d'électrons avec son amplificateur et un appareil de mesure galvanométrique ; l'ensemble est conforme au schéma donné figure XIII-6. Il est parfois utile d'avoir dans l'appareillage un dispositif de compensation (modulateur) destiné à éliminer l'influence du spectre de l'échantillon émis dans la source d'atomisation (RUSSEL et coll.) [143].

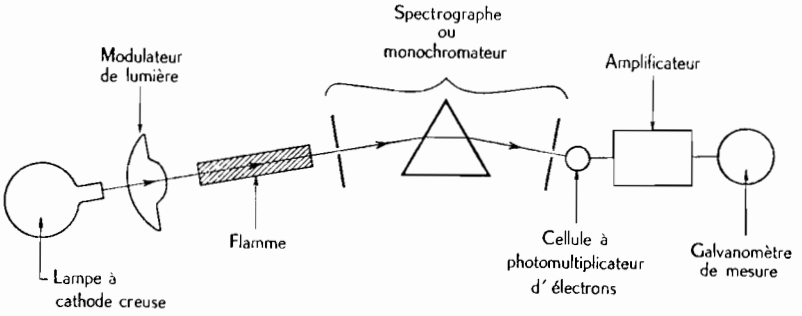


FIG. XIII-6. — Spectrophotométrie d'absorption atomique.

Les meilleures sources d'émission primaire sont les lampes classiques à décharges pour le sodium, le potassium, le rubidium, le césium, le thallium, mais pour la plupart des éléments : argent, baryum, cadmium, calcium, chrome, cobalt, cuivre, or, étain, fer, magnésium, manganèse, mercure, nickel, palladium, platine, plomb, rhodium, strontium, zinc ... les *lampes à cathode creuse* en tube scellé sont préférables car elles donnent des raies d'émission très fines convenant bien pour l'absorption atomique ; le débit de ces tubes est de l'ordre de 10 à 100 mA, la tension aux bornes des électrodes d'environ 600 V à l'allumage ; il est souvent nécessaire, pour avoir une stabilité suffisante dans l'émission de stabiliser l'alimentation électrique du tube (ALLAN) [4].

Les installations de flammes au gaz de ville ou à l'acétylène, sont en général convenables pour la plupart des éléments à l'exception de Al, Si, Hf ... formant des composés réfractaires non dissociés dans ces sources. Une consommation correcte de solution dans la flamme est 0,2 à 0,3 ml/mn. Les pulvérisateurs utilisés en spectrophotométrie de flamme conviennent généralement. Le bec terminal peut avoir une forme suffisamment étalée pour allonger la longueur de la zone absorbante.

Un modulateur de lumière est parfois placé entre la lampe d'émission et la flamme.

L'appareil dispersif est un spectrographe ou un monochromateur d'un type classique employé en spectrophotométrie de flamme. L'étude des métaux, Ag, Au, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Pd, Pt, Sn, Zn, dont les émissions sont dans l'ultra-violet, exige l'emploi d'un appareil à optique de quartz. Les spectrographes et monochromateurs de dispersion moyenne conviennent bien dans la plupart des cas. On doit cependant s'assurer que l'appareil permet la résolution des raies émises par la source de rayonnement incident et par les éléments présents dans la flamme. L'emploi de filtres optiques, en particulier de filtres interférentiels, est possible dans bien des cas d'analyse de routine ; le filtre doit permettre d'isoler convenablement la raie étudiée des autres raies émises aussi bien dans la source de rayonnement que dans la flamme. Le sodium (589,0 mμ), le potassium (766,5 mμ) sont facilement sélectionnés par filtres (MALMSTADT et CHAMBERS) [101].

La cellule photoélectrique employée est en général un photomultiplicateur d'électrons (**RCA***IP*- 28) ; la sensibilité est bonne dans le visible et proche ultra-violet ; elle est normalement faible au-dessous de 250 mμ, mais peut être améliorée en recouvrant la fenêtre de la cellule d'une couche mince de salicylate de sodium qui donne une fluorescence verte sous les radiations ultra-violettes.

Une cellule spéciale (photomultiplicateur **RCA***IP*- 22) doit être utilisée pour le dosage de Cs, Li, K, Rb dont les émissions sont dans le « *rouge* » et le proche « *infra-rouge* » du spectre.

Le courant photoélectrique est repris par un amplificateur alternatif réglé sur la même fréquence que le modulateur de lumière placé devant la source d'émission. Dans ces conditions, seul le signal correspondant au rayonnement incident est amplifié, tandis que les radiations émises dans la flamme elle-même, non modulées, ne sont pas reprises par l'amplificateur ; ainsi se trouvent éliminées les raies de flamme émises aux longueurs d'onde de résonance des raies d'absorption. Le courant électrique, à la sortie de l'amplificateur est redressé par un redresseur synchrone fonctionnant à la même fréquence ; il est mesuré par un millivoltmètre enregistreur de type « *Speedomax* » ou par un galvanomètre à spot lumineux. Avec une alimentation de la source de rayonnement et de l'amplificateur convenablement stabilisée, il est possible d'effectuer des mesures directes sans emploi d'étalonnage interne.

Un appareil d'analyse de routine et de précision avec mesures d'absorption par méthode de zéro est décrit par MALMSTADT et CHAMBERS [101].

5.3. Méthodes pratiques d'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique. Applications diverses.

On trouve dans la littérature encore peu d'applications pratiques de la technique à l'étude des éléments traces. Il s'agit, en effet, d'une méthode

nouvelle actuellement utilisée avec prudence, mais appelée à prendre une grande extension dans les années à venir.

Seules, quelques directives pratiques essentielles sont données dans ce chapitre, dans le but de guider la mise au point pratique de dosages particuliers.

En ce qui concerne les éléments susceptibles d'être déterminés par absorption atomique, on pourra se reporter à la liste du tableau XIII-5, sans la considérer, pour autant, comme limitative. Les progrès futurs amèneront bien d'autres éléments dans le domaine d'application de l'« *absorption atomique* ».

La mise en solution de l'échantillon est classique ; les procédés employés en spectrophotométrie de flamme conviennent généralement bien ; l'échantillon se trouve finalement dissous dans un acide, chlorhydrique ou nitrique, de titre 0,1 à 2 *N* et dans un volume conforme aux exigences de sensibilité. Cependant, l'acide chlorhydrique qui donne dans la flamme des bandes d'absorption moléculaire vers 200-220 mμ doit être évité dans le dosage des éléments tels que le zinc dont les raies d'absorption atomique sont dans cette région.

La valeur de l'absorption atomique est déterminée en pratique par la double mesure de la raie *émise* par la source, et *transmise* dans la flamme successivement alimentée avec de l'eau pure ou mieux avec une solution acide de même titre que les solutions étudiées, puis avec la solution d'échantillon.

L'étalonnage spectrophotométrique est effectué à partir d'une gamme de solutions synthétiques contenant l'élément étudié, en quantités croissantes. S'il n'est pas nécessaire d'imposer aux solutions étalons la composition du milieu de base constituant l'échantillon analysé, il est cependant prudent de procéder au préalable, à une étude des interférences susceptibles de perturber le dosage.

L'application pratique décrite ci-dessous, empruntée à ALLAN [4] concerne le dosage du magnésium dans les sols et les plantes. Cet exemple est choisi car il s'agit d'un élément parfois considéré comme élément trace, difficile à déterminer en tant que tel par spectrographie ou spectrophotométrie de flamme classique.

La flamme utilisée est une flamme acétylène-air ; le bec terminal du brûleur présente une forme convenable de manière à former une zone d'atomisation traversée par le rayonnement sur une longueur de 75 mm. La source d'émission est une lampe à cathode creuse dont la cathode est en duralumin ; elle est alimentée à l'allumage sous 500 V et en régime sous 260 V ; le débit en fonctionnement est de 70 mA, la raie de magnésium utilisée est à 285,2 mμ. Le spectroscope utilisé est un appareil « HILGER *Médium* » équipé d'un récepteur photocellulaire à photomultiplicateur d'électrons (**RCA***IP* 28).

Le dosage du magnésium est sensible à 0,2 μg/ml de solution pulvérisée dans la flamme.

La méthode est applicable à l'analyse des milieux minéraux : roches, sols, eaux, milieux végétaux et animaux.

Une quantité convenable d'échantillon est minéralisée par attaque acide puis solubilisée dans un volume convenable d'acide chlorhydrique 0,1 *N* pour

avoir une concentration de magnésium comprise entre 0,3 et 200 μg/ml.

Cette solution est introduite dans la flamme et l'absorption qui en résulte sur la raie Mg 285,2 mμ est mesurée comme indiqué plus haut.

Les interférences sont faibles d'une façon générale : une concentration de 200 μg/ml de potassium ou de calcium ne gêne pratiquement pas le dosage du magnésium à 0,3-10 μg/ml. On peut soupçonner une interférence du sodium s'il est en forte concentration, car il émet une raie de 285,3 mμ. Pratiquement, dans des conditions spectrales convenables, une concentration de 17.000 μg Na/ml ne gêne pas le dosage de 2 μg Mg/ml. Les ions SO_4^{--} et PO_4^{3-} souvent signalés comme perturbant le dosage du magnésium par émission de flamme, n'influent pratiquement pas sur son absorption atomique. Comme élément susceptible d'interférer sur le dosage du magnésium, ALLAN [4] signale essentiellement l'aluminium : des teneurs d'aluminium, du même ordre que celles du magnésium ont pour effet de réduire l'absorption propre au magnésium d'où il résulte une erreur par défaut s'il n'en est pas tenu compte. Ainsi, une concentration réelle de 2,5 μg Mg/ml donnerait, en présence de 2 μg Al/ml, une concentration apparente de 2,4 μg Mg/ml, en présence de 10 μg Al/ml, une concentration de 2,18 μg Mg/ml et en présence de 40 μg Al/ml, une concentration de 1,83 μg Mg/ml. C'est une cause d'erreur qu'il est utile de connaître.

Les autres interactions ou erreurs en spectrophotométrie d'absorption atomique proviennent essentiellement d'une instabilité de la source d'émission, de la pulvérisation, de la combustion de la flamme, du récepteur ; il est en général possible d'y remédier.

La méthode est applicable au dosage à l'état de traces des éléments cuivre, zinc, manganèse, nickel, plomb ... Il peut être intéressant de séparer les éléments traces sous forme de complexes organiques et de les introduire dans la flamme en solution dans des solvants organiques selon la technique décrite paragraphes 4.1 à 4.7.

Les applications pratiques de l'absorption atomique à l'*analyse chimique* sont étudiées par SAWYER [145], WALSH [169-170], LOCKYER et HAMES [96]. DAVID [34], ALLAN [3] envisagent l'étude des sols, des plantes et des produits agricoles, GATEHOUSE et WALSH [58], l'analyse des métaux et alliages. On peut également consulter les travaux de WILLIS [176] sur le dosage du calcium et du magnésium dans le sang. BROWNELL [13], MALMSTADT et CHAMBERS [101], sur le dosage du sodium et du potassium, DAVID [33], sur le dosage du zinc et du magnésium, ALLAN [2], sur le dosage du fer et du manganèse, LOCKYER et HAMES [97], sur le dosage des métaux nobles : Ag, Au, Pd, Pt, Ru ...

BIBLIOGRAPHIE

[1] ALEXANDER, G. V. et NUSBAUM, R. E., Rétention relative du strontium et calcium dans les tissus du corps humain (anglais). *J. Biol. Chem.* **234**, p. 418-421 (1959).

[2] ALLAN, J. E., Détermination du fer et du manganèse par absorption atomique (anglais). *Spectrochim. Acta*, p. 800-806 (1959).

[3] ALLAN, J. E., Application analytique de la spectroscopie d'absorption atomique à l'analyse agricole (anglais). Second. Austr. Conf. Spectro. Univ. Melbourne 1959. *Spectrochim. Acta*, p. 784 (1959).

[4] ALLAN, J. E., Spectrophotométrie d'absorption atomique concernant plus particulièrement le dosage du magnésium (anglais). *Analyst.* **83**, p. 466-471 (1958).

[5] BARANSKA, H., Détermination des traces de Li, Na, K, Ca avec l'emploi d'un simple photomètre à flamme (polonais). *Chem. Anal. Warsaw* **2**, p. 138-147 (1957).

[6] BARANSKA, H., Détermination des traces de Li, Na, K, Ca dans les graphites par photométrie de flamme (polonais). *Chem. Anal. Warsaw* **2**, p. 229-239 (1957).

[7] BEAN, L., Teneur en oxyde de strontium dans les ciments de Portland (anglais). *ASTM Bull.* **224**, p. 42-43 (1957).

[8] BERNEKING, A. D. et SCHRENK, W. G., Détermination par photométrie de flamme de Mn, Fe, Cu dans les plantes (anglais). *J. Agri. Food. Chem.* **5**, p. 742-745 (1957).

[9] BODE, H. et FABIAN, H., Les solvants organiques en photométrie de flamme. Détermination du cuivre après extraction sous forme de complexe interne (allemand). *Z. Anal. Chem.* **162**, p. 328-336 (1958).

[10] BODE, H. et FABIAN, H., Recherche du cuivre par photométrie de flamme (allemand). *Z. Anal. Chem.* **163**, p. 187-196 (1958).

[11] BOVAY, E. et COSSY, A., Dosage du bore dans les engrais boriqués au moyen de échangeurs d'ions et de la spectrophotométrie de flamme. *Mitt. Lebensmittdunterg. Hyg.* **48**, p. 59-63 (1957).

[12] BRODERICK, E. J. et ZACK, P. G., La spectrophotométrie de flamme dans la détermination de Na, K, Li dans les verres (anglais). *Anal. Chem.* **23**, p. 1455-1458 (1951).

[13] BROWNELL, P., Estimation du sodium par absorption atomique (anglais). Second. Austr. Conf. Spectro. Univ. Melbourne 1959. *Spectrochim. Acta*, p. 785 (1959).

[14] BRUMBAUCH, R. J., Analyses par photométrie de flamme des minéraux du lithium et ses composés (anglais). *American Chemical Society Ist. Delaware Valley Regional Meeting Philadelphia*, février 1956.

[15] BRYAN, H. A. et DEAN, J. A., Extraction du chrome et détermination par spectrophotométrie de flamme (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 1289-1292 (1957).

[16] BUELL, B. E., Dosage direct du bore dans les composés organiques par photométrie de flamme (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 1514-1517 (1958).

[17] BURRIEL-MARTI, F. et RAMIREZ-MUNOZ, J., *Fotometria de Llama* (espagnol). Tome I et II. Ed. Instituto Edafologia Y fisiologia vegetal (1955). id. *Flame Photometry* (anglais). Ed. Elsevier. New-York (1957).

[18] BURRIEL-MARTI, F. et RAMIREZ-MUNOZ, J., Méthode des doubles et triples interférences en photométrie de flamme (espagnol). *Inf. Quim. Anal.* **11**, p. 169-188 (1957).

[19] BURRIEL-MARTI, F., RAMIREZ-MUNOZ, J. et ASUNCION-OMARRENTERIA, M. C., Application de la photométrie de flamme à l'analyse des éléments autres que les alcalins et alcalino-terreux (anglais). *Mikrochim. Acta*, p. 362-381 (1956).

[20] BURRIEL-MARTI, F., RAMIREZ-MUNOZ, J. et ASUNCION-OMARRENTERIA, M. C., Interférence de trois éléments en photométrie de flamme. Système Cr-Co-Mn (anglais). *Anal. Chim. Aeta* **17**, p. 545-558 (1957).

[21] BURRIEL-MARTI, F., RAMIREZ-MUNOZ, J. et ASUNCION-OMARRENTERIA, M. C., Détermination de Ni, Co, Cr, et Mn par photométrie de flamme (espagnol). *Anales Real Soc. Españ. Fis. Y Quim. Madrid* **52** B, p. 221-236 (1956).

[22] BURRIEL-MARTI, F., RAMIREZ-MUNOZ, J. et ASUNCION-OMARRENTERIA, M. C., Emploi du photomètre à flamme pour l'analyse de quelques éléments dans les alliages ferreux (espagnol). *Inst. Hierro y Acero* **2**, p. 417-424 (1956).

[23] CADIOU, P. et MONTAGNE, P., Détermination directe des métaux alcalins dans les roches silicatées à l'aide de leur spectre d'émission. *XIX^e Congrès GAMS*, p. 285-299 (1956).

[24] CHOLAK, J. et HUBBARD, D. M., Analyse spectrochimique avec la flamme air-acétylène (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **16**, p. 728-735 (1944).

[25] CHOW, T. J. et THOMSPON, T. G., Détermination du strontium par photométrie de flamme dans l'eau de mer (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 18-21 (1955).

[26] COLLIER, H. E. et SERFASS, E. J., Spectre de flamme des solutions d'ions métalliques excités par le système hydrogène-fluor (anglais). *Amer. Chem. Soc. Ist. Delaware Valley Regional Meeting Philadelphia*, fév. 1956).

[27] CONRAD, A. L. et JOHNSON, W. C., Techniques des photomètres à flamme pour la détermination des additifs typiques des huiles de pétrole (anglais). *Anal. Chem.* **22**, p. 1530-1533 (1950).

[28] CONWAY, J. B. et GROSSE, A. V., La flamme cyanogène-oxygène sous pression (anglais). *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, p. 2972-2976 (1958).

[29] CONWAY, J. B., GROSSE, A. V. et WILSON, R. H., La flamme cyanogène-oxygène (anglais). *Hight Temperature Lab. Research. Instit. of Temple, Univ. Philadelphia* (1952).

[30] CONWAY, J. B., SMITH, W. F. R., LIDDELL, W. J. et GROSSE, A. V., La production d'une température de flamme de 5000° K (anglais). *J. Amer Chem. Soc.* 77, p. 2026 (1955).

[31] CROSS, J. T., Détermination du lithium dans les eaux par spectrophotométrie de flamme (anglais). *J. Ann. Water. Works Ass.* **43**, p. 50 (1951).

[32] CURTIS, G. W., KNAUER, H. E. et HUNTER, L. E. Les effets des solvants organiques sur la photométrie de flamme de certains éléments (anglais). *A. S. T. M. Symp. Flame Photometry Spec. Tech. Publ.* **116**, p. 67-74 (1951).

[33] DAVID, D. J., Détermination du zinc et autres éléments dans les plantes par spectroscopie d'absorption atomique (anglais). *Analyst.* p. 83-655 (1958).

[34] DAVID, D. J., Application de la spectrophotométrie d'absorption atomique à l'analyse des sels et plantes (anglais). Second Conf. Aust. Spectro. Univ. Melbourne, 1959. *Spectrochim. Acta*, p. 785-(1959).

[35] DEAN, J. A., Détermination du cuivre par spectrophotométrie de flamme dans les alliages non ferreux (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1224-1229 (1955).

[36] DEAN, J. A., *Flame Photometry* (anglais). Ed. Mc Graw Hill (1960).

[37] DEAN, J. A. et BURGER, J. C., Détermination du fer par spectrophotométrie de flamme dans les matériaux siliceux (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1052-1055 (1955).

[38] DEAN, J. A. et CAIN, C., Détermination par spectrophotométrie de flamme de Cu, Ni, Mn dans les alliages à base d'aluminium (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 530-532 (1957).

[39] DEAN, J. A. et LADY, J. H., Application de l'extraction par solvants organiques en spectrophotométrie de flamme (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1533-1536 (1955).

[40] DEAN, J. A. et THOMPSON, C., Etude du bore par photométrie de flamme (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 46 (1955).

[41] DEBRAS-GUÉDON, J. et VOINOVITCH, I., Dosage direct de l'aluminium dans les silicates par spectrophotométrie de flamme. *C. R. Acad. Sci. Paris* **249**, p. 241-244 (1959).

[42] DEBRAS-GUÉDON, J. et VOINOVITCH, I., Dosages directs et simultanés de Sr, Ca, Na, K, Li en présence de Al, Fe, Ti et Mg par spectrophotométrie de flamme. *C. R. Acad. Sci. Paris* **248**, p. 3421-3423 (1959).

[43] DIAMOND, J. J., Détermination par photométrie de flamme du strontium dans le ciment de Portland (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 913-915 (1955).

[44] DIPPELL, W. A. et BRICKER, C. E., Détermination du manganèse par photométrie de flamme (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1484-1486 (1955).

[45] DIPPELL, W. A., BRICKER, C. E. et FURMAN, N. H., Détermination des phosphates par photométrie de flamme (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 553-556 (1954).

[46] DISKANT, E. M., Progrès récents dans l'analyse des eaux (anglais). *Scalacs* **6**, p. 259 (1951).

[47] DOYLE, D. M. et CHANDLER, A. B., Détermination de Ba, Ca, et Sr dans la célistite (anglais). *Pittsburg Conf. Anal. Chem.* 1958.

[48] ELLESTAD, R. B. et HORSTMAN, E. L., Détermination du lithium par photométrie de flamme dans les roches silicatées (anglais). *Anal. Chem.* **27**, pp. 1229-1231 (1955).

[49] ESHELMAN, H. C., DEAN, J. A., MENIS, O. et RAINS, T. C., Extraction et dosage de l'aluminium par spectrophotométrie de flamme (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 183-187 (1959).

[50] FASSEL, V. A., Application du spectre de flamme à l'analyse des terres rares (anglais). *10th Ann. Symp. on Spectroscopy Chicago June* **1-4** (1959).

[51] FINK, A., Utilisation de solutions alcooliques dans l'analyse par photométrie de flamme (allemand). *Mikrochim. Acta*, p. 314-328 (1955).

[52] FISCHER, J. et DOIWA, A., Les différentes interférences en spectrophotométrie de flamme et leur élimination (allemand). *Mikrochim. Acta*, p. 353-361 (1956).

[53] FISCHER, J. et DOIWA, A., Les interférences dans l'analyse par photométrie de flamme (anglais). *Spectrochim. Acta* **11**, p. 28-34 (1957).
[54] FUKUSHIMA, S., SHIGEMOTO, M., KATO, I. et OTOZAI, K., Relation entre les substances interférentes en spectrophotométrie de flamme (anglais). *Mikrochim. Acta*, p. 35-70 (1957).
[55] FUWA, K., THIERS, R. E. et VALLEE, B. L., Brûleur pour spectroscopie de flamme au cyanogène (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 1419-1422 (1959).
[56] GAMSJAGER, H., ORNIG, H. et SCHWARZ-BERYKAMPF, E., Détermination du lithium par photométrie de flamme (allemand). *Mikrochim. Acta*, p. 607-612 (1957).
[57] GARDINER, K. W., Photométrie de flamme (anglais), dans le livre de Berl « *Physical Methods in Chemical Analysis* ». New-York Ed. Acad. Press (1956).
[58] GATEHOUSE, B. M. et WALSH, A., L'analyse des métaux et alliages à l'aide de la spectroscopie d'absorption atomique (anglais). Second Aust. Conf. Spectro Univ. Melbourne 1959. *Spectrochim. Acta*, p. 786 (1959).
[59] GAYDON, A. G. et WOLFHARD, H. G., Spectres de flamme obtenus au moyen d'atomes libres (anglais). *Proc. Roy. Soc. London* A**213**, p. 366-379 (1952).
[60] GILBERT, P. T., Photométrie de la flamme oxygène-cyanogène (anglais). *Beckman Instruments Inc. Fullerton Californie* (1958).
[61] GILBERT, P. T., Détermination de plomb tétraéthyle dans la gazoline par photométrie de flamme (anglais). *Anal. Chem.* **23**, p. 1053 (1951).
[62] GILBERT, P. T., Détermination du cadmium par photométrie de flamme (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 110-114 (1959).
[63] GILBERT, P. T., Détermination de l'indium par photométrie de flamme (anglais). *Spectrochim. Acta* **12**, p. 397-400 (1958).
[64] GLENDENING, B. L., PARRISH, D. B. et SCHRENK, W. G., Détermination du rubidium dans les plantes et tissus animaux (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1554-1556 (1955).
[65] GRIGGS, M. A., JOHNSTIN, R. et ELLEDGE, B. E., Analyse minérale des milieux biologiques. Utilisation de la méthode spectrographique de Lundegardh (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **13**, p. 99-101 (1941).
[66] GROSSE, A. V. et KIRSCHENBAUM, A. D., La flamme prémélangée hydrogène-fluor et sa vitesse de conbustion (anglais). *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, p. 5012-5013 (1955).
[67] GUÉRIN DE MONTGAREUIL, P., Contribution à l'étude des interactions chimiques dans les flammes. *Thèse Fac. Sci. Paris* (1954).
[68] HEGEMANN, F. et HERT, W., Le dosage de K, Na, Al dans le kaolin par spectrophotométrie de flamme (allemand). *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **35**, p. 258-263 (1958).
[69] HERRMANN, R., *Flammenphotometrie* (allemand). Heidelberg Berlin Gottingen Springer Verlag **327**, pp. (1956).
[70] HERRMANN, R., Détermination du cuivre dans le sérum par spectrophotométrie de flamme (allemand). *Z. Ges. Exper. Med. Dtsh* **126**, p. 334-337 (1955).
[71] HILGER, A., *La spectroscopie d'absorption atomique* (anglais). *Hilger & Watts* n° CH **407** (1959).
[72] HINSVARK, O. N., WITTWER, S. H. et SELL, H. M., Détermination par photométrie de flamme de Ca, Sr et Ba en mélange (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 320-322 (1953).
[73] HORSTMAN, E. L., Détermination de Li, Rb et Cs dans les roches siliceuses par photométrie de flamme (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1417-1418 (1956).
[74] HOWLING, H. L. et LANDOLT, P. E., Dosage du lithium par photométrie de flamme dans les silicates minéraux et les solutions de lixiviation (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 1818-1819 (1959).
[75] HUMPHRIES, E. C., Le photomètre à flamme. Dans le livre de PAECH et TRACEY « *Modern Methods of Plant Analysis* » (anglais). Ed. Springer Verlag Berlin, p. 474-476 (1956).
[76] IKEDA, S., Détermination de Mg dans les alliages d'aluminium par photométrie de flamme (japonais). *Sci. Repts. Research Insts Tohoku Univ. Ser* A **8**, p. 9-13 (1956).
[77] IKEDA, S., Analyse spectrochimique de flamme. Détermination rapide de Ca et Mg dans les scories basiques (japonais). *Sci. Repts Research Insts Tohoku Univ Ser* A **8**, p. 134-141 (1956).
[78] IKEDA, S., Analyse spectrochimique de flamme. Détermination du manganèse (japonais). *Sci. Repts Research Insts Tohoku Univ. Ser* A **8**, p. 449-456 (1956).
[79] IKEDA, S., Analyse spectrochimique de flamme. Détermination du strontium (japonais). *Sci. Repts Research Insts. Tohoku Univ. Ser* A **8**, p. 457-462 (1956).

[80] IKEDA, S., Analyse spectrochimique de flamme. Détermination du chrome (anglais). *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect* **78**, p. 1228-1232 (1957).
[81] IKEDA, S., Analyse par spectrophotométrie de flamme. Détermination du manganèse (anglais). *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect* **78**, p. 913-917 (1957).
[82] IKEDA, S., Analyse par spectrophotométrie de flamme. Détermination du strontium (anglais). *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect.* **78**, p. 1225-1228 (1957).
[83] IKEDA, S., Analyse par spectrophotométrie de flamme. Détermination du cuivre (japonais). *Sci. Repts Research Insts Tohoku Univ Ser* **A8**, p. 463-470 (1957).
[84] ISHIDA, R., Analyse spectrochimique quantitative du manganèse dans les minéraux et les roches par photométrie de flamme (japonais). *Rept. Gov. Chem. Res. Inst. Tokyo*, **50**, p. 35-39 (1955).
[85] JORDAN, J. H., Détermination du plomb tétraéthyle dans l'essence par photométrie de flamme (anglais). *Petroleum Refiner* **32**, p. 139-140 (1953).
[86] JORDAN, J. H., Photométrie de flamme (anglais). *Petroleum Refiner* **33**, p. 158 (1954).
[87] JORDAN, J. H., Dosage du cuivre dans la gazoline (anglais). *Petroleum Refiner* **33**, p. 158 (1954).
[88] KENDALL, K. K., L'analyse inorganique à l'aide du spectrophotomètre. Les interférences en photométrie de flamme (anglais). *Beckman Bull.* **12**, p. 6-8 (1953).
[89] KICK, H., La détermination par photométrie de flamme de Ca, Mg, Mn, dans les cendres de plantes et les extraits de sols (allemand). *Z. Pflanz. Dung. Boden* **67**, p. 53-57 (1954).
[90] KICK, H., Détermination du strontium par photométrie de flamme, en présence de Ca, Ba, Mg et Y dans des échantillons de sols et les cendres de plantes (allemand). *Z. Anal. Chem.* **163**, p. 252-262 (1958).
[91] KICK, H., Détermination du manganèse dans les cendres de plantes en présence de gallium et potassium par photométrie de flamme (allemand). *Z. Anal. Chem.* **151**, p. 406-413 (1956).
[92] KIRSHENBAUM, A. D. et GROSSE, A. V., Combustion du sous-nitrure de carbone et méthode chimique pour la production de températures continues s'étendant de 5000° - 6000° K. (anglais). *J. Am. Chem. Soc.* **78**, p. 2020 (1956).
[93] KUEMMEL, J. F. et KARL, H. L., Détermination par photométrie de flamme des éléments alcalins et alcalino-terreux dans la fonte (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 386-389 (1954).
[94] LANGMUIR, I., Flammes à hydrogène atomique (anglais). *Ind. Eng. Chem.* **19**, p. 667-674 (1927).
[95] LINDSTROM, O., Microdosage rapide du mercure par spectrophotométrie d'une flamme de combustion (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 461-467 (1959).
[96] LOCKYER, R. et HAMES, G. E., Spectroscopie d'absorption atomique ; quelques applications analytiques et leurs limites (anglais). *Pittsburg Conf. Anal. Chem.* mars 1960.
[97] LOCKYER, R. et HAMES, G. E., Détermination quantitative de quelques métaux nobles par spectroscopie d'absorption atomique (anglais). *Analyst.* **84**, p. 385 1959).
[98] LUNDEGARDH, H., Composition et évolution des roches dans le « Roslagen Central », Suède (anglais). *Arkiv. Kemi Mineral Geol.* **23** A n° 9 (1946).
[99] LUNDEGARDH, H., « *Die quantitative sepktralanalyse der elemente* » Sur l'analyse quantitative des éléments (allemand). Ed. Gustave Fischer Iena Tome I (1929) et Tome II (1934).
[100] LUNDEGARDH, H. et BERGSTRAND, H., Recherches spectroanalytiques sur la teneur des substances minérales dans le foie (anglais). *Nova Acta Regiae Societatis Scientarum Upsaliensis* Ser IV **12** (1940).
[101] MALMSTADT, H. V. et CHAMBERS, W. E., Analyse spectrochimique d'absorption par une méthode de zéro (anglais). *Anal. Chem.* **32**, p. 225-232 (1960).
[102] MANNA, L., STRUNK, D. H. et ADAMS, S. L., Détermination par spectrophotométrie de flamme de quantités de cuivre de l'ordre du microgramme (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1070-1072 (1956).
[103] MARGOSHES, M. et VALLEE, B. L., Photométrie et spectrométrie de flamme. Principes et applications : dans le livre de GLICK, D « *Methods of biochemical Analysis* » vol. III (anglais). Ed. Interscience New-York, p. 353-407 (1956).
[104] MARGOSHES, M. et VALLEE, B. L., Appareillage et principe de la spectrophotométrie de flamme. Effet des ions étrangers dans la détermination simultanée de cinq éléments (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 180-184 (1956).

[105] MASON, A. C., Détermination de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn et Na dans les plantes (anglais). *Ann. Rept. East Malling Sta. Kent*, p. 111-115 (1949).
[106] MASSEY, H. F., Estimation du cuivre par photométrie de flamme ; application aux tissus végétaux (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 365-366 (1957).
[107] MAVRODINEANU, R., Bibliographie sur l'analyse par spectroscopie de flamme (anglais). *Appl. Spectroscopy* **10**, p. 51-64 (1956), *Appl. Spectroscopy* **10**, p. 137-149 (1956), *Appl. Spectroscopy* **13**, p. 132-139 (1959), *Appl. Spectroscopy* **13**, p. 149-155 (1959), *Appl. Spectroscopy* **14**, p. 17-23 (1960).
[108] MAVRODINEANU, R. et BOITEUX, H., *L'analyse spectrale quantitative par la flamme*. Ed. Masson Paris (1954).
[109] Mc COY, W. J. et CHRISTIANSEN, G. G., Détermination de l'oxyde de lithium dans les ciments de Portland (anglais). ASTM *Symp. Flame Photometry Spect. Tech. Pub.* **116**, p. 44-49 (1951).
[110] MELOCHE, V. W. et BECK, B., Détermination par spectrophotométrie de flamme du gallium dans les alliages cuivre-gallium (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1890-1891 (1956).
[111] MELOCHE, V. W., RAMSAY, V. B., MACK, D. J. et PHILIP, T. V., Détermination de l'indium dans les bronzes d'aluminium par photométrie de flamme (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1387-1388 (1954).
[112] MENIS, O., HOUSE, H. P. et RAINS, T. C., Méthode indirecte par photométrie de flamme pour la détermination des chlorures (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 76-79 (1957).
[113] MENIS, O., RAINS, T. C. et DEAN, J. A., Extraction et détermination par spectrophotométrie de flamme du lanthane (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 187-189 (1959).
[114] MILAN, B. et HODGE, E. S., Les effets des anions en photométrie de flamme (anglais) *Pittsburg Conf. Anal. Chem.* 1956.
[115] MITCHELL, R. L., Spectrochemical Analysis of Soils, Plants and Related Materials (anglais). *Commonwealth Bureau of soil Sci. Harpenden England* T. C. **44** (1948).
[116] MITCHELL, R. L., Analyse spectrochimique des plantes et des sols (anglais). *Soil Sci. of Florida* **XV**, p. 12-21 (1955).
[117] MITCHELL, R. L., Analyse des sols. Dans « *Spectrographic analysis in Great Britain* (anglais). Ed. Hilger Londres, p. 58-62 (1939).
[118] MOORE, C. E. et Mc FARLAND, D., Etude de la détermination du strontium dans l'eau par photométrie de flamme (anglais). *Am. Chem. Soc. Symp. on Anal. Methods for water and waste water* Atlantic City Sept. 1956.
[119] ODUM, H. T., Notes sur la teneur en strontium de l'eau de mer (anglais). *Science* **114**, p. 211-213 (1951).
[120] PENNSALT, Chemicals Corp., Fluorure de perchloryle (anglais). Ed. *Pennsalt Chemicals Corporation Booklet* DC **1819** (1957).
[121] PERMAN, I., Dosage de l'indium par spectrophotométrie de flamme. *XX^e Congrès GAMS* Paris 1957.
[122] PINTA, M., Contribution à l'étude des spectres de flamme. *Thèse*, Paris (1953).
[123] PINTA, M., Spectrophotométrie de flamme. *J. Rec. C. N. R. S.* **20**, p. 210-226 (1952).
[124] PINTA, M., Application de la spectrographie de flamme et d'arc à l'analyse agronomique. *Ann. Agro.* **2**, p. 189-202 (1955).
[125] PINTA, M., Spectres de flamme des terres rares. *J. Rec. C. N. R. S.* **21**, p. 260-270 (1952).
[126] PINTA, M. et AUBERT, H., Dosage de l'aluminium dans les extraits de sols par utilisation de l'interaction de Al sur Ca dans la flamme. *C. R. Acad. Sci.* **244**, p. 873-876 (1957).
[127] PINTA, M. et BOVE, C., Application de la spectrophotométrie de flamme à l'analyse du milieu végétal. *Mikrochim. Acta* **12**, p. 1788-1817 (1956).
[128] POLUEKTOV, N. S., NIKONOVA, M. P., LEIDERMAN, T. A. et LAUER, G. S., Détermination par photométrie de flamme du strontium dans les minerais (russe). *Zhur. Anal. Khim.* **12**, p. 699-703 (1957).
[129] POLUEKTOV, N. S., NIKONOVA, M. P. et KONOMENKO, L. I., Détermination par photométrie de flamme du lithium dans les minerais (russe). *Zhur. Anal. Khim.* **12**, p. 10 16 (1957).
[130] PORTER, P. et WYLD, G., Elimination des interférences en photométrie de flamme (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 733-736 (1955).

[131] PRO, M. J. et MATHERS, A. F., Détermination des différents cations ajoutés dans le whisky. Détermination du strontium par photométrie de flamme (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **39**, p. 225-235 (1956).

[132] PRO, M. J. et MATHERS, A. F., Détermination des différents cations ajoutés dans le whisky. Détermination du lithium par photométrie de flamme (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **39**, p. 326-241 (1956).

[133] PRO, M. J. et MATHERS, A. F. et NELSON, R. A., Détermination des différents cations ajoutés dans le whisky. Détermination de Cs et Rb par photométrie de flamme (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **39**, p. 506-512 (1956).

[134] PUNGOR, E. et ZAPP, E. E., Détermination par photométrie de flamme de petites quantités de sulfate de baryum dans des matériaux siliceux (anglais). *Mikrochim. Acta* p. 150-158 (1957).

[135] PUNGOR, E. et ZAPP, E. E., Détermination des métaux alcalins par photométrie de flamme (hongrois). *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **10**, p. 179-191 (1956).

[136] RAMSAY, J. A., FALLOON, S. W. et MACHIN, K. E., Un photomètre à flamme à intégration pour les petites quantités (anglais). *J. Sci. Instruments* **28**, p. 75-80 (1952).

[137] RATHJE, A. O., Détermination par photométrie de flamme de l'argent dans les sulfures de zinc et de cadmium (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1583-1585 (1955).

[138] RICH, C. I., Teneur en manganèse dans les feuilles d'arachide en relation avec les facteurs du sol (anglais). *Soil. Sci.* **82**, p. 353-363 (1956).

[139] ROBINSON, A. R., NEWMAN, K. J. et SCHOEB, E. J., Analyse minérale des milieux biologiques par spectroscopie de flamme (anglais). *Anal. Chem.* **22**, p. 1026-1028 (1950).

[140] ROTHERMEL, D. L. et NORDBERG, M. E., Estimation par photométrie de flamme de la dureté du verre (anglais). *Amer. Ceramic Soc. Bull.* **31**, p. 324-325 (1952).

[141] ROY, N., Détermination par photométrie de flamme de Na, K, Ca, Mg, et Mn dans les matériaux en verre (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 34-39 (1956).

[142] RUSANOV, A. K. et BODUNKOV, B. F., Analyse spectroscopique quantitative, détermination des alcalins et alcalino-terreux dans les métaux aluminium et plomb (allemand). *Z. Anal. Chem.* **106**, p. 419-426 (1936).

[143] RUSSEL, B. J., SHELTON, J. P. et WALSH, H., Spectrophotomètre d'absorption atomique et ses applications à l'analyse des solutions (anglais). *Spectrochim. Acta* **8**, p. 317-328 (1957).

[144] RUSSELAND, S., « *Theorical Astrophysics* » (anglais). Ed. Clarendon Press, Oxford (1936).

[145] SAWYER, R. R., Applications spectrophotométriques de l'absorption atomique (anglais). *Pittsburg Conf. Anal. Chem.* mars 1960.

[146] SCHACHTCHABEL, P. et SCHWERTMANN, V., Influence de l'alcool dans la détermination, par photométrie de flamme du magnésium du sol, utilisable par la plante (allemand). *Z. Pflanzer. Düng Boden* **82**, p. 38-41 (1958).

[147] SCHMAUCH, G. E. et SERFASS, E. J., Emploi du fluorure de perchloryle dans la photométrie de flamme (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 1160-1161 (1958).

[148] SCHUHKNECHT, W. et SCHINKEL, H., Dissociation et excitation dans les flammes. L'influence de l'aluminium, la silice et l'acide phosphorique sur la détermination par photométrie de flamme des métaux alcalino-terreux (allemand). *Z. Anal. Chem.* **162**, p. 266-279 (1958).

[149] SERFASS, E. J., Photométrie de la flamme au fluorure de perchloryle (anglais). *Pennsalt Chem. Corp. Bull. D. S. E.* p. 1819 (1958).

[150] SMALES, A. A., Détermination du strontium dans l'eau de mer par photométrie de flamme et radiochimie (anglais). *Analyst* **76**, p. 348-355 (1951).

[151] SMITH, R. G., CRAIG, P., BIRD, E. J., BOYLE, A. J., ISERI, L. T., JACOBSON, S. D. et MYERS, G. B., Analyse spectrochimique de Na, K, Fe, Mg et Ca dans le plasma humain normal (anglais). *Am. J. Clin. Pathol.* **20**, p. 263-272 (1950).

[152] SMITH, G. W. et PALMBY, A. K., Dosage par photométrie de flamme du plomb et du manganèse présents dans l'essence (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 1798-1802 (1959).

[153] SPECTOR, J., Interférences mutuelles et élimination de l'interférence du calcium en photométrie de flamme (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1452-1455 (1955).

[154] STRANGE, E. E., Détermination du lithium dans les alliages au magnésium par photométrie de flamme (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 650-651 (1953).

[155] STRENG, A. G. et GROSSE, A. V., La flamme prémélangée ozone-cyanogène (anglais). *J. Am. Chem. Soc.* **79**, p. 5583 (1957).
[156] STRENG, A. G. et GROSSE, A.,V., La flamme pure ozone-oxygène (anglais). *J. Am. Chem. Soc.* **79**, p. 1517-1518 (1957). id : la flamme prémélangée ozone-hydrogène (anglais). *J. Am. Chem. Soc.* **79**, p. 3296-3297 (1957).
[157] SYKES, P. W., Recherches sur les méthodes de détermination du lithium dans les minerais (anglais). *Analyst.* **81**, p. 283-291 (1956).
[158] TAYLOR, A. R. et PAIGE, H. H., Détermination de microgramme de strontium en solution (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 282-284 (1955).
[159] TROMBE, F., La BLANCHETAIS, H., GAUME-MAHN, F. et LORIERS, J., *Scandium, Yttrium. Eléments des terres rares. Actinium.* Dans la collection *Nouveau traité de chimie minérale* par P. PASCAL. Ed. Masson, Paris (1960).
[160] UNSOLD, A., « *Physik der stornatospharen* » (allemand). Ed. Springer Berlin (1938).
[161] VALLEE, B. L., Photométrie de flamme. Dans le livre de YOE et KOCH, « *Trace Analysis* » (anglais). Ed. WILEY,New-York, p. 229-254 (1957).
[162] VALLEE, B. L. et BAKER, M. R., Flamme cyanogène-oxygène comme source spectroscopique (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 320 (1955).
[163] VALLEE, B. L. et BARTHOLAMAY, A. F., Flamme cyanogène-oxygène, nouvelle source pour le dosage quantitatif de très petites quantités de métaux de l'ordre du microgramme (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1753-1755 (1955).
[164] VALLEE, B. L. et MARGOSHES, M., Appareillage et principe de la spectrométrie de flamme. Spectromètre à flamme à multi-canaux (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 175-179 (1956).
[165] VALLEE, B. L., THIERS, R. E. et FUWA, K., Photométrie de flamme cyanogène-oxygène (anglais). *Am. Chem. Soc.* 135 *th Meeting Anal. Chem Div. Boston April* p. 5-10 (1959).
[166] VALORI, P., La photométrie de flamme dans l'analyse des eaux minérales. Détermination du lithium (italien). *Ricerca Sci.* **27**, p. 2492-2500 (1957).
[167] VALORI, P., La photométrie de flamme dans l'analyse des eaux naturelles. Emploi d'un photomultiplicateur pour améliorer la détermination de quelques métaux (Sr, Na, Ca). (italien). *Ricerca Sci.* **28**, p. 1004-1011 (1958).
[168] WALSH, A., Application des spectres d'absorption atomique à l'analyse chimique (anglais). *Spectrochim Acta* **7**, p. 108-117 (1955).
[169] WALSH, A., Application de la spectroscopie d'absorption atomique à l'analyse chimique (anglais). *Pittsburg Conf. Anal. Chem.* mars 1960.
[170] WALSH, A., Application des spectres d'absorption atomique à l'analyse chimique (anglais). Dans le livre « *Advances in Spectroscopy* ». Vol. II. Ed. Interscience Pub. New-York (1960).
[171] WASILKO, E. G., Détermination par photométrie de flamme de Pb et Cu dans les bains de galvanoplastie (anglais). *Pittsburg Conf. Anal. Chem.* (février 1956).
[172] WEICHSELBAUM, T. E., VARNEY, P. L. et MARGRAF, H. W., Microanalyse quantitative des anions et des cations par photométrie de flamme (anglais). *Anal. Chem.* **23**, p. 684 (1951).
[173] WHISMAN, M. et ECCLESTON, B., Spectres de flamme de vingt métaux avec utilisation d'un spectrophotomètre enregistreur (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1861-1869 (1955).
[174] WILDY, P. C., Détermination par photométrie de flamme du césium dans Bi, les alliages Bi-U (anglais). *Atomic Energ. Research Estab Cir* **2114** p. 11 (1956).
[175] WILLIAMS, J. P. et ADAMS, P. B., Analyse par spectrophotométrie de flamme des verres et des minerais : Li, Na, Rb et Cs (anglais). *J. Am. Ceram. Soc.* **27**, p. 306-311 (1954).
[176] WILLIS, J. B., Détermination de Ca et Mg dans le sang par spectroscopie d'absorption atomique (anglais). Second Aust. Conf. Spectros. Univ Melbourne (1959). *Spectrochim. Acta* p. 785 (1959).
[177] WILSON, R. H., CONWAY, J. B., ENGELBRECHT, A. et GROSSE, A. V., La flamme hydrogène-fluor (anglais). *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, p. 5514 (1951).
[178] YAMAGATA, N. et KUROBE, T., Absorption des métaux alcalins rares par les plantes (anglais). *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect* **72**, p. 944-947 (1951).

CHAPITRE XIV

ANALYSE SPECTROGRAPHIQUE QUALITATIVE ET SEMI-QUANTITATIVE

1. INTRODUCTION

Les méthodes spectrales basées sur l'identification des éléments d'après leurs spectres d'émission sont, en comparaison avec les autres méthodes physico-chimiques, souvent les plus efficaces dans l'analyse qualitative et semi-quantitative des éléments traces. L'échantillon est spectrographié après minéralisation ou calcination ; deux ou trois spectres sont en général suffisants pour identifier la plupart des éléments peu volatils. La *sensibilité* est souvent très grande, puisque de nombreux éléments traces sont détectés à des concentrations aussi faibles que 10 p.p.m. ; de plus, la quantité absolue d'échantillon utile à l'analyse est de quelques milligrammes. La méthode est *spécifique* car l'identification d'un élément résulte de la présence dans le spectre inconnu de plusieurs raies caractéristiques ; la spectroanalyse qualitative est particulièrement utile dans l'analyse de routine des éléments traces ; en revanche, l'inconvénient majeur est la variation de sensibilité suivant les éléments.

Un mode opératoire classique d'analyse qualitative et quelques techniques générales d'analyse semi-quantitative sont décrits dans ce chapitre.

2. ANALYSE QUALITATIVE

L'examen qualitatif d'une substance peut s'envisager de deux façons : recherche, dans le spectre de l'échantillon, des raies des éléments étudiés, ou détermination des longueurs d'onde des raies du spectre en vue d'identifier l'ensemble des éléments responsables des émissions ; toutefois, la complexité du spectre de certains éléments, en particulier des constituants de base du milieu, rend pratiquement impossible l'identification de la totalité des raies et l'on doit se limiter en général à la recherche des *raies ultimes* des éléments (voir tables N° 4, p. 668, 673). Dans les deux cas, l'examen repose sur la comparaison du spectre de l'échantillon avec un spectre de référence. Les

conditions opératoires, spécialement les conditions d'excitation, peuvent être réglées pour atteindre une sensibilité donnée, conforme toutefois à la limite de détection de chaque élément.

Parmi les procédés d'excitation les plus convenables en analyse *qualitative* et *semi-quantitative*, on doit retenir l'*arc à courant continu* avec excitation cathodique ou anodique.

Les différents aspects à envisager dans une technique expérimentale sont la préparation de l'échantillon, le mode d'excitation et la sensibilité des éléments, la photographie du spectre, l'analyse du spectre.

2.1. Préparation de l'échantillon. Mode d'excitation. Sensibilité.

2.1.1. L'échantillon.

La prise d'essai utile à l'examen spectrographique varie de quelques milligrammes à quelques dizaines de milligrammes suivant le type et la capacité de l'électrode utilisée. Pour être représentative de l'échantillon étudié, cette prise d'essai doit être effectuée dans des conditions rigoureuses. L'échantillon est prélevé avec précaution pour éviter toute pollution par les éléments qui vont ensuite être recherchés (fer, manganèse, cuivre, nickel, chrome, étain, plomb, zinc ...) ; on doit en particulier craindre la contamination provenant des outils de prélèvement et objets servant au stockage ou à l'emballage, et à tout traitement du produit. Les problèmes de contamination ont été étudiés chapitre I, paragraphes 8.1 à 8.3.

L'échantillon prélevé doit être homogène ; lorsque la texture est hétérogène comme c'est fréquemment le cas des roches et minéraux du sol, il convient d'opérer un fractionnement physique des constituants : triage manuel sous la loupe ou le microscope, décantation dans un liquide, flottation, magnétisme ... sont les procédés les plus utilisés.

Il est possible de rendre l'échantillon homogène par broyage mécanique ; mais ceci n'est valable qu'en cas d'analyse totale de l'échantillon brut, et présente l'inconvénient de provoquer une diminution dans la sensibilité des déterminations.

La matière organique, l'eau et tous composés ou substances donnant sous l'action de la chaleur des produits gazeux ou volatils (CO_2 ...) doivent être éliminés par calcination préalable.

L'échantillon, de texture homogène (quelques grammes), est broyé et pulvérisé dans un mortier mécanique en agate, puis tamisé (tamis de 150 ou 200). Les échantillons, minéraux, roches, sols ... sont séchés et calcinés à 1 000 °C puis broyés, homogénéisés et tamisés comme ci-dessus.

Les produits et tissus végétaux et animaux homogènes sont minéralisés par attaque acide ou calcination.

2.1.2. Excitation à couche cathodique. Excitation anodique.

Dans l'arc continu, il y a transport des ions positifs vers la cathode ; c'est au voisinage de cette électrode que l'arc est le plus intense : on y décèle des raies qui n'apparaissent pas dans la colonne de l'arc. Dans l'excitation à *couche cathodique*, l'échantillon est placé dans le cratère *étroit* et *profond* de la cathode d'où il se volatilise lentement et régulièrement. L'analyse qualitative consiste à photographier le spectre de la couche cathodique pendant le temps de la combustion de l'échantillon. Dans l'excitation en arc cathodique, on utilise une disposition d'électrodes analogue mais on photographie la totalité de la colonne de l'arc entre les deux électrodes dont l'écartement est de quelques millimètres. Enfin, dans l'excitation en arc anodique, l'échantillon est placé dans le cratère, *large* et *peu profond*, d'une électrode en graphite qui sert d'électrode positive dans l'arc ; on photographie la colonne lumineuse entre les deux électrodes.

Parmi ces procédés très employés en analyse quantitative, il est difficile de faire un choix : la sensibilité absolue est plus forte dans l'excitation à couche cathodique, en revanche, la sensibilité relative, ou concentration décelable de l'élément dans l'échantillon spectrographié, est sensiblement la même dans les trois procédés d'excitation ; les impuretés des électrodes apparaissent plus facilement dans l'excitation à couche cathodique. Au cours de la combustion de l'arc, les éléments se volatilisent lentement mais avec des vitesses différentes : dans l'arc anodique, on constate une sélectivité dans la volatilisation des éléments, plus marquée que dans l'arc à couche cathodique. Les émissions de bandes du cyanogène CN sont plus intenses, par suite plus gênantes, dans l'excitation cathodique ; dans les deux modes d'excitation, ces bandes sont très atténuées par la présence dans l'échantillon d'un « *tampon spectral* », tel qu'un sel alcalin ou alcalino-terreux servant de diluant au produit spectrographié. L'intensité d'une raie est plus constante dans la colonne anodique de l'arc que dans la couche cathodique : ceci résulte de l'augmentation relative de l'intensité de la raie au voisinage de la cathode (*effet de pôle*). Dans la couche cathodique, enfin, l'intensité relative d'une raie est plus sensible à la composition du produit analysé que dans l'excitation anodique (*effet de matrice*) ; cet effet est encore atténué par l'adjonction au milieu étudié d'une substance servant de « *tampon spectral* ».

Le « tampon spectral » beaucoup plus employé en analyse semi-quantitative et quantitative qu'en simple analyse qualitative est une substance spectroscopiquement pure que l'on mélange à l'échantillon en même temps que la poudre de carbone ; les substances les plus utilisées sont les sels alcalins ou alcalino-terreux : nitrate de sodium, carbonate de lithium ... Le « tampon spectral » a pour but de stabiliser la vitesse de volatilisation des éléments, de réduire l'influence de la composition du milieu sur l'intensité des raies, de réduire parfois le fond spectral et d'augmenter l'intensité de certaines raies.

2.1.3. Purification des électrodes.

Le problème de la pureté des électrodes est essentiel, en particulier en analyse qualitative, où une forte sensibilité est exigée. Si l'on trouve aujourd'hui dans le commerce des baguettes de carbone ou graphite de haute qualité, il est cependant prudent d'en vérifier la pureté au moins en ce qui concerne les éléments que l'on désire ensuite rechercher ; les impuretés les plus communément trouvées dans les baguettes de graphite ou carbone sont : Ca, Mg, Ti, Al, Fe, Si, B et parfois aussi Ba, Cu, Mn, V. En particulier, dans l'excitation à couche cathodique, une très grande pureté des électrodes est indispensable.

On dispose de deux procédés classiques de purification des baguettes de carbone : le *traitement thermique* et l'*extraction par solvant.*

Le traitement thermique consiste à chauffer le carbone à 2 ou 3 000 °C dans une atmosphère de gaz inerte (chlore, azote) ou de tétrachlorure de carbone. Les impuretés suivantes sont ainsi facilement éliminées par chauffage à 2 000 °C, en présence de chlore : Fe, Mn, Cu, Mg, Ba, Al, V. Le chauffage est réalisé par passage d'un courant électrique de plusieurs centaines d'ampères à travers la baguette de carbone (200 à 500 A) ; pratiquement, pour des baguettes de 5 mm de diamètre, une densité de courant de 15 A/mm² pendant 15 à 60 s est en général convenable. Ainsi traitées, les baguettes contiennent presque toujours du bore et parfois des traces très faibles de Si, Ca, Ti.

Les méthodes d'extraction par solvant ne semblent pas devoir apporter de meilleurs résultats. Elles sont parfois plus facilement réalisées au laboratoire. Les électrodes, préalablement taillées à la forme désirée, sont traitées successivement dans des bains bouillants acides ou ammoniacaux, puis lavées à l'eau bouillante. Les réactifs les plus utilisés sont les acides nitrique, chlorhydrique et sulfurique concentrés, seuls ou en mélange, l'ammoniaque concentré ; le temps de traitement peut demander plusieurs heures voire même plusieurs jours.

Les procédés de purification et de contrôle des électrodes ont été étudiés également par AHRENS [2], MITCHELL [27], STRASHEIM [40], HOOGLAND [17], SCHMIDT [37], DEINUM [8], MENG [26], RUSSMANN et HEGEMAN [36].

2.1.4. Préparation des électrodes.

Les électrodes sont de préférence en graphite dans l'excitation anodique (figure XI-6, type **B, C, D,** page 287) et en carbone dans l'excitation à couche cathodique (figure XI-6, type **A, E, F,** page 287). Le degré de pureté des électrodes doit, au préalable, être soigneusement étudié.

L'échantillon est intimement mélangé à la poudre de graphite ou de carbone selon le cas, par broyage à main dans un petit mortier d'agate. Un temps de broyage de deux ou trois minutes est en général convenable. Le rapport des quantités *carbone-échantillon* varie entre 1/1 et 2/1. Dans l'emploi du « *tampon spectral* » les proportions des constituants sont : une partie d'échantillon, une

partie de « tampon spectral », deux parties de poudre de carbone (ou graphite).

Dans l'excitation à couche cathodique, le cratère de l'électrode a les dimensions moyennes suivantes: diamètre: 1 mm, profondeur: 4 à 8 mm. Une fraction d'échantillon de l'ordre de 4 à 10 mg est introduite par petites quantités dans le cratère, en tassant soigneusement après chaque addition. En excitation anodique, le volume du cratère est plus important : diamètre 2 à 3 mm, profondeur 3 à 4 mm ; l'échantillon y est introduit également par petites quantités mais *sans tasser*. Les électrodes ainsi préparées sont soigneusement conservées au dessiccateur jusqu'à l'examen spectrographique.

L'électrode contenant l'échantillon est parfois préparée en agglomérant, par compression, l'échantillon avec de la poudre de graphite ; il faut environ une partie d'échantillon pour 4 à 5 parties de poudre de graphite ; ce procédé exige une quantité d'échantillon relativement forte ; le mélange est comprimé dans un moule convenable.

2.2. Sensibilité des éléments dans l'arc électrique.

Si l'on considère la sensibilité absolue, définie par la plus petite quantité absolue d'élément, détectable dans l'arc électrique, le procédé d'excitation à couche cathodique est plus sensible que l'excitation anodique. En conséquence, si la quantité absolue d'échantillon étudié est limitée à quelques milligrammes, l'excitation à couche cathodique est préférable, mais, si l'on dispose d'une quantité d'échantillon de l'ordre de 100 à 200 mg, l'un ou l'autre des deux procédés est utilisable puisque la sensibilité relative, définie par la plus petite concentration d'élément dans l'échantillon spectrographié, détectable dans l'arc, est pratiquement comparable dans les deux cas. De nombreux facteurs interviennent dans la sensibilité : conditions d'excitation, quantité d'échantillon dans la source, nature du milieu étudié, nature du « tampon spectral » incorporé, dimension des électrodes, caractéristiques du spectrographe, temps de pose photographique, nature de l'émulsion ... Il est donc difficile d'énoncer des valeurs précises de sensibilité. Le tableau XIV-1 (d'après MITCHELL) [27] donne quelques valeurs de sensibilité, exprimées en parties par million (p.p.m.) dans les milieux suivants : sols, cendres de plantes, carbonate de calcium, dans l'arc à couche cathodique. L'examen de ce tableau montre qu'il est pratiquement impossible d'utiliser la spectrographie d'arc classique à la recherche qualitative directe des éléments suivants à l'état de traces : As, Ce, Cs, Hg, Sb, W, Zn. Cette liste peut être complétée par les valeurs de sensibilités moyennes pour les autres éléments : éléments détectables à la concentration de 5 p. p. m. : Al, In, à la concentration de 50 p.p.m. : Au, Cd, Fe, Ge, Os, Pd, Pt, Ra, Re, Rh, Ru, Te, à la concentration de 500 p.p.m. : Hf, Hg, Ir, Sc, Ta, Th, à la concentration de 1 000 p.p.m. : U.

TABLEAU XIV.1.

Longueurs d'onde et sensibilités approximatives de l'analyse spectrale des éléments traces dans les sols, cendres végétales et carbonate de calcium, dans l'arc à couche cathodique

Eléments	Longueurs d'onde (Å)	Sensibilités en p.p.m.		
		Sols	Cendres de plantes	$CaCO_3$
Ag	3 280,7	1	1	2
As	2 349,8	1 000	1 000	—
Ba	4 934,1	5	3	5
Be	3 130,4	5	30	5
Bi	3 067,7	100	100	10
Cd	3 261,1	300	1 000	200
Ce	4 222,6	500	1 000	—
Co	3 453,5	2	3	5
Cr	4 254,3	1	3	2
Cs	8 079,0	300	—	—
Cu	3 247,5	1	1	1
Ga	2 943,6	1	10	3
Ge	2 651,2	10	30	10
Hg	2 536,5	1 000	1 000	—
La	3 337,5	30	20	25
Li	6 707,8	1	1	1
Mn	4 034,5	10	10	—
Mo	3 170,3	1	10	5
Ni	3 414,6	2	3	5
Pb	2 833,1	10	30	10
Rb	7 800,2	20	5	30
Sb	2 877,9	300	100	—
Sc	4 246,8	10	—	—
Sn	2 840,0	5	30	10
Sr	4 607,3	10	10	10
Ti	3 989,8	—	10	—
Tl	2 767,9	50	30	10
V	4 379,2	5	3	10
W	2 947,0	300	1 000	—
Y	3 327,9	30	10	20
Zn	3 345,0	300	3 000	1 000
Zr	3 392,0	10	30	10

2.3. Photographie du spectre.

2.3.1. Excitation à couche cathodique.

Les électrodes préparées comme indiqué plus haut (voir paragraphe 2.1.4) sont mises en place dans le porte-électrodes de manière à ce que la « *couche cathodique* » projetée sur la fente du spectrographe selon l'un des procédés décrits chapitre XI, mais sans l'emploi du secteur à échelons, soit convenablement centrée dans l'axe optique de l'appareil.

Les conditions expérimentales classiques sont les suivantes :

— réglage de la *fente* du spectrographe : hauteur 1 mm, largeur 10 à 15 μ,

— réglage des *électrodes* : l'extrémité supérieure de la cathode contenant l'échantillon (électrode inférieure) est centrée sur l'axe optique du spectrographe,

— *projection* sur le spectrographe : la couche cathodique de l'arc est projetée sur la fente du spectrographe à l'aide d'une lentille sphérique convenable,

— *allumage* de l'arc et *photographie* du spectre : les électrodes sont mises en contact et traversées par un courant de 2 à 3 ampères pendant 10 à 20 secondes, l'obturateur de l'appareil est ensuite ouvert et en même temps les électrodes sont séparées à une distance de 6 à 8 mm, tandis que le courant est monté à 8 ou 9 ampères. La région située au voisinage de la cathode est constamment centrée sur l'axe optique pendant le temps de l'exposition ; la distance entre les électrodes est, en même temps, maintenue constante. L'exposition dure, soit un temps fixe de une ou deux minutes, soit le temps utile pour consommer la totalité de l'échantillon placée dans l'électrode. On observe visuellement la fin de consommation de l'échantillon par la *décoloration* de l'image de l'arc sur un écran de projection servant également au réglage de position de la source. Il est souvent utile de photographier deux spectres du même échantillon à deux poses différentes : 30 secondes et 2 minutes par exemple,

— choix de la *plaque photographique* : voir chapitre XIII, paragraphe 1.4.1.

Pour faciliter le repérage ultérieur des raies, il est commode de photographier à côté de chaque spectre d'échantillon, un *spectre de référence*, par exemple le spectre du *fer*. On utilise à cet effet deux électrodes de fer de 5 mm de diamètre. Le spectre est photographié dans les conditions moyennes suivantes : *fente* 4 μ de largeur et 1 mm de hauteur, *courant* 5 ampères, *exposition* 20 secondes.

La juxtaposition du spectre étudié et du spectre de référence est réalisée dans les meilleures conditions expérimentales par l'emploi d'un *diaphragme* de HARTMANN : figure XIV-1 qui permet de photographier deux ou trois spectres sans déplacement de la plaque photographique : c'est une lame de métal amovible placée immédiatement devant la fente, portant trois ouvertures de 1 mm de hauteur qui permettent de démasquer successivement trois régions contiguës de la fente. Il est utilisé de la façon suivante : l'ouverture 1,

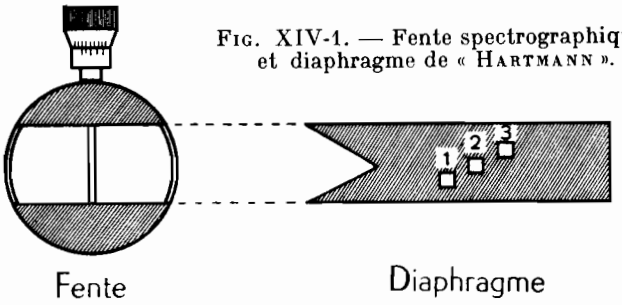


FIG. XIV-1. — Fente spectrographique et diaphragme de « HARTMANN ».

placée devant la fente, découvre la partie inférieure de celle-ci pendant la prise du spectre de référence ; les ouvertures 2 et 3 servent à la photographie du spectre de l'échantillon à deux temps d'exposition différents, par exemple, deux minutes et trente secondes.

2.3.2. Excitation anodique.

Le protocole expérimental est un peu différent de la technique précédente. Les électrodes, préparées comme il est indiqué plus haut (paragraphe 2.1.4) sont mises en place dans le porte-électrode et leur position est fixée de manière à ce que l'axe optique du spectrographe passe par le milieu de la colonne de l'arc ; le réglage est facilement effectué en projetant, à l'aide d'une lampe, l'ombre des électrodes sur un *écran de référence* convenablement placé et portant un repère de centrage.

Les conditions expérimentales qui suivent sont encore des valeurs moyennes :

— *fente* du spectrographe : largeur 10 à 25 μ, hauteur 1 mm,

— *réglage des électrodes* : l'anode contenant l'échantillon constitue l'électrode inférieure, la cathode est une baguette de graphite taillée en pointe ; la distance entre les deux électrodes est réglée à 4 ou 5 mm,

— *projection* sur le spectrographe : la totalité de la colonne de l'arc ou une région voisine de l'anode est projetée sur la fente du spectrographe à l'aide d'une lentille sphérique convenable (voir chapitre XI),

— *allumage* de l'arc : la tension est appliquée entre les électrodes et le rhéostat incorporé dans le circuit est réglé de manière à avoir ensuite le courant désiré (5 à 15 A) ; l'obturateur étant ouvert, l'arc est allumé en *court-circuitant* pendant un temps aussi court que possible les électrodes à l'aide d'une baguette de graphite de 5 à 6 mm de diamètre. Il existe également des dispositifs d'allumage automatique de l'arc utilisant une étincelle *haute fréquence* entre les électrodes. Il n'y a généralement pas à effectuer de nouveaux réglages de position pendant l'exposition spectrographique qui peut durer de 30 à 90 secondes.

— *choix de la plaque photographique* : voir chapitre XIII, paragraphe 1.4.1.

La photographie d'un spectre de référence, juxtaposé au spectre de l'échantillon étudié, est effectuée comme indiqué ci-dessus paragraphe 2.3.1.

2.4. Examen du spectre, recherche des éléments, spectre de référence.

L'examen d'un spectre se fait par comparaison avec un *spectre étalon* où sont pointées les raies ultimes des éléments traces recherchés. Le spectre étalon est obtenu à partir d'un échantillon synthétique dont la composition des constituants majeurs est analogue à celle des échantillons, et contenant les éléments traces en quantité suffisante pour que leurs raies ultimes apparaissent nettement. Ce spectre est photographié séparément sur une plaque spéciale pour être examiné au comparateur à côté du spectre inconnu ; on peut également tirer ce spectre de référence sur papier photographique, au grandissement de l'appareil projecteur de spectre : les raies sont pointées sur cet agrandissement qui sert ensuite de plan de projection du spectre inconnu. Pour faciliter la coïncidence en longueurs d'ondes du spectre étudié et du spectre étalon, ce dernier est spectrographié avec un diaphragme de HARTMANN à côté d'un spectre de référence : spectre d'arc du fer, comme indiqué paragraphe 2.3.1.

MITCHELL [27] observe que dans les spectres d'arc d'échantillons complexes tels que sols et extraits de sol, roches, minéraux, cendres de substances végétales ou animales ..., un certain nombre de groupes de raies caractéristiques et facilement reconnaissables peuvent servir de référence dans l'examen préliminaire rapide d'un spectre : ces raies appartenant aux éléments de base et au carbone sont notées au tableau XIV-2, elles ne sont pas obligatoirement les plus intenses du spectre mais sont choisies en raison de leur position caractéristique, facilement repérable.

Pour obtenir ce spectre de référence, on prépare le mélange synthétique dont la composition est donnée tableau XIV-3.

Les constituants sont intimement mélangés puis calcinés à 900 °C, le spectre d'arc est effectué en excitation à couche cathodique : courant 8 ampères et temps de pose 1 minute.

Ce mélange peut servir ensuite à la dilution du mélange des éléments traces qui est préparé selon les proportions données tableau XIV-4. Après broyage du mélange au mortier d'agate, puis calcination, le produit est dilué quatre fois dans le mélange précédent : le spectre est effectué avec excitation à couche cathodique (8 ampères, poses : deux minutes puis 30 secondes).

Les raies ultimes de chacun des éléments sont facilement repérées dans le mélange complexe en photographiant successivement le spectre de chaque élément dans le mélange de base et en comparant le spectre du mélange complexe des éléments traces avec successivement chaque spectre des éléments traces photographié isolément. On arrive ainsi facilement à pointer dans le spectre qui doit ensuite servir de spectre étalon, les raies ultimes (ou sensibles de chacun des éléments étudiés). Le mélange complexe précédent permet de faire apparaître de façon nette, dans les conditions opératoires indiquées et à

TABLEAU XIV.2. — *Raies et groupes de raies caractéristiques en analyse qualitative*

Eléments	Nombres de raies	Longueurs d'onde (Å)
Bore	2	2 496,8 - 2 497,7
Silicium	6	2 506,9 - 2 514,3 - 2 516,1 2 519,2 - 2 524,1 - 2 528,5
Aluminium	2	2 568,0 - 2 575,1
Aluminium	2	2 652,5 - 2 660,4
Magnésium	5	2 776,7 - 2 778,3 - 2 779,8 2 781,4 - 2 783,0
Magnésium	2	2 795,5 - 2 802,7
Magnésium	1	2 852,1
Silicium	1	2 881,6
Fer	6	3 016,2 - 3 017,6 - 3 019,0 3 020,5 - 3 020,7 - 3 021,1
Aluminium	2	3 082,2 - 3 092,7
Fer	3	3 099,9 - 3 100,3 - 3 100,7
Calcium	2	3 158,9 - 3 179,3
Cuivre	2	3 247,5 - 3 274,0
Sodium	2	3 302,3 - 3 303,0
Fer	2	3 306,0 - 3 306,4
Fer	2	3 440,6 - 3 441,0
CN	1 tête de bande	3 590,4
CN	1 tête de bande	3 883,4
Calcium	2	3 933,7 - 3 968,5
Aluminium	2	3 944,0 - 3 961,5
Manganèse	3	4 030,8 - 4 033,1 - 4 034,5
Potassium	2	4 044,2 - 4 047,2
CN	1 tête de bande	4 216,0
Calcium	1	4 226,7
Calcium	5	4 425,4 - 4 435,0 - 4 435,7 4 454,8 - 4 455,9
Calcium	3	4 578,6 - 4 581,4 - 4 585,9
Titane	4	4 981,7 - 4 991,1 - 4 999,5 5 007,2
Calcium	3	5 264,2 - 5 265,6 - 5 270,3
Sodium	2	5 890,0 - 5 895,9
Lithium	1	6 707,8
Potassium	2	7 664,9 - 7 699,0
Sodium	2	8 183,3 - 8 194,8

TABLEAU XIV.3. — *Mélange de base*

Borate de sodium : $Na_2B_4O_7$, 7 H_2O	1,0 g
Silice : SiO_2	1,0 g
Alumine : Al_2O_3	0,5 g
Magnésie : MgO	0,5 g
Oxyde ferrique : Fe_2O_3	0,5 g
Carbonate de calcium : $CaCO_3$	0,5 g
Oxyde de cuivre : CuO O_2	0,5 g
Oxyde de manganèse : Mn	0,5 g
Oxyde de titane : TiO_2	0,5 g
Chlorure de lithium : LiCl	0,5 g
Chlorure de potassium : KCl	0,5 g

TABLEAU XIV.4.

Préparation du mélange des éléments traces

Eléments	Composés	Quantités
Ag	Ag_2O	2 mg
Au	$AuCl_3$	6 mg
Ba	$BaCO_3$	4 mg
Be	BeO	3 mg
Bi	Bi_2O_3	2 mg
Cd	CdO	20 mg
Co	Co_3O_4	3 mg
Cr	Cr_2O_3	3 mg
Cs	CsCl	4 mg
Ga	Ga_2O_3	3 mg
La	La_2O_3	6 mg
Mo	MoO_3	3 mg
Ni	NiO	3 mg
Pb	PbO	3 mg
Pd	$Pd(NO_3)_2$	5 mg
Pt	K_2PtCl_6	7 mg
Rb	RbCl	4 mg
Sn	SnO_2	3 mg
Sr	$SrCO_3$	4 mg
Tl	Tl_2O_3	3 mg
V	V_2O_5	3 mg
Zn	ZnO	15 mg
Zr	ZrO_2	6 mg

l'aide de plaques photographiques convenables, les raies ultimes des différents constituants. On trouvera à la fin du livre (p. 668 et 673) des tables de *raies ultimes*, classées par *éléments* (table N° 4-I) et par *longueurs d'onde* (table N° 4-II). Ce spectre étalon est ensuite utilisé directement au comparateur, mais il est plus pratique de l'agrandir au projecteur de spectre pour le photographier en une succession de planches sur lesquelles seront ensuite projetés les spectres étudiés.

Pour tous les problèmes particuliers, on prépare un mélange synthétique de base de composition appropriée au milieu étudié. Les éléments recherchés y sont ajoutés pour constituer l'échantillon servant à faire le spectre étalon qui est photographié selon la technique précédemment indiquée, et à côté d'un spectre de référence (spectre du fer par exemple).

En résumé, l'analyse spectrale qualitative consiste en un examen comparatif du spectre d'un échantillon inconnu avec celui d'un échantillon étalon ; les raies ultimes des éléments traces sont recherchées dans le spectre inconnu. En général, on ne peut affirmer la présence d'un élément qu'après avoir identifié deux ou trois de ses raies ultimes et s'être ensuite assuré que ces raies ne peuvent être confondues avec des raies interférentes, provenant d'autres

éléments ; on se reportera à cet effet, à une table de longueurs d'ondes spectrales : HARRISON [13] ...

On trouvera en fin de chapitre, paragraphe 4, quelques exemples d'applications de la spectrographie à l'analyse qualitative de milieux divers.

3. ANALYSE SEMI-QUANTITATIVE

3.1. Généralités.

L'analyse *semi-quantitative* de *routine* est une seconde application intéressante de la spectrographie, seule méthode physico-chimique convenant aisément à ce travail ; elle consiste à apprécier l'ordre de grandeur de la concentration d'un élément par comparaison de l'intensité d'une raie caractéristique à celle de la même raie d'un échantillon étalon de composition similaire. Les propriétés, en particulier le degré de précision, de l'analyse spectrale semi-quantitative sont liées pour une grande part à l'entraînement de l'opérateur. Certains auteurs se contentent d'apprécier une concentration à une puissance de 10 près (1, 10, 100, 1 000 ... p.p.m.) ; cependant avec certaines précautions opératoires, et, par exemple, en effectuant une mesure microphotométrique de la raie, on peut faire l'estimation à 30 ou 50 % près. HARVEY [14] donne les directives générales de l'analyse spectrographique semi-quantitative : une quantité d'échantillons de l'ordre de 10 à 20 mg est mélangée à une substance de base déterminée puis excitée dans un arc à courant continu jusqu'à volatilisation totale. La photométrie des raies est faite par rapport au fond spectral voisin et comparée à des spectres étalons photographiés sur la même plaque. Si les conditions expérimentales : préparation des électrodes, excitation, photographie des spectres, composition des produits d'étalonnage ... sont convenablement mises au point et rigoureusement contrôlées, l'approximation est selon HARVEY [15] de $\pm$ 30 à 50 %.

Dans les méthodes d'analyse spectrographique semi-quantitative qui n'utilisent généralement pas d'élément étalon interne, il est recommandé, pour stabiliser les émissions spectrales d'ajouter à l'échantillon un « *tampon spectral* » chlorure, sulfate ou carbonate alcalin ou alcalino-terreux : ODA, MYERS, COOLEY [32], GOLOB et HODGE [12].

3.2. Les méthodes d'analyse semi-quantitative.

De nombreuses variantes sont utilisées pour apprécier semi-quantitativement la concentration d'un élément dans la source spectrale. Certains auteurs préfèrent l'excitation anodique : AHRENS [2], HARVEY [15], GOLLING [10], WARING et ANNELL [43], ADDINK [1] ... d'autres, l'excitation cathodique ou à couche cathodique : TONGEREN [42], MITCHELL [27], LOUNAMAA [22] ...

Mais on classe plutôt les différentes méthodes d'analyse semi-quantitative

actuellement utilisées d'après le mode d'évaluation d'intensité des raies, celle-ci étant en relation avec la concentration de l'élément responsable.

On distingue ainsi :

— *La méthode de comparaison des raies* dont le principe est un examen comparatif visuel du spectre inconnu avec une série de spectres étalons obtenue à partir d'échantillons synthétiques de composition analogue aux produits étudiés.

— *La méthode de dilution*, qui consiste à spectrographier l'échantillon inconnu à divers taux de dilution (1, 10, 100, 1 000) dans du graphite et à comparer les noircissements des raies des éléments traces recherchés à une série de spectres étalons titrant de 1 à 1 000 p.p.m. de chaque élément.

— *La méthode d'apparition des raies* qui est fondée sur l'apparition successive des raies ultimes des éléments en fonction de leur concentration.

— *La méthode de comparaison des caractéristiques* qui repose sur la variation de la caractéristique d'une raie choisie de l'élément trace, en fonction de sa concentration.

L'appréciation, visuelle ou photométrique de la densité d'une raie n'est possible que si le noircissement n'est pas situé dans la zone de *surexposition* de la caractéristique. Il est recommandé de photographier le spectre à plusieurs temps d'exposition : WARING et ANNELL [43] opèrent dans les conditions suivantes : *poids* de l'échantillon 10 mg, mélangés avec 20 mg de graphite, — électrodes en graphite, — *arc* anodique, — *temps d'exposition* : 60 puis 120 secondes, — plaques photographiques : **Kodak** IL. Les spectres étalons de comparaison sont réalisés à partir d'échantillons synthétiques titrant successivement 1, 10, 100, 1 000 p.p. m. de chaque élément recherché, préparés par évaporation de solutions titrées.

L'interprétation d'un spectre, en analyse semi-quantitative, est facilitée si celui-ci a été photographié à des expositions variables, à l'aide d'un secteur à échelons, d'un secteur logarithmique, ou d'un filtre à échelons (voir chapitre XI, paragraphe 3.5).

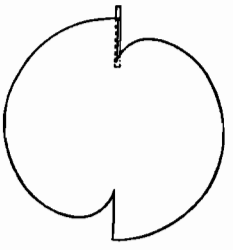


FIG. XIV-2.
Secteur logarithmique.

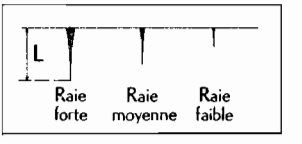


FIG. XIV-3. — Image des raies obtenues avec emploi d'un secteur logarithmique.

Le secteur logarithmique est constitué, comme le secteur à échelons, par un disque tournant devant la fente du spectrographe, mais dont la périphérie est taillée suivant une courbe logarithmique continue : figure XIV-2. L'image des raies obtenues sur la plaque photographique a la forme dégradée de la figure XIV-3 ; la longueur **L** de la raie varie avec l'intensité de la radiation cor-

respondante, et, par suite, avec la concentration de l'élément. En étalonnant cette longueur de raie en fonction de la concentration, à l'aide de spectres d'échantillons étalons effectués de préférence sur la même plaque, il est possible d'obtenir des résultats d'analyse avec une erreur inférieure à 30 %. Si l'on introduit dans cette technique l'emploi d'un élément étalon interne, l'amélioration de la précision qui en résulte la rend comparable aux méthodes quantitatives : CHILDS et KANEHANN [7], KANEHANN [19].

3.3. Méthode de comparaison des raies.

La technique décrite ci-dessous est empruntée à MITCHELL [27] ; elle concerne l'analyse des sols mais peut être étendue à tout autre milieu, après minéralisation convenable de l'échantillon et constitution de spectres étalons à partir d'échantillons synthétiques appropriés.

L'échantillon est calciné à 450 °C, une quantité de 20 mg est broyée dans un mortier d'agate avec un poids égal de poudre de carbone pur. Une fraction de ce mélange (7 à 8 mg) est introduite par petites portions dans le cratère d'une électrode en carbone (diam. 0,8 mm, profondeur 8 mm), en tassant soigneusement la poudre dans l'électrode pour éviter les pertes par jaillissement au moment de l'allumage de l'arc. Cette électrode sert de cathode dans l'arc électrique ; l'anode est une baguette de carbone. L'obturateur du spectrographe est ouvert, les électrodes sont mises en contact, un courant de 2 à 3 ampères est envoyé dans le circuit ; après quelques secondes, les électrodes sont séparées à 10 mm et le courant amené à 9 ampères pendant que la région cathodique est centrée optiquement dans l'axe du spectrographe : la projection de la source est faite à l'aide d'une lentille sphérocylindrique, à axe cylindrique vertical, de focale convenable pour former une image de la couche cathodique, couvrant la totalité de la hauteur de la fente du spectrographe. Pendant toute la durée de l'exposition, le centrage et l'écartement des électrodes sont maintenus constants.

Les spectres d'étalonnage sont obtenus à partir de produits synthétiques préparés en diluant un mélange connu d'éléments traces dans une base de composition suivante : silice 63 %, alumine 20 %, oxyde de fer Fe_2O_3 5 %, chaux CaO 2 %, magnésie MgO 2 %, carbonate de sodium 3,5 % sulfate de potassium 3,5 %, oxyde de titane TiO_2 1 % ; les constituants sont broyés, mélangés intimement puis calcinés à 1 250 °C avec toutes précautions utiles ; la pureté « *spectrographique* » de chaque constituant doit être vérifiée au préalable. Quatre mélanges d'éléments traces (A, B, C, D) sont préparés selon les compositions indiquées au tableau XIV-5.

La composition de chaque mélange est telle que chacun renferme 0,100 g de chaque élément.

Une série d'échantillons synthétiques étalons est constituée en diluant les quatre mélanges A, B, C et D dans le mélange de base de manière à ce que la concentration de chaque élément trace soit successivement :

TABLEAU XIV.5.

Compositions des mélanges étalons d'éléments traces (en grammes).

A		B		C		D	
LiF	0,3738	Co_3O_4	0,1362	SnO_2	0,1270	As_2O_3	0,1321
RbCl	0,1414	NiO	0,1272	PbO	0,1077	Sb_2O_3	0,1197
CsCl	0,1266	CuO	0,1252	Tl_2O_3	0,1116	SeO_2	0,1403
BaO	0,1117	MoO_3	0,1500	ThO_3	0,1138	TeO_2	0,1251
SrO	0,1182	$K_2Cr_2O_7$	0,2824	ZnO	0,1245	BeO	0,2773
CeO_2	0,1228	Ag_2O	0,1074	CdO	0,1142	HgO	0,1080
H_2WO_4	0,1359	V_2O_5	0,1784	Bi_2O_3	0,1114	GeO_2	0,1441
Mn_2O_3	0,1436	La_2O_3	0,1173	Ga_2O_3	0,1344		
TiO_2	0,1666	ZrO_2	0,1351				
		Y_2O_3	0,1271				
Total	1,4406	Total	1,4863	Total	0,9446	Total	1,0466

1 % — 0,3160 % — 0,1000 % — 0,0316 % — 0,0100 % — 0,0032 % — 0,0010% — 0,0003 % — 0,0001 % (soit : 10 000 à 1 p.p.m.). A cet effet, l'échantillon étalon 1 % est préparé en mélangeant les quantités suivantes :

A : 0,1441 g — *B* : 0,1486 g — *C* : 0,0945 g — *D* : 0,1047 g avec la quantité de base utile pour faire 1 g. L'étalon suivant est obtenu en mélangeant 0,316 g d'étalon 1 % avec 0,684 g de base. Tous les mélanges sont broyés 15 minutes au mortier d'agate.

Les spectres sont établis à partir de chaque échantillon étalon dans les conditions définies plus haut. La liste des raies utilisables pour le dosage des éléments traces est donnée dans les tableaux XIV-1 et XIV-7.

L'examen des spectres et la détermination des concentrations consistent à apprécier visuellement les intensités des raies des éléments recherchés pour les classer ensuite par rapport aux raies correspondantes des échantillons étalons. Cette observation, délicate avec des spectres photographiés à exposition constante, est facilitée avec l'emploi de secteurs logarithmique ou à échelons : le secteur logarithmique (voir paragraphe 3.2) permet l'appréciation d'une concentration en fonction de la longueur de la raie sur la plaque photographique, et le secteur à échelons, en fonction du nombre d'échelons donnant un noircissement visible sur la plaque.

Le principe est applicable à tout autre produit minéral ; il convient de préparer la série d'échantillons étalons en diluant les mélanges *A*, *B*, *C*, *D* (tableau XIV-5) dans une base convenable. Ainsi, pour l'analyse de plantes telles que les herbages, cette base a la composition approximative suivante : K_2O : 30 % — Na_2O 5 % — CaO 10 % — MgO 5 % — SiO_2 20 % — P_2O_5 10 % — SO_3 10 % — CO_2 10 % — Fe_2O_3 0,2 % — Al_2O_3 0,3 % les produits suivants sont utilisables à cet effet : H_2KPO_4 — K_2SO_4 — K_2CO_3 — MgO — SiO_2 — Na_2CO_3 — $CaCO_3$ — Fe_2O_3 — Al_2O_3.

L'extension à tout autre milieu minéral se fait sur le même principe : roches, minerais, produits et tissus biologiques, engrais, scories, verre ...

3.4. Méthode de dilution.

Cette méthode étudiée et décrite par MITTELDORF [28], MITTELDORF et LANDON [29], consiste à spectrographier le produit analysé après l'avoir convenablement dilué de manière à ce que la concentration des éléments traces soit semblable et aussi voisine que possible de la concentration des éléments dans l'un des produits témoins d'une série d'échantillons synthétiques connus, spectrographiés dans les mêmes conditions.

Dans le cadre d'une méthode générale, les échantillons étalons sont préparés selon MITTELDORF [28] à partir d'un mélange de base (mélange SPEX) renfermant les 42 éléments les plus importants : Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, F, Fe, Ge, Hg, K, Li, Mg, Mo, Na, Nb. Ni, P, Pb, Rb, Sb, Si, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn, Zr.

Un mélange de base de ces éléments est préparé à partir de leurs oxydes ; ceux-ci sont mélangés en quantité convenable pour que chaque élément se trouve dans le produit final à la même concentration : le mélange « SPEX » contient ainsi 1,34 % de chaque élément. On peut également utiliser les mélanges *A*, *B*, *C* et *D* décrits paragraphe 3.3, tableau XIV-5. Une série de dilutions du mélange de base des éléments traces est ensuite effectuée avec de la poudre de graphite pour constituer une gamme de produits étalons contenant 1 000 — 100 — 10 — 1 p.p.m. de chaque élément trace.

Les échantillons étudiés sont d'autre part dilués 10, 100 et 1000 fois avec de la poudre de graphite, de sorte que si x est la concentration d'un élément donné dans l'échantillon initial, sa concentration devient dans les produits de dilution : $x/10$ — $x/100$ — $x/1000$.

Les échantillons étalons ainsi que l'échantillon étudié et ses produits de dilution sont spectrographiés avec des électrodes de graphite dans un arc continu anodique de 5 à 10 A. Les intensités des raies sont appréciées visuellement et caractérisées par une valeur numérique comprise entre 1 (raie à peine visible) et 7 (raie très forte) ; la valeur « zéro » correspond à l'absence de raie.

Soit l'exemple du dosage des éléments Si, Cu, Ag, B dans un milieu déterminé : les résultats de l'examen spectral, consignés dans le tableau XIV-6, sont interprétés de la façon suivante :

Le silicium, dans l'échantillon dilué 100 fois ($x/100$) correspond en intensité à l'étalon 1 000 p.p.m. ; il en résulte que la concentration du silicium dans l'échantillon est de l'ordre de 100 000 p.p.m., soit 10 %.

Le cuivre dans l'échantillon à la dilution 10 ($x/10$) présentant une intensité analogue au cuivre de l'étalon 1 p.p.m., se trouve donc à la concentration de 10 p.p.m. dans le produit non dilué.

Les résultats obtenus avec l'argent sont typiques ; en effet le produit non dilué (x) ne donne pas de raie à 3 281 Å alors que la raie apparaît à la dilution

TABLEAU XIV.6.

Intensité des raies spectrales

	Si 2881 Å	Cu 3247 Å	Ag 3281 Å	B 2498 Å
x	7	2	0	0
$x/10$	6	1	1	0
$x/100$	4	0	0	0
Etalon 1 000 ppm	4	4	4	4
Etalon 100 ppm	3	3	3	3
Etalon 10 ppm	2	2	2	2
Etalon 1 ppm	1	1	1	1

10 ($x/10$) ; cette augmentation de sensibilité résulte de l'addition de poudre de graphite pulvérulent (effet de matrice). La concentration de l'argent est ainsi évaluée à environ 10 p.p.m.

Le bore n'est pas décelé dans l'échantillon étudié ni dans ses dilutions, en outre, on observe faiblement la raie du bore 2 498 Å dans l'étalon « 1 p.p.m. » : on pourrait conclure à une teneur en bore inférieure à 1 p.p.m. cependant, pour la raison qui vient d'être donnée, il est plus prudent de considérer le spectre de l'échantillon à la dilution 10 : ainsi, le bore n'apparaissant pas dans ce produit, on doit conclure à une teneur inférieure à 10 p.p.m.

Cette méthode est très souple puisqu'elle permet d'évaluer des teneurs très différentes de 1 p.p.m. à 10 %, elle englobe à la fois l'analyse semi-quantitative des *éléments traces* et des *éléments de base.*

L'interprétation des spectres est considérablement facilitée par l'emploi d'un secteur à échelons qui permet de caractériser numériquement l'intensité d'une raie en fonction du nombre d'échelons obtenus sur la plaque photographique.

3.5. Méthode d'apparition des raies.

Le spectre d'un élément possède en général plusieurs *raies ultimes* d'intensité différente, de sorte que chacune d'elles n'apparaîtra sur la plaque photographique qu'à une concentration donnée de l'élément dans la source. On peut citer quelques exemples : dans des conditions spectrographiques déterminées, les raies de l'aluminium sont photographiquement enregistrables aux concentrations minimales suivantes :

3 082 Å, 10 p.p.m. — 2 575 Å, 100 p.p.m. — 2 367 Å, 300 p.p.m. — 2 378 Å, 1 % — 3 054 Å, 3 % — 3 060 Å, 10 %.

MONNOT [30] rapporte encore l'exemple donné par de GRAMMONT du dosage de l'argent dans les galènes et les alliages à base de plomb et d'étain ; les raies d'argent apparaissent aux concentrations suivantes : 5 465 Å 50 p.p.m. — 5 209,2 10 p.p.m. — 5 471,7 et 4 212 0,1 % — 5 403,8 4 874,4 et 4 668,7, 0,5% — 4 311,4, 1 %.

Cette méthode résulte des travaux de de GRAMMONT sur les limites de disparition des raies ultimes lorsque la concentration de l'élément diminue. Inversement, la concentration augmentant, il y a apparition successive des raies jusqu'à obtention du spectre complet sans apparition nouvelle. Il faut cependant constater qu'il n'y a pas apparition ou disparition brusque des raies mais variation progressive d'intensité avec la concentration.

Si, d'autre part, l'intensité des raies est numériquement évaluée pour être comparée à une gamme d'étalons témoins, la technique devient une méthode d'analyse semi-quantitative tout à fait applicable à l'analyse de routine.

HODGE et BAER [16] ont proposé une méthode évitant la photographie systématique des échantillons étalons sur chaque plaque spectrographique ; l'étalonnage des intensités de noircissement est effectué par l'intermédiaire d'une échelle de comparaison d'intensités, obtenue en photographiant une série de sept spectres sur la même émulsion, à des temps d'exposition croissants dans le rapport 1/1,5. Les conditions spectrales sont établies pour que le spectre le plus faible soit à peine visible, et le plus fort ne soit pas surexposé. On peut utiliser à cet effet les raies Hg 3 341 et 4 076 Å d'une lampe à mercure.

Les éléments étudiés sont, d'autre part, mélangés dans une base de poudre de graphite pour avoir la gamme de concentrations exprimée en p.p.m. : 1, 3, 10, 30 ...

Le spectre est effectué sur le mélange suivant : 10 mg de chaque échantillon étalon, 10 mg de graphite et 10 mg de carbonate de lithium ; le produit est spectrographié dans des électrodes de graphite, dans un arc en courant continu (tension : 300 V, courant : 12 A, écartement des électrodes : 6 mm, temps d'exposition : temps nécessaire à la consommation totale de l'échantillon dans l'électrode). Les produits analysés sont préparés et spectrographiés dans des conditions identiques. Le noircissement des raies des échantillons étalons est caractérisé numériquement à l'aide de l'échelle de référence précédemment décrite. Cette numérotation sert ensuite à l'évaluation des raies, et, par suite, des concentrations des échantillons analysés.

Les raies utilisables sont données dans le tableau XIV-7 ; les valeurs indiquées après chaque raie correspondent à la concentration d'apparition de la raie et à la concentration donnant une surexposition ; il s'agit de valeurs approximatives, obtenues dans les conditions spectrographiques qui viennent d'être indiquées. Bien que l'emploi de carbonate de lithium comme *tampon spectral* ait pour but essentiel de réduire l'« *effet de matrice* » sur l'intensité des raies, on ne peut conclure que les données du tableau XIV-7 soient applicables systématiquement à tous les produits susceptibles d'analyse spectrographique ; ces valeurs doivent être précisées en fonction du milieu étudié ainsi que des conditions spectrographiques employées.

Il est à noter enfin que le tableau XIV-7 ne comporte que les principales raies utilisées d'une façon générale dans l'analyse des traces.

La méthode n'est pas applicable à tous les éléments, elle suppose l'existence de plusieurs raies ultimes de sensibilité différente. Elle n'est pas limitée

TABLEAU XIV.7.

Raies des éléments et concentrations correspondantes exprimées en p.p.m

Eléments	Å	Concentrations	Eléments	Å	Concentrations
Ag	3 280	1-30	Mo	3 132	3-300
	3 382	1-30		3 170	3-300
Al	3 082	10-30		2 816	300-
	3 092	10-30		2 871	1 000-
	2 575	100-3 000	Na	5 890	3-100
	2 367,7	300-10 000		8 194	300-3 000
B	2 496,8	30-1 000		8 183	1 000-
	2 497	100-3 000	Nb	3 094	100-3 000
Ba	4 554	10-100		3 195	100-3 000
	3 071	300-10 000	Ni	3 414,8	3-100
	2 335	1 000-		3 493	10-1 000
Be	2 348	3-300		3 414	300-
	3 131	10-100		3 200	1 000-
	2 494,7	100-1 000	Pb	2 833	10-1 000
	2 494,5	100-3 000		2 873	300-
Bi	3 067	10-100		2 823	300-
	2 898	300-10 000		2 402	1 000-
	2 938	300-10 000	Rb	7 800	30-300
	4 318	30-1 000		7 947	100-300
Ca	3 179	100-10 000	Sb	2 598	100-
	3 159	100-10 000		3 029	1 000-
	2 997	1 000-	Si	2 881	10-100
	3 262	100-3 000		2 582	30-1 000
Cd	3 466	300-3 000		2 507	30-1 000
	3 453	3-100		2 435	300-
Co	3 409	30-300		2 987	1 000-
	3 367	300-3 000	Sn	3 175	10-300
	4 289	1-30		2 840	10-1 000
Cr	3 040	100-3 000		2 421	1 000-
	2 780	100-3 000	Sr	3 464	100-
	2 994	1 000-		3 351	300-
	3 274	10-100	Ti	3 372	10-300
Cu	2 961	1 000-3 000		3 349	30-1 000
	2 824	1 000-3 000		3 168	30-3 000
	3 020	10-100		2 842	1 000-
Fe	2 599	100-3 000	Tl	3 229	300-
	2 628	1 000-		2 768	1 000-
	3 039	10-1 000		2 921	3 000-
Ge	3 269	100-3 000	U	4 241	30-30 000
	7 665	3-300		4 342	1 000-
K	7 699	3-300	V	3 184	10-100
	4 047	1 000-10 000		3 183	10-1 000
	2 795	3-100		2 915	100-10 000
Mg	2 802	3-30	W	4 294	300-
	2 779	30-1 000	Zn	3 345	300-
	2 781	100-3 000		3 282	1 000-
	2 790	1 000-	Zr	3 392	10-1 000
Mn	2 798	1-30		3 496	100-3 000
	2 567	30-1 000		2 712	1 000-
	2 605	100-1 000		3 061	3 000-
	2 933	300-			

à l'analyse des traces, car en tant qu'analyse semi-quantitative, elle permet également l'évaluation de teneurs supérieures à 1 %.

3.6. Méthode de comparaison des caractéristiques.

Cette méthode repose sur la variation de la caractéristique d'une raie en fonction de la concentration de l'élément responsable de cette raie dans la source d'émission. Il s'agit donc essentiellement d'une méthode de détermination des intensités de raies susceptibles, d'être associée aux techniques précédentes.

Le principe de la détermination de l'intensité relative d'une raie par ce procédé a été décrit chapitre XII, paragraphe 5.

Au point de vue opératoire, l'échantillon est spectrographié dans un arc continu par les méthodes classiques ; la source est projetée à l'aide d'une lentille sphérocylindrique sur le collimateur du spectrographe ; un secteur à échelons est placé entre la lentille et la fente du spectrographe (voir chapitre XI, paragraphe 3.5).

La densité des raies, mesurée aux différentes expositions données par le secteur, permet de connaître la courbe de noircissement ou *caractéristique* ; cette courbe peut être tracée soit en densités optiques classiques, log i_0/i (voir chapitre XII, figure XII-5) soit en densités SEIDEL, log $(i_0/i - 1)$: figure XII-6.

L'étalonnage est constitué par la courbe représentative de la variation de la caractéristique en fonction de la concentration. On utilise à cette fin une série d'échantillons témoins préparés selon l'une des techniques décrites paragraphes 3.3 et 3.4, et renfermant des quantités de 0,0 — 0,32 — 1,0 — 3,16 — 10 — 31,6 — 100 ... p.p.m. de chaque élément.

Ainsi qu'il a été signalé chapitre XII, paragraphe 5, deux cas sont à envisager selon qu'il y a ou non présence de fond spectral mesurable.

En l'absence de fond spectral, les courbes caractéristiques des raies, traduites en densité SEIDEL sont portées sur un graphique comme indiqué figure XIV-4. Lorsque la concentration de l'élément étudié augmente, la courbe caractéristique correspondante est déplacée vers la gauche du graphique ; l'intensité relative de la raie est évaluée par la position de la caractéristique par rapport à une origine arbitraire **O** ; ainsi l'intensité des raies résultant des concentrations 10 et 100 p.p.m. a pour expression **OA** et **OB** ; ces valeurs sont égales, à une constante près, aux logarithmes de l'exposition relative nécessaire pour obtenir une densité de noircissement déterminée. La courbe d'étalonnage tracée point par point, est définie en *abscisse* par le logarithme des concentrations des éléments, en *ordonnée*, par les valeurs logarithmiques des expositions relatives correspondantes, **OA**, **OB** ...

En pratique, il n'est pas nécessaire de reproduire sur chaque plaque ou film photographique la totalité des étalons. Deux spectres d'échantillons étalons, de concentrations « encadrant », autant que possible, les teneurs inconnues,

sont en général suffisants pour vérifier l'étalonnage. Par exemple les caractéristiques 10 et 100 p.p.m., figure XIV-4 fixeront la position de la courbe d'étalonnage qui permet de traduire ensuite en concentration la valeur **OC** correspondant à la caractéristique de l'élément étudié.

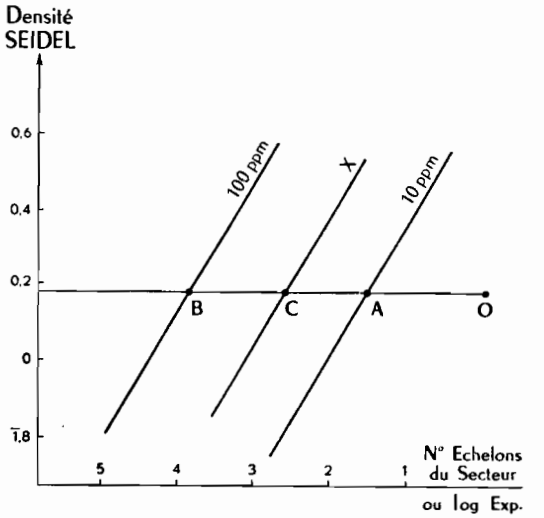


FIG. XIV-4. — Analyse semi-quantitative par comparaison des caractéristiques ; méthode sans fond spectral.

Si le spectre photographié présente un fond spectral à l'endroit des raies mesurées il doit en être tenu compte. Une courbe caractéristique est établie pour chaque raie et fond spectral. La figure XIV-5 représente ainsi pour un élément donné les caractéristiques des raies et fonds de deux échantillons étalons, 10 et 100 p.p.m., et d'un échantillon étudié. L'intensité de chaque

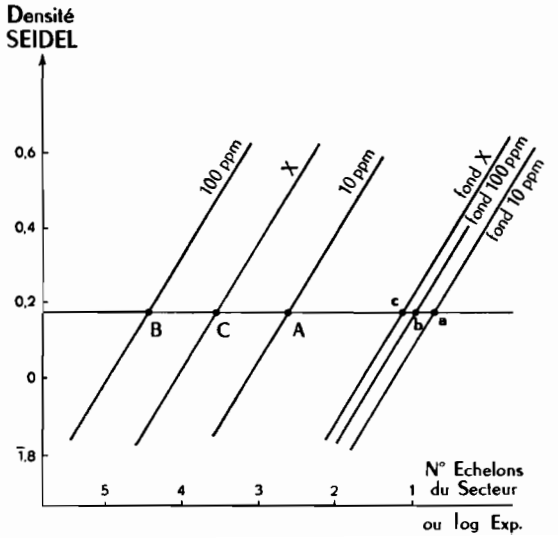


FIG. XIV-5. — Analyse semi-quantitative par comparaison des caractéristiques ; méthode avec fond spectral.

raie, mesurée par rapport à son propre fond spectral est exprimée par la distance entre les caractéristiques de la raie et du fond. Ainsi, sur la figure XIV-5, les intensités des trois raies ont pour valeurs **aA**, **bB**, **cC**. L'étalonnage est effectué dans les mêmes conditions que précédemment, mais les raies sont mesurées par rapport à leurs fonds spectraux.

Il peut arriver que dans une série de spectres photographiés sur la même plaque, le fond spectral soit mesurable dans certains cas et négligeable dans d'autres. Cette différence résulte, soit d'une mauvaise reproductibilité dans les conditions spectrographiques, soit d'écarts notables dans la composition des échantillons. On ne doit pas poursuivre l'analyse dans ces conditions. Cette différence dans les fonds spectraux est fréquemment observée entre les échantillons analysés et les échantillons étalons ; c'est généralement la preuve que la composition des étalons n'est pas conforme aux échantillons étudiés ; n'en pas tenir compte serait augmenter l'erreur de l'analyse semi-quantitative alors que la méthode de comparaison des caractéristiques doit permettre au contraire d'améliorer la précision des résultats par rapport aux autres techniques « semi-quantitatives ».

4. QUELQUES APPLICATIONS DE L'ANALYSE SPECTRALE QUALITATIVE ET SEMI-QUANTITATIVE

Les exemples ci-dessous sont cités à titre indicatif dans le but de montrer la diversité des applications pratiques ; nous classons d'une façon générale, dans les paragraphes ci-dessous, les méthodes spectrochimiques où il n'est pas fait usage d'étalon interne.

L'échantillon étudié est au préalable minéralisé de manière à détruire toute matière organique. Les produits liquides, ou en solution, sont évaporés à sec et éventuellement calcinés. Une augmentation de la sensibilité analytique est obtenue après séparation des éléments traces (voir première partie).

L'analyse des roches, sols, minéraux et végétaux est étudiée par MITCHELL [27], MITTELDORF et LANDON [29], HARVEY [15], SPECHT, KOCH et RESNICKY [39], ROUX et HUSSON [35] ... INDICHENKO [18] constate une augmentation de la sensibilité spectrale des éléments dans l'arc s'ils sont introduits dans la source sous forme de sulfures ; As, Bi, Pb, Cd, Zn sont ainsi déterminés dans l'arc continu avec une sensibilité de 50 p.p.m. BRITO [3, 4, 5, 6] rapporte, dans une série de publications particulièrement intéressantes, les résultats de l'analyse spectrale semi-quantitative de quelques minéraux et gisements portugais : galènes, sphalérites, lignites ; les éléments traces trouvés plus ou moins fréquemment sont : Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Sb, Si, Sr, Sn, Ti, V, Zn.

FENOGLIO et RIGAULT [9] constatent la présence de terres rares : Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb dans certaines scheelites italiennes ; l'analyse spectrographique est effectuée après séparation du tungstène.

LAGRANGE et URBAIN [21] appliquant l'analyse semi-quantitative à l'étude des eaux thermales et minérales déterminent les éléments Ag, Al, Ba, Be, Bi, Cr, Cu, Ga, Ge, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W, Zn à des concentrations de 1 à 100 p.p.m. ; ce problème est également traité par NAZAREVICH [31]. KOVALEV [20] étudiant les eaux, les boissons et les calculs urinaires décèle dans ces milieux : Ag, Al, Ba, Bi, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, V, Zn.

Les méthodes d'analyses spectrales qualitatives et semi-quantitatives sont aujourd'hui les plus commodes et souvent les plus efficaces dans les contrôles de pureté et de qualité des produits chimiques, métaux, alliages et substances diverses.

MELLICHAMP peut ainsi mettre en évidence une vingtaine d'éléments à l'état d'impuretés dans le bioxyde de manganèse [24] et le sélénium élémentaire [25]. PESIC et coll. [33] décèlent B, Ca, Cr, Cu, Fe, Li, Mo, Mn, Ni, V dans l'oxyde d'uranium U_3O_8. LOUNAMAA [22] propose une méthode spectrographique à couche cathodique pour caractériser les impuretés dans l'oxyde de tungstène : l'oxyde WO_3 est réduit à l'état W à l'aide de *charbon d'acétylène* ; les éléments pouvant ensuite être contrôlés sont : Ag, Al, As, B, Be, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Si, Sn, Ti, Zn. GOLLING [11] décrit une méthode semi-quantitative d'analyse des semi-conducteurs permettant de déceler les impuretés aux concentrations de 1 à 100 p.p.m.

Pour les métaux, on peut retenir les travaux de MELAMED [23] sur le dosage des impuretés Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Ta, Zr dans le titane, de TLAPE et RAISIG [41] sur l'analyse des alliages d'aluminium, de PHILYMONOV et ESSEN [34] sur l'analyse des laitons et de SMITH [38] sur le contrôle spectrographique de qualité des métaux purs : aluminium, argent, cuivre, magnésium, or, platine, plomb, zinc ...

On pourra également consulter les références du chapitre XVI sur les méthodes d'analyse quantitative par spectrographie d'arc. Les exemples décrits peuvent fréquemment être traités par les méthodes semi-quantitatives dans la mesure où la précision le permet.

BIBLIOGRAPHIE

[1] ADDINK, N. W. H., Analyse spectrochimique quantitative dans l'arc à courant continu (anglais). *Rec. Trav. Chim.* **70**, p. 155-167 et p. 168-181 (1951).

[2] AHRENS, L. H., *Spectrochemical Analysis* (anglais). Ed. Addison-Wesley Press Inc. Londres (1950).

[3] BRITO, A. C. de, Etude spectrographique des éléments mineurs des galènes portugaises (portugais). *Rep. Port. Direc-Gerol Minas e Serv. Geol. Estud. Notas e Trabal. Serv. Fomento Mineiro* **10**, p. 78-90 (1955).

[4] BRITO, A. C. de, Etude spectrographique des éléments mineurs des sphalérites portugaises (portugais). *Rep. Port. Direc-Gerol Minas e Serv. Geol Estud Notas e Trabal Serv. Fomento Mineiro* **10**, p. 91-102 (1955).

[5] BRITO, A. C., de, Etude spectrographique des cendres d'anthracites portugais (portugais). *Rep. Port. Direc-Gerol Minas e Serv. Geol. Estud. Notas e Trabal Serv. Fomento Mineiro* **10**, p. 236-250 (1955).

[6] BRITO, A. C. de, Etude spectrographique des cendres de lignites portugaises (portugais). *Rep. Port. Direc-Gerol Minas e Serv. Geol. Estud Notas e Trabal Serv. Fomento Mineiro* **10**, p. 251-262 (1955).

[7] CHILDS, E. B. et KANEHANN, J. A., Application du secteur logarithmique à l'analyse spectrographique quantitative des résidus calcinés de pétrole (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 222-225 (1945).

[8] DEINUM, H. W., La purification des baguettes de carbone pour l'analyse spectrographique (anglais). *Rec. Trav. Chim.* **65**, p. 270 (1946).

[9] FENOGLIO, M. et RIGAULT, G., Etude spectrographique des scheelites de Traversella (italien). *Atti Acad. Nazl. Lincei Rend. Classe Sci. Mat. e Nat.* **18**, p. 260-265 (1955).

[10] GOLLING, E., La méthode d'analyse semi-quantitative de HARVEY et son utilisation avec un spectrographe de moyenne dispersion (allemand). *Mikrochim. Acta* p. 305-313 (1955).

[11] GOLLING, E., Analyse spectrale des matières premières pour combinaisons semi-conductrices A (III) B (V) (allemand). *Zeitsch. Naturfors.* **11**, n° 6 Traduction GAMS n° 158.

[12] GOLOB, H. R. et HODGE, E. S., Effets des éléments étrangers montrés par les données de l'analyse spectrographique semi-quantitative de HARVEY (anglais). *Appl. Spectroscopy* **9**, p. 170 (1955).

[13] HARRISON, G. R., « *Wavelength Tables* » (anglais). Ed. John Wiley New-York.

[14] HARVEY, C. E., Une méthode d'analyse spectrographique semi-quantitative (anglais). *A. R. L. Labs Glendale Californie* (1947).

[15] HARVEY, C. E., Procédés spectrochimiques (anglais). *A. R. L. Labs Glendale Californie* (1950).

[16] HODGE, E. S. et BAER, W. K., Une méthode rapide de comparaison pour l'analyse spectrochimique semi-quantitative (anglais). *Appl. Spectroscopy* **10**, p. 150-154 (1956).

[17] HOOGLAND, P. L., La purification des baguettes de carbone pour l'analyse spectrographique. I Appareil de purification au moyen d'un chauffage par résistance (anglais). *Rec. Trav. Chim.* **65**, p. 257 (1946).

[18] INDICHENKO, L. N., L'analyse spectrale semi-quantitative dans les recherches minéralogiques et géochimiques (russe). *Doklady Akad Nauk S. S. S. R.* **100**, p. 776-778 (1955).

[19] KANEHANN, J. A., Détermination spectrographique quantitative du vanadium dans les produits pétroliers par la méthode du secteur logarithmique (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1873-1874 (1955).

[20] KOVALEV, M. M., Analyse spectrale qualitative des eaux de boissons et des calculs urinaires (russe). *Klin. Med.* **33**, p. 54-56 (1955).

[21] LAGRANGE, R. et URBAIN, P., Les éléments détectés spectrographiquement dans les eaux thermales minérales. *Bull. Soc. Fr. Min. et Crist.* **76**, p. 208-215 (1953).

[22] LOUNAMAA, N., Détermination des éléments traces dans l'analyse de l'oxyde de tungstène par des méthodes spectrographiques à couche cathodique et colorimétriques (anglais). *Ann. Acad. Sci. Fennicae Ser.* A II **63**, p. 1-93 (1955).

[23] MELAMED, S. G., Analyse spectrographique des impuretés dans le titane (russe). *Zavod. Lab.* **21**, p. 1066-1070 (1955).

[24] MELLICHAMP, J. W., Détermination spectrochimique des impuretés dans le bioxyde de manganèse (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 977-979 (1954).

[25] MELLICHAMP, J. W., Analyse semi-quantitative du sélénium élémentaire (anglais) *Appl. Spectroscopy* **8**, p. 114-117 (1954).

[26] MENG, N., Préparation et contrôle des électrodes en carbone pour spectroscopie (italien). *Metal. Ital.* **50**, p. 337-339 (1958).

[27] MITCHELL, R. L., « *The spectrographic analysis of soils, plants, and related materials* » (anglais). Ed. Commonwealth Bureau of Soil Science n° 44 (1948).

[28] MITTELDORF, A. J., L'analyse spectrochimique semi-quantitative (anglais). *The Spex Speaker* 2 N° **2** (1957).

[29] MITTELDORF, A. J. et LANDON, D. O., Analyse spectrochimique semi-quantitative à l'aide des standards SPEX (anglais). *Appl. Spectroscopy* **10**, p. 12-14 (1956).

[30] MONNOT, G., *Eléments de spectrographie.* Ed. DUNOD, Paris (1948).

[31] NAZAREVICH, E. S., Méthode spectrochimique qualitative de détermination de microquantités de métaux lourds dans les eaux naturelles (russe). *Ukrain Khim. Zhur.* **19**, p. 544-547 (1953).

[32] ODA, U., MYERS, A. T. et COOLEY, E., Méthode spectrographique d'analyse utilisable dans l'exploration géochimique technique améliorée (anglais). *Annual Pittsburg Conf. Anal. Chem.* (1958).

[33] PESIC, D. S., VUKANOVIC, V. M., MARINKOVIC, S. N. et MARINKOVIC, M. D., Dosage spectrochimique des impuretés dans l'uranium (anglais). *Bull. Inst. Nucl. Sci. Boriz Kidrich* Yougoslavie **7**, p. 71-77 (1957).

[34] PHILYMONOV, L. N. et ESSEN, A. I., Analyse quantitative spectrochimique des additions dans les laitons binaires. Dans le livre « *Méthodes physiques de recherches analytiques* » (russe). n° 4, p. 426-435 (1956). Traduc. GAMS n° 160.

[35] ROUX, E. et HUSSON, C., Méthode de dosage spectrographique des éléments minéraux dans les sols et les plantes. *Ann. agro* **2**, p. 154-160 (1951).

[36] RUSSMANN, H. H. et HEGEMANN, F., L'analyse spectrale quantitative de traces d'éléments se présentant comme impuretés du charbon utilisé dans l'arc en régime continu ininterrompu (allemand). *Osterr. Chem. Ztg* **57**, p. 311 (1956).

[37] SCHMIDT, R., La purification des baguettes de carbone pour l'analyse spectrographique. II. Baguettes de carbone pour analyse spectrochimique des solutions (anglais). *Rec. Trav. Chim.* **65**, p. 265 (1946).

[38] SMITH, D. M., Analyse spectrographique des métaux purs (italien). *Metal. Ital.* **43**, p. 121-128 (1951).

[39] SPECHT, A. W., KOCH, E. J. et RESNICKY, J. W., L'analyse par spectrochimie d'émission dans la recherche sur la nutrition des plantes et sur les sols (anglais). *Soil. Sci.* **83**, p. 15-32 (1957).

[40] STRASHEIM, A., La purification des électrodes de graphite (anglais). *Dept. Agric. U. South Africa Sci. Panphlet* n° **264**,(1948).

[41] TLAPE, C. J. et RAISIG, R., Méthode visuelle d'analyse qualitative et semi-quantitative des alliages d'aluminium (anglais). *Appl. Spectroscopy.* **6**, p. 32-36 (1952).

[42] TONGEREN, W. VAN, *Contributions to the knowledge of the chemical composition of the earth's crust in the east indian archipelago* (anglais). Ed. D. B. Centen's Amsterdam (1938).

[43] WARING, C. L. et ANNELL, C. S., Méthode spectrographique semi-quantitative pour l'analyse des minéraux, roches et minerais (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1174-1179 (1953).

CHAPITRE XV

ANALYSE QUANTITATIVE PAR SPECTROGRAPHIE D'ARC

1. GÉNÉRALITÉS

1.1. Principe.

Les méthodes d'analyse quantitative reposent, pour la plupart, sur la détermination du rapport d'intensité de deux raies caractéristiques de l'élément étudié et d'un élément choisi comme étalon interne, présent dans la substance spectrographiée. Le rapport d'intensités des raies est fonction de la concentration de l'élément recherché. La mise au point d'une méthode pratique, adaptée à tel cas particulier consiste à rechercher les conditions d'excitation spectrale offrant le maximum de garantie dans la stabilité, la reproductibilité, la sensibilité et la rapidité opératoire.

L'échantillon, à l'exception des métaux et alliages, se présente en général sous forme d'une poudre non conductrice qui est mélangée à de la poudre de charbon avant d'être introduite dans la cavité d'une électrode en graphite, carbone ou parfois métal. Les principaux modes d'excitation spectrale utilisée en analyse *quantitative* sont : l'*excitation à couche cathodique*, l'*excitation* dans l'*arc continu*, l'*arc alternatif*, l'*arc intermittent* ; les procédés d'excitation dans l'étincelle électrique sont étudiés au chapitre suivant.

Les facteurs expérimentaux régissant les qualités de la source exigées en analyse quantitative, sont : la *stabilisation de l'arc* : stabilité électrique et stabilité de combustion, le *choix* d'un « *tampon spectral* », le *choix* de l'élément *étalon interne* et des *couples de raies* d'éléments trace et élément étalon.

1.2. Stabilité de l'arc. Arc en atmosphère contrôlée.

La stabilité dans le fonctionnement électrique de l'arc est définie par les qualités du générateur employé (voir chapitre XI),

La stabilité de la combustion de l'arc pendant l'examen spectrographique est un facteur important qui dépend pour une grande part de la propre expérience de l'opérateur. Le plus souvent, la combustion de l'arc s'effectue à l'air libre, en atmosphère exempte de courant d'air. Lorsque plusieurs élé-

ments sont analysés dans le même examen spectral la sélectivité dans la volatilisation des éléments dans l'arc est une importante cause d'erreur. Un dispositif intéressant est proposé par HOENS et SMIT [23] pour stabiliser la vaporisation de la substance garnissant la cathode dans l'excitation à couche cathodique : ce procédé consiste à refroidir concentriquement, par circulation d'eau, la partie supérieure de la cathode qui est d'autre part animée d'un mouvement de rotation de 15 tours par seconde pendant le temps de la combustion. Le montage est représenté figure XV-1.

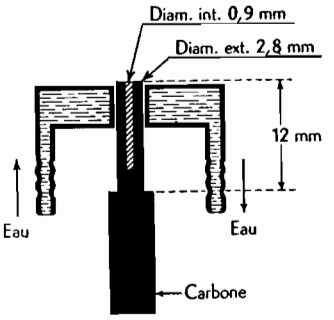


FIG. XV-1. — Electrode avec refroidissement à eau.

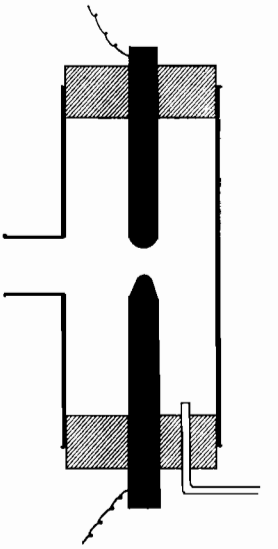


FIG. XV-2. — Dispositif d'arc en atmosphère contrôlée.

La combustion de l'arc à courant continu en atmosphère de gaz rare a pour effet de réduire le spectre de bandes dues au cyanogène et de stabiliser la volatilisation des éléments. STONE [56], pour sa part, constate qu'il n'y a pas d'augmentation de sensibilité dans l'arc intermittent en atmosphère de gaz inertes sauf dans des cas isolés. THIERS et VALLEE [62], VALLEE et ADELSTEIN [64] montrent que le mélange argon-hélium a pour effet de réduire le fond spectral et d'augmenter l'intensité de certaines raies ; SHAW et coll. [52] emploient un arc dans une atmosphère argon-oxygène : les électrodes sont placées au centre d'un tube en *Pyrex* de quelques cm de diamètre portant une tubulure en *T* axée sur l'arc et destinée à laisser passer le flux d'émission illuminant le spectrographe (figure XV-2) ; un courant d'argon-oxygène (mélange 1/1) est introduit dans le tube avec un débit de 5 l/mn. Les auteurs constatent une forte amélioration dans la stabilité de volatilisation des éléments Ga, Sn, Li, Cu, Pb. THIERS [61] rapporte les résultats d'une étude systématique des différentes atmosphères « contrôlées », utilisables en spectrographie d'arc : gaz carbonique, oxygène, hélium, argon ... D'une façon générale, ces gaz amènent une atténuation des bandes de cyanogène ainsi qu'une réduction

générale du fond spectral ; il peut y avoir en outre une augmentation de la sensibilité de certains éléments. O'NEIL et SUHR [39] recommandent, pour l'analyse des minéraux et en particulier des lignites, l'arc continu en atmosphère de *gaz carbonique* : outre la suppression du fond spectral, ces auteurs obtiennent des résultats à la fois plus reproductibles et plus précis ; ils attribuent ce fait à la constance de la volatilisation des éléments obtenue grâce au refroidissement régulier des électrodes assuré par le dégagement continu de gaz carbonique au débit de 2 l/mn. KALININ et coll. [25] rapportent des conclusions analogues. La figure XV-3 représente un autre dispositif d'arc en atmosphère contrôlée.

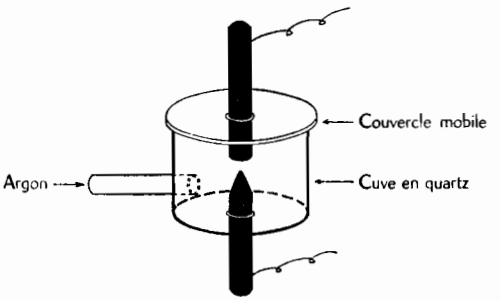


FIG. XV-3. — Dispositif d'arc en atmosphère contrôlée.

TRICHE et THOMAT [63] après avoir constaté la suppression des bandes du cyanogène dans l'arc en graphite en atmosphère d'oxygène, imaginent de produire l'oxygène pendant la combustion de l'arc en ajoutant à l'échantillon étudié une quantité suffisante de chlorate de sodium ou de potassium qui se décompose avec formation d'oxygène dès que l'arc est allumé.

Le choix de la nature des électrodes et en particulier l'emploi du carbone et du graphite a été discuté au chapitre XI, paragraphe 2.2.1 : en excitation à couche cathodique, le carbone est préférable, du moins lorsque les électrodes sont destinées à se consumer dans l'arc en même temps que la substance spectrographiée : en effet, le graphite possède une conductibilité calorifique plus haute que le carbone et se consume plus irrégulièrement ce qui se traduit par une instabilité de l'arc. Le graphite est surtout utilisé dans l'arc continu anodique.

Classiquement l'échantillon étudié est mélangé à une substance servant de tampon spectral et à de la poudre de graphite ou de carbone, selon des proportions variant avec les méthodes mais de l'ordre d'une partie d'échantillon, une partie de tampon spectral et deux à quatre parties de poudre de charbon. La forme de l'électrode, et plus particulièrement celle du cratère recevant le mélange spectrographié, ainsi que le procédé de remplissage sont des facteurs pouvant agir sur la stabilité des émissions dans l'arc. En excitation à couche cathodique, MANNKOPFF et PETERS [33], DAVIDSON et MITCHELL [14], MITCHELL [35] recommandent d'employer une électrode en carbone de 2,5 mm de diamètre extérieur, percée d'un cratère de faible diamètre

0,8 à 1 mm, et de 5 à 10 mm de profondeur (voir figure XI-6, **A** et **E**, chapitre XI). L'échantillon mélangé au tampon et à la poudre de carbone y est introduit par petites portions en tassant soigneusement chaque fois. On peut terminer le remplissage en ajoutant à la partie supérieure du cratère 1 mm de poudre de carbone pur.

Dans l'excitation par l'arc continu, l'échantillon est placé parfois dans la cathode, le plus souvent dans l'anode et dans un cratère assez large : 3 à 4 mm de diamètre et relativement peu profond : 3 à 5 mm (voir chapitre XI, figure XI-6, **B** et **D**). BEINTEMA [4] suggère de placer le mélange *échantillon-tampon-graphite* au fond du cratère de l'anode, de disposer au-dessus un volume sensiblement égal de mélange *tampon-graphite*, et de compléter enfin le remplissage du cratère par de la poudre de graphite pur : figure XV-4. L'auteur montre que des éléments tels que sodium, calcium et zirconium, de volatilités très différentes, sont dans ces conditions vaporisés simultanément dans l'arc.

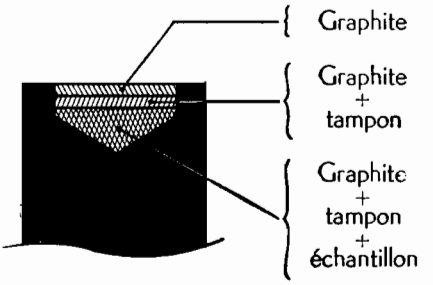


FIG. XV-4. — Remplissage d'une anode en graphite.

Une autre méthode fréquemment utilisée dans l'arc continu consiste à évaporer un volume connu de l'échantillon en solution sur l'extrémité d'une électrode de graphite (figure XI-6 **C**, chapitre XI).

La purification et le contrôle de pureté des électrodes en charbon sont étudiés chapitre XIV, paragraphe 2.1.3).

1.3. Choix du tampon spectral.

Le tampon spectral est recommandé, en particulier, lorsque l'échantillon étudié, après destruction des matières organiques, n'a pas subi de traitement chimique en vue d'un enrichissement ou d'une séparation des éléments traces. L'analyse étant comparative à des produits d'étalonnage, de composition quelque peu différente de celle des échantillons, l'emploi d'un tampon spectral permet l'excitation des éléments, des témoins et des échantillons, dans des conditions comparables. Lorsque l'analyse spectrographique est précédée d'une élimination des constituants majeurs, l'emploi du tampon est parfois inutile.

Les substances les plus employées comme tampon sont des sels alcalins ou alcalino-terreux.

Le *carbonate de lithium* est utilisé par CHILDS et KANEHANN [10] dans l'analyse de Al, Mg, Pb, Sn, Si, Fe, Cr, Ba, Ca, Cu, Ag dans les résidus calcinés de produits pétroliers, à raison de 100 mg de carbonate de lithium pour 10 mg d'échantillon ; WARK l'emploie également dans les dosages de Cu, Co, Zn dans les extraits de sols et plantes sous forme de dithizonates. L'extrait est mélangé avec 10 mg de Li_2CO_3 et 100 mg de poudre de graphite, le lithium sert d'autre part d'étalon interne. MOHAN et FRY [36] considèrent également le carbonate de lithium comme un excellent tampon spectral pour une vingtaine d'éléments. SPECHT, KOCH et RESNICKY [55] préfèrent le sulfate de lithium pour la détermination directe de Mn, Fe, Mg, Ca, P, B, Na, Al dans des cendres végétales dans l'arc continu anodique : 10 mg d'échantillon végétal sont calcinés sur l'électrode puis repris par quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; 4 mg de tampon (mélange 1/1 de Li_2SO_4 et graphite) sont ajoutés et l'électrode est ensuite séchée.

KEENAN et WHITE [27] constatent, d'autre part, une réduction notable des bandes de cyanogène dans l'arc continu entre électrodes de graphite en présence de *chlorure de lithium* ; l'échantillon est mélangé avec une partie de chlorure de lithium et 1 à 4 parties de graphite ; le produit est placé dans le cratère d'une électrode en graphite (diam. 3 mm, profondeur 6 mm). Cette disposition intéresse en particulier le dosage des traces de plomb, chrome et molybdène dont les raies, Pb 4057, Cr 4 254,34, Mo 3 902,96 Å sont souvent gênées par le spectre de bandes du cyanogène. Les autres sels alcalins : Li_2CO_3, K_2CO_3, KCl, Na_2CO_3, NaCl, suppriment également les bandes de cyanogène mais réduisent la sensibilité des éléments ce que ne fait pas le chlorure de lithium.

L'analyse des éléments traces dans les roches, les sols, les milieux végétaux et animaux est faite par FARMER [17] en présence de *sulfate de potassium* en excitation à couche cathodique et par SCHARRER et JUDEL [48] en présence de *chlorure de sodium* dans un arc continu anodique.

Certains auteurs distinguent les éléments « *volatils* » des éléments « *peu volatils* » ; les deux groupes sont spectrographiés séparément. Ainsi, RUSHTON et NICHOLLS [47], dans l'étude des silicates, effectuent l'analyse des éléments *volatils* : Cu, Mn, Fe, Mg en présence de *carbonate de strontium*, et celle des éléments *non volatils* : Al, Si, en présence d'*oxyde d'yttrium* ; le strontium et l'yttrium jouent également le rôle d'étalons internes.

Sont encore utilisés comme tampon spectral, l'*alumine* par MITCHELL [35], SMIT et SMIT [54], SHIMP, CONNOR, PRINCE et BEAR [53] ... l'*oxyde de germanium* par FRISQUE [18], le *nitrate de magnésium* par GAMBLE et JONES [19], l'*oxyde de nickel*, le *tungstate de sodium* ...

BURRIEL-MARTI et JIMENEZ-GOMEZ [7] ont étudié l'influence de diverses substances « *tampons* », CuO, $BaCO_3$, $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Na_2H_2P_2O_7$, NaCl sur le dosage des éléments traces, Ni, Co, Zn, Mo dans les sols et les plantes.

Le tableau XV-1 résume les conditions d'utilisation de quelques substances comme tampon spectral.

TABLEAU XV.1.

Choix du tampon spectral

1	2	3	4	5	6
Milieux étudiés	Avec ou sans séparation des E. T.	Eléments dosés	Tampons	Compositions mélanges spectrographiés	Références
Végétaux, Sols	avec	Co, Cu, Zn, Pb, Ag, Sn, Fe, Mn	Li_2CO_3	E : * T : 10 mg G : 100 mg	WARK [66]
Végétaux, Sols	sans	Mn, Fe, Cu, Mg, Ca, P, B, Na, Al	Li_2SO_4	E : 1 mg T : 2 mg G : 2 mg	SPECHT et coll. [55]
Chaux, Engrais	avec	Al, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, V, Zn	Li_2SO_4	E : 1 mg T : 2 mg G : 2 mg	CHICHILO et coll. [9]
Végétaux	sans	Sr, Ba, Mn, Fe, Cu, Na, Mg, Ca	K_2SO_4	E : 10 mg T : 10 mg C : 20 mg	FARMER [17]
Sols, argiles Milieux végétaux et animaux	avec	Bi, Cd, Co, Cr, Ga, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Zn	Al_2O_3	E, T : 2 mg G : 4 mg	SHIMP et coll. [53]
Sols	sans	Co, Zn, Cu, Mo, V, Mn, Ni, Sn, Pb	NaCl	E : 10 mg T : 10 mg G : 30 mg	SCHARRER et coll. [49]
Végétaux	avec ou sans	Ag, B, Cd, Cu, Ga, Hg, In, Li, Mo, Pb, Sb, Zn, Ba, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Sr, V, Al, Cb, Ce, Si, Ta, Ti, W, Zr	Na_2SO_4	E : 50 mg T : 12,5 mg	VANSELOV et coll. [65]
Silicates naturels	sans	Ca, Mn, Fe, Mg	$SrCO_3$	E : 10 mg T : 10 mg C : 60 mg	RUSHTON et coll. [47]
—	—	Al, Ti	Y_2O_3	E : 10 mg T : 2,3 mg C : 100 mg	id
Pétroles, Essences, Huiles	sans	Ni, V, Mn, Cr	$MgNO_3$	E : T :	GAMBLE et coll. [19]
Végétaux	avec	Co, Mo	Al_2O_3	E, T : 10 mg C : 10 mg	SMIT et coll. [54]

TABLEAU XV. 1. (*suite*).

1	2	3	5	5	6
Pétroles, Alliages métalliques, Réfractaires	sans	Al, Ba, B, Ca, Cr, Co, Cu, Fe Pb, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Si, Na, Sn, Ti, V, Zn	GeO_2	E : 30 mg T : 100 mg G : 300 mg	FRISQUE [18]
Sols Végétaux, Produits biologiques	avec	Ag, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, Tl, V, Zn	Al_2O_3	E } 10 mg T } C : 10 mg	MITCHELL [35]
Sols, Végétaux	sans	Mn, Cu, Fe, Al	K_2SO_4	E : 10 mg T : 10 mg C : 20 mg	PINTA [44]
—	avec	Ni, Co, Mo, Zn Ti	Al_2O_3	E } 10 mg T } C : 10 mg	id
Roches, Sols, Plantes	avec	Ag, Al, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Zn	In_2O_3	E : 10 mg T : 12,1 % C : 20 mg	HEGGEN et coll. [21]

Légende du Tableau

Colonne 1 — Type de produit étudié.

Colonne 2 — Avec ou sans séparation des éléments traces (ET) : l'indication « sans » signifie que les éléments traces n'ont pas été séparés du milieu étudié qui n'a subi qu'une minéralisation destinée à éliminer l'eau et les matières organiques ; l'indication « avec » signifie que l'échantillon a subi en outre une séparation des éléments traces par précipitation, extraction...

Colonne 3 — Eléments dosés ou dosables.

Colonne 4 — Nature du tampon spectral.

Colonne 5 — Composition approximative du mélange spectrographié : (une partie seulement du mélange est placée dans l'électrode).
E = échantillon ou extrait des éléments traces,
T = tampon,
G = graphite,
C = carbone ;

Colonne 6 — Références bibliographiques.
* : extrait de 10 g de végétal ou 1 g de sol.

Certains auteurs n'emploient pas de tampon spectral dans l'excitation à l'arc continu : l'échantillon est simplement dilué dans une quantité convenable de carbone ou graphite : BARNEY [3], GENT et coll. [20], BRAUN [6] ... Enfin le tampon spectral est peu employé dans les procédés d'excitation par arcs alternatif et intermittent, et par l'étincelle électrique.

1.4. Choix de l'étalon interne. Couples de raies utilisées.

Les méthodes spectrographiques de dosage d'éléments traces sans étalonnage interne ont été étudiées dans le chapitre précédent où elles ont été classées comme méthodes d'analyse semi-quantitative. En fait, l'analyse quantitative sans étalon interne n'est réalisable que dans des conditions théoriques rarement atteintes et liées en particulier à la stabilité de la source, au choix du tampon spectral et à la composition des échantillons témoins.

TABLEAU XV.2.

Dosage des éléments traces avec le fer comme étalon interne. Couples de raies utilisées.

Eléments traces	Longueurs d'onde (Å)	Etalon interne	Longueurs d'onde (Å)
V	4 379,24	Fe	4 250,79
Cr	4 254,35	Fe	4 250,79
Co	3 453,51	Fe	3 451,92
Ni	3 414,77	Fe	3 413,13
Zr (II)	3 391,98	Fe	3 413,13
Zn	3 345,02	Fe	3 305,97
La (II)	3 337,49	Fe	3 305,97
Y (II)	3 327,88	Fe	3 305,97
Ag	3 280,18	Fe	3 305,97
Cu	3 273,96	Fe	3 305,97
Cd	3 261,05	Fe	3 305,97
V	3 185,40	Fe	3 196,93
Mo	3 170,34	Fe	3 196,93
Bi	3 067,73	Fe	3 116,63
Ga	2 943,64	Fe	2 929,01
Bi	2 897,98	Fe	2 895,04
Sn	2 839,99	Fe	2 838,12
Pb	2 833,07	Fe	2 838,12

D'après les récentes publications sur l'analyse spectrographique, plusieurs tendances apparaissent sur le choix de l'étalon interne. Si l'analyse ne concerne qu'un élément, on choisit l'étalon interne en fonction des propriétés de volatilisation et d'excitation de l'élément dosé ; les raies choisies doivent être de longueurs d'onde aussi voisines que possible. Cependant, l'analyse spectrographique intéresse en général un groupe d'éléments de propriétés spectrales différentes ; il s'agit de réduire le plus possible le nombre d'étalons internes à ajouter à l'échantillon. Un procédé assez général consiste à utiliser le fer comme étalon interne, à une concentration de 2 à 10 % de Fe_2O_3 dans la substance spectrographiée ; dans ces conditions, on dispose de raies d'intensité mesurable dans toutes les régions du spectre de 2 100 à 7 000 Å ; ce qui permet de choisir des couples de raies fer-élément trace dans des régions spectrales voisines. SCOTT [51] recommande les couples de raies du tableau XV-2 lorsque l'échantillon est spectrographié dans une base d'alumine en excitation à couche catho-

dique. L'utilisation d'un spectrographe suffisamment dispersif permet la détermination des éléments en présence de fortes quantités d'oxyde ferrique pouvant atteindre 100 %. Ces couples de raies se sont avérés particulièrement utiles, notamment lorsqu'un enrichissement ou une séparation chimique des éléments traces précède le dosage spectrographique. MITCHELL [35] prèfère, toutefois, utiliser le cadmium pour la détermination du zinc : Zn 3 345,02 Å, Cd 3 261,06 Å STRASHEIM et CAMERER [57] constatent que le principe de la méthode est applicable, aussi bien en excitation à couche cathodique qu'en excitation dans l'arc continu où l'échantillon est placé dans une anode en graphite.

SCHARRER et JUDEL [48] emploient des techniques tout à fait analogues pour l'analyse des roches et extraits de sols, des milieux végétaux et animaux mais choisissent des raies du fer quelque peu différentes ; il est vrai que ce choix des raies est fonction de la teneur de l'élément étalon interne dans le mélange spectrographié. Ces auteurs séparent ensemble les éléments traces à partir de 1 g de sol ou 5 g de produit biologique et ajoutant au résidu 40 mg d'oxyde ferrique.

L'emploi du fer comme étalon interne a pour inconvénient majeur de compliquer le spectre analysé : il est surtout utilisé lorsque les éléments traces ont été séparés des éléments de base ; en revanche, l'analyse directe d'un milieu complexe (après destruction de la matière organique) n'est pas toujours facile ni même possible en raison notamment du risque d'interférences des éléments de base sur les spectres de l'étalon interne et des éléments traces : la méthode doit être soigneusement étudiée dans chaque cas particulier. Ainsi SCHARRER et JUDEL [49] analysent les sols et extraits de sols par spectrographie directe du résidu en présence de chlorure de sodium comme tampon spectral et en photométrant ensuite les couples de raies donnés tableau XV-3.

TABLEAU XV.3.

Couples de raies utilisées dans l'analyse des sols.
(longueurs d'onde en Å).

Eléments traces	Etalon interne
Co 3 453,50	Fe 3 459,92
Zn 3 345,02	Fe 3 339,19
Cu 3 273,96	Fe 3 271,00
Mo 3 170,35	Fe 3 171,35
V 3 183,41	Fe 3 180,75
Mn 3 044,57	Fe 3 068,18
Ni 3 012,00	Fe 3 014,17
Sn 2 839,99	Fe 2 838,45
Pb 2 833,07	Fe 2 827,89

D'autres éléments ou groupes d'éléments sont utilisables comme étalons internes, dans la mesure où ils possèdent des raies proches de celles des éléments traces mesurés. Ces éléments sont ajoutés à l'échantillon, en quantité telle

que leur présence naturelle dans l'échantillon étudié soit négligeable par rapport à la quantité ajoutée : SHIMP et coll. [53] retiennent le *molybdène* pour le dosage direct de Al, Cu, Fe, Mg, Mn, Sr, Ti dans les sols, argiles, minéraux, cendres végétales, biologiques, dans un tampon de nitrate de sodium, et le *germanium* et le *palladium* pour le dosage, après séparation, dans une base d'alumine, de Bi, Cd, Co, Cr, Ga, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Zn.

Dans le premier cas, l'échantillon est solubilisé dans 10 ml d'une solution de nitrate de sodium en présence de 2 mg de molybdène sous forme de molybdate d'ammonium ; une goutte de solution est évaporée sur l'anode ; dans le second cas, l'extrait des éléments traces (2 mg) est mélangé à 4 mg de poudre de graphite contenant le palladium et le germanium à raison de 1,2 mg de GeO_2, 0,4 mg de Pd (noir de palladium) et 1 600 mg de graphite. Les couples de raies sont notés aux tableaux XV-4 et XV-5 avec les concentrations dosables dans l'échantillon spectrographié.

TABLEAU XV.4.

Dosage des éléments traces avec le molybdène comme étalon interne.

Eléments	Longueurs d'onde (Å)	Molybdène Longueurs d'onde (Å)	Concentrations dosables dans le nitrate de sodium comme tampon (p.p.m.)
Mg	2 975,53	2 816,15	20-100
Mn	2 794,82	3 112,12	20-400
Al	3 092,71	3 112,12	20-200
Fe	3 020,64	3 170,35	100-2 000
Cu	3 247,54	3 170,35	1-100
Ti	3 199,91	3 170,35	100-1 000
Sr	4 077,71	4 070,00	5-50

TABLEAU XV.5.

Dosage des éléments traces séparés dans une base d'alumine avec germanium et palladium comme étalon interne.

Eléments	Longueurs d'onde (Å)	Etalons internes Longueurs d'onde (Å)	Concentrations dosables dans l'alumine (p.p.m.)
Pb	2 833,07	Ge 2 651,57	100-5 000
Cr	2 843,25	Ge 2 651,57	40-4 000
Ga	2 943,64	Ge 3 039,06	10-1 000
Bi	3 067,72	Ge 3 039,06	20-1 000
Sn	3 175,02	Ge 3 039,06	10-2 000
V	3 183,98	Ge 3 039,06	20-1 000
Mo	3 170,35	Ge 3 269,49	20-1 000
Cd	3 261,06	Ge 3 269,49	200-10 000
Zn	3 282,33	Ge 3 269,49	500-10 000
Zn	3 345,02	Ge 3 269,49	300-5 000
Co	3 453,51	Ge 3 269,49	5-500
Ti	3 199,91	Pd 3 242,70	20-2 000
Ni	3 050,82	Pd 3 242,70	20-1 000

Le *chrome* est également un élément étalon interne commode : FARMER [17] analyse directement Sr, Ba, Mn, Fe sur cendres végétales à l'aide des couples de raies données tableau XV-6 ; en même temps le cuivre (3 273,86 Å) est déterminé par rapport à la raie d'*argent* 3 280,68 Å comme étalon interne ; les éléments argent et chrome sont incorporés à la poudre de carbone servant à diluer l'échantillon (Cr : 150 p.p.m., Ag : 250 p.p.m.).

TABLEAU XV.6.

Dosage des éléments traces dans les végétaux avec le chrome comme étalon interne. (longueurs d'onde en Å).

Eléments traces	Raies	Etalon interne	Raies
Sr	4 607,33	Cr	4 254,35
Ba	4 554,04	Cr	4 254,35
Mn	4 034,49	Cr	4 254,35
Fe	3 440,61	Cr	3 593,49

Dans certaines techniques, il est fait usage d'un seul élément, voire même d'une seule raie, comme étalonnage interne pour plusieurs éléments traces ; un tel principe est évidemment soumis à critique et toute analyse quantitative exécutée dans ces conditions exige la tolérance d'une certaine erreur en raison de la variation de sensibilité de l'émulsion photographique avec la longueur d'onde. L'étalon interne choisi doit avoir dans la source d'excitation un comportement aussi semblable que possible à ceux des éléments étudiés.

Le *cobalt* est utilisé par BARNEY [3] comme étalon interne dans le dosage de Cu, Fe, Na, Mn, Ni, Pb, V et Zn dans les distillats de pétrole : 20 µg de cobalt sont ajoutés à la quantité de résidu correspondant à 50 g de produit initial. BRAUN [6] emploie également le cobalt dans l'analyse végétale pour B, P, Ca, Fe, Mn, Mg, Cu : 2 mg de cobalt sont ajoutés à 200 mg de cendres végétales.

Depuis quelques années, l'*indium* (raie In 2 932,62 Å) est de plus en plus utilisé comme étalon interne. CHILDS et KANEHANN [10] l'utilisent dans l'analyse des résidus pétroliers, HEGGEN et STROCK [21] dans l'analyse de roches, minéraux, sols, plantes ... après séparation des éléments traces par précipitation à l'oxine et au cupferron. Les éléments déterminés sont Ag, Al, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Zn. Une quantité de l'ordre de 1 à 12 % d'oxyde d'indium dans la substance spectrographiée est en général convenable.

On peut encore signaler l'emploi du *béryllium* : STROCK [59], du cuivre : GENT et coll. [20] ...

Souvent, un constituant majeur de l'échantillon spectrographié est pris comme étalon interne : ainsi, en analyse métallurgique, la détermination d'un élément en faible quantité dans un alliage est souvent faite par rapport

au métal de base qui joue ainsi le rôle d'étalon interne. La méthode est généralement applicable à la détermination des impuretés dans les produits de composition simple, où domine un constituant essentiel : contrôle de pureté des produits chimiques.

Le « *tampon spectral* » peut servir d'étalon interne ; FRISQUE [18] recommand, l'oxyde de germanium comme tampon spectral et étalon interne dans l'analyse des cendres de pétroles, produits réfractaires, alliages ... dans les proportions suivantes : 30 mg d'échantillon, 100 mg de germanium, 300 mg de graphite. La raie du germanium 2829,0 Å sert à l'étalonnage interne de Al, B, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn. WARK [66] emploie le carbonate de *lithium* comme « tampon » et la raie Li 2562 Å comme étalonnage interne pour Co, Cu, Zn ...

Lorsque plusieurs éléments sont déterminés simultanément dans un produit, il peut être utile de les classer en groupe d'après leur volatilité et choisir les éléments étalons internes appropriés à chaque groupe. AHRENS [2] distingue

TABLEAU XV.7.

Raies spectrales pour l'analyse des éléments traces et nature de l'étalon interne utilisable

Eléments	Longueurs d'onde (Å)	Etalons internes
Ag	3 208,7 - 3 382,9 -	Ge
Al	3 961,5 - 3 082,2 - 2 575,1	Be, Pd
As	2 780,2 - 2 456,5 -	Tl
B	2 497,7 - 2 496,8 -	Pd, Ge
Ba	4 554,0 -	Pd
Bi	3 067,7 - 2 898,0 -	Tl
Cd	3 261,1 - 3 466,2 -	Tl
Co	3 453,5 - 3 405,1 -	Pd
Cr	4 254,3 - 4 274,8 - 2 986,5	Pd
Cs	4 555,4 - 4 593,2 -	Tl
Cu	3 247,5 - 3 274,0 -	Ge, Pd
Fe	3 020,6 - 3 440,6 - 3 021,1	Pd
Ga	2 943,6 - 2 874,2 - 2 944,2	Ge
In	4 511,3 - 3 256,1 - 2 932,6	Ge
La	4 086,7 - 4 123,2 -	Pd
Li	3 282,6 - 2 741,3 -	Ge, Tl
Mn	4 030,8 - 4 034,5 - 2 576,1	Pd
Mo	3 132,6 - 3 170,3 - 3 208,8	Ge, Pd
Ni	3 414,8 - 3 458,5 - 3 101,6	Pd
Pb	3 683,5 - 2 833,1 - 2 614,2	Tl
Pt	3 064,7 - 2 998,0 -	Pd
Rb	4 201,9 -	Tl
Sb	2 598,1 -	Ge
Sn	3 175,0 - 3 262,3 - 3 034,1	Ge
Sr	4 607,3 -	Ge
Ti	3 653,5 - 3 234,5 -	Pd, Be
V	4 379,2 - 4 384,7 - 4 390,0	Pd
Zn	3 345,0 - 3 282,3 -	Tl
Zr	3 392,0 - 3 438,2 - 3 273,1	Be

ainsi les éléments « *volatils* » : Pb, Ca, Cu, Ag, Zn, Ge, déterminés par rapport à l'*indium* comme étalon interne, et les éléments « *non volatils* » : Be, Ba, Sr, V, Cr, Ni, Co, Mo, Sc, Y, La, Nd, Zr, dosés par rapport au *palladium*. Sur le même principe, LAPPI et MAKITIE [29] emploient comme étalon interne l'*argent* pour les éléments volatils : Cu, Ga, Ge, Pb, Sn et Zn et le *palladium* pour ceux moins volatils : Be, Co, Cr, Mn, Ni, Ti, V, Zr. VANSELOV et BRADFORD [65] ont poussé plus loin la méthode utilisant simultanément quatre étalons internes : *thallium*, *béryllium*, *palladium* et *germanium* dans l'analyse directe des cendres de produits biologiques et de résidus de solutions nutritives ... ; 50 mg d'échantillon sont mélangés avec 12,5 mg de poudre d'étalons internes, constituée par du sulfate de sodium anhydre contenant 0,26 % de Tl sous forme de sulfate, 0,50 % de Be et Pd sous forme de BeO et $PdCl_2$ et 1 % de Ge sous forme de GeO_2 : la spectrographie est faite dans un arc continu anodique contenant 20 mg du mélange ; le tableau XV-7 indique les raies utilisables pour chaque élément trace et la nature de l'étalon interne correspondant. Les raies des étalons internes sont indiquées d'autre part tableau XV-8.

TABLEAU XV.8.

Raies spectrales des éléments étalons internes : thallium, germanium, palladium, béryllium, utilisées dans l'analyse des éléments traces.

Eléments	Longueurs d'onde (Å)
Tl	2 767,9 - 3 519,2 -
Ge	2 592,5 - 2 754,6 - 3 039,1
Pd	3 242,7 - 3 404,6 - 3 460,8
Be	2 650,8 - 3 321,3 -

On peut également retenir la classification entre éléments volatils et non volatils donnée par O'NEIL et SUHR [39] à propos du dosage des éléments traces dans les minéraux et les cendres de lignites. Le *lutécium* est utilisé comme étalon interne pour les éléments non volatils : Ba, Be, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Sr, Ti, V, Zr, le *cadmium* et l'*antimoine* pour les éléments volatils : Ag, As, Ga, Ge, Pb, Sn, Zn. Dans la technique d'analyse des éléments du 1er groupe, on prépare un mélange « étalon interne-tampon » contenant 2,5 % d'oxyde de lutécium dans un mélange 1/1 de carbonate de calcium-sulfate de potassium fondus ; le produit spectrographié est obtenu en broyant au mortier d'agate 1 partie du mélange « étalon interne-tampon », 10 parties d'échantillon de cendres du produit analysé et 20 parties de poudre de graphite. L'analyse des éléments volatils est effectuée en présence d'un mélange « étalon interne-tampon » contenant 0,5 % Sb_2O_3 et 1,4 % CdO dans du sulfate de potassium fondu ; le produit spectrographié est préparé en mélangeant

au mortier, 1 partie du mélange « étalon interne », 10 parties d'échantillon de cendres et 1 partie de poudre de graphite ; 40 mg de ce mélange sont comprimés en forme de pastille destinée à prendre place dans le cratère de 6 mm de diamètre d'une électrode de graphite.

Les raies utiles au dosage des deux groupes d'éléments, ainsi que le domaine des concentrations mesurables sont indiqués dans le tableau XV-9.

TABLEAU XV.9.

Couples de raies utilisées au dosage des éléments traces volatils et non volatils, et concentrations utiles.

I. ELÉMENTS NON VOLATILS

Etalon interne Longueurs d'onde (Å)	Eléments traces Longueurs d'onde (Å)	Concentrations dans le produit spectrographié (%)
Lu 3359,56	Ni 3 414,76	< 0,001 - 0,15
	Ni 3 050,82	< 0,001 - 0,10
	Mo 3 170,35	0,0005 - 0,04
	Mo 3 121,99	0,04 - > 1,00
	Co 3 453,50	0,001 - 0,05
	Mn 3 441,99	0,001 - 0,50
	Zr 3 391,97	0,001 - 0,05
	Zr 3 273,05	0,01 - 0,20
	Zr 3 106,56	0,02 - 0,50
	Cu 3 273,96	< 0,001 - 0,05
	V 3 102,30	0,001 - 0,20
	Be 3 321,34	< 0,0005 - 0,05
	Ti 3 106,23	0,01 - 2,00
Lu 3554,43	Cr 3 578,69	0,005 - 0,10
	Sr 3 464,45	0,02 - 0,50
Lu 4184,25	Ba 4 130,66	0,001 - 1,00
	Cr 4 254,66	0,001 - 0,01
	Sr 4 215,52	0,001 - 0,05
	Sr 4 077,71	< 0,001 - 0,04

II. ELÉMENTS VOLATILS.

Etalons internes Longueurs d'onde (Å)	Eléments traces Longueurs d'onde (Å)	Concentrations dans le produit spectrographié (%)
Sb 2 598,06	As 2 349,84	0,005 - > 1,0
	Ge 2 651,18	0,000 05 - 0,05
	Ga 2 943,64	0,000 02 - 0,006
	Pb 2 833,07	0,000 05 - 0,02
Cd 3 261,057	Sn 3 175,02	0,000 50 - 0,02
	Ag 3 280,68	0,0000 2 - 0,000 2
Cd 3 403,65	Zn 3 345,02	0,002 - 0,1

2. ANALYSE QUANTITATIVE AVEC EXCITATION A COUCHE CATHODIQUE

2.1. Préparation des électrodes.

L'échantillon minéralisé, ou éventuellement l'extrait des éléments traces, est mélangé intimement à un tampon spectral et à la poudre de carbone : une quantité d'échantillon de 10 à 20 mg est en général convenable. Les proportions sont les suivantes : une partie d'échantillon, une partie de tampon spectral, deux à quatre parties de poudre de carbone, contenant en quantité convenable le ou les éléments étalons internes.

Une fraction aliquote est introduite dans le cratère d'une électrode de carbone dont les dimensions sont : diamètre intérieur : 1 mm, diamètre extérieur 2,4 à 2,8 mm, profondeur 4 à 10 mm selon la sensibilité exigée ; SCOTT [50] a montré que les dimensions des diamètres intérieur et extérieur de l'électrode devaient être aussi reproductibles que possible, soit à 0,05 mm près. Le remplissage s'effectue en appliquant l'orifice de l'électrode dans la poudre *échantillon-tampon-carbone* et en pressant ensuite cette poudre au fond de l'électrode à l'aide d'une tige de métal ou mieux de plastique ; l'opération est recommencée jusqu'à ce que le cratère soit complètement garni. Pour se débarrasser de toutes traces d'humidité résiduelle dans l'électrode, qui auraient pour effet de provoquer des pertes d'échantillon au moment de l'allumage de l'arc, on peut chauffer l'électrode au « *rouge sombre* » dans la flamme d'un brûleur BUNSEN. L'anode est une baguette de carbone de 5 à 6 mm de diamètre. La position des électrodes est réglée de manière à centrer la région de la « *couche cathodique* » dans l'axe optique d'un spectrographe à grande dispersion (voir chapitre XI) : il s'agit en fait de la partie de l'arc s'étendant sur environ deux millimètres au-dessus de la cathode.

2.2. Mode opératoire spectrographique.

L'allumage est effectué de la façon suivante : la cathode étant centrée convenablement, l'anode est mise au contact de la cathode et un courant de 2 à 3 A est envoyé dans le circuit pendant quelques secondes ; l'obturateur du spectrographe ouvert, les électrodes sont ensuite séparées à 10 mm et le courant simultanément porté à 8 ou 9 A. Pendant tout le temps de l'exposition, il est indispensable de maintenir constant l'écartement des électrodes en les rapprochant au fur et à mesure de leur usure. Ceci est facilité par projection de l'arc sur un écran de référence portant des repères convenables. On constate la fin de combustion de la substance par le changement de la coloration de la flamme de l'arc qui prend alors un aspect violet dû aux bandes de cyanogène ; un opérateur exercé peut apprécier ce changement dans le régime de l'arc à deux ou trois secondes près. Dans une série d'analyse les temps de combustion des échantillons doivent être reproductibles à 5 % près.

D'une façon générale, le temps d'exposition doit durer la totalité du temps de combustion si bien que l'obturateur du spectrographe doit être ouvert avant l'allumage de l'arc.

2.3. Exemple pratique. Analyse des cendres de produits biologiques.

La méthode décrite concerne l'analyse du fer, cuivre, manganèse et aluminium dans les cendres de produits végétaux, animaux et dans les extraits de sols à l'acétate d'ammonium, l'acide chlorhydrique $N/10$, l'acide acétique à 2,5 % : le produit minéralisé à 450 °C est mélangé avec du sulfate de potassium (tampon spectral) et de la poudre de carbone contenant de l'argent et du chrome comme étalons internes aux concentrations de 250 p.p.m. ; l'argent sert d'étalon interne pour le cuivre, le chrome pour le fer, le manganèse et l'aluminium. Les proportions du mélange spectrographié sont : extrait 10 mg, sulfate de potassium 10 mg, poudre de carbone 20 mg ; après broyage au mortier d'agate, une fraction aliquote de 3 à 4 mg est introduite, par petites quantités et en tassant soigneusement chaque fois, dans le cratère d'une électrode en carbone dont le diamètre extérieur est de 2,4 mm, le diamètre du cratère 1 mm, et sa profondeur 4 mm. L'exposition spectrographique est faite comme indiqué plus haut ; le temps de combustion de l'échantillon est de 1 minute 30 secondes dans un arc continu de 8,5 A.

Les raies utilisées pour les dosages sont, pour le cuivre : Cu 3273,96 et Ag 3280,68 Å ; le fer : Fe 3440,61 et Cr 3593,49 Å ; le manganèse : Mn 4034,49 et Cr 4254,35 Å ; enfin l'aluminium : Al 3944,0 et Cr 4254,35 Å.

Les conditions opératoires suivantes sont utilisées par FARMER [17] pour la détermination de Sr, Ba, Mn et Cu dans les cendres végétales : les électrodes sont en carbone, la cathode a un diamètre de 4,0 mm, elle est percée d'un cratère de 2,4 mm de diamètre et 4,5 mm de profondeur ; l'échantillon de cendres (15 mg) est mélangé à 15 mg de sulfate de potassium et 30 mg de poudre de carbone contenant 250 p.p.m. d'argent et 150 p.p.m. de chrome comme étalons internes ; une partie du mélange est introduite dans l'électrode creuse qui sert de cathode dans un arc de 9 A avec un écartement de 10 mm entre les électrodes ; l'examen spectrographique est effectué comme indiqué plus haut, les raies utilisées sont notées tableau XV-6, paragraphe 1.4.

2.4. Remarques générales.

Le volume du cratère est imposé par la sensibilité désirée ; ainsi, pour réduire la sensibilité, il est convenable de réduire les dimensions du cratère (diamètre et profondeur) ce qui diminue en conséquence le temps de pose. La réduction du temps d'exposition sans modification des dimensions du cratère peut conduire à de fortes erreurs provenant des phénomènes de volatilisation sélective.

On peut retenir le travail de HOENS et SMIT [23] cité plus haut, paragraphe 1.2, relativement à la stabilisation de l'arc dans l'excitation à couche cathodique.

L'emploi d'un « tampon spectral » est recommandé : SCOTT [50] a étudié son influence sur l'intensité des raies spectrales, en particulier, après enrichissement des éléments traces ; il y a renforcement de l'intensité des raies de plusieurs éléments quand l'excitation spectrale est produite dans une base d'alumine plutôt que de silice, carbonate ou phosphate de calcium, chlorure, pyrophosphate ou carbonate de sodium.

L'analyse directe d'un échantillon après simple calcination est faite en mélangeant les cendres avec le « tampon spectral » et la poudre de carbone comme indiqué plus haut.

Le choix des raies et couples de raies a été discuté au paragraphe 1.4.

2.5. Etalonnage.

L'étalonnage est un problème essentiel en analyse spectrographique quantitative de produits complexes. Deux cas sont à envisager selon que les éléments traces ont été ou non séparés du milieu étudié.

Lorsque l'analyse spectrale est précédée d'un enrichissement chimique, par exemple par précipitation des éléments traces à l'oxine, la thionalide, l'acide tannique dans une base d'alumine, comme indiqué chapitre III, paragraphe 2.4, les produits synthétiques d'étalonnage sont préparés en diluant un mélange d'éléments traces (voir chapitre XIV, paragraphe 3.3) dans des mélanges de base constitués d'oxydes de fer et d'aluminium. Pour l'analyse des sols, roches, milieux végétaux et animaux, on constitue généralement plusieurs séries d'échantillons témoins à teneurs variables en oxyde de fer : 1,0 — 2,0 — 3,5 — 5,0 — 7,0 — 10 — 15 — 20 % de Fe_2O_3. Les échantillons de chaque série pourront titrer : 1,0 — 3,16 — 10 — 31,6 — 100 ... 10.000 p.p.m. de chaque élément recherché ; ainsi, le logarithme de la concentration varie, d'un témoin au suivant, de 0,5 en 0,5.

Dans l'analyse directe de produits minéralisés, il est indispensable de connaître la composition approchée des échantillons. Pour analyser des roches, AHRENS [2] utilise un mélange de base renfermant 25 % d'alumine, 60 % de silice et 15 % de carbonate de sodium ; dans l'analyse des cendres végétales, FARMER [17], CONNOR et HEINZELMAN [11] emploient respectivement les mélanges dont la composition est donnée tableau XV-10. Dans l'analyse d'extraits de sols (extraits des éléments assimilables ou échangeables) on peut utiliser le mélange : $CaCO_3$ 7,5 g — KCl 2,5 g — NaCl 1,5 g et dans l'analyse totale du sol, le mélange : SiO_2 6,4 g — Al_2O_3 2,0 g — Fe_2O_3 0,5 g — CaO 0,2 g — MgO 0,2 g — Na_2CO_3 0,35 g — K_2SO_4 0,35 g.

L'analyse de sols latéritiques exige un mélange de base à plus forte teneur en fer : 10 à 20 % de Fe_2O_3.

TABLEAU XV.10.

Composition des mélanges de base utilisés à la préparation des échantillons témoins destinés à l'analyse des cendres végétales

I d'après FARMER [17]		II d'après CONNOR et HEINZELMAN [11]	
H_2KPO_4	1,8 g	K_2CO_3	65,18 %
K_2SO_4	2,0 g	NaCl	0,96 %
K_2CO_3	1,5 g	$CaCO_3$	11,02 %
MgO	0,5 g	$MgCO_3$	18,70 %
$Na_2CO_3H_2O$	0,9 g	GeO_2	4,14 %
$CaCO_3$	2,0 g	(le germanium sert d'étalon interne)	
SiO_2	2,0 g		

D'une façon générale, dans la mise au point d'une méthode d'analyse de routine, il convient au préalable d'effectuer sur quelques échantillons une analyse totale des constituants majeurs (anions et cations) pour en déduire la composition de l'« *échantillon moyen* » qui doit être celle du mélange de base devant servir à la dilution des éléments traces comme indiqué au chapitre XIV, paragraphes 3.3 et 3.4.

Les éléments étalons internes peuvent être ajoutés soit au mélange de base, soit à la poudre de carbone servant à la dilution des échantillons.

Pour tout ce qui concerne les détails opératoires tels que réglage optique de la source, projection, choix de la plaque photographique, méthode de mesure ... on se reportera aux divers chapitres traitant de ces questions.

A consulter : MANNKOPFF [32], MANNKOPFF et PETERS [33] : origine et principe de la méthode d'excitation à couche cathodique ; STROCK [59], PREUSS [45], DAVIDSON et MITCHELL [14] : description générale de la méthode ; PREUSS [46], détermination des éléments Ag, As, Au, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, Hf, Hg, In, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Te, Tl, V, W, Zn dans les minéraux ; AHRENS [2] : détermination des éléments non volatils dans les roches : Ba, Be, Co, Cr, La, Mo, Nd, Ni, Sc, Sr, V, Y, Zr ; STROCK [58], détermination de Ag, Co, Cu, Ga, Ge, Hg, In, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Tl dans les sulfures de zinc naturels : MITCHELL [35], SMIT et SMIT [54] analyse des sols et des végétaux.

3. ANALYSE QUANTITATIVE AVEC L'ARC A COURANT CONTINU

3.1. Propriétés générales.

L'excitation spectrale dans l'arc continu est le procédé le plus employé, d'une part dans l'analyse des *produits non conducteurs*, d'autre part dans la recherche des *éléments traces*. La substance étudiée est placée dans l'une des

électrodes d'où elle se trouve volatilisée par l'échauffement de l'électrode pendant le passage du courant ; les éléments ainsi présents dans la colonne de l'arc émettent leur spectre avec une très grande sensibilité. L'analyse spectrale consiste à photographier le spectre de la colonne de l'arc comprise entre les deux électrodes. On obtient selon les conditions de fonctionnement et les régions de l'arc des températures de 2 000 à 7 000 °C. L'excitation des éléments est surtout thermique ; seuls les métalloïdes O, S, Se, P, Cl, Br, I, F, N, ne sont pas excités.

Le principal inconvénient, dans l'emploi de l'arc continu en analyse quantitative, résulte de sa mauvaise reproductibilité si un certain nombre de précautions rigoureuses ne sont pas prises. Ainsi, lorsque plusieurs spectres sont destinés à être comparés, il convient de veiller spécialement aux facteurs suivants : stabilité du courant dans l'arc, reproductibilité dans la forme des électrodes et dans la quantité d'échantillon introduite dans chacune, écartement contrôlé des électrodes pendant l'exposition, homogénéité de l'émulsion photographique ... L'utilisation de l'arc en atmosphère contrôlée (voir paragraphe 1.2). et l'emploi d'un tampon spectral permettent d'améliorer la reproductibilité.

Les électrodes sont en *carbone* ou en *graphite*, moins souvent en métal. Le choix entre le carbone et le graphite a déjà été discuté (voir chapitre XI) ; il est fonction de la forme de l'électrode employée, des éléments étudiés, de la polarité de l'électrode contenant l'échantillon. Avec deux électrodes de même forme, en carbone, l'anode s'échauffe beaucoup plus vite que la cathode et la totalité de l'électrode atteint rapidement la température du « *rouge blanc* » alors que la partie la plus chaude de la cathode est localisée en un point pouvant se déplacer sur la surface de l'électrode pendant le fonctionnement. Si l'on tient compte du fait que l'anode est l'électrode la plus chaude, on est amené, pour augmenter la sensibilité, à placer l'échantillon étudié dans l'anode (*arc continu anodique*) mais on a vu également que, pour la plupart des éléments, la région de l'arc où les émissions sont les plus intenses est située au voisinage de la cathode, ce qui conduit à placer l'échantillon dans la cathode (*arc continu à couche cathodique*).

En pratique, une quantité d'échantillon 5 à 100 mg contenant ou non une substance servant de tampon spectral est placée dans une électrode en graphite ou en carbone, qui joue le rôle d'anode ou de cathode d'un arc alimenté par un courant continu de 5 à 20 A sous 40 à 200 V et dont la colonne lumineuse (1 à 10 mm), ou sa portion centrale, est projetée sur le spectrographe aux fins d'analyse. Les déterminations sont quantitatives s'il est fait usage d'un élément étalon interne dans la substance spectrographiée.

Le choix de la technique opératoire à utiliser dans une analyse définie doit tenir compte de la nature et des propriétés des éléments recherchés. Cependant, il est certain que l'on peut obtenir d'excellents résultats dans des conditions de travail très diverses.

Les principales variables dans la méthode spectrographique avec excitation

dans l'arc continu sont : la nature et la forme des électrodes, la polarité de l'électrode contenant l'échantillon, la nature du tampon spectral, la distance entre les électrodes, l'intensité du courant dans l'arc, la région de l'arc spectrographiée ...

3.2. Arc cathodique et arc anodique.

3.2.1. Arc cathodique.

Peu nombreux sont les auteurs qui utilisent l'excitation à l'arc cathodique. On emploie de préférence le procédé plus sensible d'excitation à couche cathodique avec photographie de la région voisine de la cathode. Cependant, l'emploi d'électrodes en carbone, dans l'arc cathodique, du même type que celles utilisées en excitation à couche cathodique permet une combustion très régulière de l'arc. On spectrographie dans ces conditions la totalité de la colonne de l'arc.

On peut citer à titre d'exemple le travail de MONACELLI et coll. [37] sur l'analyse des éléments Mg, Cr, Ni, Cu, Zn dans le plasma sanguin. Ces auteurs disposent l'échantillon, en solution, sur l'extrémité d'une électrode de graphite de 6 mm de diamètre ; après séchage, cette électrode sert de cathode dans un arc de 4 mm de longueur qui est spectrographiée dans des conditions classiques.

3.2.2. Arc anodique.

Le plus souvent, l'échantillon ou l'extrait est placé dans l'anode de l'arc ; celle-ci est parfois en carbone : HEGGEN et STROCK [21], STRASHEIM et CAMERER [57], RUSHTON et NICHOLLS [47], ADDINK et coll. [1] ... La profondeur du cratère doit, dans ce cas, être de 4 à 10 fois le diamètre ; celui-ci est par exemple de 0,5 à 1,5 mm et la profondeur de 4 à 8 mm ; le diamètre extérieur de l'électrode est d'autre part de l'ordre de 3 mm. Ces cotes doivent être déterminées soigneusement de manière à ce que les vitesses de combustion de la substance spectrographiée et de la baguette de carbone servant d'électrode soient de même valeur. L'écartement des électrodes doit être maintenu constant pendant tout le temps de l'exposition. Enfin, il est recommandé de ne pas envoyer dans l'arc un courant trop intense (supérieur à 10 A), qui risque de provoquer une combustion trop rapide de l'échantillon.

La substance spectrographiée est composée d'une partie d'échantillon, une à deux parties de tampon spectral, deux à quatre parties de poudre de carbone.

Cependant, c'est le *graphite* qui reste le plus utilisé pour la préparation des électrodes de l'arc continu anodique. Le graphite, meilleur conducteur de l'électricité que le carbone s'échauffe, par suite, plus lentement et se consume, en conséquence, également plus lentement.

L'échantillon mélangé au tampon spectral et à la poudre de graphite est disposé dans une anode en graphite de 5 à 6 mm de diamètre et comportant

un cratère dont le diamètre et la profondeur sont du même ordre, par exemple 3 et 4 mm ; ces valeurs sont données à titre indicatif. On peut employer des dimensions assez différentes comme celles indiquées par SCHARRER et JUDEL [48] : diamètre 2 mm, profondeur 12 mm, et par CHICHILO et coll. [9] : diamètre 7 mm, profondeur 4 mm. La substance spectrographiée c'est-à-dire le mélange : *échantillon-tampon-graphite*, est introduite dans le cratère de l'électrode en évitant de tasser le produit mais en prenant soin de ne pas emprisonner de bulles d'air dans l'électrode. Pour éliminer toutes traces d'humidité dans l'électrode, on peut chauffer celle-ci au « *rouge sombre* » dans la flamme du brûleur BUNSEN. Pour déterminer les éléments volatils, Ag, As, Ga, Ge, Pb, Sn, Zn dans les cendres de produits minéraux, O'NEIL et SUHR [39] compriment un mélange « *cendres-tampon-graphite* » en forme de pastille placée ensuite dans une électrode de graphite (voir paragraphe 1.4).

3.2.3. Techniques particulières de préparation des électrodes.

De nombreux auteurs préparent les électrodes par évaporation de l'échantillon en solution sur l'anode. Ainsi, BRAUN [6], dans l'analyse des cendres végétales, solubilise 0,2 g de cendres dans 9 ml de HCl 6 *N* contenant 2 g de cobalt comme étalon interne ; 0,1 ml de cette solution est mis dans le cratère d'une électrode de graphite contenant 45 à 50 mg de poudre de graphite, l'ensemble est séché à 100 °C avant l'examen spectral : des techniques analogues sont décrites par BARNEY [3], CHICHILO, SPECHT et WHITTAKER [9].

On peut retenir le procédé de SPECHT, KOCH et RESNICKY [55] qui consiste à minéraliser l'échantillon végétal étudié, directement dans l'électrode : 10 mg de produit sec, en poudre, sont placés dans une électrode en graphite qui est ensuite calcinée au four ; les cendres sont reprises à l'acide chlorhydrique et l'excès d'acide évaporé ; une quantité de 4 mg de mélange « *tampon* » (1 partie de sulfate de lithium, 1 partie de poudre de graphite) est ajoutée dans l'électrode qui est ainsi prête pour l'examen spectrographique. Le procédé est applicable d'une façon générale aux produits biologiques et organiques ; la sensibilité est cependant limitée par la quantité d'échantillon à l'état brut qu'il est possible d'introduire dans l'électrode.

Un autre procédé, intéressant dans quelques cas particuliers, consiste à distiller les éléments traces recherchés et à les recueillir par condensation directement sur l'électrode servant ensuite dans l'arc. La méthode est utilisée pour le dosage des éléments volatils dans les milieux réfractaires. L'échantillon étudié est chauffé dans un four électrique, sous vide, les éléments distillés sont recueillis sur le sommet d'une électrode en graphite ou en cuivre convenablement refroidie. Le principe de cette méthode est décrit par ZAIDEL et coll. [68] qui séparent ainsi les impuretés de l'alumine : 10 à 50 mg d'alumine sont chauffés sous vide (0,01 mm de mercure) à 1 400-2 000 °C ; les impuretés, Bi, Pb, Sn sont déposées sur une baguette de graphite. MANDEL'STHAM [31] a étudié les procédés de volatilisation possibles pour déterminer les impuretés

dans les oxydes U_3O_8, Al_2O_3, ThO_2, BeO, dans le cuivre et le nickel : l'échantillon doit être chauffé à une température de l'ordre de 55 à 60 % de la température de fusion des constituants de base du milieu étudié. KECK et coll. [26] séparent sur le même principe les éléments à l'état de traces, Al, Ca, Cu, Mg, Ti, Zn dans le silicium.

L'enrichissement des éléments traces, réalisé dans ce procédé de préparation des électrodes permet la détermination de traces à des concentrations, dans l'échantillon initial, de 0,01 à 0,1 p.p.m. suivant les éléments ; en revanche, le domaine d'application reste limité car la technique n'intéresse que la détermination des éléments dont la température de volatilisation est suffisamment différente de celle des constituants du milieu analysé.

SCRIBNER et MULLIN [51 *bis*] effectuent la distillation fractionnée dans l'arc ; la méthode est utilisée en particulier par ARTAUD et coll. [2 *bis*] pour déterminer les impuretés de l'uranium, du zirconium et du plutonium ; celles-ci sont entraînées par un tampon spectral volatil d'oxyde de gallium : un échantillon de 100 mg de PuO_2 est additionné de 2 mg de Ga_2O_2 et placé au fond d'une électrode de graphite de 4 mm de diamètre int. et 8 mm de profondeur, devant ensuite servir d'anode dans un arc continu de 10 A ; les éléments sont détectés aux concentrations suivantes en p.p.m. : Ag, B, Cd, Cu 1, — Mg, Mn, Ni 5, — Ca, Pb 10, — Cr, Fe 20, — Si 50, — Al, Na 100, — Zn 150.

PATERSON et GRIMES [42] utilisent un principe semblable pour la détermination du bore et du silicium dans les aciers ; les éléments B et Si sont séparés du milieu par distillation, sous forme de fluorures, directement dans l'arc : l'échantillon d'acier est attaqué et solubilisé à l'acide chlorhydrique et évaporé à sec : 20 mg de résidu sont mélangés à 20 mg de fluorure de cuivre pour être ensuite spectrographiés dans un arc anodique de 5 A. La volatilisation du bore et du silicium sous forme de fluorures provoque une forte augmentation de la sensibilité spectrographique par rapport à l'analyse de l'échantillon brut.

3.3. Technique spectrographique.

L'analyse spectrographique dans l'arc à courant continu est basée sur la photographie de la colonne de l'arc ; celle-ci est focalisée en général sur le collimateur du spectrographe à l'aide d'une lentille convenable placée devant la fente de l'appareil. L'emploi du secteur à échelons est recommandé en analyse quantitative. En fait, on ne spectrographie la totalité de la colonne de l'arc que lorsque l'écartement des électrodes est faible : 1 à 4 mm ; c'est le procédé le plus sensible mais il présente l'inconvénient majeur de donner dans le spectre des bandes de cyanogène très intenses et souvent gênantes dans le « *bleu* » et le proche « *ultra-violet* ». On peut encore, avec un arc de 8 à 10 mm de longueur, ne spectrographier qu'une portion de la colonne, c'est en général une région de 4 à 5 mm dans la partie centrale de l'arc ou voisine de l'électrode contenant l'échantillon.

Deux procédés d'allumage sont employés de façon courante : 1° les électrodes

sont mises en contact, un courant de 2 à 3 A est envoyé pendant 10 à 20 secondes, après quoi elles sont séparées à la distance voulue tandis que le courant est porté à la valeur nécessaire ; 2° le second procédé consiste à régler les électrodes à l'écartement voulu, à ajuster le rhéostat de réglage de l'arc dans la position convenable pour avoir ensuite l'intensité utile, à mettre les électrodes sous tension et finalement à allumer l'arc en « *court-circuitant* » les électrodes avec une baguette de graphite pur, pendant un temps aussi court que possible.

L'exposition spectrographique débute en général dès l'allumage de l'arc. Elle peut durer, soit le temps nécessaire à la consommation totale de l'échantillon (deux ou trois minutes), soit une partie seulement de ce temps : 20 à 30 secondes, durée fixée par la sensibilité exigée dans l'analyse.

SCHARRER et JUDEL [48] qui utilisent un cratère d'électrode de 2 mm de diamètre sur 12 mm de profondeur, constatent que la volatilisation des éléments dans l'arc ne s'effectue pas dès l'allumage mais seulement après 15 à 20 secondes sous 5 A ; il se produit, pendant ce temps, la fusion de l'échantillon. L'allumage de l'arc s'effectue comme suit : les électrodes sont « *court-circuitées* » sous un courant de 8 A puis séparées ; l'arc s'allume et l'intensité baisse à 5 A ; après 20 secondes de fonctionnement l'obturateur du spectrographe est ouvert de manière à commencer l'exposition ; en même temps, le courant est porté à 8 A.

Lorsque l'analyse porte sur des éléments de volatilités très différentes, il est préférable d'effectuer plusieurs spectres à des temps différents d'exposition ; ainsi VANSELOW et BRADFORD [65], pour analyser les sols et les végétaux calcinés, répartissent le travail en trois examens spectrographiques : trois électrodes (cratère 3 × 3 mm) en graphite sont remplies avec 20 mg du mélange *échantillon-tampon-étalon interne-poudre de graphite* (voir paragraphe 1.4). La première électrode est spectrographiée pendant 20 secondes dans un arc de 12 A et 4 mm de longueur ; le spectre obtenu sert au dosage des éléments volatils : Ag, B, Cd, Cu, Ga, Hg, In, Mo, Li, Pb, Sb, Zn. La seconde électrode est utilisée pour une exposition de 60 secondes dans un arc de 12 A et 4 mm ; le spectre sert à l'analyse des éléments de volatilité moyenne : Ba, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Sr et V. Enfin la troisième électrode est spectrographiée le temps utile à la consommation de la totalité de l'échantillon : environ 2 mn 30 s (arc de 12 A, 4 mm) ; les éléments les moins volatils sont dosés dans ce spectre : Al, Cb, Ce, Si, Ta, Ti, W et Zr. Les raies utilisées ont été indiquées tableaux XV-7 et XV-8.

L'intensité du courant dans l'arc continu est très variable et certains générateurs modernes permettent de travailler avec des intensités de 25 à 30 A. Les valeurs les plus fréquentes sont 7 à 12 A ; AHRENS [2] recommande un arc de 3 à 4 A et 4 mm de longueur pour l'analyse des roches et minéraux, RUSHTON et NICHOLLS [47], un arc de 7 A et 8 mm pour l'analyse des roches, SCHARRER et JUDEL [48], un arc de 9 A et 5 mm pour les sols, engrais, produits biologiques, CHILDS et KANEHANN [10], un arc de 16 A et 5 mm pour les cendres de pétroles, CHICHILO et coll. [9], un arc de 24 A et 3 mm ...

Pour tout ce qui concerne l'optique de projection de la source, le spectrographe, la plaque photographique, la recherche des raies et la mesure photométrique, on se reportera aux chapitres traitant de ces questions.

A consulter : MITCHELL [35] : revue et méthode générale d'analyse des sols, produits végétaux et animaux ; WARK [66], LAPPI et MAKITIE [29], SCHARRER et JUDEL [48, 49], SHIMP et coll. [53], SPECHT et coll. [55] : analyse des roches, sols, minéraux, argiles ... ; HIBBARD [22], CONNOR et HEINZELMAN [11], WARK [66], STRASHEIM et CAMERER [57], PIENAAR [43] SHIMP et coll. [53], MONACELLI, TANAKA et YOE [37] : analyse des milieux végétaux et animaux ; DANILOVA [13] ; analyse des scories (dosage de Al, Ca, Fe, Si, Sn, W) ; BARNEY [3], GENT MILLES et POMATTI [20], GAMBLE et JONES [19], FRISQUE [18] : analyse des produits pétroliers, essences, huiles et dérivés (dosage de Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn).

D'autres applications sont indiquées chapitre XVI.

4. ANALYSE QUANTITATIVE DANS L'ARC INTERMITTENT ET L'ARC ALTERNATIF

4.1. Arc intermittent.

L'arc intermittent comme l'arc alternatif sont des sources d'excitation dont l'avantage essentiel est d'éviter l'échauffement des électrodes ce qui permet d'envisager l'analyse sur produits en solution : les électrodes ne se consument pratiquement pas pendant le fonctionnement de l'arc. Ces sources ont été décrites au chapitre XI. L'arc *intermittent* est, en fait, un arc en courant *continu* périodiquement interrompu par un moyen mécanique (5 à 100 fois par seconde) et réallumé automatiquement, en général, par circuit haute fréquence. Les caractéristiques de tension et de courant sont analogues à celles de l'arc continu classique. La sensibilité spectrale des éléments est plus faible dans l'arc interrompu que dans l'arc continu. L'arc intermittent est assez répandu en France et en Europe (source **Durr**). Il est surtout utilisé dans l'analyse métallurgique des constituants majeurs des alliages, minerais ... Les applications à l'analyse des éléments traces sont plus réduites, les sources d'arc intermittent étant nettement moins puissantes que les sources d'arc continu. LAURENT [30] montre cependant, qu'il est possible de détecter et mesurer les *traces* de Ni, Mn, Cr, V, Al, Ti, Cu, Pb, de 5 à 500 p.p.m., dans le fer et les aciers. Dans cette technique, 0,5 à 1 g de métal sont attaqués à l'acide nitrique et solubilisés dans 10 ml d'eau ; un volume de 0,02 ml de cette solution est déposé et séché sur l'extrémité plane d'une électrode de graphite de 7 mm de diamètre qui sert ensuite de cathode dans l'arc intermittent ; le fer constitue l'étalon interne.

Il est possible d'alimenter l'arc à partir de solution : MAUVERNAY [34] emploie une électrode en forme de disque tournant et plongeant dans une cou-

pelle contenant la solution étudiée ; ce dispositif schématisé figure XV-5 est également classique en spectrographie d'étincelle. Avec un courant de 10 A interrompu 100 fois par seconde, une électrode rotative à 5 tours par minute et un écartement de 3 mm entre les électrodes, MAUVERNAY montre la possibilité de dosage de K, Na, Ca, Mg, Fe, Cu, dans le plasma sanguin et le sang total : 5 ml de sang, après minéralisation, sont repris par 5 ml d'eau. Les éléments : Mn, Zn, Ni, Co, Ag, Cd, sont également dosables par cette méthode, mais en solution plus concentrée ou après séparation chimique des éléments traces.

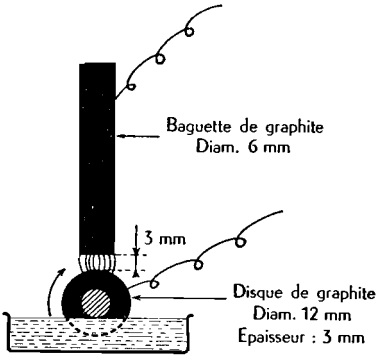


FIG. XV-5. — Electrode rotative utilisée dans l'arc intermittent.

A consulter : LANDERGREN [28] sur l'analyse du bore dans les sédiments et les roches, MORITZ et SCHNEIDERHOHM [38] sur l'analyse de l'étain dans les minerais, SYKES et MANTERFIELD [60] sur l'analyse de l'aluminium dans la silice.

4.2. Arc alternatif.

L'échantillon étudié peut être introduit sous forme de poudre dans le cratère (diamètre 3 mm, profondeur 6 mm) d'une électrode en graphite. La méthode se prête surtout à l'analyse d'échantillons en solution dont une fraction aliquote de l'ordre de 0,1 ml est évaporée sur l'extrémité d'une électrode en graphite, parfois en cuivre. OSHRY, BALLARD et SCHRENK [40] déterminent plomb, cadmium et zinc dans les poussières, fumées, minerais, en solution nitrique contenant du bismuth comme étalon interne : deux gouttes sont évaporées sur l'extrémité de deux baguettes de cuivre qui servent ensuite d'électrodes dans un arc alternatif de 2 200 V, 3 A et 1 mm de longueur. Les concentrations dosables sont, en solution : Pb 0,4 à 100 µg/ml, — Cd 0,5 à 300 µg/ml, — Zn 5 à 1 000 µg/ml. SHIMP et coll. [53] analysent, dans des conditions analogues, les cendres de produits végétaux et animaux : 50 à 100 mg de cendres végétales, ou 20 à 50 mg de cendres de produit ou tissu animal sont mis en solution dans 10 ml en présence de 2 g de nitrate de sodium comme tampon spectral, 0,5 ml d'acide nitrique, et 2 mg de molybdène (sous forme de $(NH_4)_2\ MoO_4$) comme étalon interne. Une goutte de cette solution est déposée sur chacune

des électrodes de graphite d'un arc alternatif de 2 400 V, 2,2 A et 1 mm de longueur ; le temps d'exposition est deux minutes. Les éléments dosables sont : Al, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Sr ...

Il est utile d'imperméabiliser les électrodes avant d'y déposer la solution à analyser : à cet effet, l'extrémité des électrodes est immergée dans une solution à 10 % de paraffine dans le tétrachlorure de carbone ou de polystyrène dans le chloroforme, puis séchée sous lampe *infra-rouge*. Au point de vue de la sensibilité, l'arc alternatif est un peu moins sensible que l'arc continu mais plus sensible que l'étincelle. Dans de bonnes conditions expérimentales, les concentrations suivantes sont détectables dans l'arc alternatif selon DUFFENDACK et WOLFE [15] : Al_2O_3 1 p.p.m., CaO 0,5 p.p.m., MgO 0,6 p.p.m., SiO_2 10 p.p.m., Cr 0,75 p.p.m., Cu 0,16 p.p.m., Fe 0,1 p.p.m., Mn 0,1 p.p.m., Ni 0,75 p.p.m., Pb 0,2 p.p.m. Les propriétés et caractéristiques de l'arc alternatif haute tension ont été décrites par BOETTNER et TUFTS [5].

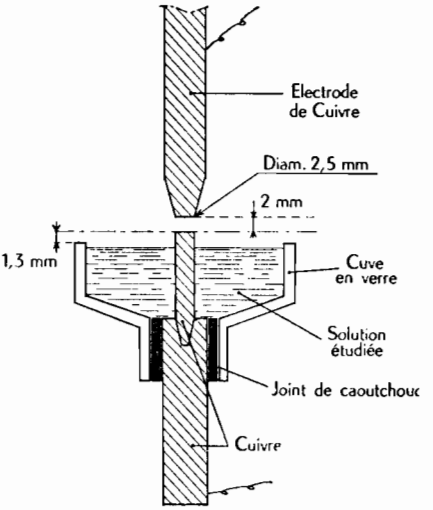


FIG. XV-6. — Dispositif d'électrodes pour analyse des solutions dans l'arc alternatif.

L'arc alternatif permet l'analyse sur solution ; l'électrode rotative décrite plus haut est utilisable. On peut retenir également les travaux de HO I-DJEN et coll. [24] ; ceux-ci placent la solution étudiée dans une coupelle de 2 ml en verre, concentrique à une électrode de cuivre, comme indiqué figure XV-6 ; la seconde électrode de l'arc est également en cuivre et distante de 2 mm. Le dispositif est utilisé pour l'analyse des scories : l'échantillon est en solution nitrique en présence de bichromate de potassium, le chrome devant servir d'étalon interne. L'intensité de l'arc est 6,5 A, le temps de pose 40 secondes, débutant avec l'allumage ; les éléments dosables sont Al, Ca, Fe, Mg, Mn. Cette méthode est surtout applicable à l'analyse des constituants majeurs, mais son principe peut être étendu à l'analyse des éléments en faible quantité, après

séparation des éléments de base et dissolution des éléments traces dans un petit volume de solution : 0,5 à 1 ml.

La technique de l'arc alternatif possède les avantages suivants : bonne stabilité, facilité du contrôle de l'excitation, fond spectral peu intense, bonne précision. En revanche, la haute tension de l'arc est dangereuse et l'on doit prendre toutes précautions utiles au moment de son fonctionnement : le support d'arc doit être protégé pour que l'accès des électrodes soit impossible pendant le fonctionnement.

WILSON [67], analyse B, Si, Fe, Mn, Al, Cu, Na et Ca dans les solutions de chlorure de magnésium; PARKS [41], le bore dans les sols; EFENDIEV [16] détermine Au, Ag, Cd, Hg, Mo, Co ... ; CADIOU [8], propose une méthode de dosage de l'étain dans les sols, CORNU [12], analyse les éléments Fe, Ca, Ni, Mn, Cu, V et Sn dans les produits pétroliers, SYKES et MANTERFIELD [60] déterminent l'aluminium dans la silice.

BIBLIOGRAPHIE

[1] ADDINK, N. W. H., DIKHOFF, J. A. M., SCHIPPER, C., WITMER, A. et GROOT, T., L'analyse spectrochimique quantitative avec l'arc au carbone (anglais). *Spectrochim. Acta.* **7**, p. 45-49 (1955).

[2] AHRENS, L. H., « *Spectrochemical Analysis* ». Ed. Addison. Wesley-Press Londres (1950).

[2 *bis*] ARTAUD J. et coll., Analyse spectrographique de l'uranium. *Rap. CEA* (1959) id. Analyse spectrographique du zirconium. *Rap CEA* (1959), id. Analyse spectrographique du plutonium. *Pub GAMS* p. 159-189 (1960).

[3] BARNEY, J. E., Détermination des métaux à l'état de traces dans les distillats de pétrole (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1283-1284 (1955).

[4] BEINTEMA, J. Les phénomènes de volatilisation dans l'arc continu utilisé comme source spectrochimique dans l'analyse des poudres (anglais). VI^{e} Coll. Spectro. Intern. (1956). *Spectrochim. Acta* p. 186-187 (1957).

[5] BOETTNER, E. A. et TUFTS, C. F., Une étude sur les caractéristiques de l'arc alternatif haute tension (anglais). *Jour. Soc. Amer.* **37**, p. 192 (1947).

[6] BRAUN, H. E., L'exitation par l'arc continu condensé dans l'analyse spectrochimique des produits végétaux (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 1076-1079 (1958).

[7] BURIEL-MARTI, F. et JIMENEZ-GOMEZ, S., Analyse spectrographique de Ni, Co, Zn, Mo, dans les sols et les plantes. Etude des substances diluantes (espagnol). *An. Edalfo y Fisiol. Veg.* **12**, p. 43-53 (1953).

[8] CADIOU, M. P., Recherche et étude d'une méthode spectrographique de dosage de Sn dans les sols. *XX^{e} Congrès GAMS Paris*, p. 185-194 (1957).

[9] CHICHILLO, P., SPECHT, A. W. et WHITTAKER, C. W., Détermination de certains éléments dans les calcaires agricoles par séparation de groupes et spectrographie (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **38**, p. 903-912 (1955).

[10] CHILDS, E. B. et KANEHANN, J. A., Application du secteur logarithmique à l'analyse spectrographique quantitative des résidus calcinés de pétrole (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 222-225 (1945).

[11] CONNOR, R. T. et HEINZELMAN, D. C., Application de la méthode des largeurs de raies dans l'évaluation des spectres dans l'analyse spectrochimique des produits végétaux (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 1667-1669 (1952).

[12] CORNU, M., Dosage spectrographique des contaminants métalliques dans les produits pétroliers. *XX^{e} Congrès GAMS. Paris*, p. 91-98 (1957).

[13] DANILOVA, V. I., Analyse spectrale des scories (russe). *Trudy. Siber. Fiz. Tekh. Inst. Tomsk. Univ.* **32**, p. 99-109 (1953).

[14] DAVIDSON, A. M. M. et MITCHELL, R. L., Détermination spectrographique des éléments traces dans les sols. Méthode du standard interne variable, appliquée à la détermination du chrome dans l'arc à couche cathodique (anglais). *J. Soc. Chem. Ind.* **59**, p. 213 (1940).

[15] DUFFENDACK, O. S. et WOLFE, R. A., Analyse de traces d'impuretés dans les liqueurs caustiques (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **10**, p. 161 (1938).

[16] EFENDIEV, F. M., Développement d'une méthode spectrochimique d'analyse des éléments traces dans les minerais et les roches (russe). *Trudy. Inst. Fiz. I. Nat. Akad. Nauk. Azerb. S. S. S. R.* **6**, p. 3-20 (1953).

[17] FARMER, V. C., Analyse spectrographique des cendres dc plantes dans l'arc au charbon (anglais). *Spectrochim. Acla* **4**, p. 224-228 (1950).

[18] FRISQUE, A. J., Méthode spectrographique générale avec étalon interne (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 1277-1279 (1957).

[19] GAMBLE, L. W. et JONES, W. H., Détermination des métaux à l'état de traces dans l'essence (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1456-1459 (1955).

[20] GENT, L. L., MILLES, C. P. et POMATTI, R. C., Analyse spectrographique des produits pétroliers et dérivés (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 15-17 (1955).

[21] HEGGEN, G. E. et STROCK, C. W., Dosage des éléments traces (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 859-863 (1953).

[22] HIBBARD, R. P., Détection, distribution et mobilité de certains éléments dans les tissus des plantes cultivées dans des conditions différentes et déterminées par méthode spectrographique (anglais). *Tech. Bull. Mich. Agric. Exp. Sta.* **176** (1941).

[23] HOENS, M. F. A. et SMIT, H., Stabilisation de la vaporisation de la substance remplissant la cathode dans l'arc à courant continu en carbone (anglais). VI[e] Coll. Spectro. Intern. (1956). *Spectrochim. Acta.* p. 192-196 (1957).

[24] HO-I-DJEN, LI-SHIH-CHO et WANG THANG-SOO, Analyse spectrographique des scories par une méthode d'arc avec électrode sur solution (anglais). VI[e] Coll. Spectro. Intern. (1956). *Spectrochim. Acla.* p. 212-217 (1957).

[25] KALININ, S. K., MARZUVANOV, V. L. et FAIN, E. E., Analyse spectrale de quelques éléments dans une atmosphère de gaz carbonique (anglais). *Vestnik. Akad. Nauk. Kazakh. S. S. R.* **13**, p. 61-69 (1957).

[26] KECK, P. H., Mc DONALD, A. L. et MELLICHAMP, J. W., Analyse spectrochimique semi-quantitative du silicium (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 995-996 (1956).

[27] KEENAN, R. G. et WHITE, C. E., Suppression des bandes du cyanogène dans l'arc continu en graphite par le chlorure de lithium (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 887-892 (1953).

[28] LANDERGREN, S., Contribution à la géochimie du bore. Détermination spectrographique du bore dans les silicates et les sédiments (anglais). *Ark. Kemi. Min. Geol.* **19 A N° 25** (1945).

[29] LAPPI, L. et MAKITIÉ, O., Détermination spectrographique quantitative des oligo-éléments dans les sols (finlandais). *Acta. Agri. Scand.* **5**, p. 69-75 (1955).

[30] LAURENT, A., Emploi d'une méthode d'analyse spectrochimique sur solutions pour le dosage de traces d'éléments dans les aciers. *XVIII[e] Cong. GAMS. Paris*, p. 77-89 (1955).

[31] MANDEL'SHTAM, S. L., Méthode d'analyse par évaporation (anglais). *Appl. Spectroscopy.* **11**, p. 157-158 (1957).

[32] MANNKOFF, R., Procédé d'excitation et déplacement des ions dans l'arc (allemand). *Z. Physik.* **76**, p. 376 (1932).

[33] MANNKOFF, R. et PETERS, C., Analyse spectrale quantitative à l'aide de l'excitation, à couche cathodique dans l'arc (allemand). *Z. Physik.* **70**, p. 444 (1931).

[34] MAUVERNAY, R. Y., Utilisation de la spectrographie pour le dosage simultané des cations dans les liquides. *C. R. Acad. Sci.* **10**, p. 1316-1318 (1956).

[35] MITCHELL, R. L., *The Spectrographic analysis of soils, plants and related materials.* Ed. Commonwealth Bureau of soil science, Harpenden England T. C. 44 (1948).

[36] MOHAN, P. V. et FRY, D. L., Méthode universelle semi-quantitative d'analyse spectrochimique (anglais). *Appl. Spectroscopy.* **12**, p. 90-95 (1958).

[37] MONACELLI, R., TANAKA, H. et YOE, J. H., Détermination spectrochimique de Mg, Cr, Ni, Cu et Zn dans le plasma humain (anglais). *Clin. Chim. Acta* **1**, p. 577-582 (1956).

[38] MORITZ, H. et SCHNEIDERHOHM, P., Analyse quantitative des minerais, en particulier pour la détermination de l'étain (allemand). *Metallwirts* **15**, p. 4666 (1936).

[39] O'NEIL, R. L. et SUHR, N. H., Détermination des éléments traces dans les cendres de lignite (anglais). *Appl. Spectroscopy* **14**, p. 45-50 (1960).

[40] OSHRY, H. I., BALLARD, J. W. et SCHRENK, H. H., Détermination spectrochimique de Pb, Cd, Zn dans les poussières, fumées et minerais (anglais). *Jour. Opt. Soc. Amer.* **31**, p. 627 (1941).

[41] PARKS, R. Q., Une méthode spectrochimique de détermination du bore dans les mélanges synthétiques de constituants de sols (anglais). *Jour. Opt. Soc. Amer.* **32**, p. 233 (1942).

[42] PATERSON, J. E. et GRIMES, W. F., Détermination de B et Si dans les aciers faiblement alliés avec séparation des fluorures (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 1900-1902 (1958).

[43] PIENAAR, W. J., Analyse spectrographique des végétaux dans l'arc continu (anglais). *Union. S. Afr. Dept. Agri. Sci. Bull.* n° **355** (1955).

[44] PINTA, M., Application de la spectrographie de flamme et d'arc à l'analyse agronomique. *Ann. Agro.* **2**, p. 189-202 (1955).

[45] PREUSS, E., Contribution à la méthode analytique spectrale. Analyse quantitative spectrale dans l'arc au carbone (allemand). *Z. Angew. Min.* **1**, p. 167 (1938).

[46] PREUSS, E., Examen analytique spectral des « tektites » (allemand). *Chem. Erde* **9**, p. 365 (1935).

[47] RUSHTON, B. J. et NICHOLLS, G. D., Shéma de détermination spectrographique de Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Mn dans les silicates (anglais). *Spectrochim. Acta* **9**, p. 287-296 (1957).

[48] SCHARRER, K. et JUDEL, G. K., Procédé d'analyse spectrochimique de détermination des oligo-éléments dans les sols, les engrais, les milieux biologiques (allemand). *Z. Anal. Chem.* **156**, p. 340-352 (1957).

[49] SCHARRER, K. et JUDEL, G. K., Dosage d'éléments traces par une méthode spectrochimique (allemand). *Z. Pflanze. Dung.* **73**, p. 107-115 (1956).

[50] SCOTT, R. O., L'effet des dimensions des électrodes sur l'intensité des raies spectrales dans l'arc au carbone (anglais). *Spectrochim. Acta* **4**, p. 73-84 (1950).

[51] SCOTT, R. O., Détermination spectrographique des éléments traces dans l'arc à couche cathodique par la méthode des étalons internes variables (anglais). *Jour. Soc. Chem. Ind.* **65**, p. 291-297 (1946).

[51 *bis*] SCRIBNER, B. F., et MULLIN, H. R., La méthode d'entraînement par distillation dans l'analyse spectrographique et ses applications à l'analyse des matériaux à base d'uranium (anglais). *J. Opt. Soc. Amer.* **36**, p. 357 (1946).

[52] SHAW, D. M., WICKREMASINGHE, O. et YIP, C., Un procédé simple d'analyse spectrochimique des minéraux dans une atmosphère inerte avec utilisation du jet de Stallwood (anglais). *Spectrochim. Acta* **13**, p. 197-201 (1958).

[53] SHIMP, N. F., CONNOR, J., PRINCE, A. L., BEAR, F. E., Analyse spectrochimique des sols, matériaux biologiques (anglais). *Soil. Science.* **83**, p. 51-64 (1957).

[54] SMIT, J. et SMIT, A., Dosage spectrochimique du Co, Mo et Cu dans les plantes (anglais). *Anal. Chim. Acta* **8**, p. 274-281 (1953).

[55] SPECHT, A. W., KOCH, E. J. et RESNICKY, J. W., L'analyse par spectrochimie d'émission dans la recherche sur la nutrition des plantes et sur les sols (anglais). *Soil. Science* **83**, p. 15-32 (1957).

[56] STONE, H., Les effets des atmosphères inertes sur les spectres d'émission dans l'arc intermittent (anglais). *J. Opt. Soc. Amer.* **44**, p. 411-413 (1954).

[57] STRASHEIM, A. et CAMERER, L., Analyse spectrographique des éléments traces dans les végétaux (anglais). *Jour. South. Afr. Chem. Inst.* **8**, p. 28-38 (1955).

[58] STROCK, L. W., Détermination spectrographique quantitative des éléments mineurs dans les minerais de sulfure de zinc (anglais). *Metals. Tech.* **12**, n° 3 (1945).

[59] STROCK, L. W., « *Spectrum Analysis with the carbon arc cathode layer* ». Ed. Hilger. Londres (1936).

[60] SYKES, W. S. et MANTERFIELD, D., Détermination spectrographique de l'aluminium dans les briques de silice (anglais). *Metallurgia* **44**, p. 267-270 (1951).

[61] THIERS, R. E., Les avantages des atmosphères contrôlées dans la spectroscopie d'arc (anglais). *Appl. Spectroscopy* **7**, p. 157-163 (1953).

[62] THIERS, R. E. et VALLEE, B. L., L'effet des gaz rares sur les caractéristiques de l'arc continu (anglais). VI[e] Coll. Spectro. Intern. (1956). *Spectrochim. Acta.* p. 179-185 (1957).

[63] TRICHE, H. et THOMAT, F., Dispositif permettant la suppression des bandes de cyanogène dans l'arc au graphite *Bull. Soc. Chim. Fr.* **7**, p. 914-915 (1957).

[64] VALLEE, B. L. et ADELSTEIN, S. J., Les effets de l'argon et des mélanges argon-hélium sur l'arc à courant continu (anglais). *J. Opt. Soc. Am.* **42**, p. 295-299 (1952).

[65] VANSELOV, A. et BRADFORD, G. R., Techniques et applications de la spectroscopie dans l'étude de la nutrition des plantes (anglais). *Soil. Sci.* **83**, p. 75-84 (1957).

[66] WARK, W. J., Analyse spectrographique des éléments mineurs extraits des plantes et des sols sous forme de dithizonates (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 203-205 (1954).

[67] WILSON, M. F., Détermination de petites quantités d'impuretés dans le chlorure de magnésium (anglais). *Jour. Opt. Soc. Amer.* **34**, p. 229 (1944).

[68] ZAIDEL, A. N., KALITEEVSKII, N. I., LIPIS, L. V. et CHAIKA, M. P., BELYAEV, Y. I., L'analyse spectroscopique par méthode de vaporisation. Principes de la méthode de vaporisation des mélanges dans le vide et quelques applications (russe). *Z. Anal. Khim.* **11**, p. 21-29 (1956).

CHAPITRE XVI

APPLICATIONS PRATIQUES DE L'ANALYSE QUANTITATIVE DES ÉLÉMENTS TRACES PAR SPECTROGRAPHIE D'ARC

1. GÉNÉRALITÉS

Dans ce chapitre sont présentées quelques applications typiques d'analyse spectrographique à l'arc sur milieux divers : roches, minéraux, sols, minerais, produits végétaux, milieux et tissus animaux, eaux, métaux, alliages, produits métallurgiques, pétroles, essences, huiles et dérivés, produits chimiques, matériaux nucléaires ...

Il ne s'agit pas d'une revue de travaux dont le nombre se chiffre par plusieurs milliers et qui parfois n'intéressent que des cas très particuliers de dosage d'éléments traces. Deux publications périodiques éditées aux Etats-Unis et en Angleterre [12, 107] rapportent de façon très complète les travaux publiés dans le monde entier sur les applications de la spectroscopie. Le but de ce chapitre est d'illustrer les possibilités de la spectrographie d'arc dans les problèmes analytiques d'éléments traces en signalant au lecteur des techniques qui n'ont pu être traitées en détail dans les chapitres précédents.

Les applications citées sont classées d'après le *milieu étudié* ; elles sont choisies généralement dans la littérature parue depuis une dizaine d'années.

L'analyse spectrale a fait l'objet de plusieurs livres récents publiés par Lomonosova et Fal'kova [149] et Kharhevich [125] en U. R. S. S. et par Havelka, Keprt et Hansa [95] en Tchécoslovaquie ; sont à consulter également les ouvrages de Willard, Merritt et Dean [274] et Rollwagen [217] réédités en 1958 aux Etats-Unis et en Allemagne.

2. ANALYSE SPECTROGRAPHIQUE DES ROCHES, DES MINÉRAUX, DES MINERAIS, DES SOLS, DES EAUX

Les techniques spectroscopiques relatives aux éléments traces intéressent l'étude des roches, des minerais, des minéraux et des sols, d'une façon générale tous produits dérivant du sol ou du sous-sol.

Il convient de mentionner quelques ouvrages généraux :

MITCHELL [174] : méthode spectrographique d'analyses des éléments traces dans les *sols*, les *plantes* et dérivés (1948) ; AHRENS [4] : analyse spectrochimique générale et méthodes particulières d'*analyse semi-quantitative* et *quantitative* des éléments (1950) ; AHRENS [5] : analyse des *roches* silicatées (1954) ; KATCHENKOV [120] : analyse des roches et des minéraux (1957) ; l'« A. S. T. M. » [10] a publié récemment (1957) une revue des méthodes spectrochimiques qui pourra être consultée sur l'analyse des échantillons métalliques et non métalliques.

2.1. Analyse des roches et des minéraux.

Les travaux mentionnés ci-dessous portent sur la détermination simultanée de plusieurs éléments ou sur le dosage d'un élément donné ; l'analyse est effectuée, soit directement sur l'échantillon minéralisé, soit sur un extrait des éléments traces séparés des constituants de base ; nous avons retenu les travaux suivants :

HEGGEN et STROCK [105] : dosage de Ag, Al, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Zn dans les roches et les minéraux après séparation des éléments sous forme d'oxinates ou de cupferronates ; EFENDIEV [57] : dosage de Sb, Te, Se, Cr et Cd dans les roches et les minerais ; PIERUCCINI [209] : dosage de Ni et Cr dans les roches sédimentaires ; LANDERGREN [138] : analyse des roches ignées et des sédiments ; MURATA [185] : dosage des éléments à l'état de traces dans l'écorce terrestre ; CHAPMAN et SCHWEITZER [45] ; dosage de Pt, Ir, Ru, Rh dans les roches granitiques.

Sur l'analyse plus particulière des *silicates naturels*, on trouve les travaux suivants :

RUSHTON et NICHOLLS [223] : dosage direct de Al, Cu, Fe, Mg, Mn, Ti ; KURODA [137] : dosage de B, Ba, Cr, Ga, Sr, Tl, V ; IIDA et YAMAZAKI [110] : dosage de Ba, Ce, Co, Cr, La, Mn, Mo, Nd, Ni, Pb, Pr, Sr, Ti, V, Sr ; HEGEMANN et ZOELLNER [104] : dosage de As, Cr, Li, Na, P, Sr, Ti ; AHRENS [2-3], HAWLEY et McDONALD [96], MONNOT [177] : dosage des éléments en faible quantité ; BORISENOK [29] : dosage du gallium ; TURCKIAN et GORT et KULP [258] : dosage du strontium ; HAMAGUCHI et KURODA [92] : dosage de traces d'argent (0,03 p.p.m.) après séparation. BARROS [17] : dosage des éléments traces dans les muscovites ; AHRENS [3] : dosage des éléments traces dans la pollucite ; ASTAF'EV et coll. [9] : dosage direct de V, Ni, Cr, Cu dans les argiles (20 à 500 p.p.m.).

Sur l'analyse des *minéraux divers* on consultera :

WARING et WORTHING [269], SAILLARD, SCHEIBING et HEE [224] : dosage du plomb dans les zircons et les minéraux ; LINGARD [145] : dosage du béryllium ; MERCADIER et BENAVENTE [167] dosage de l'uranium ; MORRIS et BREWER [181] : dosage de l'indium dans la cassitérite ; HEGEMANN et Von SYBEL [101] : dosage des traces de Al, Fe, Ti (5 à 10 p.p.m.) dans le quartz.

2.2. Analyse des minerais.

L'intérêt de la spectrographie d'arc dans la prospection géochimique et dans l'étude des minerais est aujourd'hui bien connu. Parmi un nombre considérable de travaux extrêmement variés, nous retiendrons :

EFENDIEV [57] : dosage de Cd, Cr, Ge, Sb, Te ; MARKS et HALL [153] : dosage de Ge, Sn, Pb ; MARKS et JONES [154] : dosage de Be, Cd, In, Zn ; LIVSHIC et KASHLINSKAJA [147] : dosage des métaux précieux Au, Pt, Pd, Rh ; ALEKSEEVA et RUSANOV [7] : dosage du béryllium ; MOROSHKINA et PROKOF'EV [180] : dosage du vanadium ; MARKS et POTTER [156] : dosage du thallium ; MARKS et POTTER [155] : dosage de l'argent ; SCHNOPPER et ADLER [231] : dosage du plomb et du zinc ; KAUFMAN et DERDERIAN [121] : dosage des traces de tungstène (5 p. p. m.),

On peut également citer quelques méthodes intéressant des minerais de type particulier :

TAKEI [253] : dosage de As, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Ti, V, Zn dans les minerais de fer ; HAWLEY et MCDONALD [96] : dosage des constituants majeurs et des éléments traces dans les roches et les minerais de fer ; MINGUZZI et TELLURI [172] : dosage de Ni, Co, Cu et Mn dans les pyrites ; HEGEMANN et VON SYBEL [103] : analyse totale des pyrites et pyrites de fer ; MORRIS et BREWER [181] : dosage de l'indium dans la cassitérite ; STROCK [251-252] : recherche de divers éléments traces dans les minerais de sulfure de zinc ; HEGEMANN et LEYBOLD [100], HEGEMANN et VON SYBEL [102] : dosage des éléments traces dans les galènes ; HAWLEY et RIMSATE [97] : détermination des métaux précieux Au, Os, Pd, Rh, Ru, Ir dans les minerais d'uranium et dans les sulfures ; HEGEMANN et KOSTYRA [99] : détermination des éléments traces dans les minerais de zinc ; BUTLER [38], MURATA et coll. [187) : détermination des éléments des terres rares dans les minéraux et les minerais de terres cériques et yttriques. LEUTWEIN et ROSLER [143] ont analysé plus de mille échantillons de charbons d'origines diverses et trouvé les éléments suivants : Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Ga, Ge, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sr, Ti, V, W, Zn.

La méthode spectrographique d'analyse des cendres de charbon est décrite également par BENKO et SZADECZKY-KARDOSS [21] et utilisée par INAGAKI [115] FOSTERLUE [70] : dosage du germanium ; HALL et LOVELL [90] : dosage de l'arsenic dans l'anthracite ; O'NEIL et SUHR [199] : dosage des éléments traces dans les cendres de lignites ...

RAAL [216] utilise la spectrographie d'arc pour rechercher les éléments traces dans les diamants d'Afrique et trouve en particulier Si, Al, Mg, Ca, Fe, Li et Cu à des concentrations de quelques p.p.m. ...

2.3. Analyse des sols.

Les techniques d'analyse des éléments traces dans les sols sont assez semblables aux techniques d'étude des roches et des minéraux ; on distingue cepen-

dant, l'*analyse totale* du sol et l'analyse de l'extrait des *éléments assimilables* par le végétal (voir chapitre II, paragraphe 1.1.2). La recherche des éléments traces dans les sols présente un double intérêt : intérêt *géochimique* portant sur la totalité des éléments traces présents et intérêt *agronomique* et *physiologique* des oligo-éléments. De nombreuses méthodes font intervenir une séparation des éléments traces. On pourra consulter en particulier :

Lappi et Makitie [140] : dosage de Be, Co, Cu, Ga, Ge, Mn, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Zn, Zr ; Mehta et Dakshinamurti [164] dosage direct de B, Mn, Zn ; Scharrer et Judel [229] : détermination directe des éléments totaux et des éléments assimilables : Co, Cu, Mn, Mo, Ni, V, Zn ; Scharrer et Judel [229] détermination des éléments Ag, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn dans les sols après séparation sous forme de dithiocarbamates ; Specht, Koch et Resinicky [247] : dosage direct de B, Cu, Fe, Mg, Mn, Na ; Shimp, Connor, Prince et Bear [235] : dosage direct de Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Sr, Ti et dosage après séparation sous forme d'oximates de Bi, Cd, Co, Cr, Ga, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Zn ; Mirone et Rossi [173], Guelbenzu [88] : analyse des sols, dosage de Ag, Al, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Li, Mo, Ni, Sn, V, Zr ; Campbell et Nicholls [42] : dosage de Nb et Ta ; Cadiou [41] : dosage de l'étain ; Carrigan et Erwin [43] : dosage du cobalt dans les sols et extraits de sols ; Wells [271] : dosage du molybdène ; Beljaev et Paulenko [20] : dosage du chrome ; Perez [201] : dosage direct du bore ...

2.4. Analyse des eaux.

Nous considérons dans ce paragraphe les eaux de toute origine : eaux de *source*, eaux de *rivière*, eaux de *pluie*, eaux de *mer*, eaux *résiduelles*, eaux *industrielles*, eaux *polluées* ...

L'examen spectrographique des eaux est effectué sur l'extrait sec correspondant à un volume d'eau donné. Cet extrait est calciné puis étudié selon une technique semblable à l'analyse des sols calcinés ou des cendres végétales. Les méthodes d'enrichissement des éléments traces par précipitation ou extraction de complexes organiques sont applicables. Ikeda [112] sépare les traces d'indium des eaux minérales par extraction des dithizonates à partir de l'eau ajustée à *p*H 5-6 ; le résidu est calciné et spectrographié dans l'arc ; Marczenko [152] rapporte une étude critique sur l'utilisation de la dithizone dans l'analyse des eaux.

Nous retiendrons les exemples suivants :

Yamagata [275], Ikeda [114] : recherche et détermination des éléments traces dans les sources chaudes du Japon, Li, Rb et Cs sont trouvés à des concentrations supérieures à 10 µg/l, Sr, Ba 1 à 10 µg/l, Be et Ge 0,01-0,1 µg/l ; Ikeda [113] : recherche et détermination des éléments : Au, Ba, Be, Bi, Cd, Cu, F, Ga, Ge, Li, Mo, Pb, Rb, Sb, Sr, V, Zn; Ko [128] : analyse de l'extrait sec des eaux, dosage des traces Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn, Zr, avec addition d'indium comme étalon interne dans l'arc continu ; Borovik-

ROMANOVA et coll. [20] : dosage de Li et Sr dans les eaux naturelles ; CAROBBI et CIPRIANI [44] : dosage de Ag, Be, Co, Cr, Cu, Ga, Mn, Ni, Pb, Ti, V et Zn dans les eaux de sources italiennes ; BLACK et MITCHELL [27], HITCHCOCK et STARR [108] : analyse des eaux de mer, KLEIN [126] : analyse des eaux de rivière ...

3. ANALYSE DES PLANTES ET PRODUITS VÉGÉTAUX

L'analyse spectrographique est faite sur le produit débarrassé de toute substance organique par calcination ou traitement acide ; le mode opératoire spectrographique est en tout analogue à celui utilisé pour les sols et les minéraux.

Sur l'analyse des milieux végétaux, on doit retenir les ouvrages de MITCHELL [174], VANSELOV et LIEBIG [263] ainsi que ceux cités paragraphes 1 et 2.

L'analyse spectrale est faite, soit directement sur les cendres, soit sur l'extrait des éléments traces séparés du milieu de base, généralement sous forme de complexes organiques.

Les éléments pouvant généralement être déterminés directement sur les cendres végétales sont, outre les éléments de base Ca, Mg, K, Na, les éléments traces : Al, B, Ba, Cu, Fe, Li, Mn, Sr, Ti ; une séparation est en général nécessaire pour le dosage de Ag, Bi, Cd, Co, Cr, Ga, In, Mo, Ni, Pb, Sn, Ta, V, Zn, Zr ...

La plupart des publications mentionnées ci-dessous comme exemples d'application intéressent le dosage simultané de plusieurs éléments :

FARMER [61] dosage direct de Sr, Ba, Mn, Fe, Cu, Na, Mg, Ca dans les cendres de plantes ; CONNOR et HEINZELMAN [49] dosage direct de Cu, Fe, Mn sur les cendres végétales ; SMIT et SMIT [243] dosage direct de Cu sur les cendres végétales et dosage de Co et Mo sur le précipité des oxinates ; HEGGEN et STROCK [105] dosage des traces de Ag, Al, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Zn sur les cendres de plantes, après séparation à l'état d'oxinates et de cupferronates ; WARK [270] dosage de Co, Cu, Zn, Pb, Ag, Sn, Fe, Mn, après séparation à l'état de dithizonates ; PIENAAR [208] dosage direct de K, Ca, Mg, Na, Mn, Fe, Cu sur cendres végétales ; SHIMP, CONNOR, PRINCE et BEAR [235] dosage direct sur les cendres végétales de Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Sr, Ti dans un arc alternatif et dosage de Bi, Cd, Co, Cr, Ga, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Zn après séparation à l'état d'oxinates ; VANSELOV et BRADFORD [262] analyse directe des cendres, 1° : Ag, B, Cd, Cu, Ga, Hg, In, Li, Mo, Pb, Sb, Zn, 2° : Ba, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Sr, V, 3° : Al, Ce, Nb, Si, Ta, Ti, W, Zr; si la sensibilité est insuffisante, les éléments traces sont séparés à l'oxine ; BRAUN [33], SPECHT, KOCH et RESNICKY [247] dosage direct de Al, B, Ca, Cu, Fe, Mn, Na, P sur cendres ; STRASHEIM et CAMERER [249] dosage direct de Mg, Cu, Ba, Sr, Mn, Al, Fe sur les cendres végétales et dosage de Ni, Co, Mo, Sn, Pb, Ti, V, Cr ... après séparation des éléments à l'oxine, la thionalide, l'acide tannique ; SCHARRER et JUDEL [229] dosage de Ag, Co, Cu, Mn, Mo,

Ni, Pb, V, Zn dans les cendres par séparation des éléments sous forme de dithiocarbamates ; STRASHEIM et KEDDY [250], GUELBENZU [87], NAGATA [189] [190], ROZSA et GOLLAND [219] dosage des éléments traces dans les milieux végétaux ; certaines techniques portent sur le dosage d'un ou deux éléments particuliers, WELLS [271] dosage du molybdène dans les plantes et les sols; BELJAEV et PAULENKO [20] dosage du chrome dans les plantes.

Il est encore intéressant de signaler quelques techniques particulières relatives à l'étude des produits dérivés du milieu végétal. Ainsi, BLOCK et LEWIS [28] recherchent les éléments traces dans le papier et UCHASTKINA [260] relève spectrographiquement dans diverses variétés de papier la présence des éléments traces aux concentrations suivantes : Fe 5 - 2 000 p.p.m. ; Mn 0,5 - 2 660 ; Ti 0,7 - 1 000 ; Cu 0,5 - 400 ; Pb 1 - 200 ; Ba 1-10 ; Sn 0,05 - 4 ; Ag 0,05 - 4 ; Zr 1,6 - 17 ; Zn 5 - 165 ... BARTLET et FARMILO [18] analysent par spectrographie d'arc les cendres d'opium et utilisent la teneur des divers éléments traces comme critère d'origine. EISFELDER [59] étudie la fonction biochimique des éléments traces en homéopathie en analysant spectrographiquement une vingtaine de plantes médicinales. La spectroscopie d'arc est également utilisée à l'étude des produits alimentaires ; SANTOS RUIZ et coll. [225] recherchent et déterminent les éléments Ag, Al, Au, B, Ba, Be, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn, Zr dans les légumes, les fruits, les céréales ... ; GUELBENZU [87] dans le vin et le vinaigre ; GORBACH et VIOQUE-PIZARRO [84], dans les huiles comestibles, après minéralisation et en présence de nitrate de magnésium comme tampon spectral.

4. ANALYSE DES MILIEUX ET TISSUS ANIMAUX

Le protocole expérimental d'analyse des tissus animaux est semblable à l'analyse du milieu végétal : destruction et élimination de la matière organique par calcination ou attaque acide, dosage des éléments traces soit directement sur le résidu soit après séparation des constituants de base.

L'intérêt de l'analyse spectrographique est démontré par une multiplicité de publications qui intéressent les milieux animaux les plus divers : tissus, organes, liquides biologiques, sang ... Les progrès de la recherche médicale sont quelquefois en relation avec la détermination des éléments traces.

4.1. Analyse des éléments traces dans les tissus.

4.1.1. Méthodes générales.

Les méthodes suivantes intéressent plusieurs éléments et des milieux divers :

BERTRAND et BERTRAND [24] : détermination directe des métaux alcalins ; ROZSA et GOLLAND [219] : détermination directe de B, Cu, Fe, Mg, Mn dans les cendres de produits biologiques, avec l'arc alternatif, et détermination de Co, Mo et Zn avec l'arc continu, après séparation des éléments; KOCH et coll. [133]:

détermination des éléments traces dans une vingtaine d'organes humains normaux; SHIMP et coll. [235] : dosage direct de Al, Cu, Fe, Mg, Sr, Ti et dosage, après séparation des oxinates, de Bi, Cd, Co, Cr, Ga, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Zn dans les tissus divers ; SCHARRER et JUDEL [229] : dosage de Ag, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, V et Zn après séparation des éléments du milieu, à l'état de dithiocarbamates ; KEENAN et KOPP [123] : dosage du cobalt dans les tissus après séparation à l'α-nitroso-β-naphtol ; MONNOT [176] : dosage de Si et Be dans les tissus.

4.1.2. Méthodes spéciales.

DORFMAN et SHIPICYN [53] : dosage de Cu, Fe, Mg, Mn, Pb et Si dans l'encéphale humain ; BUTT et coll. [39] : recherche des éléments Cu, Zn, Fe, Mn, Pb dans les divers organes ; les auteurs donnent les valeurs moyennes suivantes en p.p.m. : *foie*, Cu 27 ; Zn 219 ; Fe 476 ; Mn 5 ; Pb 5.

rein, Cu 18 ; Zn 190 ; Fe 274 ; Mn 3 ; Pb 4.

cœur, Cu 18 ; Zn 118 ; Fe 234 ; Mn 1,5 ; Pb 1,9.

poumon, Cu 12 ; Zn 86 ; Fe 1 030 ; Mn 1,2 ; Pb 2,3.

cerveau, Cu 21 ; Zn 49 ; Fe 204 ; Mn 1,3 ; Pb 0,18.

rate, Cu 10 ; Zn 86 ; Fe 1 124 ; Mn — ; Pb 2,7.

GOLDBLUM et coll. [82] : détermination dans la peau, les ongles et les cheveux des éléments traces associés aux enzymes : Cu, Fe, Mg, Mn, Zn, et des autres éléments, Al, Ag, B, Pb, Si, Ti ; TOMIYAMA [256] : détermination des éléments traces après séparation à l'état de sulfures dans les os, le foie, l'estomac, les reins ; LAVROV [141] : analyse des os ; SILVESTRI [240] : analyse sur la répartition des éléments traces dans les cheveux en fonction de l'âge.

4.2. Analyse du sang et de l'urine.

MAUVERNAY [159] : dosage des éléments majeurs Ca, K, Mg, Na, et des éléments traces Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn dans le plasma sanguin et le sang total ; MONACELLI, TANAKA et YOE [175] : dosage direct de Cr, Cu, Mg, Ni, Zn dans les cendres de plasma sanguin ; THIERS, WILLIAMS et YOE [255], SMOCZKIEWICZOWA et MIZGASKI [245] : dosage du cobalt après séparation ; BRUSTIER et coll. [37], MURATA [186], PFEILSTICKER [204], KUMLER et SCHREIBER [136] : dosage du plomb dans le sang et l'urine ; ADDINK [1] dosage du zinc dans le sang ; MONNOT [176] : dosage de Si et Be dans l'urine ; EICHOFF et GEIL [58] : dosage du bore dans l'urine ; de WAEL [268] : dosage du thallium dans l'urine.

4.3. Applications de la spectrographie d'arc dans la recherche médicale.

La maladie de certains tissus peut être en relation avec leur teneur en éléments traces ; LOPEZ de AZCONA et coll. [150] ont comparé spectrographiquement la concentration des oligo-éléments Au, Al, Ba, Co, Cu, Fe, Mg,

Mo, Ni, Pb, Si, Ti dans les tissus humains *normaux* et *pathologiques* : utérus, ovaires, placentas, poumons, estomacs, foies, thyroïdes, kystes et tumeurs ; OLSON et coll. [198] : recherchent les éléments traces, en particulier Co, Cu, Cr, Fe, Zn dans les foies humains cancéreux et comparent leurs concentrations à celles des organes normaux ; la relation entre les éléments traces et les maladies du foie est également étudiée par BRUCKEL [36] ; VOINAR [266] recherche l'influence de l'âge et de l'état du système nerveux sur la concentration des éléments Ag, Al, Cr, Cu, Li, Mn, Ni, Pb dans les tissus divers ; KOVALEV [135] recherche les éléments traces présents à la fois dans les eaux de boissons et les calculs urinaires : Ag, Al, Ba, Bi, Cu, Cr, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Si, Sr, V, Zn.

Il convient enfin de noter l'emploi de la spectrographie en *médecine légale* et en *toxicologie* : WERNER [273] présente une revue des applications pratiques ; UMBERGER [261] décrit quelques méthodes spectrographiques utilisées dans l'analyse des viscères et des poisons contenant des métaux lourds.

4.4. Contrôle des produits alimentaires d'origine animale.

Il est souvent intéressant de connaître la concentration de certains éléments traces dans les produits d'origine animale livrés à la consommation alimentaire : lait, œufs, viande, graisses... MAUVERNAY et PERRIN [160] attribuent une valeur alimentaire aux produits selon leur teneur en oligo-éléments, ils trouvent dans le lait naturel les concentrations suivantes en p.p.m. : Cu 0,6 -0,2 ; Mn 5 - 2 ; Zn 2 - 1.

Les produits de conserve subissent une contamination résultant de l'emballage métallique ; GEHRKE et coll. [77] recherchent par méthode spectrographique les éléments Sn, Cu, Fe et Pb dans les laits concentrés, après un certain temps de conserve ; ainsi, l'étain initialement à la concentration de 20 p.p.m., atteint 215 p.p.m. après 340 jours de conserve ; le fer passe dans le même temps de 6,5 à 16,5 p.p.m. ; le cuivre (0,68 p.p.m.) et le plomb (0,35 p.p.m.) ne varient pratiquement pas.

5. ANALYSE DES MÉTAUX ET ALLIAGES DIVERS

Ce domaine d'application de la spectrographie est extrêmement vaste et il convient de définir spécialement le terme d'élément trace dans les métaux et alliages. L'élément trace au sens défini au début de ce livre c'est-à-dire l'élément entrant dans la composition d'un milieu à une concentration de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-5} n'a en général qu'un rôle secondaire dans la chimie et la physique classiques des métaux et alliages, à l'exception cependant de certaines substances utilisées en chimie nucléaire. Autrement dit, de telles concentrations ont une action très limitée sur les propriétés physiques du métal ou alliage de base ; en revanche, les éléments présents à des concentrations de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5}, et que nous pouvons considérer comme éléments traces

dans les métaux et alliages, ont souvent un rôle essentiel qui justifie un contrôle analytique préalable.

Quelques ouvrages généraux traitent de l'analyse spectrographique en métallurgie : BRODE [34], TWYMAN [259], HARRISON, LORD et LOOFBOUROW [94], SEITH et RUTHARDT [234], MONNOT [178], MICHEL [170], A. S. T. M. [13], WILLARD, MERRIT et DEAN [274], ROLLWAGEN [217], LOMONOSOVA et FAL'-KOVA [149], KHARKEVICH [125], HAVELKA, KEPRT et HANSA [95]...

On dispose de trois moyens techniques pour analyser spectroscopiquement un produit métallique : 1° solubilisation de l'échantillon dans un acide et étude spectrale de la solution à l'aide d'un arc alternatif ou intermittent avec une électrode tournante ; 2° solubilisation de l'échantillon dans un acide, évaporation d'un volume connu de solution dont le résidu sec est placé dans une électrode de graphite, étude spectrale dans un arc continu, intermittent ou alternatif ; 3° utilisation de l'échantillon étudié, comme électrode.

Les analyses de contrôle de pureté ainsi que la recherche de traces très faibles inférieures à 10^{-5} ou 10^{-6} exigent généralement une séparation du métal de base.

Les travaux cités ci-dessous sont classés par groupe de métaux.

Quelques publications rapportent des méthodes générales d'analyse spectrographique des traces dans les métaux et alliages : FRISQUE [72] : détermination de Al, B, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn dans un mélange tampon spectral d'oxyde de germanium et de graphite ; PITWELL [212] : détermination des traces de Ag, Al, Ba, Eu, Hf, La, Mo, Ni, Sm, Sn, Ti, V, Zn dans les métaux après séparation par précipitation ; NORRIS [193] : méthode générale de dosage des éléments traces ; PHILYMONOV [205] : revue des méthodes d'analyse spectrale des métaux purs et dosage des éléments traces aux concentrations de 10^{-6} à 10^{-9}.

5.1. Analyse des alliages à base de fer.

5.1.1. Aciers.

LAURENT [142] : dosage de Al, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V dans les aciers après solubilisation et évaporation de la solution sur électrode ; SHTUMAN et NEPOSHENVALENKO [239] : détermination de Cr, Mn, Ni, Si ; BRUCELLE [35] : détermination de Mo, Si, V ; VELASCO [264] : dosage des éléments Cr, Cu, Mo, Ni, V, W dans les aciers spéciaux à l'aide d'électrodes d'oxyde de zinc ; KLIMECKI et MAKARUCHA [127] : détermination de Cr, Mn, Mo, Ni, Si, V dans les aciers à faible teneur ; KOMAROVSKIJ [134] : analyse rapide des aciers hautement alliés, dosage de Al, B, Co, Cr, Mn, Mo, Nb, Ni, Si, Ti, W ; WEISBERGER et coll. [272] : analyse du fer et de l'acier avec l'arc alternatif, dosage de Ag, Al, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Si, Sn, Ti, V ; HEFFELFINGER et coll. [98] : analyse et contrôle du fer de haute pureté : le fer est séparé des éléments traces par extraction à l'éther ; sur le résidu, sont déterminés les éléments Al, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti, V, W, Zr ; les éléments As, Cd, Mo, Sb, Sn sont

déterminés spectrographiquement après avoir été séparés des métaux précédents, par précipitation à l'état de sulfures en présence de cuivre comme entraîneur ; STEINBERG et BELIC [248] : détermination de Pb et Sn dans les aciers inoxydables ; FLICKINGER et coll. [67] : dosage avec l'arc alternatif du plomb après séparation anodique ; RUNGE, BROOKS et BRYAN [221] : dosage du bore à la concentration de 1 p.p.m. dans les aciers à l'aide de l'arc intermittent ; PATERSON [200] : dosage du plomb à la concentration de 0,15 - 0,35 % ; IIJIMA [111] : dosage de As (0,03 - 0,1 %) et Si (0,015 - 0,06 %) dans les aciers ; ECKHARD et KOCH [56] : méthode générale de détermination des éléments traces dans les aciers ; OLDFIELD [196] : détermination des éléments traces inférieurs à 100 p.p.m. dans les aciers ...

5.1.2. Fontes.

BERTA et PALISCA [23] : dosage de Cu, Mn, Mo, Si ; FRICK et LAUER [71] : méthode générale de détermination des éléments traces dans la fonte, dosage de Al, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Sn, Ti, V ; MORITZ [179] : analyse de la fonte grise, dosage de C, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Si ; SCALISE [226] : détermination directe de Mn (0,01 - 2 %), Cr (0,05 - 1,0 %), Ni (0,1 - 2), Mo (0,05 - 1), V (0,05 - 0,4 %) ; KENNEDY [124], dosage du cérium aux concentrations de 50 - 500 p.p.m. ...

5.2. Alliages à base de cuivre.

SCHATZ [230] : détermination de Fe, Pb, et In dans le cuivre et les alliages à base de cuivre ; PHILYMONOV et ESSEN [206] : dosage des traces de As, Bi, Fe, Pb, Sb aux concentrations de 20 à 1 000 p.p.m. dans les laitons ; DEAL [51] : dosage du plomb (5 - 50 p.p.m.) dans le cuivre à l'aide de l'arc alternatif ; AIDAROV [6] : dosage du lithium (10 - 500 p.p.m.) dans le cuivre ; SCHATZ [230] : détermination des traces, Al, Bi, Fe, Ni, Sn, Pb (sensibilité 10 p.p.m.) et Te, As et P (sensibilité 40 p.p.m.) dans le cuivre et ses alliages ; VORSATZ [267] : analyse spectrographique du cuivre de haute pureté, recherche et détermination des impuretés ; KASHIMA et YASUDA [119] : détermination de P, Pb, et Zn dans les bronzes ...

5.3. Alliages à base d'aluminium et de magnésium.

ERDEY, GREGUS et KOCSIS [60] : détermination spectrographique de Cr, Mg, V et Zn dans l'aluminium à des teneurs de quelques p.p.m. ; PITWELL [212] : détermination de 23 éléments à l'état de traces et en particulier de Al, Ca, Cu, Mn, Si, dans le magnésium, l'aluminium et leurs alliages ; NUCIARI [194] : analyse de l'aluminium purifié, dosage de Cu, Fe, Si ; PRICE [215] : dosage simultané des éléments traces : Ag, Al, Be, Ca, Cd, Ce, Cu, Fe, La, Pb, Mn, Ni, Si, Sn, Ti, Zn, Zr dans le magnésium et ses alliages ; CHIRKINYANTS et coll. [48] : revue des méthodes d'analyse spectrale de l'aluminium et ses alliages ; MAYER et PRICE [162] : revue des méthodes d'analyse chimique et spectrographiques du magnésium et ses alliages ...

5.4. Alliages à base de nickel et de chrome.

JAYCOX et PRESCOTT [116] : détermination de Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Si et Ti dans les alliages de nickel à des concentrations de 30 à 2 000 p.p.m. SHVARTS et GRANFELD [237] : dosage des impuretés Co, Cu, Sn et Zn dans le nickel, après séparation chimique.

BEALE [19] : analyse du chrome après attaque sulfurique et évaporation à sec, détermination de Ag, Al, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Si, Sn, avec des limites de sensibilités variables de 1 à 5 p.p.m. suivant les éléments ; NIEBUHR et POTMANN [191] : recherche des traces de plomb dans le chrome et l'oxyde de chrome : après avoir séparé le plomb par volatilisation dans un arc, il est recueilli puis excité dans un autre arc en courant continu, la limite de sensibilité est 10 p.p.m. ; RUPP, KLECAK et MORRISON [222] : dosage des traces de Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Sn, Ti, Zn (0,1 à 100 p.p.m.) dans le nickel de grande pureté.

5.5. Alliages à base de plomb, zinc et étain.

BENNET [22] : détermination de Al, Ca, Cu, Fe, Mg et Zn dans le plomb et les produits de corrosion du plomb ; DOWNAROWICZ et MALECKI [54] : analyse du plomb, dosage des traces de Ag (20 - 100 p.p.m.), Cu (15 - 500), Bi (10 - 500), Cd (20 - 100), Tl (70 - 560) ; SCALISE [227] : détermination directe des impuretés dans le plomb avec les sensibilités suivantes en p.p.m., Cu 50, Bi 20, Sb 100, Sn 40, Ag 10 ; TAYLOR et coll. [254] : détermination directe de Ag, As, Bi, Cd, Cu, Ni, Sb, Te, Tl, Zn aux concentrations de 5 à 50 p.p.m. dans le plomb.

GUTKINE [89] : analyse du zinc, dosage des impuretés Cu (1 p.p.m.), Fe et Pb (10 p.p.m.), Cd (100 p.p.m.) après séparation des éléments par précipitation sous forme de sulfures ; SHVARTS et KAPORSKII [238] : dosage des impuretés du zinc après séparation du zinc par distillation sous vide ; MATSUMOTO et OTO [158] : dosage direct de Pb, Fe, Cd et Sn dans le zinc à des concentrations de 0,06 à 0,1 %. SHVARTS et PORTNOVA [233] : dosage des éléments traces dans l'étain purifié après séparation chimique, Ag (0,005 p.p.m.), Bi, Pb, Ga, Ni (0,5 p.p.m.), Co, Au, In (0,1 p.p.m.), Sb (0,5 p.p.m.) ; PISAREV et coll. [210] dosage direct de Pb, Cu, Sb et Fe dans l'étain aux concentrations de 0,01 à 2 %.

5.6. Métaux et alliages divers.

MIKHAILOV et VELICHKO [171] : détermination de Cu, Fe, Mn, Ni, Si, dans le cobalt métallique ; SCALISE [228] : dosage des impuretés Bi, Cu, Pb, Sb, Tl, Zn dans le cadmium ; POLYAKOV et RUSANOV [213] : analyse du vanadium, dosage de As, Bi, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Sb, Si ; GEGECHKORI [76] : analyse du tungstène, dosage de Al, Ca, Fe, Mg, Si.

PHILYMONOV et coll. [207]: analyse du titane, dosage des impuretés Al, Co,

Cr, Fe, Mg, Mo, Nb, Ni, Si, V, W, dans le titane aux concentrations de 0,01 à 0,1 % ; MELAMED [165] : dosage de As, Bi, P, Pb, Sb dans le titane ; RUNGE et BRYAN [220] : dosage de l'aluminium dans les alliages de titane ; KOCH [129] : détermination des éléments traces dans le titane à la concentration de 0,1 p.p.m. après extraction au dithiocarbamate de pyrrolidine ; LOMONOSOVA [148] : analyse du tantale, dosage de Nb, Ti, Si, Fe, Sn, Ni ; HUNT et PISH [109] : analyse du bismuth, dosage de Ag, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn, aux concentrations de 0,5 p.p.m. à 1 %.

6. ANALYSE SPECTROGRAPHIQUE DES PÉTROLES, HUILES, ESSENCES, LUBRIFIANTS ET PRODUITS DÉRIVÉS

Les applications de la spectrographie à l'analyse des produits pétroliers, huiles combustibles et huiles de graissage tiennent aujourd'hui une place importante. Les résidus de la distillation du pétrole, les distillats eux-mêmes, renferment souvent des teneurs notables d'éléments traces (1 à 100 p.p.m.) en relation directe avec la composition du sous-sol d'origine. Le problème analytique relatif aux éléments traces dans les huiles lubrifiantes intéresse à la fois la composition des huiles neuves et des huiles usées. En effet, la composition qualitative et quantitative des particules métalliques dans une huile usée est liée aux propriétés lubrifiantes de l'huile et peut servir de critère de qualité ou d'usure.

L'examen spectrographique est généralement fait sur les cendres par les méthodes classiques : dans certaines techniques, l'échantillon est évaporé directement sur une électrode de graphite. De nombreuses méthodes récentes utilisent l'étincelle alimentée par la solution étudiée, comme source d'excitation (voir chapitre XVIII). Cependant, l'analyse des huiles de graissage usées contenant des particules métalliques en suspension exige une minéralisation de l'échantillon pour rassembler la totalité des éléments dans les cendres qui sont ensuite analysées dans l'arc. Les éléments les plus fréquemment recherchés et dosés dans les dérivés du pétrole sont : Ag, Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Sr, V, Zn ...

6.1. Analyse des pétroles, essences, combustibles.

GAMBLE et JONES [74] : analyse des produits de distillation du pétrole ; l'échantillon est évaporé à sec en présence de nitrate de magnésium devant servir de tampon spectral dans l'arc continu, les éléments Cr, Mn, Ni et V sont déterminés à des concentrations de 0,1 à 2,0 p.p.m. dans le produit initial ; BARNEY [15] : analyse des pétroles et dérivés ; les éléments traces sont extraits du milieu par l'acide sulfurique concentré, l'extrait est évaporé à sec, repris à l'acide chlorhydrique et un volume de 0,2 ml est évaporé sur une électrode de graphite d'un arc continu, les éléments Cu, Fe, Mn, Na, Ni,

Pb, V, Zn sont déterminés avec des sensibilités de 0,02 à 0,1 p.p.m. suivant les éléments ; McEvoy, Milliken et Juliard [168] : dosage de Ni et V dans les produits pétroliers à des concentrations de 0,1 à 1 000 p.p.m. après séparation des éléments par adsorption sur un mélange activé de silice et alumine ; Hansen et Hodgkins [93], Childs et Kanehann [47] : dosage de Ag, Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Pb, Si dans des résidus de pétroles calcinés ; Kanehann [117] : dosage du vanadium dans les produits pétroliers ; Gent, Miller et Pomatti [78] : détermination de Ba, Ca, Mg, Na, P, Pb, Sn et Zn dans les produits et dérivés pétroliers après calcination de l'échantillon ; Cornu [50] : détermination de Fe, Ca, Ni, Mn, Cu, V et Sn dans les produits pétroliers après évaporation de l'échantillon sur l'électrode de graphite d'un arc alternatif.

Gamble et Kling [75] : analyse de cendres de pétroles, dosage de Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, V avec du carbonate de lithium comme tampon spectral et du lithium comme étalon interne ; Dyroff, Hansen et Hodgkins [55] : analyse des cendres de pétroles à l'aide de carbonate de lithium comme tampon spectral, et de cobalt comme étalon interne, étude statistique des méthodes de préparation de l'échantillon spectrographié ; Smith [244] : analyse des cendres de combustibles liquides, dosage de Mn à la concentration de 0,1 % et dosage de Cu, Cr, Ni, Pb, Zn aux concentrations de 0,01 à 0,1 % ; Vigler et Conrad [265] : dosage de V et Fe dans le coke de pétrole, avec l'oxyde de germanium comme tampon spectral ; Noar [192], revue des applications de l'analyse spectrale dans l'industrie du pétrole.

6.2. Analyse des huiles lubrifiantes et des graisses.

Ham, Noar et Reynolds [91] : analyse des huiles, détermination des éléments traces en solution dans l'huile neuve et des particules métalliques dans l'huile usée, aux concentrations suivantes en p.p.m. : P 50 à 3 000, Zn 70 à 3 000, Ca, Ba, et Pb 50 à 3 000, Cu 3 à 100, Fe 50 à 100 ; Karchmer et Gunn [118] : méthode générale d'analyse des cendres et comparaison avec les méthodes spectrophotométriques et colorimétriques ; Meeker et Pomatti [163] : dosage de Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Pb, Si, Sn dans les huiles en vue de l'étude de l'usure et de la corrosion des machines ; Gent, Miller et Pomatti [78] : dosage des éléments traces dans les huiles et les graisses neuves et usées et dans les dépôts des machines, analyse spectrale en présence d'oxyde de cuivre comme tampon ; Luther et Bergmann [151] : dosage de Al, Cd, Ca, Cr, Cu, P, Pb, et Zn dans les huiles neuves et usées à différents degrés de contamination ; A. S. T. M. [13] Linnard et coll. [146], Gillette, Boyd et Shurkus [79] : dosage de B, Ca, Cr, Cu, Fe, Pb, Si ... dans les huiles neuves et usées ; Borsov et Il'ina [31] : dosage de Al, Mn, Pb, Sn, Zn ; Barney [16] : dosage du cuivre dans les huiles de turbine (0,1 à 50 p.p.m.) ; Fry [73] : étude des diverses méthodes spectrographiques d'analyse des huiles lubrifiantes ; Foote [68], Noar [192] : revue des applications de l'analyse spectrale à l'étude des huiles.

7. APPLICATIONS DIVERSES DE LA SPECTROGRAPHIE D'ARC

Les travaux mentionnés dans ces paragraphes intéressent des milieux très divers : matières premières, produits chimiques, engrais, matériaux de construction, produits réfractaires, textiles, matériaux utilisés en énergie nucléaire, semi-conducteurs ; les applications s'étendent également aux recherches criminologiques et toxicologiques, aux problèmes de pollution atmosphérique...

Les références citées ne constituent qu'une liste très incomplète, qui n'a d'autre but que de montrer la diversité des applications de l'analyse spectrographique.

7.1. Produits chimiques, engrais, textiles.

McLure et Kitson [169] : dosage des impuretés Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Si dans l'oxyde de cobalt Co_3O_4 ; Mellichamp [166] : analyse du bioxyde de manganèse ; Glagolev [81] : détermination de As, Pb, Sb, Sn dans l'oxyde de chrome à des concentrations de 2 - 300 p.p.m. ; Beyer et Aepli [25] dosage après séparation chimique des impuretés dans le chlorure d'ammonium aux concentrations suivantes, en p.p.m. : Ni 0,2 à 8 — Fe 0,2 à 6, Pb 0,1 à 4 — Cu 0,1 à 0,8 ; Chichilo, Specht et Whittaker [46] : détermination de Al, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, V, Zn dans la chaux agricole.

Peterson et Currier [203] : dosage de Ag, Al, Bi, Cu, Mg, Ni, Pb, Zn dans le sélénium à l'aide du palladium comme étalon interne ; Hunt et Pish [109] : dosage direct de Ag, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn dans le bismuth aux concentrations de 0,5 p.p.m. à 1 % ; Polyakov et coll. [214] : dosage direct de Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Pb, Sn, Si, W, Zn dans le béryllium ; Oberlander [195] : analyse du platine, dosage de Au, Pd, Rh, Cu, Fe, Ir, Ag et Ni ; Lewis, Ott et Hawley [144] analyse du rhodium raffiné, dosage de Ir, Pd, Cu, Fe, Ni ; Babaiev et Evstafiev [14] : analyse du rhodium et de l'iridium raffinés, dosage des traces de Al, Ca, Mg, Si, Sn ...

Rouir et Vanbokestal [218], Gillis et Eeckhout [80] : analyse des scories ; Pitt et Fletcher [211] : recherche du germanium dans le charbon et la suie ; Koch et Dedie [132] : analyse des cendres de fibres textiles artificielles, détermination des impuretés après extraction au dithiocarbamate de pyrrolidine et la dithizone ; Torok et Szakacs [257] : dosage de traces de cuivre dans les cultures de pénicilline ; Smoczkiewiczowa et Mizgalski [245] : détermination du cobalt dans la vitamine B 12 et dans le sang ...

7.2. Analyse des matériaux utilisés en énergie nucléaire.

Les applications des méthodes spectrochimiques à l'analyse des substances utilisées dans les réacteurs nucléaires sont étudiées par Feldman [65], Feldman et Musick [66]. On peut citer également :

BIRKS [26] : dosage des traces (2.10^{-11}) de béryllium dans le graphite ; DEMIDOV et GORBOUNOV [52] : dosage de Al, Ca, Fe, Mg, Si (0,1 à 10 p.p.m.) dans les carbones et les graphites purifiés ; ARTAUD et CITTANOVA [8] : dosage du lithium (0,1 p.p.m.) dans le calcium nucléaire ; PESIC et coll. [202] : analyse de l'uranium, dosage de B et Cd (0,1 p.p.m.), Fe, Cu, Cr, Li, V (1 p.p.m.), Mn (2 p.p.m.), Mo (3 p.p.m.), Ni (5 p.p.m.) ; SMART et WEBB [242] : détermination du calcium et du zirconium dans les alliages bismuth-uranium ; FORNWALT et HEALY [69] : détermination des impuretés dans le niobium (B,1 p.p.m., Al, Cd, Cr, Co, Fe, Mn, Mo, Ni, Si, Sn, Ti, Zr 10 p.p.m.) ; FASSEL et de KALB [63] : détermination des impuretés dans le thorium ; ARTAUD et coll. [8 *bis*] : détermination des impuretés de l'uranium, du zirconium et du plutonium.

FARRELL, HARTER et JACOBS [62] : détermination des impuretés dans le zirconium ; GORDON et JACOBS [86] : recherche et dosage des traces dans le zirconium et le hafnium (Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Si, Ti, W) ; KOCH [130] : dosage des éléments traces (26 éléments) dans le zirconium à la concentration de 0,1 p.p.m. après séparation au dithiocarbamate de pyrrolidine ; FASSEL, QUINNEY, KROTZ et LENTZ [64] : dosage des terres rares ; HETTEL et FASSEL [106] : détermination des traces de terres rares : Gd, Tb, Ho, Sm, Dy dans le zirconium après séparation du zirconium sur échangeur d'ions.

7.3. Analyse des semi-conducteurs.

La fabrication des cristaux semi-conducteurs et leur utilisation en électronique sont liées à leur très haute pureté dont dépendent leurs qualités essentielles. L'analyse spectrale intéresse les substances en cours de purification, à l'état de métal ou de combinaison chimique, ainsi que les produits fabriqués, le contrôle d'impuretés inférieures à la concentration de 1 p.p.m. exigeant généralement la séparation chimique globale des traces.

Nous avons retenu les travaux suivants :

GOLLING [83] : détermination de Ag, Bi, Co dans le gallium et Cu, Ca, Mg dans l'indium et d'une façon générale des impuretés B, Al, Ga, In, As, Sb dans les combinaisons semi-conductrices ; MOZGOVAYA [184] : dosage de B, Al, Cd, Fe, Mg, Ti à l'état de traces (1 p.p.m.) dans les semi-conducteurs ; MORRISON et RUPP [182] : dosage du bore (0,001 à 1 p.p.m.) dans le silicium, après séparation chimique ; SHVANGIRAZADE et MOZGOVAYA [236] : dosage de B, Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Ti dans le silicium purifié ; KOCH (131) : analyse des impuretés (30 éléments) à l'état de traces de l'ordre de 0,1 à 1 p.p.m. dans le silicium, après enrichissement par extraction à la dithizone et l'oxine ; MURT [188] : dosage du gallium dans les transistors et les alliages indium-gallium ; MORRISON, RUPP et KLECAK [183] : détermination des impuretés dans le carbure de silicium (0,001 à 0,1 p.p.m.) ... SMALES [241] : comparaison des différentes méthodes de détermination des impuretés dans les semi-conduc-

teurs, spectroscopie d'émission et de masse, polarographie, colorimétrie, fluorimétrie, radioactivation.

7.4. L'analyse spectrographique en criminologie, en toxicologie et dans la détection des fraudes.

La spectrographie en tant que méthode de microanalyse et analyse de traces est exploitée en criminologie pour détecter ou identifier la nature et la composition minérale des traces et empreintes consécutives à certains cas d'effractions, vols, accidents de la route... MAYER [161] : décrit quelques cas pratiques d'applications de l'analyse spectrale ; SCHONTAG [232] étudie, à propos d'un crime, le trajet parcouru par une balle de révolver en déterminant spectrographiquement l'antimoine dans les traces laissées par la balle dans les tissus et vêtements à l'endroit de la blessure.

L'analyse spectrale apporte également son concours dans l'identification de l'origine d'empoisonnements naturels ou provoqués, à base de poisons minéraux et composés métalliques ; WERNER [273] passe en revue les applications possibles ; GORDON [85] détermine les éléments traces Ag, Ba, Bi, Cd, Cu, Mn, Pb, Sb, Sn, Tl et Zn (sensibilité 2 à 500 p.p.m.) dans les milieux où ils sont susceptibles d'être nocifs ; MARTIUS [157] étudie par procédé spectrographique l'empoisonnement par le thallium ; une revue récente des applications de l'analyse spectrale est rapportée par UMBERGER [261].

7.5. Analyse spectrographique dans l'étude de la pollution atmosphérique.

L'emploi de l'analyse spectrale dans l'étude des problèmes de pollution se développe depuis quelques années : l'analyse est effectuée sur les poussières et fumées dans l'atmosphère au voisinage d'ateliers et usines où sont traités des produits pulvérulents. Les impuretés sont séparées de l'atmosphère par filtration.

OSHRY, BALLARD et SCHRENK [197] déterminent les traces de Pb, Cd et Zn dans les poussières et les fumées ; KEENIAN et BYERS [122] rapportent une méthode générale de détermination des traces de Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, V dans l'air ; BYKHOVSKAYA et BABINA [40] recherchent principalement Pb, Zn, Tl ; SOUDAIN [246], BRASH [32], LANDIS et COONS [139] déterminent le béryllium dans l'air et les poussières de l'air à des concentrations de 0,05 μg Be/m^3.

BIBLIOGRAPHIE

[1] ADDINK, W. W. H., Méthode améliorée de détermination du zinc dans le sang. *Rec Trav. Chim. Pays-Bas* **74**, p. 197-205 (1955).

[2] AHRENS, L. H., Examen spectrochimique quantitatif des éléments traces dans la pollucite (anglais). *Ann. Mineral* **30**, p. 616 (1945).

[3] AHRENS, L. H., Analyse des constituants mineurs dans la pollucite (anglais). *Ann. Mineral* **32**, p. 44 (1947).

[4] AHRENS, L. H., « *Spectrochemical Analysis* » (anglais). Ed. Addison Wesley Press Inc. Londres (1950).

[5] AHRENS, L. H., « *Quantitative Spectrochemical Analysis of Silicates* » (anglais). Ed. Pergamon Londres 122 p. (1954).

[6] AIDAROV, T. K., Détermination spectrographique du lithium dans le cuivre (russe). *Trudy Vsesoyuz. Nauch. Issledo.* **31**, p. 188-190 (1956).

[7] ALEHSEEVA, V. M. et RUSANOV, A. K., Méthode spectroscopique de détermination du béryllium dans les minerais et les minéraux (russe). *Zhur. Anal. Khim.* **12**, p. 23-29 (1957).

[8] ARTAUD, J. et CITTANOVA, J., Détermination spectrographique du lithium dans le calcium nucléaire. *GAMS. XX^e Cong.* Paris, p. 221-228 (1957).

[8 *bis*] ARTAUD, J. et coll. Analyse spectrographique de l'uranium *Rap. CEA* (1959). id. Analyse spectrographique du zirconium. *Rap. CEA* (1959). id. Analyse spectrographique du plutonium. *Pub GAMS*, p. 158-189 (1960).

[9] ASTAF'EV, N. V., RUBINOVICH, R. S. et JAKOVLEVA, S. A., Dosage de V, Ni, Cr, Cu dans les argiles par la méthode spectrale (russe). *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. Ser. Fiz* **19**, p. 192-193 (1955).

[10] A. S. T. M., *Methods of Spectrochemical Emission Analysis* (anglais). Ed. A. S. T. M. Philadelphia 488 p. (1957).

[11] A. S. T. M., *Spectrochemical Analysis of Traces Elements* (anglais). Ed. A. S. T. M. S T P 221 (1958).

[12] A. S. T. M., Revue de la bibliographie sur l'analyse spectrochimique (anglais). A. S. T. M. STP 41-A (1920-1939) parue en 1941 ; A. S. T. M. STP 41-B (1940-1945) parue en 1947 ; A. S. T. M. STP 41-C (1946-1950) parue en 1954 ; A. S. T. M. STP 41-D (1951-1955) parue en 1957.

[13] A. S. T. M., *Les méthodes préconisées pour l'analyse spectrochimique des huiles lubrifiantes usées des Diesels* (anglais). Ed. A. S. T. M. 88 p. (1956).

[14] BABAIEV, A. V. et EVSTAFIEV, O. N., Dosage spectral de Ca, Mg, Al, Si et Sn dans le rhodium et l'irridium raffinés (russe). *Zhur. Anal. Khim.* **13**, p. 304-308 (1958).

[15] BARNEY, J. E., Détermination des métaux à l'état de traces dans les distillats de pétroles (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1283-1284 (1955).

[16] BARNEY, J. E., Détermination spectrochimique du cuivre dans les huiles de turbine (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 567-568 (1954).

[17] BARROS, M. Y., Détermination spectrochimique des éléments traces dans les muscovites espagnoles et portugaises (espagnol). *Notas y comuni. Inst. Geol. y Minero España* **45**, p. 15-24 (1957).

[18] BARTLET, J. C. et FARMILO, C. G., La détermination de l'origine de l'opium au moyen de la composition des cendres (anglais). *Can. J. Technol.* **33**, p. 134-151 (1955).

[19] BEALE, H. J., Analyse spectrochimique du chrome (anglais). *Austral. Dept. Sup. Def. Stand. Labs. Tech. Note* n° 36, p. 1-6 (1955).

[20] BELJAEV, J. I. et PAULENKO, L. I., Dosage des traces de chrome dans les sols et les plantes à l'aide de l'analyse spectrale (russe). *Trudy Biogeokhim. Lab. S. S. S. R.* **10**, p. 6-30 (1954).

[21] BENKO, I. et SZADECZKY-KARDOSS, G., Dosage spectrographique des éléments à l'état de traces dans les cendres de charbon (hongrois). *Magyar. Kem. Folyoirat* **63**, p. 78-84 (1957).

[22] BENNET, W. J., Analyse spectrochimique des produits de corrosion superficiels des gaines des câbles en plomb (anglais). *App. Spectroscopy* **11**, p. 73-76 (1957).

[23] BERTA, R. et PALISCA, A., Analyse spectrographique de la fonte (anglais). *Spectrochim. Acta* **5**, p. 87-96 (1952).

[24] BERTRAND, G. et BERTRAND, D., Méthode de microdosage des métaux alcalins applicables aux milieux d'origine biologique. *Mikrochim. Acta* **36**, p. 1004-1014 (1951).

[25] BEYER, K. W. et AEPLI, O. T., Détermination spectrochimique des traces d'impuretés dans le chlorure d'ammonium commercial (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 1779-1780 (1957).

[26] BIRKS, F. T., Estimation spectrographique de très faibles quantités de béryllium par la technique à couche cathodique (anglais). *Spectrochim. Acta* **7**, p. 231-237 (1955).

[27] BLACK, W. A. et MITCHELL, R. L., Les éléments traces dans les algues brunes et dans l'eau de mer (anglais). *J. Mar. Biol. Ass. Unit. Kingdom* **30**, p. 575-584 (1952).

[28] BLOCK, L. C. et LEWIS, J., Analyse du papier (anglais). *Tappi* **39**, n° 2, p. 182A-3A (1956).

[29] BORISENOK, L. A., Détermination spectrographique quantitative du gallium dans les silicates et les minéraux (russe). *Zhur Anal. Khim.* **12**, p. 704-707 (1957).

[30] BOROVIK-ROMANOVA, T. F., KOROLEV, V. V. et KUTSENKO, Y. I., Détermination spectrographique de Sr et Li dans les eaux naturelles (anglais). *Zhur. Anal. Khim.* **9**, p. 265-269 (1954).

[31] BORSOV, V. P. et IL'INA, E. V., Analyse spectrale quantitative des impuretés dans les huiles de graissage (russe). *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R. Ser. Fiz.* **12**, p. 209 (1955).

[32] BRASH, M. P., Analyse spectrographique des échantillons d'air en vue de la contamination par le béryllium (anglais). *Appl. Spectroscopy* **14**, p. 43-45 (1960).

[33] BRAUN, H. E., L'excitation par l'arc continu condensé dans l'analyse spectrochimique des produits végétaux (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 1076-1079 (1958).

[34] BRODE, W. R., « *Chemical Spectroscopy* » (anglais). Ed. John Wiley, New-York (1954).

[35] BRUCELLE, G., Analyse spectrographique des constituants à l'état de traces dans les aciers. *XIV^e Congrès GAMS*, p. 63-79 (1951).

[36] BRUCKEL, K. W., Signification des éléments traces dans le foie (allemand). *Dent. Med. Worchschr.* **80** (1955).

[37] BRUSTIER, V., CORNEC, P. et TRICHE, H., Détermination spectrographique du plomb dans le sang. *C. R. Acad. Sci.* **234**, p. 2367-2369 (1952).

[38] BUTLER, J. R., Détermination spectrographique des terres rares (anglais). *Spectrochim. Acta* **9**, p. 332-340 (1957).

[39] BUTT, E. M., NUSBAUM, R. E., GILMOUR, T. C. et DIDIO, S. L., L'usage du spectrographe à émission pour l'étude des éléments inorganiques dans les tissus humains (anglais). *Am. J. Clin. Pathol.* **24**, p. 385-394 (1954).

[40] BYKHOVSKAYA, M. S. et BABINA, M. D., Détermination du plomb, zinc, thallium dans l'air (russe). *Gigiena i Sanit.* **21**, p. 26-30 (1956).

[41] CADIOU, P., Recherche et étude d'une méthode spectrographique de dosage de l'étain dans les sols. *XX^e Congrès GAMS*, Paris, p. 185-194 (1957).

[42] CAMPBELL, C. S. et NICHOLAS, D., Détermination spectrographique du niobium et du tantale dans les sols de Sokulu (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1937 (1953).

[43] CARRIGAN, R. A. et ERWIN, T. C., Dosage du cobalt dans les sols par analyse spectrographique suivant une préconcentration chimique (anglais). *Soil. Sci. Soc. Amer.* **15**, p. 145-149 (1951).

[44] CAROBBI, G. et CIPRIANI, C., Recherche géochimique sur les eaux minérales de Montecatini Terme (italien). *Rend. Soc. Mineralog. Ital.* **10**, p. 226-252 (1954).

[45] CHAPMAN, C. A. et SCHWEITZER, G., Eléments traces dans les roches des magnats d'olivine de New-Hampshire (anglais). *Ann. Jour. Sci.* **245**, p. 597 (1947).

[46] CHICHILLO, P., SPECHT, A. W. et WHITTAKER, C. W., Détermination de certains éléments dans les calcaires agricoles par séparation de groupes et spectrographie (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **38**, p. 903-912 (1955).

[47] CHILDS, E. B. et KANEHANN, J. A., Application du secteur logarithmique à l'analyse spectrographique quantitative des résidus calcinés de pétrole (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 222-225 (1945).

[48] CHIRKINYANTS, G., GOS'DVASSER, L. et SUVORAVA, V., *L'analyse spectrale des alliages d'aluminium* (russe). Ed. Sudpromgis Leningrad, 40 p. (1955).

[49] CONNOR, R. T. et HEINZELMAN, D. C., Application de la méthode des largeurs de raies dans l'évolution des spectres dans l'analyse spectrochimique des produits végétaux (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 1667-1669 (1952).

[50] CORNU, M., Dosage spectrographique des contaminants métalliques dans les produits pétroliers. *XX^e Congrès GAMS*, Paris, p. 91-98 (1957).

[51] DEAL, S. B., Détermination spectrographique du plomb dans le cuivre de haute conductibilité, libre d'oxygène (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 753-755 (1955).

[52] DEMIDOV, A. et GORBOUNOV, L. B., Méthode spectrale de dosage des impuretés dans les carbones et graphites de haute pureté (russe). *Zavod. Lab.* **25**, p.-956-958 (1959).

[53] DORFMAN, S. I. et SHIPICYN, S. A., Dosage de quelques métaux dans l'encéphale humain (russe). *Biokhimija S. S. S. R.* **20**, p. 136-139 (1955).

[54] DOWNAROWICZ, J. et MALECKI, W., Analyse spectrographique du plomb pur (polonais). *Przemyst Chem.* **11**, p. 687-691 (1955).

[55] DYROFF, G. V. HANSEN, J. et HODGKINS, C. R., Comparaison des méthodes spectrochimiques et semi-micro méthodes d'analyse des cendres de pétrole (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1898-1905 (1953).

[56] ECKHARD, S. et KOCH, W., Dosage spectrographique des éléments à l'état de traces dans l'acier sur électrodes mobiles (allemand). *Arch. Eisen* **28**, p. 731-738 (1957).

[57] EFENDIEV, F. M., Développement d'une méthode spectrochimique d'analyse des éléments traces dans les minerais et les roches (russe). *Trudy. Inst. Fiz. I. Nat. Akad. Nauk. Azerb. S. S. S. R.* **6**, p. 3-20 (1953).

[58] EICHOFF, H. J. et GEIL, H., Détermination spectrochimique de l'acide borique dans l'urine (allemand). *Biochem. Z.* **322**, p. 494-496 (1952).

[59] EISFELDER, H. W., Les éléments traces et leur rôle homéopathique (anglais). *J. Am. Inst. Homeopathy* **47**, p. 265-268 (1954).

[60] ERDEY, L., GREGUS, E. et KOCSIS, E., Dosage par analyse spectrale de Mg, Zn, V et Cr dans l'aluminium pur avec emploi d'une électrode perforée (allemand). *Acta. Chim. Acad. Sci. Hongrie* **11**, p. 277-294 (1957).

[61] FARMER, V. C., Analyse spectrographique des cendres de plantes dans l'arc au carbone (anglais). *Spectrochim. Acta* **4**, p. 224-228 (1950).

[62] FARRELL, R. F., HARTER, G. J. et JACOBS, R. M., Détermination des impuretés dans le zirconium métallique par un procédé spectrochimique « point-to-plane » (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 1550-1554 (1959).

[63] FASSEL, V. A. et de KALB, E., L'analyse spectrographique du thorium (anglais). Dans le livre « *The metal Thorium* ». Ed. American Society for Metal, Cleveland (1958).

[64] FASSEL, V. A., QUINNEY, B., KROTZ, L. et LENTZ, C. F., Analyse spectrographique quantitative des éléments des terres rares (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1010-1014 (1955).

[65] FELDMAN, C., Analyse spectrochimique des matériaux des réacteurs (anglais). *U. S. Atomic Energ. Com. TID* 7555, p. 227-238 (1957).

[66] FELDMAN, C. et MUSIK, W. R., Analyse spectrochimique d'échantillons radioactifs pour un rapide contrôle (anglais). *US Atom. Energ. Com. TID* 7568 *PT* **2**, p. 91-95 (1958).

[67] FLICKINGER, L. C., POLLEY, E. W. et GALLETTA, F. A., Dosage spectrochimique du plomb dans l'acier (anglais). *Anal. Chem.* **12**, p. 1778-1779 (1957).

[68] FOOTE, P. D., L'optique dans l'industrie des huiles (anglais). *J. Opt. Soc. Amer.* **42**, p. 886-897 (1952).

[69] FORNWALT, D. E. et HEALY, M. K., Une méthode de détermination des traces d'impuretés dans le niobium (anglais). *Appl. Spectro* **13**, p. 38-40 (1959).

[70] FOSTERLUE, J. A. C., Le germanium et autres éléments traces dans quelques charbons de l'ouest canadien (anglais). *Am. Mineralog.* **39**, p. 510-519 (1954).

[71] FRICK, C. et LAUER, K. F., Dosage spectrographique des traces et des éléments secondaires dans la fonte (allemand). *Arch. Eisen. Dtsch.* **27**, p. 557-562 (1956).

[72] FRISQUE, A. J., Méthode spectrographique générale par étalon interne (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 1277-1279 (1953).

[73] FRY, D. L., Analyse des huiles lubrifiantes (anglais). *Appl. Spectroscopy* **10**, p. 65-68 (1956).

[74] GAMBLE, L. W. et JONES, W. H., Détermination des métaux à l'état de traces dans l'essence (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1456-1459 (1955).

[75] GAMBLE, L. W. et KLING, C. E., Détermination spectrographique des constituants métalliques dans des cendres de pétroles (anglais). *Spectrochim. Acta* **4**, p. 439-445 (1952).

[76] GEGECHKORI, N. M., Détermination des impuretés dans le tungstène par méthode spectrographique (russe). *Zavod. Lab.* **21**, p. 1075-1079 (1955).

[77] GEHRKE, C. W., RUNYON, C. V. et PICKETT, E. E., Méthode spectrographique quantitative de détermination de Sn, Cu, Fe, Pb dans le lait et les produits laitiers. L'effet du stockage sur la concentration de ces métaux dans le lait concentré (anglais). *J. Dairy Sci.* **37**, p. 1401-1408 (1954).

[78] GENT, L. L., MILLER, C. P. et POMATTI, R. C., Analyse spectrographique des produits pétroliers et matériaux dérivés (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 15-17 (1955).

[79] GILLETTE, J. M., BOYD, B. R. et SHURKUS, A. A., Détermination spectrochimique des éléments métalliques dans les échantillons non métalliques (anglais). *Appl. Spectroscopy* **8**, p. 162-168 (1954).

[80] GILLIS, J. et EECKOUT, J., Etude comparative des différentes conditions d'excitation dans l'analyse spectrale quantitative des scories (anglais). *Spectrochim. Acta.* **4**, p. 284-301 (1951).

[81] GLAGOLEV, Y. S., Détermination spectrographique des petites quantités de Pb, Sn, Sb, et As dans l'oxyde de chrome (russe). *Sovremen Metody Analizza* p. 89-95 (1955).

[82] GOLDBLUM, R. W., DERBY, S. et LERNER, A. B., Les métaux contenus dans la peau, les ongles et les cheveux (anglais). *J. Invest. Dermatol.* **20**, p. 13-18 (1953).

[83] GOLLING, E., Recherches par analyse spectrale des impuretés extraites dans les semiconducteurs de formule A (III) B (V) (allemand). *Z. Naturforsch.* **11**, p. 459-463 (1956).

[84] GORBACH, G. et VIOQUE-PIZZARRO, A., Détermination des éléments traces dans les huiles comestibles (allemand). *Fette V. Seifen. Anstrichmittel* **56**, p. 177-180 (1954).

[85] GORDON, B. E., Détermination spectrale des poisons minéraux dans les investigations toxicologiques (russe). *Khim. Zhur.* **23**, p. 805-812 (1957).

[86] GORDON, N. E. et JACOBS, R., Détermination spectrographique des impuretés dans Zr et Hf (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1605-1608 (1953).

[87] GUELBENZU, M. D., Note sur la teneur des éléments traces dans le vin et les cendres de vinaigre (espagnol). *Anales Bromatol. Madrid* **3**, p. 319-322 (1951).

[88] GUELBENZU, M. D., Analyse spectrographique des éléments traces (espagnol). *Anales Real. Acad. Farm.* **17**, p. 237-266 (1951).

[89] GUTKINE, R. I., Dosage des impuretés dans le zinc métallique de haute pureté (russe). *Zavod. Lab.* **6**, p. 735-736 (1958).

[90] HALL, R. H. et LOVELL, H. L., Dosage spectroscopique de l'arsenic dans les cendres d'anthracite (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 1665-1669 (1958).

[91] HAM, A. J., NOAR, J. et REYNOLDS, J. G., Les métaux dans les huiles : leur détermination par méthode spectrographique et les erreurs liées (anglais). *Analyst.* **77**, p. 766-773 (1952).

[92] HAMAGUCHI, H. et KURODA, R., Détermination des traces d'argent dans les roches silicatées (japonais). *Nippon. Kagaku Zasshi.* **78**, p. 1668-1671 (1957).

[93] HANSEN, J. et HODGKINS, R., Méthode d'analyse spectrochimique de détermination des métaux à l'état de traces sur cendres de produits pétroliers (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 368-372 (1958).

[94] HARRISON, G. R. LORD, R. et LOOFBOUROW, J., *Pratical spectroscopy* (anglais). Ed. Prentice Hall, New-York (1948).

[95] HAVELKA, B., KEPRT, E. et HANSA, M., « *Spektralni analysa* » (tchèque). Ed. Nakl. Ceskosl. Akad. Ved. Prague (1957).

[96] HAWLEY, J. E. et Mc DONALD, G., Analyse spectrochimique quantitative des roches silicatées et carbonatées et des minerais de fer avec le jet d'air de Stallwood (anglais). *Geochim. Cosmochim. Acta* **10**, p. 197-223 (1956).

[97] HAWLEY, J. E. et RIMSATE, Y., Métaux du groupe du platine dans quelques minerais canadiens d'uranium et de sulfure (anglais). *Am. Mineralogist* **38**, p. 463-475 (1953).

[98] HEFFELFINGER, R. E., CHASE, D. L., RENGSTORFF, G. W. P. et HENRY, W. M., Analyse du fer de haute pureté (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 112-114 (1958).

[99] HEGEMANN, F. et KOSTYRA, H., Détermination des éléments traces dans les minerais de zinc (allemand). *Metall.* **8**, p. 768-772 (1954).

[100] HEGEMANN, F. et LEYBOLD, C., Une méthode d'analyse spectrochimique de détermination rapide des éléments traces dans la galène (allemand). *Z. Erzbergbau. U. Metall.* **6**, p. 175-180 (1953).

[101] HEGEMANN, F. et von SYBEL, C., Détermination spectrographique de Al, Fe, Ti dans les sables de quartz (allemand). *Glastech. Ber.* **28**, p. 190-194 (1955).

[102] HEGEMANN, F. et von SYBEL, C., Détermination des éléments traces dans la galène. Méthodes spectrographiques (allemand). *Metall.* **9**, p. 91-96 (1955).

[103] HEGEMANN, F. et von SYBEL, C., Analyse spectrale des pyrites et des pyrites de fer (allemand). *Metall.* **9**, p. 991-995 (1955).

[104] HEGEMANN, F. et ZOELLNER, H., Analyse quantitative des silicates par les méthodes spectrographiques (allemand). *Glass. Email. Keramo. Tech.* **3**, p. 283-287, 367-372 et 415-418 (1952).

[105] HEGGEN, G. E. et STROCK, C. W., Dosage des éléments traces (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 859-863 (1953).
[106] HETTEL, H. J. et FASSEL, V. A., Détermination des traces de certaines terres rares dans le zirconium (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1311-1314 (1955).
[107] HILGER, « *Spectrochemical Abstracts* » (anglais). Ed. Hilger, Londres Vol. I (1933-1937). Vol. II (1938-1939). Vol. III (1940-1945). Vol. IV (1946-1951). Vol. V (1952-1953). Vol. VI (1954-1956).
[108] HITCHCOCK, R. D. et STARR, W. L., Les techniques spectrographiques appliquées à l'analyse de l'eau de mer (anglais). *Appl. Spectroscopy* **8**, p. 5-17 (1954).
[109] HUNT, D. J. et PISH, G., Analyse spectrochimique du bismuth (anglais). *U. S. Atom. Energ. Com. MLM* **891**, p. 6-20 (1953).
[110] IIDA, C. et YAMAZAKI, K., Détermination spectrochimique des éléments traces dans les silicates avec un grand spectrographe en verre (japonais). *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect.* **75**, p. 189-192 (1954).
[111] IIJIMA, H., Analyse spectrographique des éléments en faibles concentrations dans l'acier (japonais). *Bunko Kenkyu* **3**, p. 21-26 (1954).
[112] IKEDA, N., Détermination des petites quantités d'indium dans l'eau minérale (japonais). *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect.* **74**, p. 91-93 (1953).
[113] IKEDA, N., Etude chimique des sources chaudes de Nasu (japonais). *Nippon. Kagaku Zasshi* **76**, p. 1071-1079 (1955).
[114] IKEDA, N., Etudes chimiques des sources chaudes de Nasu (japonais). *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect* **7**, p. 711-716 (1955).
[115] INAGAKI, M., Les éléments rares dans le charbon. Etude du germanium (japonais). *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect.* **74**, p. 19-22 (1953).
[116] JAYCOX, E. K. et PRESCOTT, B. E., Analyse spectrochimique des alliages en nickel cathodique par la technique de l'arc graphite-métal (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1544-1547 (1956).
[117] KANEHANN, J. A., Détermination spectrographique quantitative du vanadium dans les produits pétroliers par la méthode du secteur logarithmique (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1873-1874 (1955).
[118] KARCHMER, J. H. et GUNN, E. L., Détermination des métaux traces dans les produits de fractionnement du pétrole (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 1733-1741 (1952).
[119] KASHIMA, J. et YASUDA, K., Analyse spectrochimique avec la source universelle. Détermination de fortes et petites quantités d'éléments variés dans les alliages de cuivre (japonais). *Japan. Analyst.* **4**, p. 491-496 (1955).
[120] KATCHENKOV, S. M., *L'analyse spectrale des roches et des minéraux* (russe). Ed. Gostoptekhizdat, Leningrad (1957).
[121] KAUFMAN, D. et DERDERIAN, S. K., Le tungstène dans les minerais pauvres. Détermination spectrographique (anglais). *Anal. Chem.* **21**, p. 613 (1948).
[122] KEENAN, R. G. et BYERS, D. H., Méthode d'analyse rapide dans les problèmes de pollution de l'air (anglais). *Arch. Ind. Hyg. Occup. Med.* **6**, p. 226-230 (1952).
[123] KEENAN, R. G. et KOPP, J. F., Détermination spectrochimique des traces de cobalt dans les tissus animaux (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 185-189 (1956).
[124] KENNEDY, W. R., Analyse spectrographique directe du cérium dans la fonte (anglais). *Appl. Spectroscopy* **9**, p. 22-26 (1955).
[125] KHARKEVICH, A. A., *Spectres et analyses* (russe). Ed. Gosudorst. Izdat. Tech. Teoret. Lit. Moscou (1957).
[126] KLEIN, L., « *River pollution* ». *Chemical Analysis.* Ed. Academic Press New-York, p. 206 (1959).
[127] KLIMECKI, W. et MAKARUCHA, Z., Détermination spectrographique des constituants des aciers (anglais). *Prace Inst. Met.* p. 127-143 (1952).
[128] KO, R., Analyse spectrochimique de l'eau (anglais). *U. S. Atom. Energ. Com. HW-48770* (1957).
[129] KOCH, O. G., Contribution à l'analyse des traces dans le titane et les composés du titane (anglais). *Mikrochim. Acta* **1**, p. 151-158 (1958).
[130] KOCH, O. G., Contribution à l'analyse des traces dans le zirconium et ses composés (allemand). *Mikrochim. Acta* **3**, p. 347-352 (1958).
[131] KOCH, O. G., Contribution à l'analyse des traces. Sur l'analyse des traces dans le silicium très pur (allemand). *Mikrochim. Acta* **3**, p. 402-405 (1958).

[132] KOCH, O. G. et DEDIE, G. A., Analyse spectrographique des traces dans les cendres de fibres de textile après extraction au pyrrolidinedithiocarbamate et la dithizone (anglais). *Chemist. Analyst.* **46**, p. 88-91 (1957).

[133] KOCH, J. H., SMITH, E. R., SHIMP, N. F. et CONNOR, J., L'analyse des éléments traces dans les tissus humains (anglais). *Cancer* **9**, p. 499-511 (1956).

[134] KOMAROVSKIJ, A. G., Méthode très rapide d'analyse spectrale quantitative des aciers hautement alliés et des alliages (russe). *Izvest Akad. Nauk. S. S. S. R. Ser. Fiz.* **19**, p. 167-169 (1955).

[135] KOVALEV, M. M., Analyse spectrale qualitative des eaux de boissons et des calculs urinaires (russe). *Klin. Med.* **33**, p. 54-56 (1955).

[136] KUMLER, K. et SCHREIBER, T. P., Méthode rapide d'analyse spectrochimique du plomb dans le sang (anglais). *Spectrochim. Acta* **8**, p. 111 (1956).

[137] KURODA, R., Analyse spectrale quantitative des éléments rares dans les roches silicatées avec usage du secteur logarithmique rotatif (japonais). *Bunko. Kenkyu* **6**, p. 24-27 (1953).

[138] LANDERGREN S., Analyse spectrochimique des roches ignées des sédiments et des minerais (anglais). *Mikrochim. Acta* p. 245-250 (1955).

[139] LANDIS, F. P. et COONS, M. C., Une méthode spectrographique rapide pour la détermination du béryllium dans l'air (anglais). *Appl. Spectroscopy* **8**, p. 71-75 (1954).

[140] LAPPI, L. et MAKITIE, O., Détermination spectrographique des oligo-éléments dans les sols (finlandais). *Acta. Agri. Scand.* **5**, p. 69-75 (1955).

[141] LAVROV, V. V., Enrichissement des éléments chimiques dans les os fossiles des vertébrés (russe). *Proc. Acad. Sci. USSR Sect. Geochem.* **108**, p. 61-64 (1956).

[142] LAURENT, A., Emploi d'une méthode d'analyse spectrochimique sur solutions pour le dosage des traces d'éléments dans les aciers. *XVIII^e Congrès GAMS*, Paris, p. 77-89 (1955).

[143] LEUTWEIN, F. et ROSLER, H. J., Etudes géochimiques des charbons paléozoïques et mésozoïques du centre et de l'est de l'Allemagne (allemand). *Freiberger. Forschungsh. C* **19**, p. 1-196 (1956).

[144] LEWIS, C. L., OTT, W. L. et HAWLEY, J. E., Analyse spectrochimique du rhodium raffiné (anglais). *Can. Mining. Met. Bull.* **516**, p. 208-212 (1955).

[145] LINGARD, A. L., Méthode spectrographique de détermination quantitative du béryllium dans les minerais et les minéraux (anglais). *Proc. S. Dakota Acad. Sci.* **33**, p. 191-193 (1954).

[146] LINNARD, R. E., THRELKELD, C. B. et BLADES, R. T., Prévention contre les pannes de moteur destructives par l'analyse spectrographique des huiles de carter (anglais). *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.* **79**, p. 709-713 (1957).

[147] LIVSHIC, D. M. et KASHLINSKAJA, S. E., Méthode spectrographique de dosage de Au, Pt, Pd, Rh, dans les produits pauvres : minerais, scories, solutions résiduelles (russe). *Z. Anal. Khim.* **12**, p. 714-717 (1957).

[148] LOMONOSOVA, L. S., Détermination spectrographique des impuretés dans le tantale (russe). *Zavod. Lab.* **21**, p. 1080-1081 (1955).

[149] LOMONOSOVA, L. S. et FAL'KOVA, O. B., *L'analyse spectrale* (russe). Ed. Gosudarst. Nauch. Techk. Izdatel. Lit. Po. Chernai i Tsvetnoi. Met. Moscou (1958).

[150] LOPEZ de AZCONA, J. M., SANTOSRUIZ, A. et DEAN GUELBENZU, M., Les oligo-éléments dans les tissus humains normaux et pathologiques (espagnol). *Rev. Esp. Fisol.* **8**, p. 13-19, 149-152, 207-215 (1952).

[151] LUTHER, H. et BERGMAN, G., Etude spectrochimique du comportement des huiles lubrifiantes dans les machines. Analyse spectroscopique d'émission des constituants minéraux (allemand). *Erdöl U. Kohle.* **8**, p. 298-304 (1955).

[152] MARCZENKO, Z., La dithizone, principal réactif organique pour la détermination des métaux (anglais). *Chem. Anal.* **2**, p. 393-408 (1957).

[153] MARKS, G. W. et HALL, H. T., Une méthode de détermination spectrochimique de Ge, Sn, Pb, dans les minerais (anglais). *U. S. Bur. Mines. Rep. Invest.* n° 3965 (1946).

[154] MARKS, G. W. et JONES, B., Une méthode de détermination spectrochimique de Be, Cd, Zn, et In dans les minerais (anglais). *U. S. Bur. Mines. Rep. Invest.* n° 4363 (1948).

[155] MARKS G. W. et POTTER, E. V., Une méthode de détermination chimique de l'argent dans les minerais (anglais). *U. S. Bur. Mines. Rep. Invest.* n° 4377 (1948)

[156] MARKS, G. W. et POTTER, E. V., Détermination spectrochimique du thallium dans les minerais, concentrés, poussières et produits chimiques (anglais). *U. S. Bur. Mines. Rep. Invest.* n° 4461 (1949).
[157] MARTIUS, C. O. V., Etude chimique et spectroanalytique de l'empoisonnement aigu par le sulfate de thallium (allemand). *Deut. Arch. Kiln. Med.* **200**, p. 596-602 (1953).
[158] MATSUMOTO, C. et OTO, Y., Détermination spectrographique de Pb, Fe, Cd, Sn, dans le zinc métallique (japonais). *Repts. Ind. Res. Inst. Osaka.* **7**, p. 18-21 (1955).
[159] MAUVERNAY, R. Y., Utilisation de la spectrographie pour le dosage simultané des cations dans les liquides. *C. R. Acad. Sci.* **10**, p. 1316-1318 (1956).
[160] MAUVERNAY, R. Y. et PERRIN, G., Utilisation biologique de la détermination spectrographique des éléments minéraux et sa valeur dans l'alimentation artificielle. *J. Med. Bordeaux* **132**, p. 413-416 (1955).
[161] MAYER, F. X., La recherche des traces par l'analyse spectrale en criminologie (allemand). *Spectrochim. Acta* **5**, p. 63-72 (1952).
[162] MAYER, A. et PRICE, W. J., « *Chemical and spectrographic analysis of magnesium and its alloys* » (anglais). Ed. Mg. Elektron, Londres (1955).
[163] MEEKER, R. F. et POMATTI, R. C., Analyse spectrographique des éléments traces dans les huiles lubrifiantes (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 151-154 (1953).
[164] MEHTA, S. C. et DAKSHINAMURTI, C., Analyse spectrographique des sols dans l'arc au cuivre (anglais). *Current Sci. India* **24**, p. 409-410 (1955).
[165] MELAMED, S. G., Analyse spectrographique des impuretés dans le titane (russe). *Zavod. Lab.* **21**, p. 1066-1070 (1955).
[166] MELLICHAMP, J. W., Détermination spectrochimique des impuretés dans le bioxyde de manganèse (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 977-979 (1954).
[167] MERCADIER, A. L. et BENAVENTE, E. P., Détermination spectroscopique de l'uranium dans les minerais (espagnol) *Anales. Assoc. Quim. Argentina* **37**, p. 235 (1949).
[168] Mc EVOY, J. E., MILLIKEN, T. H. et JULIARD, A. L., Détermination spectrographique de Ni et V dans les produits pétroliers par calcination catalytique (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1869-1872 (1955).
[169] Mc LURE, J. H. et KITSON, R. E., Détermination spectrochimique des impuretés dans l'oxyde de cobalt (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 867-868 (1953).
[170] MICHEL, P., *La spectroscopie d'émission.* Ed. A. Colin. Paris (1953).
[171] MIKHAILOV, P. M. et VELICHKO, O. C., Détermination de Cu, Ni, Fe, Mn, Si dans Co métallique par analyse spectrale (russe). *Zavod. Lab.* **22**, p. 1307-1310 (1956).
[172] MINGUZZI, C. et TELLURI, I., Détermination spectrographique de Ni, Co, Cu et Mn dans les pyrites italiennes (italien). *Rend. Soc. Miner. Ital.* **7**, p. 48-50 (1951).
[173] MIRONE, P. et ROSSI, G., Détermination spectrographique des éléments traces dans les sols (italien). *Ann. Chim. Rome* **49**, p. 306-309 (1959).
[174] MITCHELL, R. L., « *The spectrographic analysis of soils, plants and related materials* ». Comm. Bur. Soil Sci. Harpenden England T. C. 44 (1948).
[175] MONACELLI, R., TANAKA, H. et YOE. J. H., Détermination spectrochimique de Mg, Cr, Ni, Cu et Zn dans le plasma humain (anglais). *Clin. Chim. Acta.* **1**, p. 577-582 (1956).
[176] MONNOT, G., Une méthode spectrographique applicable à l'analyse des tissus et produits biologiques. *C. R. Acad. Sci.* **236**, p. 1492-1494 (1953).
[177] MONNOT, G., Détermination de petites quantités d'éléments dans les cendres des composés du carbone et dans les silicates. *Chim. Anal.* **35**, p. 274-276 (1953).
[178] MONNOT, G., *Eléments de spectrographie.* Ed. Dunod. Paris (1948).
[179] MORITZ, H., L'analyse spectrochimique de la fonte grise (allemand). *Osterr. Chemiker. Ztg* **57**, p. 310 (1956).
[180] MOROSHKINA, T. M. et PROKOFIEV, V. K., Détermination de petites quantités du vanadium dans les échantillons de composition complexe (russe). *Zhur. Anal. Khim.* **11**, p. 714-716 (1956).
[181] MORRIS, D. F. C. et BREWER, F. M., Dosage spectrochimique de l'indium dans la cassitérite (anglais). *Anal. Chim. acta* **14**, p. 183-185 (1956).
[182] MORRISON, G. H. et RUPP, R. L., Détermination des traces de bore dans le silicium (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 892-895 (1957).
[183] MORRISON, G. H., RUPP, R. L., KLECAK, G. L., Analyse spectrographique de matériaux de haute pureté (anglais). *Pittsburg. Conf. Anal. Chem.* (1960).

[184] Mozgovaya, T. A., Détermination spectroscopique de Cd, Al, Fe, Ti et B dans le silicium de haute pureté (russe). *Zhur. Anal. Khim.* **12**, p. 708-713 (1957).
[185] Murata, K. J., Analyse spectrochimique des traces d'éléments dans les matériaux géologiques (anglais). *A. S. T. M. Spec. Tech. Pub. U. S. A.* **221**, p. 67-69 (1957).
[186] Murata, H., Détermination spectrochimique du plomb dans le sang (japonais). *J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sect.* **72**, p. 863-865 (1951).
[187] Murata, K. J., Rose, H. J., Carron, M. K. et Glass, J. J., Variation systématique des éléments des terres rares dans les minéraux des terres cériques (anglais). *Geochim. Cosmochim. Acta* **11**, p. 141-161 (1957).
[188] Murt, E. M., Technique spectrographique de détermination du gallium dans les microéchantillons (anglais). *Appl. Spectroscopy* **10**, p. 210-213 (1956).
[189] Nagata, M., Les éléments minéraux mineurs dans les plantes (anglais). *Sci. Repts. Osaka Univ.* **3**, p. 53-70 (1954).
[190] Nagata, M., Analyse spectrochimique de petites quantités de métaux dans les plantes (japonais). *J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sect.* **72**, p. 344-350 (1951).
[191] Niebuhr, J. et Potmann, C., Procédé de dosage spectrographique de très faibles teneurs en plomb dans le chrome et l'oxyde de chrome (allemand). *Arch. Eisen Dtsch.* **28**, p. 13 (1957).
[192] Noar, J., Notes sur l'emploi de la spectrographie d'émission dans l'industrie du pétrole. I. La méthode spectrographique d'émission. II. Applications aux analyses du pétrole (anglais). *Inst. Petrol. Rev.* **9**, p. 187-191, 209-212 (1955).
[193] Norris, J. A., Dosage spectrographique des éléments traces dans les métaux (anglais). *ASTM Special. Tech. Pub.* n° 221 (1957).
[194] Nuciari, T., L'analyse spectrographique de l'aluminium de haute pureté (italien). *Allumino.* **20**, p. 227-230 (1951).
[195] Oberlander, H., Analyse spectrale quantitative des métaux du groupe du platine (allemand). *Heraeus Festschr.* p. 169-174 (1951).
[196] Oldfield, J. H. et Coll., Dosage spectrographique des éléments résiduels dans l'acier (anglais). *J. Iron. Steel. Inst. London* **192**, p. 253-256 (1959).
[197] Oshry, H. I., Ballard, J. W. et Schrenk, H. H., Détermination spectrochimique de Pb, Cd et Zn dans les poussières, fumées et minerais (anglais). *Jour. Opt. Soc. Amer.* **31**, p. 627 (1941).
[198] Olson, K. B., Heggen, G., Edwards, C. F. et Gorhan, L. W., La teneur des éléments traces dans le foie humain cancéreux et non cancéreux (anglais). *Science* **119**, p. 772-773 (1954).
[199] O'neil, R. L. et Suhr, N. H., Détermination des éléments traces dans les cendres de lignite (anglais). *Appl. Spectroscopy* **14**, p. 45-50 (196).
[200] Paterson, J. E., Détermination spectrographique du plomb dans les aciers au plomb (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 526-527 (1957).
[201] Perez, R. A., Détermination du bore par méthode spectrochimique (espagnol). *An. Edalfol. Fisiol. Veg.* **13**, p. 893-901 (1954).
[202] Pesic, D. S., Vukanovic, V. N., Marinkovic, S. N. et Marinkovic, M. E. D., Dosage spectrochimique des impuretés dans l'uranium (anglais). *Bull. Inst. Nucl. Sci.* (*Boriz Kidrich*) *Yougoslavie* **7**, p. 71-77 (1957).
[203] Peterson, G. E. et Currier, E. W., Détermination quantitative des impuretés dans le sélénium (anglais). *Appl. Spectroscopy* **10**, p. 1-4 (1956).
[204] Pfeilsticker, K., Microdosage spectrochimique du plomb dans les matières biologiques (allemand). *Mikrochim. Acta* **1-3**, p. 319-322 (1956).
[205] Phylymonov, L. N., Méthode d'analyse spectrale des métaux de haute pureté (russe). *Zavod. Lab.* **25**, p. 937-946 (1959).
[206] Phylymonov, L. N. et Essen, A. Y., Analyse quantitative spectrochimique des additions dans les laitons binaires (russe). *Phyzitchieskye Mietodiy Yccliedoranya* **4**, p. 426-435 *traduction GAMS* n° 160 (1956).
[207] Phylymonov, L. N., Essen, A. Y. et Zakha-Rova, Z. A., Dosage spectral des impuretés présentes à la concentration de 0,01 à 0,1 % dans le titane techniquement pur (russe). *Zavod. Lab.* **23**, p. 1313-1315 (1957).
[208] Piennar, W. J., Analyse spectrographique des végétaux dans l'arc continu (anglais). *Union. S. Afr. Dept. Agr. Sci. Bull.* n° 355 (1955).
[209] Pieruccini, R., Détermination spectrographique du nickel et du chrome dans quelques roches sédimentaires (italien). *Rend. Soc. Miner. Ital.* **3**, p. 1-14 (1946).

[210] PISAREV, V. D., KORNILOV, A. V., KOSTROVA, Z. P., Analyse spectrale de l'étain (russe). *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. Ser. Fiz.* **19**, p. 210-211 (1955).
[211] PITT, G. J. et FLETCHER, L. F., Détermination spectrographique du germanium dans le charbon et la suie (anglais). *Spectrochim. Acta* **7**, p. 214-218 (1957).
[212] PITWELL, L. R., Etalons pour l'analyse spectrographique du magnésium, ses alliages et les alliages de l'aluminium (anglais). *Appl. Spectroscopy* **11**, p. 67-73 (1957).
[213] POLYAKOV, P. N. et RUSANOV, A. K., Détermination spectrographique des impuretés dans le vanadium (russe). *Zavod. Lab.* **21**, p. 1070 (1955).
[214] POLYAKOV, P. N., RUSANOV, A. K. et BOLKH, I. M., Analyse spectrale du béryllium (russe). *Zavod. Lab.* **23**, p. 1320-1323 (1957).
[215] PRICE, W. J., Détermination des éléments traces dans le magnésium et ses alliages par des procédés spectrographiques (anglais). *Spectrochim. Acta* **7**, p. 118-127 (1955).
[216] RAAL, F. A., Les éléments mineurs contenus dans le diamant (anglais). *Am. Mineralogist* **42**, p. 354-361 (1957).
[217] ROLLWAGEN, W., « *Chemische Spektral analyse* ». Ed. Springer Verlag, Berlin (1958).
[218] ROUIR, E. V. et VANBOKESTAL, A. M., Analyse spectrographique quantitative des scories par utilisation combinée de solutions et de pastilles comprimées. *Rev. Met.* **50**, p. 153-158 (1953).
[219] ROZSA, J. T. et GOLLAND, J. D., Analyse spectrochimique des feuilles et des milieux biologiques (anglais). *Appl. Spectroscopy* **7**, p. 125-126 (1953).
[220] RUNGE, E. F. et BRYAN, F. R., Détermination par spectrographie optique de l'aluminium dans les alliages de titane (anglais). *Appl. Spectroscopy* **13**, p. 116-120 (1959).
[221] RUNGE, E. F., BROOKS, L. S. et BRYAN, F. R., Détermination spectrographique des traces de bore dans l'acier (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1543-1546 (1955).
[222] RUPP, R. L., KLECAK, G. L., MORRISON, G. H., Analyse spectrographique des matériaux de haute pureté : nickel (anglais). *Pittsburg. Conf. Anal. Chem.* (1960).
[223] RUSHTON, B. J. et NICHOLLS, G. D., Schéma de détermination spectrographique de Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Mn dans les silicates (anglais). *Spectrochim. Acta* **9**, p. 287-296 (1957).
[224] SAILLARD, N., SCHELBING, G. et HEE, A., Sur la détermination de la teneur en plomb dans les zircons par une méthode spectrographique. *C. R. Acad. Sci.* **244**, p. 609-611 (1957).
[225] SANTOS-RUIZ, A., GUELBENZU, M. et LOPEZ de AZCONA, J. M., Recherche biochimique des oligo-éléments par la méthode spectrographique (anglais). *Cong. Intern. Patol. Comp. 6th. Congr.* Madrid **4-11**, p. 99-139 (1952).
[226] SCALISE, M., Analyse spectrographique des fontes (italien). *Metallurg. Ital.* **41**, p. 471-475 (1951).
[227] SCALISE, M., Détermination spectrographique des impuretés dans le plomb (italien). *Metallurg. Ital.* **44**, p. 568-569 (1952).
[228] SCALISE, M., Détermination spectrographique des impuretés dans le cadmium (italien). *Metallurg. Ital.* **44**, p. 153-157 (1952).
[229] SCHARRER, K. et JUDEL, G. K., Procédé d'analyse spectrochimique de détermination des oligo-éléments dans les sols, engrais et milieux biologiques (allemand). *Z. Anal. Chem.* **156**, p. 340-352 (1957).
[230] SCHATZ, F. V., Détermination spectrochimique de Zn, Pb, Fe dans le cuivre et les alliages de cuivre (anglais). *J. Inst. Metals.* **80**, p. 77-83 (1951).
[231] SCHNOPPER, I et ADLER, I., Détermination spectrochimique quantitative de Pb et Zn dans les minerais (anglais). *Anal. Chem.* **21**, p. 939 (1958).
[232] SCHONTAG, A., Etude du trajet parcouru par une balle par l'analyse spectrographique des traces d'antimoine (anglais). *Arch. Kriminol.* **120**, p. 4-8 (1957).
[233] SCHWART, D. M. et PORTNOVA, V. V., Analyse spectrographique de l'étain de grande pureté avec enrichissement préalable (russe). *Zavod. Lab.* **6**, p. 731-734 (1958).
[234] SEITH, W. et RUTHARD, K., « *Chemische spektralanalyse* » (allemand). Ed. Springer Verlag, Berlin (1949).
[235] SHIMP, N. F., CONNOR, J. et PRINCE, A. L., BEAR, F. E., Analyse spectrochimique des sols et matériaux biologiques (anglais). *Soil. Sci.* **83**, p. 51-61 (1957).
[236] SHVANGIRADZE, R. R. et MOZGOVAYA, T. A., Dosage spectrographique de Co, Mg, Al, Cu, Fe, Ti, B dans le silicium de haute pureté (russe). *Zhur. Anal. Khim. Traduction GAMS* n° 162 (1957).

[237] SHVARTS, D. M. et GRANFELD, A. I., Méthodes spectrochimiques de dosage des impuretés Co, Cu, Sn et Zn dans Ni de haute pureté (russe). *Zavod. Lab.* **25**, p. 946-949 [1959).

[238] SHVARTS, D. M. et KAPORSKII, L. N., Analyse spectrochimique du zinc de haute pureté par des sublimations sous vide (russe). *Zavod. Lab.* **23**, p. 1309-1313 (1957).

[239] SHTUTMAN, M. N. et NEPOSHENVALENKO, M. V., Méthode spectrographique de détermination de Mn, Cr, Si, Ni dans l'acier (polonais). *Zavod. Lab.* **23**, p. 188-191 (1957).

[240] SILVESTRI, U., Composition chimique des cheveux. *Bull. Sci. Med.* **120**, p. 66-72 (1955).

[241] SMALES, A. A., Comparaison de quelques méthodes de détermination des impuretés à l'état de traces dans les semi-conducteurs (anglais). *J. Electronics* **1**, p. 327-332 (1955).

[242] SMART, R. C. et WEBB, M. S. W., Dosage de Ca et Zr dans les alliages « Bi-U » (anglais). *Energ. Estab. G. B.* C/R **2117** (1958).

[243] SMIT, J. et SMIT, A., Dosage spectrochimique de Co, Mo, et Cu dans les plantes (anglais). *Anal. Chim. Acta* **8**, p. 274-281 (1953).

[244] SMITH, A. C., Détermination des éléments traces dans les cendres de combustibles pulvérisés (anglais). *J. Appl. Chem. G. B.* **8**, p. 636-645 (1958).

[245] SMOCZKIEWICZOWA, A. et MIZGALSKI, W., Détermination du cobalt dans la vitamine B **12** et dans les petits échantillons de sang et de sérum sanguin (anglais). *Pittsburg. Conf. Anal. Chem.* (1960).

[246] SOUDAIN, G., Dosage spectrographique du béryllium dans l'atmosphère. *XX*^{e} *Cong. GAMS*, Paris, p. 49-52 (1957).

[247] SPECHT, A. W., KOCH, E. J. et RESNICKY, J. W., L'analyse par spectrochimie d'émission dans la recherche sur la nutrition des plantes et des sols (anglais). *Soil. Sci.* **83**, p. 15-32 (1957).

[248] STEINBERG, R. H. et BELIC, H. J., Détermination spectrographique de Pb et Sn dans les aciers inoxydables (anglais). *Appl. Spectroscopy* **6**, p. 14-16 (1952).

[249] STRASHEIM, A. et CAMERER, L., Analyse spectrographique des éléments traces dans les végétaux (anglais). *J. S. Africa Chem. Inst.* **8**, p. 28-38 (1955).

[250] STRASHEIM, A. et KEDDY, R. J., Analyse spectrochimique des éléments majeurs et mineurs dans les cendres de plantes à l'aide d'un générateur à courant constant (anglais). *J. S. Africa Chem. Inst.* **11**, p. 21-32 (1958).

[251] STROCK, L. W., Détermination spectrographique quantitative des éléments mineurs dans les minerais de sulfure de zinc (anglais). *Metals. Tech.* **12** (1945).

[252] STROCK, L. W., Détermination spectrographique quantitative des éléments traces dans les minerais de sulfure de zinc (anglais). *Ann. Inst. Met. Eng. Tech. Pub.* **1866** (1951).

[253] TAKEI, T., La sensibilité de détection spectrographique des éléments traces dans les minerais de fer (japonais). *Sci. Rev. Minning Japan* **1**, p. 66 (1957). *Sci. Rev. Minning Japan* **20**, p. 27-31 (1956).

[254] TAYLOR, R., BANYARD, W. H., GARNER, A. V., COFFIN, A. N., LESSING, W., MILBOURN, M., NORTH, J. C., PRICE, R. H., SMITH, D. M., BEALE, P. T. et NOBBS, J. M. Analyse spectrographique du plomb nominalement pur (anglais). *Spectrochim. Acta* **7**, p. 205-213 (1955).

[255] THIERS, R. E., WILLIAMS, J. F. et YOE, J. H., Séparation et détermination de quantités de quelques microgrammes de cobalt (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1725-1731 (1955).

[256] TOMIYAMA, T., Analyse spectrochimique des éléments traces dans les milieux biologiques (anglais). *Science and Crime Detection* **8**, p. 74-76 (1955).

[257] TOROK, T. et SZAKACS, O., Dosage des traces de cuivre dans les cultures de pénicilline par analyse spectrale des solutions (hongrois). *Acta. Chim. Acad. Sci. Hongrie* **3**, p. 413-419 (1953).

[258] TURKIAN, K. K., GORT, P. W. et KULP, J. L., Méthode d'émission spectrographique de détermination du strontium dans les silicates (anglais). *Spectrochim. Acta* **9**, p. 40-46 (1957).

[259] TWYMAN, F., « *Metal spectroscopy* ». Ed. C. Griffim. et Co, Londres (1951).

[260] UCHASTKINA, Z. V., L'analyse spectrale du papier (russe). *Bumazh. Prom.* **29**, p. 10-11 (1954).

[261] UMBERGER, C. J., L'analyse spectrographique des poisons métalliques (anglais). Dans le livre de STEWART et STOLMAN « *Toxicology* ». Ed. Academic Press. Vol. 1 (1960).
[262] VANSELOW, A. et BRADFORD, G. R., Techniques et applications de la spectroscopie dans l'étude de la nutrition des plantes (anglais). *Soil. Sci.* **83**, p. 75-83 (1957).
[263] VANSELOW, A. et LIEBIG, *Spectrochemical methods for the determination of minor elements in plants, waters, chemicals and culture media* (anglais). Ed. Mineographed California Agr. Expt. Sta. Berkely (1948).
[264] VELASCO, F. V., Analyse spectrochimique des éléments spéciaux dans les aciers avec des électrodes d'oxyde de zinc. *Ints. Hierro acero* **6**, p. 351-355 (1953).
[265] VIGLER, M. S. et CONRAD, A. L., Détermination spectrographique de V et Fe dans le coke de pétrole (anglais). *Appl. Spectroscopy* **13**, p. 122-123 (1959).
[266] VOINAR, O. I., Applications de l'analyse par spectrographie d'émission en biologie et en médecine (russe). *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. ser. Fiz.* **19**, p. 153-154 (1955).
[267] VORSATZ, B., Analyse par spectroscopie d'émission des impuretés dans le cuivre de haute pureté (russe). *Magyar. Tud. Kosp. Fiz. Kutats. Int Kozler* **3**, p. 12-31 (1955).
[268] WAEL, de J., Détermination du thallium dans l'urine (hollandais). *Tijdschr. Diergeneesk.* **76**, p. 537-539 (1951).
[269] WARING, C. L. et WORTING, H., Méthode spectrographique de détermination des traces de plomb dans le zircon et autres minéraux (anglais). *Am. Mineralogist.* **38**, p. 827-833 (1953).
[270] WARK, W. J., Analyse spectrographique des éléments mineurs extraits des plantes et des sols comme dithizonates (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 203-205 (1954).
[271] WELLS, N., Détermination spectrographique du molybdène dans les sols et les plantes (anglais). *New-Zealand Soils News Molybdène Symposium* **3**, p. 40-41 (1953).
[272] WEISBERGER, S., PRISTERA, F. et REESE, E. F., Méthode spectrographique universelle pour l'analyse du fer et de l'acier (anglais). *Appl. Spectroscopy* **9**, p. 19-22 (1955).
[273] WERNER, O., L'analyse dans la recherche judiciaire avec référence particulière à la spectroanalyse (allemand). *Angew. Chem.* **65**, p. 69-78 (1953).
[274] WILLARD, H. H., MERRIT, L. L. et DEAN, J. A., « *Instrumental Methods of analysis* ». Ed. Van NOSTRAND, New-York (1958).
[275] YAMAGATA, N., Etude géochimique des métaux alcalins rares (japonais). *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect.* **72**, p. 154-167, p. 247-249 (1951).

CHAPITRE XVII

ANALYSE QUANTITATIVE DES ÉLÉMENTS TRACES PAR SPECTROGRAPHIE D'ÉTINCELLE

1. GÉNÉRALITÉS

L'*étincelle* électrique en tant que source d'excitation spectrographique est nettement *moins sensible* que l'*arc* électrique, aussi les applications à l'analyse des éléments sont-elles restées longtemps limitées à l'étude des constituants majeurs de l'échantillon.

La spectrographie d'étincelle semble être depuis plusieurs années une méthode de choix dans l'analyse des métaux et alliages où l'échantillon, après un simple façonnage, sert d'électrode dans l'étincelle, en vue du dosage des métaux présents à des concentrations généralement supérieures à un pour mille. Les premières applications de la spectrographie d'étincelle aux milieux végétaux et animaux, aux sols et aux roches portaient essentiellement sur le dosage du calcium, du sodium, du potassium, du magnésium; l'échantillon est minéralisé et solubilisé et une fraction aliquote de la solution (0,1 à 0,2 ml) est évaporée sur une électrode de graphite. BERTRAND, en 1942 [3], utilise la spectrographie d'étincelle à la détermination du vanadium dans les végétaux : l'échantillon, après calcination est fondu par du carbonate de sodium dans un petit creuset de platine qui sert ensuite d'électrode dans l'étincelle : il s'agit là d'une des premières tentatives d'application à l'analyse des éléments traces.

Il faudra attendre plusieurs années pour voir se développer de façon concrète les applications de l'étincelle à l'analyse des éléments traces dans les milieux complexes. En particulier, les récents progrès de la spectroanalyse à « *lecture directe* » (voir chapitre XVIII) avec l'étincelle comme source d'excitation ont favorisé la réalisation et l'emploi des générateurs d'étincelle de haute puissance. Si la sensibilité de l'excitation spectrale dans l'étincelle reste souvent insuffisante pour généraliser les procédés de dosage d'éléments traces, en revanche, la source présente d'incontestables qualités qui la font souvent préférer à l'arc électrique ; la *possibilité d'analyse des solutions aqueuses* est particulièrement intéressante puisqu'elle élimine l'erreur due à l'hétérogénéité des substances spectrographiées à l'état de poudre. L'étincelle électrique se prête

à l'analyse de *produits organiques*, soit solides, soit en solution, ce qui permet de simplifier le traitement chimique préliminaire de l'échantillon. Les techniques aujourd'hui les plus répandues emploient l'échantillon en solution, aqueuse ou organique, introduite dans la source d'excitation soit à l'aide d'une *électrode poreuse* : méthode de l'*électrode poreuse*, soit à l'aide d'une électrode en forme de *disque tournant* : méthode de l'*électrode rotative*.

Les principales méthodes d'excitation à l'étincelle électrique sont discutées par HITCHCOCK et STARR [16] à propos de l'analyse de l'eau de mer : électrode *imprégnée*, électrode *agglomérée*, électrode *poreuse*, électrode *rotative* ... Généralement les éléments Na, Ca, K, Sr et Al sont directement mesurables sur la solution ou l'extrait sec, quelle que soit la méthode employée. En revanche, les éléments Fe, Cu. Ba, Li, Ag ... exigent une séparation des éléments traces. En effet, pour remédier au défaut de sensibilité de l'étincelle électrique, il y a lieu de procéder à une séparation globale des éléments traces pour analyser ensuite l'extrait soit à l'état de poudre, soit en solution.

L'emploi de « *tampon spectral* » est moins répandu en spectrographie d'étincelle qu'en spectrographie d'arc puisque les phénomènes de volatilisation sélective ne se produisent pratiquement pas dans l'étincelle. Cependant, GAZZI [10] montre que l'addition de tampon spectral peut augmenter ou affaiblir l'intensité des raies spectrales, il en résulte une stabilisation des émissions qui intéresse particulièrement l'analyse de milieux complexes de composition mal connue.

BESZEDES et SCHONTAG [4] ont étudié les fluctuations des émissions dans l'étincelle en atmosphère contrôlée : air, azote, oxygène, argon ; la meilleure précision est obtenue avec l'*argon*.

2. ANALYSE PAR SPECTROGRAPHIE D'ÉTINCELLE DES POUDRES NON CONDUCTRICES

Il existe trois procédés classiques de préparation des électrodes :

1° l'échantillon solide est *mélangé* avec de la *poudre de graphite*, une fraction aliquote est introduite dans le cratère de l'électrode : figure XVII-1, électrodes **A, C, D.**

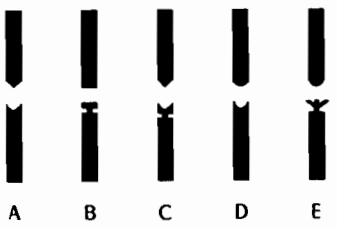


FIG. XVII-1. — Electrodes utilisées en spectrographie d'étincelle.

2° l'échantillon est *solubilisé dans un acide*, un volume déterminé (de l'ordre de 0,1 ml) est évaporé sur l'électrode : figure XVII-1, électrodes **B, D, E.**

3° l'échantillon est *mélangé* avec de la *poudre de graphite* dans les proportions moyennes de 1 à 3, le mélange est *aggloméré* à la presse, en forme d'électrode.

La spectrographie d'étincelle des produits complexes tels que les tissus végétaux ou animaux peut être effectuée sur le produit simplement séché, sur le produit minéralisé, débarrassé des matières organiques, ou encore sur un enrichissement chimique des éléments traces.

2.1. Analyse d'échantillons introduits dans l'électrode.

L'échantillon en poudre, additionné éventuellement du *tampon spectral* et des *étalons internes*, est mélangé en proportion convenable à de la poudre de carbone ou de graphite et introduit dans la cavité d'une électrode en carbone ou graphite.

Parmi les nombreuses méthodes d'analyse des *tissus* ou *produits biologiques*, nous retenons la technique de MATHIS [21] : 1 gramme de produit sec est calciné ; les cendres, après élimination de la silice, sont redissoutes dans un volume de 5 ml en présence de 1 000 µg de cobalt devant servir d'étalon interne ; 0,1 ml de cette solution est évaporé dans le cratère d'une électrode de carbone (diamètre du cratère : 5 mm, profondeur : 6 mm) contenant de la poudre de carbone ; l'analyse est faite dans une étincelle classique (puissance 2 kVA) avec 25 secondes d'exposition. Les raies suivantes sont utilisées pour les dosages : K 4 044 et 4 047 Å, — Ca 2 997 Å, — Mg 2 781 et 3 337 Å, — P 2 553 et 2 555 Å, — Mn 2 949 Å, 2 933 Å et 3 460 Å, — Fe 3 020,5 et 3 021 Å, — Al 3 082 Å, — Zn 3 345 Å, — Na 3 302 Å, — Cu 3 274 Å, — B 2 498 Å, Mo 3 133 Å ; la raie du cobalt 3 044 Å sert d'étalon interne. Les produits d'étalonnage sont préparés à partir d'une solution contenant : K 0,5 %, — Ca 0,3 %, — Mg 0,07 %, — P 0,07 %, — Mn 0,002 %, — Fe 0,005 %, — Al 0,005 %, — Zn 0,005 %, — Na 0,01 %, — Cu 5 p.p.m., — B 5 p.p.m., — Mo 5 p.p.m. L'étalonnage est effectué en évaporant des fractions aliquotes de cette solution, soit 1, 2, 3 ... 10 ml et en reprenant les résidus par 5 ml d'acide chlorhydrique dilué contenant 1 000 µg de cobalt ; 0,01 ml de chaque solution est évaporé sur une électrode, puis analysé comme précédemment.

2.2. Analyse d'échantillons agglomérés en forme d'électrode.

L'échantillon, le tampon spectral, les étalons internes sont mélangés avec de la poudre de graphite, puis agglomérés, dans un moule approprié, sous forme de baguette destinée à servir d'électrode dans l'étincelle.

Une technique particulièrement intéressante est due à MUNTZ et MELSTED [28] : elle permet le dosage simultané de plusieurs éléments sur les produits végétaux simplement séchés et agglomérés à de la poudre de graphite. Le procédé, très simple, permet la détermination de huit éléments : phosphore, magnésium, calcium, potassium, manganèse, bore, cuivre et zinc, auxquels on peut ajouter, sodium, silicium, fer et aluminium. Il est à noter que, dans cette

liste, le manganèse, le bore, le cuivre et le zinc font partie du groupe des *oligo-éléments* les plus importants. La technique est facilement applicable aux produits et tissus animaux séchés. Elle n'est pas utilisable pour la détermination du cobalt et du molybdène, par manque de sensibilité.

Le processus expérimental est le suivant : une prise d'essai de 150 mg de produit sec finement broyé est mélangée au mortier d'agate avec 75 mg de carbonate de lithium devant servir d'étalon interne et de tampon spectral et 450 mg de poudre de graphite. Le mélange est ensuite aggloméré à la presse dans un moule approprié pour former une baguette servant d'électrode dans une étincelle de 2 mm de longueur. Après 10 secondes d'étincelage, l'exposition spectrographique est effectuée pendant 100 s, les autres conditions spectrographiques sont classiques. Les raies d'analyse sont les suivantes : B 2 497,73 Å, — P 2 553 Å, — Mn 2 576,10 Å, — Mg 2 782,97 Å, — Ca 3 158,87 Å, — Cu 3 273,96 Å, — Zn 3 345,02 Å, — K 3 446,72 Å ; la raie Li 2 741,31 Å sert d'étalon interne. La sensibilité permet la détermination des éléments traces (B, Mn, Cu, Zn) jusqu'à des concentrations de quelques p.p.m. avec une précision de $\pm$ 20 %. La préparation de l'échantillon et des électrodes sont les causes d'erreur les plus importantes : la granulométrie, le mélange des constituants et la pression d'agglomération doivent être reproduites aussi exactement que possible.

2.3. Spectrographie d'étincelle après séparation des éléments traces.

Une analyse plus complète, plus sensible et plus précise exige la séparation des éléments traces du milieu étudié, par exemple par précipitation ou extraction par des réactifs organiques (voir 1re partie, chapitre III). L'extrait des éléments traces est solubilisé à l'acide chlorhydrique et une fraction aliquote est évaporée sur l'une des électrodes de carbone ou de graphite représentées figure XVII-1. La méthode étudiée par POHL [38] est applicable à l'analyse des eaux, des sols, minéraux, minerais, produits végétaux et animaux, dans les conditions suivantes :

Analyse des eaux : prise d'essai, 1 litre, séparation des éléments traces par extraction au diéthyldithiocarbamate, à l'hydroxyquinoléine et à la dithizone : (voir chapitre III, paragraphe 3.2), calcination de l'extrait des éléments traces en présence de 0,02 ml de solution contenant 10 % de nitrate de potassium (tampon spectral) et 0,1 % de béryllium (étalon interne), reprise du résidu par 0,2 ml (acide chlorhydrique et eau), évaporation d'une fraction aliquote de 0,02 ml sur une électrode de carbone.

Analyse des végétaux : prise d'essai, 10 à 20 g, calcination à 500 °C ou minéralisation par voie acide, séparation des éléments traces comme ci-dessus et éventuellement du fer, voir chapitre III, paragraphe 3.3, calcination de l'extrait en présence de 0,01 ml d'une solution contenant 10 % de KNO_3 et 0,1 % de Be, reprise du résidu par 0,1 ml d'acide chlorhydrique dilué, évaporation de 0,02 ml sur l'électrode de carbone.

Analyse des sols : prise d'essai de 1 g, élimination de la silice et du fer, séparation des éléments traces au dithiocarbamate de pyrrolidine et d'ammonium et à la dithizone, calcination de l'extrait en présence de 0,01 ml de solution contenant 10 % de KNO_3 et 0,01 % de Be, reprise du résidu par 0,1 ml d'acide chlorhydrique dilué, évaporation de 0,02 ml sur l'électrode de carbone.

Dans chaque cas, la solution des éléments traces, dont une fraction est évaporée sur l'électrode, est de 0,1 ou 0,2 ml, et titre 1 % de KNO_3 et 0,01 % de Be. Les éléments dosables sont Al, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn ; le tableau XVII-1 indique les couples de raies à utiliser selon POHL [38]. Lorsque

TABLEAU XVII.1.

Couples de raies à utiliser en spectrographie d'étincelle

Eléments à doser	Raies d'étalon interne Longueurs d'onde (Å)	Raies des éléments Longueurs d'onde (Å)
Aluminium	Be 3 130,4	Al 3 082,2
	Be 3 130,4	Al 3 092,7
Cobalt	Be 2 348,6	Co 2 363,8
	Be 2 348,6	Co 2 388,9
	Be 2 650,9	Co 2 580,9
Cuivre	Be 2 348,6	Cu 2 369,9
	Be 3 130,4	Cu 3 247,5
	Be 3 130,4	Cu 3 274,0
Fer	Be 2 348,6	Fe 2 382,0
	Be 2 348,6	Fe 2 395,6
Manganèse	Be 2 650,9	Mn 2 576,1
	Be 2 650,9	Mn 2 593,7
	Be 3 130,4	Mn 2 949,2
Molybdène	Be 2 650,9	Mo 2 672,8
	Be 2 650,9	Mo 2 816,1
	Be 3 130,4	Mo 2 848,2
Nickel	Be 2 348,6	Ni 2 416,1
	Be 2 348,6	Ni 2 437,9
	Be 3 130,4	Ni 3 002,5
Plomb	Be 2 650,9	Pb 2 613,7
	Be 2 650,9	Pb 2 833,1
Vanadium	Be 2 650,9	V 2 526,2
	Be 2 650,9	V 2 683,1
	Be 3 130,4	V 2 924,0
	Be 3 130,4	V 3 102,3
Zinc	Be 2 650,9	Zn 2 558,0
	Be 3 130,4	Zn 3 303,0
	Be 3 321,1	Zn 3 345,5

les échantillons sont pauvres en fer ou lorsque cet élément a été éliminé, un spectrographe de dispersion moyenne peut convenir (2 300-5 000 Å sur 21 cm) ; dans le cas contraire, un appareil à grande dispersion est nécessaire.

Les étalonnages sont effectués à partir de solutions titrant : éléments traces 0,001 à 1 %, KNO_3 1 %, — Be 0,01 % ; 20 µl (0,02 ml) de chaque solution étalon sont évaporés sur une électrode puis spectrographiés. Les sensibilités des dosages des différents éléments sont : Ag, Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Mo, Ni, Pd, Pt, 0,1 p.p.m. dans les végétaux et 1 p.p.m. dans les sols, roches, minerais, Bi, Pb, Sn, Zn 1 p.p.m. dans les végétaux et 5 à 10 p.p.m. dans les sols.

3. ANALYSE DES SOLUTIONS

3.1. Généralités et technique classique.

Les méthodes qui consistent à évaporer la solution de l'échantillon sur une électrode telle que celles représentées figure XVII-1 peuvent être considérées comme des procédés d'analyse indirecte des solutions, en fait ces méthodes sont aussi bien applicables en spectrographie d'arc. Mais l'intérêt de la spectrographie d'étincelle est la possibilité d'introduire l'échantillon dans la source, directement sous forme de solution.

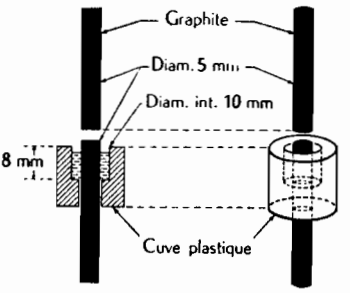


FIG. XVII-2. — Electrodes utilisées dans l'analyse des solutions.

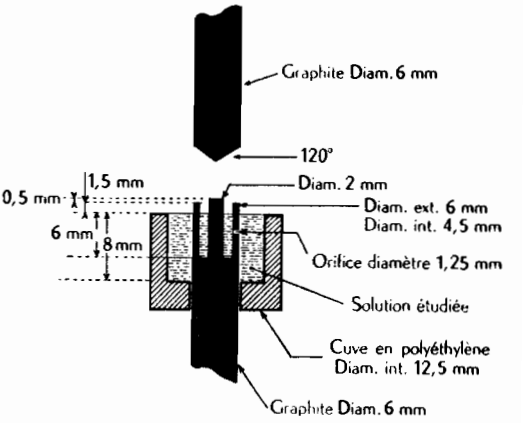


FIG. XVII-3. — Electrodes utilisées dans l'analyse des solutions (d'après FLICKINGER et coll.) [8].

Le procédé le plus simple, et aussi le plus ancien, consiste à placer la solution de l'échantillon dans une coupelle cylindrique, disposée concentriquement à une baguette de graphite servant d'électrode inférieure dans l'étincelle, comme indiqué sur les figures XVII-2 et XVII-3 : la solution alimente l'étincelle par capillarité. Toutefois, le débit d'alimentation parfois irrégulier rend la technique difficilement applicable à l'analyse quantitative ; on doit veiller à la reproduc-

tibilité des conditions physiques d'alimentation de l'étincelle : tension superficielle des solutions, nature et texture de la baguette de graphite ; en particulier la distance entre la surface de la solution et l'extrémité de l'électrode doit être rigoureusement constante. Le procédé manque souvent de sensibilité.

Dans les techniques récentes, technique de l'*électrode poreuse* et technique de l'*électrode rotative*, l'étincelle se trouve régulièrement alimentée par un apport de solution neuve ; on dispose ainsi de méthodes spectrographiques d'analyse de solutions remarquablement sensibles et très utiles dans certains dosages d'éléments traces. MITCHELL [25] compare les trois procédés classiques d'excitation : *arc* pour l'étude des poudres, *étincelle* et *flamme* pour l'analyse des solutions ; le tableau XVII-2 indique les sensibilités comparées des trois procédés d'excitation et les possibilités d'application à l'analyse des éléments traces dans les sols et les extraits de sols ; ces sensibilités sont exprimées pour l'arc en p.p.m. de poudre et pour la flamme et l'étincelle en p.p.m. de solution, soit en μg/ml. Les données du tableau XVII-2 sont valables également pour l'analyse de produits végétaux et animaux. La spectrographie d'étincelle est recommandée, en particulier, pour la détermination de Al, Ba, Be, B, Cd, Fe, Mg, Mn, Hg, Th, V, Zn ..., dans la mesure où la solubilisation de l'échantillon est conforme aux exigences de sensibilité des dosages. Pratiquement, il est facile de minéraliser et solubiliser 1 g de sol, roche ... dans 25 ml de solution, et 1 g de produit végétal, dans 5 à 10 ml ; on en déduit les sensibilités des dosages d'éléments traces dans ces milieux.

La solution analysée est additionnée d'un ou plusieurs éléments en quantité connue, destinés à servir d'étalons internes. L'addition d'un « *tampon spectral* » n'est en général, pas nécessaire car les phénomènes de volatilisation sélective sont pratiquement inexistants en raison de l'alimentation continue de la source d'excitation. Il importe cependant que la composition du milieu de base soit connue, au moins de façon approximative, pour que l'étalonnage puisse être effectué à partir d'échantillons synthétiques de composition analogue ; en effet, dans l'étincelle, comme dans l'arc, les autres éléments interfèrent souvent sur l'intensité des émissions des éléments traces.

3.2. Spectrographie d'étincelle à l'aide de l'électrode poreuse ou « porode ».

3.2.1. Méthode générale.

Le jeu d'électrodes utilisé est montré figure XVII-4 ; l'électrode supérieure est une baguette de *carbone* et *graphite* de 6 mm de diamètre évidée dans sa longueur à un diamètre intérieur de 3 à 4 mm ; le fond **A** de l'électrode a une épaisseur rigoureusement calibrée puisque la solution placée à l'intérieur de l'électrode arrive dans l'étincelle par *porosité* à travers la base de l'électrode. Il est essentiel que l'alimentation de l'étincelle soit reproduite dans les mêmes conditions pour chaque échantillon en solution.

TABLEAU XVII.2.

Sensibilités des méthodes d'analyse spectrographique quantitative (en p.p.m.) et possibilités de détermination dans les sols et extraits de sols.

Eléments	Sensibilités (p.p.m.) et Possibilités (P)					
	Arc/poudre		Etincelle/solution (électrode poreuse)		Flamme/solution	
	p.p.m.	P	p.p.m.	P	p.p.m.	P
Aluminium	30	+	0,8	+		—
Antimoine	500	—	15	—		—
Argent	5	+	0,6	—	0,5	—
Arsenic	2 000	—	40	—		—
Baryum	30	+	0,4	?	50	—
Béryllium	30	?	0,01	?		—
Bismuth	100	—	8	—		—
Bore	1	+	0,1	+		—
Cadmium	1 000	—	4	—	200	—
Calcium	4	+	< 0,4	+	0,4	+
Cérium	1 000	—	10	—		—
Césium	500	?	15	?	70	?
Chrome	10	+	2	—	5	—
Cobalt	10	+	2	—	12	—
Cuivre	3	+	0,05	+	0,3	?
Etain	50	+	15	—		—
Fer	100	+	0,5	+	5	+
Gallium	10	+	4	—	60	—
Germanium	100	?	4	—		—
Hafnium	2 000	—		—		—
Indium	10	—	4	—		—
Lanthane	30	+	5	—		—
Lithium	3	+	0,1	?	0,01	+
Magnésium	4	+	0,005	+	5	+
Manganèse	30	+	0,08	+	0,03	+
Mercure	5 000	—	20	—	200	—
Molybdène	10	+	2	—		—
Nickel	10	+	4	?	12	?
Or	50	—	200	—	20	—
Phosphore	200	?	6	+		—
Platine	100	—	7	—		—
Plomb	100	+	10	?	100	?
Potassium	4	+	200	+	8	+
Rubidium	30	+		—	10	?
Scandium	20	+		—		—
Sélénium	> 10^4	—	70	?		—
Silicium	40	+		?		—
Sodium	1	+	60	+	10	+
Strontium	30	+	0,2	—	0,2	+
Tellure	400	—	20	—		—
Thallium	100	—	40	—	0,4	—
Thorium	1000	—	4	—		—
Titane	30	+	0,4	—		—
Tungstène	1 000	—	10	—		—
Uranium	200	—		—		—
Vanadium	10	+	4	—		—
Yttrium	10	+	0,1	—		—
Zinc	1 000	+	2	+	3 000	—
Zirconium	30	+	2	—		—

Légende : Les concentrations sont exprimées, pour la flamme et l'étincelle, en µg/ml ; pour l'arc en p.p.m. dans la poudre placée dans l'électrode.

\+ signifie : *généralement*
? signifie : *parfois*
— signifie : *pratiquement jamais possible.*

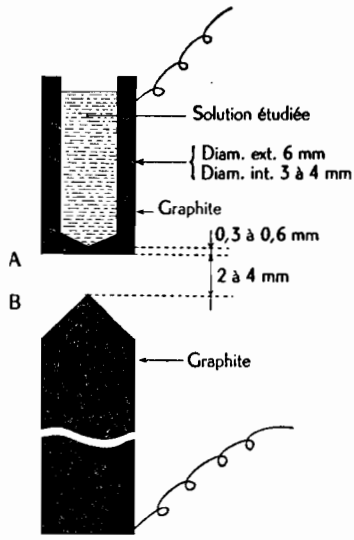


FIG. XVII-4. — Spectrographie d'étincelle avec électrode poreuse

Logiquement, l'électrode contenant la solution doit être en *carbone*, substance plus poreuse que le graphite mais en fait, il est souvent difficile de trouver dans diverses fabrications de baguettes de carbone des porosités constantes. Pour remédier à ce défaut de porosité, on peut régler l'épaisseur du fond de l'électrode pour avoir un débit d'infiltration constant lorsque varie la porosité : il convient de procéder par tâtonnement en contrôlant le temps utile à l'écoulement d'un volume déterminé (0,1 ml) de solution. Devant ces difficultés on utilise souvent des électrodes de *graphite*, de porosité faible, mais plus régulière, et que l'on peut accroître par chauffage, à l'arc électrique par exemple ; on peut aussi percer à travers le fond de l'électrode un orifice suffisamment fin pour permettre un écoulement régulier du liquide : MILLIMAN et KIRTCHIK [23].

On sélectionne également les électrodes en mesurant leur porosité par le procédé de Van LANGERMERSH [51] : l'électrode est branchée, à l'aide d'un tube de caoutchouc, sur une pompe à vide munie d'un manomètre ; le débit de la pompe étant constant, la limite du vide atteint est une mesure de la porosité de l'électrode. A l'aide de ce contrôle, il est facile d'ajuster la porosité des électrodes à une valeur constante. Dans tous les cas, le débit de solution dans l'étincelle doit être de l'ordre de 0,1 ml en 1 mn 30 s à 2 mn. La viscosité et la tension superficielle des solutions analysées sont des propriétés importantes et qui doivent être maintenues constantes dans la série des solutions d'étalonnage et des solutions d'échantillons.

Le remplissage de l'électrode s'effectue à l'aide d'une pipette graduée de 0,2 ml dont l'extrémité est suffisamment fine pour pénétrer au fond de l'électrode. L'écoulement se fait par gravité en évitant tout emprisonnement de bulles d'air. Le volume convenable de solution est 0,1 à 0,3 ml, mais pour

obtenir une plus grande sensibilité, il est possible dans certains cas d'utiliser un volume supérieur de solution soit 0,5 ml, en augmentant le réservoir de l'électrode à l'aide d'un manchon de caoutchouc adapté à la partie supérieure de l'électrode. La contre-électrode est taillée en pointe à 70°, comme indiqué sur la figure XVII-4 ; la distance entre les électrodes est 1 à 3 mm.

Après allumage de l'étincelle, il est facile de contrôler visuellement l'introduction de la solution dans la source : ainsi, l'étincelle, qui au début a la couleur classique bleue de l'arc au carbone, prend, après quelques secondes de fonctionnement, une couleur rouge due à la raie Hα de l'hydrogène, indiquant l'arrivée de la solution aqueuse dans la source d'excitation : c'est à cet instant que doit commencer l'exposition spectrographique, qui prendra fin avec le changement de coloration qui correspond à l'épuisement de l'échantillon.

Les solutions sont en général des solutions *acides* nitriques ou chlorhydriques mais il est possible également de travailler sur des solutions alcalines ou ammoniacales ; les milieux acétiques, oxaliques ou autres acides organiques peuvent convenir. Une application importante est l'analyse de solutions organiques : les solvants tels que l'alcool, l'acétone, le benzène, le chloroforme sont utilisables dans l'électrode poreuse mais il importe de faire les étalonnages avec le même solvant. Cette propriété intéresse le dosage des éléments traces où intervient un enrichissement, par *extraction dans un solvant organique* des complexes métalliques : oxinates, dithizonates, dithiocarbamates ...

La sensibilité de détection spectrographique des éléments traces dans l'étincelle électrique avec électrode poreuse est donnée, à propos du dosage dans les sols et extraits de sol, au tableau XVII-2 ; la nature et la composition du milieu spectrographié peuvent toutefois modifier quelque peu les valeurs.

L'analyse quantitative est basée sur le principe classique de détermination du rapport d'intensité d'une raie de l'élément recherché et d'une raie d'un élément pris comme étalon interne. Certaines techniques utilisent une tête de bande du spectre de l'oxhydrile OH comme radiation étalon interne.

3.2.2. Technique pratique.

La technique de l'électrode poreuse mise au point par FELDMAN [7] et WILSKA [52] connaît aujourd'hui de nombreuses applications dans l'analyse des éléments traces. FELDMAN [7] utilise comme électrode poreuse une baguette de graphite de 37 mm de longueur, 6 mm de diamètre extérieur, 3 mm de diamètre intérieur avec un fond de 1,1 mm d'épaisseur ; la contre-électrode est une baguette de graphite pleine, de 3 mm de diamètre, distante de la première de 2 mm. Un volume de solution de 0,2 à 0,3 ml est introduit dans l'électrode poreuse à l'aide d'une pipette effilée, en prenant soin de ne pas emprisonner de bulles d'air. Un pré-étincelage de 5 à 10 secondes est nécessaire pour échauffer la base de l'électrode, de manière à favoriser l'écoulement du liquide par porosité. L'étincelle est ensuite arrêtée 15 secondes puis allumée à nouveau pour commencer l'exposition spectrographique : 2 à 4 minutes suivant les cas.

L'arrivée du liquide dans l'étincelle ne doit pas se produire par « éclaboussures ». Les raies utiles ainsi que la sensibilité de détection des éléments en solution données par FELDMAN sont rapportées tableau XVII-3. Le principe de l'analyse

TABLEAU XVII.3

Spectrographie d'étincelle avec électrode poreuse

Eléments	Raies Longueurs d'onde (Å)	Sensibilités de détection (µg/ml)	Eléments	Raies Longueurs d'onde (Å)	Sensibilités de détection (µg/ml)
Ag	3 280,683	1	Li	6 707,844	0,1
Al	3 961,527	1	Mg	2 795,53	0,01
As	2 780,197	100	Mn	2 593,729	2
Au	2 675,95	100	Na	3 302,323	35
B	2 497,733	0,5	Ni	3 414,765	10
Ba	4 130,664	50	P	2 535,65	80
Be	3 131,072	0,02	Pb	2 833,069	10
Bi	3 067,716	5	Pd	3 404,580	2
Cb	3 094,183	5	Pt	2 659,454	100
Cd	2 265,017	100		3 064,712	100
	3 610,510	100	Re	3 460,47	10
Ce	3 942,736	25	Ru	3 498,942	100
Co	3 453,505	2	Sb	2 598,062	100
Cr	2 843,252	2	Sn	2 839,989	100
Cs	8 521,10	15	Sr	4 077,714	0,5
Cu	3 247,540	0,6	Te	2 385,76	1 000
Fe	2 599,396	2,5	Th	3 290,59	100
Ga	2 943,637	10	Ti	3 349,035	3
	4 032,982	10	V	3 093,108	5
Ge	3 039,064	10	W	4 008,753	500
Hf	2 820,224	4	Y	3 710,290	0,1
Hg	2 536,519	50	Zn	3 282,333	25
In	3 256,090	10		3 345,020	25
K	4 044,140	200	Zr	3 496,210	2
La	3 949,106	5		3 273,047	2

quantitative avec l'électrode poreuse est classique. Si l'élément étudié possède une raie sensible dans la région des bandes spectrales de l'oxhydrile, on peut utiliser l'une de ces émissions de bandes comme étalonnage interne.

Les éléments Fe, Cu, Mn, Al, Zn, B sont directement dosables dans les sols, les produits végétaux et animaux, après minéralisation et solubilisation dans un volume convenable d'acide dilué : 1 g de produit végétal ou animal sec est calciné puis repris par 5 ml d'acide chlorhydrique contenant l'étalon interne. Les éléments Ni, Co, Mo, Pb, Cr, V ... doivent être séparés du milieu de base puis solubilisés ; les conditions sont les suivantes : produit végétal ou animal 5 à 10 g, volume final de la solution des éléments traces 1 à 2 ml.

Une possibilité intéressante de l'électrode poreuse est le dosage du magnésium dans les extraits de sols, en particulier lorsque cet élément est à l'état de traces trop faibles pour être déterminé directement par spectrophotométrie de flamme : MITCHELL et SCOTT [26] déterminent cet élément dans les extraits

de sols à l'acide acétique à 2,5 % titrant 0,25 à 10 µg Mg/ml, en présence de fer (solution $M/100$) comme étalon interne. L'électrode poreuse est en carbone (diamètre intérieur 3,2 mm, épaisseur de base 0,6 $\pm$ 0,01 mm). Les raies utilisées sont Mg 2 802 Å, Fe 2 714 Å. Les auteurs notent également la possibilité de déterminer les oligo-éléments cuivre et zinc dans les extraits de sols (acide acétique, acide chlorhydrique, acétate d'ammonium, versénate, eau ...) : l'extrait de 10 g de sol est évaporé à sec, le résidu est repris par 10 ml d'acide nitrique 0,5 N contenant les étalons internes : Li 250 µg/ml et Cd 25 µg/ml ; les concentrations dosables sont Cu 0,05 à 6, Zn 2,5 à 200 µg/ml ; les couples de raies utilisées sont : Cu 3 247, Li 3 232 Å et Zn 2 138, Cd 2 144 Å. L'électrode poreuse est en carbone.

Le bore est également un élément trace qu'il est possible de déterminer dans les solutions de cendres végétales à l'aide de l'électrode poreuse ; il convient d'utiliser des électrodes exemptes de bore. On détermine facilement 0,3 à 100 µg B/ml avec le lithium comme étalon interne et la mesure du rapport des raies B 2 497, Li 3 232 Å.

3.3. Spectrographie d'étincelle sur solutions avec électrode tournante ou « rotrode ».

3.3.1. Principe et propriétés.

L'étincelle avec l'*électrode tournante* ou *rotative* utilise comme électrode inférieure un disque de graphite ou de carbone, tournant dans un plan vertical

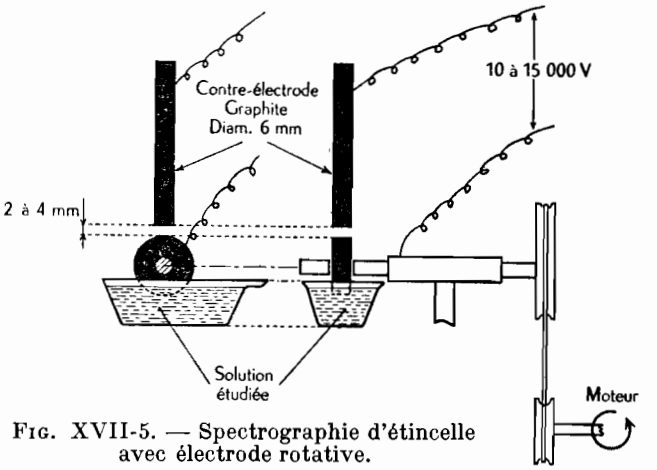


FIG. XVII-5. — Spectrographie d'étincelle avec électrode rotative.

et plongeant dans une petite nacelle contenant la solution étudiée. La contre-électrode est une baguette de graphite placée verticalement à quelques millimètres au-dessus de l'électrode tournante ; l'ensemble est représenté sur la figure XVII-5. L'électrode rotative très répandue par PAGLIASSOTTI et PORSCHE

[34] depuis 1951 tend aujourd'hui à supplanter dans de nombreux cas l'électrode poreuse : les deux procédés ont pour but l'introduction de la solution étudiée dans l'étincelle électrique mais l'électrode tournante présente quelques avantages sur l'électrode poreuse ; le façonnage des électrodes en forme de disque est plus simple et ne nécessite pas la même précision d'exécution que les électrodes poreuses. L'introduction de la solution dans l'électrode poreuse exige des soins particuliers pour éviter l'emprisonnement de bulles d'air, difficulté qui disparaît avec l'électrode tournante. L'avantage principal est l'excellente reproductibilité d'alimentation de l'étincelle avec l'électrode tournante ; la variation de porosité responsable du manque de reproductibilité des électrodes poreuses, a en revanche, peu d'influence avec les électrodes rotatives. Avec l'électrode rotative, l'équilibre d'évaporation est plus rapidement atteint, il y a en même temps réduction des interactions des éléments entre eux. RUSSMANN [42] de son côté constate une meilleure reproductibilité dans les résultats obtenus avec l'électrode tournante. L'électrode tournante offre également la possibilité de déterminer les éléments se trouvant en suspension stable dans le liquide étudié. Un exemple d'application est l'analyse des huiles lubrifiantes usées, contenant en suspension des particules métalliques très fines, caractéristiques de l'usure, et qui échappent à l'analyse s'il est fait usage d'une électrode poreuse. Les solutions aqueuses, acides ou basiques ainsi que les solutions organiques (alcool, acétone, chloroforme ...) sont utilisables avec l'électrode tournante. Les *propriétés physiques* des solutions, densité, viscosité, tension superficielle, mouillabilité ont toutefois un rôle important puisqu'elles interviennent dans le débit d'alimentation. L'analyse quantitative est faite par référence à des solutions étalons de propriétés semblables et renfermant les constituants majeurs du milieu étudié.

Quant à la *sensibilité* de la détection des éléments, elle est légèrement plus faible dans l'électrode tournante en raison, vraisemblablement, de la différence d'alimentation de l'étincelle ; une mise au point convenable des conditions d'emploi de l'électrode rotative doit remédier à ce défaut. Les valeurs de sensibilité de l'étincelle avec l'électrode tournante sont, en fait, peu différentes de celles données dans les tableaux XVII-2 et XVII-3.

3.3.2. Réalisation pratique.

Le montage de l'électrode tournante est facilement réalisé selon le schéma de la figure XVII-5. L'électrode en forme de disque est montée par serrage à vis sur un axe entraîné par un petit moteur à réducteur. La vitesse de rotation est ajustée à la valeur voulue par l'intermédiaire d'un jeu de poulies ; l'axe d'entraînement a son extrémité protégée des vapeurs corrosives par un revêtement en plastique. Les contacts électriques doivent être maintenus très propres pour éviter tout échauffement entraînant une variation des conditions d'excitation.

Les électrodes sont le plus souvent en graphite, plus facile à travailler que le

carbone. L'épaisseur du disque est de 3 à 5 mm; avec de forts courants et de longues expositions spectrographiques, une épaisseur de 5 mm est préférable. Le diamètre est de 10 à 15 mm. La contre-électrode est une baguette de graphite de 5 à 6 mm de diamètre dont la partie inférieure a, de préférence, une forme hémisphérique ou conique. Un facteur important et jouant un rôle déterminant sur la sensibilité et la reproductibilité des émissions de raies est la vitesse de rotation de l'électrode ; cette vitesse doit tenir compte de la viscosité et de la tension superficielle des solutions ainsi que du diamètre de l'électrode tournante. La détermination de la vitesse de rotation doit être étudiée avec soin ; elle est classiquement de l'ordre de 2 à 10 tours par minute. Une valeur de 5 tours par minute convient généralement pour l'étude des solutions aqueuses. La quantité nécessaire de solution est de 0,5 à 1 ml ; le disque électrode est immergé dans la solution sur une hauteur de 1 à 1,5 mm. L'exposition spectrographique débute 15 à 20 secondes après l'allumage de l'étincelle, temps utile à la stabilisation de l'alimentation de la source par la solution. L'analyse quantitative s'effectue dans les conditions classiques d'emploi du tampon spectral et de l'étalon interne.

KEY et HOGGAN [19], qui utilisent l'électrode rotative pour déterminer les traces de Ca, Na, Ni, V, dans les huiles combustibles, recommandent l'emploi de carbonate de lithium comme tampon spectral aggloméré à l'électrode : un mélange d'une partie de carbonate de lithium et quatre parties de graphite est aggloméré en forme de disque dans un moule convenable sous une pression de 7 200 kg/cm^2.

3.3.3. Méthodes et applications pratiques.

On peut poser comme principe que les applications de l'électrode rotative sont sensiblement les mêmes que celles de l'électrode poreuse.

3.3.3.1. *Analyse des milieux minéraux, végétaux, animaux.*

L'analyse des éléments traces : Cu, Mn, Fe, Al ... et parfois Zn dans les sols et extraits de sols, les roches, les minerais, les végétaux, les milieux biologiques d'une façon générale ... est possible dans les conditions de préparation analogues à celles de l'électrode poreuse. L'analyse simultanée de Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Mo, V, Cr, Pb, Sn, Ti, dans les sols, les produits biologiques, exige en fait une séparation des éléments traces. SCHULLER [46] applique la méthode de l'électrode tournante à la détermination de ces éléments dans les sols, les plantes, les aliments, les engrais après séparation soit par précipitation à l'hydroxyquinoléine selon la technique de MITCHELL et SCOTT décrite chapitre III, paragraphe 2.4, soit par extraction des dithiocarbamates selon la technique de POHL décrite chapitre III, paragraphe 3.2 : le fer, déterminé au préalable spectrographiquement, sert d'étalon interne. Les concentrations suivantes sont dosables dans les sols et les plantes : Mn 10 à 100 p.p.m. — Cu 0,5 à 5 p.p.m. — Zn 1 à 10 p.p.m. — Ni 0,1 à 1 p.p.m. — Co 0,01 à 0,1 p.p.m. V 0,01 à 0,1 p.p.m. ...

Une application intéressante de l'électrode rotative est le dosage du bore dans les sols, les plantes, les produits et tissus animaux : ainsi, pour doser le bore du sol « *assimilable* » par les plantes, l'extrait de 10 g de sol (voir chapitre II, paragraphe 1.1.2) est dissous dans 5 ml d'acide chlorhydrique à 4 % contenant 125 p.p.m. de lithium comme étalon interne. L'analyse spectrographique est faite directement sur cette solution avec une électrode tournante en graphite (diamètre 12,5 mm, épaisseur 3,2 mm) la vitesse de rotation est 5 tours par minute et l'écartement des électrodes 3 mm ; l'exposition est de 2 minutes après 40 secondes d'étincelage préalable. Le couple de raies mesuré est le suivant : B 2 497 et Li 3 332 Å. Dans ces conditions, la détermination du bore est faite jusqu'à la sensibilité de 0,05 µg/ml, soit 0,025 p.p.m. de bore dans le sol. L'application à l'analyse des milieux biologiques est effectuée après calcination dans des conditions convenables (voir chapitre II, paragraphe 2.1) de 1 g d'échantillon, et solubilisation du résidu dans 5 ml d'acide chlorhydrique à 4 % contenant 125 p.p.m. de lithium comme étalon interne.

3.3.3.2. *Analyse des métaux et alliages.*

L'analyse des alliages est étudiée par Pagliassotti [32] qui détermine Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Si, V, dans les aciers après solubilisation de 0,5 g d'échantillon dans le volume final de 50 ml. Le fer sert d'étalon interne. Les limites de détection des éléments dans l'échantillon d'acier sont : Cr 0,07 % — Cu 0,023 % — Mn 0,27 % — Mo 0,15 % — Ni 0,10 % — Si 0,10 % — V 0,17 %. Les conditions d'excitation sont les suivantes : vitesse de rotation de l'électrode tournante, 5 tours par minute, électrode rotative en graphite de diamètre 12,5 mm, épaisseur 3,12 mm, pré-étincelage 20 secondes, pose 60 secondes ; les autres conditions sont classiques.

3.3.3.3. *Analyse des pétroles et produits dérivés.*

L'électrode tournante a été utilisée à l'origine dans l'analyse des *produits dérivés du pétrole* : essences et huiles. Toutefois, l'analyse directe est surtout valable pour l'examen des huiles « *usées* » c'est-à-dire enrichies en éléments minéraux par suite de l'usure des pièces métalliques. L'échantillon, additionné d'un élément étalon interne (cobalt, molybdène ...) peut alors être directement analysé dans l'électrode rotative. En revanche, les huiles neuves, l'essence, le pétrole... doivent être minéralisés puis repris par un acide. Les éléments accompagnant le produit brut sont : V, Bi, Na, Fe, Cu, Ca, Ag, Sn ... à des concentrations variables (0,1 à 10 p.p.m.) et souvent à l'état de sels organiques volatils retrouvés également dans les distillats. Certains métaux se comportent comme des poisons dans le craking catalytique. Les produits bruts, à teneur notable en éléments traces peuvent être directement analysés avec l'électrode tournante, tandis que les distillats doivent être au préalable minéralisés.

Cornu [5] préconise l'*étincelle* pour l'analyse des pétroles bruts, fuels et résidus titrant 0,1 à 100 p.p.m. d'éléments traces, et l'*arc*, après évaporation

de l'échantillon sur l'électrode, pour les distillats renfermant 0,01 à 1 p.p.m. (voir chapitre XV). L'analyse à l'étincelle des produits bruts, « *riches* » en éléments traces s'effectue après addition de cobalt, sous forme de naphténate, à la concentration de 500 p.p.m. comme étalon interne. Les raies mesurées sont : Fe 2 599,36 Å, — V 3 110,71 Å, — Ni 3 050,82 Å et Co 3 044,00 Å. L'électrode tournante est imprégnée par rotation dans la solution pendant 20 secondes, puis étincelée 30 secondes avant le début de l'exposition spectrographique qui dure ensuite trois minutes.

Le domaine d'application de l'électrode tournante ne se limite pas à la spectrographie d'étincelle puisque l'on tend également à l'utiliser avec l'arc alternatif : MAUVERNEY [22] analyse ainsi les liquides biologiques (voir chapitre XV, paragraphe 2.3) et PAGLIASSOTTI [33] les pétroles et dérivés ; l'arc intermittent, tout en conservant les avantages de l'analyse sur solution, possède en général une sensibilité plus grande que l'étincelle : ainsi il permet la détection, dans les produits pétroliers, de 2 p.p.m. de plomb, 5 p.p.m. de phosphore, 0,1 p.p.m. d'argent.

4. APPLICATIONS DE LA SPECTROGRAPHIE D'ÉTINCELLE A L'ANALYSE DES ÉLÉMENTS TRACES

4.1. Analyse des sols, roches, minéraux, minerais.

L'analyse par spectrographie d'étincelle des roches, sols, des produits végétaux et biologiques comporte souvent l'extraction des éléments traces : POHL [37-39] sépare Ag, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pd, Pt, Ti et V des roches, sols, minerais, eaux, par extraction sous forme de complexes organiques (paragraphe 2.3), suivie d'une évaporation de l'extrait sur une électrode de graphite ; SCHULLER [46] emploie la même extraction pour déterminer les éléments traces Mn, Cu, Zn, Ni, Co, V dans les sols mais termine l'analyse par la méthode de l'électrode tournante.

MITCHELL et SCOTT [26] déterminent Mg, Zn, Cu dans les extraits de sols. La spectrographie d'étincelle est spécialement recommandée pour l'analyse du béryllium : KEHRES et POEHLMAN [17] le déterminent dans les minerais et les solutions en utilisant le fer comme étalon interne ; les raies utilisées sont : Be 3 321,34, Fe 3 021,07 Å ; on peut détecter 0,0025 μg Be/ml.

SLAGEL et BRYANT [43] ont étudié l'analyse des minerais latéritiques avec l'étincelle électrique sur électrode rotative ; les éléments, dosés directement à des concentrations supérieures à 0,025 % sont Al, Co, Cr, Mg, Mn, Ni. HEGEMAN et VON SYBEL [15] déterminent Fe, Al, Ti dans les sables à l'aide d'électrodes agglomérées : 200 mg d'échantillon et 300 mg de graphite ; le fer et l'aluminium sont détectés à partir de 30 p.p.m., le titane à partir de 10 p.p.m.

WILSKA [52] recherche les éléments traces dans les eaux à l'aide de l'électrode poreuse ; après évaporation de l'échantillon, les concentrations suivantes

en p.p.m. peuvent être détectées : Al 0,5, Ba 0,05 — Cd 0,01, — Co 0,05, — Cu 0,01, — Cr 0,05, — Fe 0,05, — Mn 0,001, — Ni 0,5, — Pb 0,5, — Sr 0,07, — Zn 0,6 p.p.m. d'eau initiale ; le platine à la concentration de 30 p.p.m. constitue pour les dosages un excellent étalon interne.

HITCHCOCK et STARR [16] analysent l'eau de mer par les différentes méthodes spectrographiques d'étincelle : électrode agglomérée, électrode poreuse, électrode rotative ... les éléments Na, Mg, Ca, K, Sr et Al sont directement mesurables sur l'extrait sec ; une séparation chimique est nécessaire pour Ag, Ba, Cu, Fe, Li ...

4.2. Analyse des milieux biologiques.

Dans les paragraphes qui suivent, sont notées quelques applications de l'« *étincelle* » à l'analyse des milieux végétaux, animaux et produits dérivés. La destruction des matières organiques est généralement recommandée puisqu'elle a pour effet d'abaisser le fond spectral et d'augmenter la sensibilité de l'analyse, du fait de l'enrichissement qui en résulte. Les possibilités de l'analyse directe du produit simplement séché ont été discutées paragraphe 2.2: MUNTZ et MELSTEAD [28].

L'analyse directe des cendres de produits biologiques est de plus en plus répandue : MATHIS [21] : dosage de Mg, P, Mn, Fe, Al, Zn, Cu, Mo, B, dans les cendres végétales ; SMITH et coll. [48] : analyse des tissus humains (dosage de 18 éléments) ; MITCHELL et SCOTT [26] : dosage du bore dans les végétaux ; TAUDIEN [49] : dosage du béryllium dans les tissus.

L'analyse de nombreux éléments exige leur séparation du milieu de base : POHL [38] détermine Ag, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pd, Ti, et V dans les végétaux, après avoir séparé, par extraction dans le chloroforme, les complexes formés avec le dithiocarbamate, l'oxine, la dithizone (voir chapitre III, paragraphe 3.2) ; SCHULLER [46] emploie la même méthode pour rechercher Co, Cu, Mn, Ni, V, Zn dans les plantes et les aliments.

4.3. Analyse des métaux

Les applications de la spectrographie d'étincelle sont très nombreuses dans l'étude des métaux, alliages et produits métallurgiques divers ; l'analyse directe porte en général sur des teneurs de 0,01 à 2 %.

4.3.1. Analyse des métaux ferreux.

On peut retenir les travaux suivants :

PAGLIASSOTTI [32] : dosage avec électrode rotative de Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Si, V dans les aciers, aux concentrations de 0,02 à 0,5 % ; MORITZ [27] : analyse de la fonte, dosage de C, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Si à 0,2-2 % ; POHL [37] : analyse des aciers et du fer pur, dosage des traces de Al, Cr, Cu, Mn, Ni, Sn, Ti, V, W, Zn, Zr après séparation du fer par extraction à l'éther ;

THYAS [50] : détermination des impuretés dans les alliages ferreux, Al, B, Co, Cr, Cu, Mg, Mo, Nb, Ni, Sn, Ti, V, W, Zr à des sensibilités de 3 à 100 p.p.m. suivant les éléments ; PATTERSON [35] : dosage du plomb dans l'acier.

4.3.2. Analyse des métaux non ferreux ; cuivre, aluminium, magnésium, zinc, plomb.

SCRIBNER et BALLINGER [47] analyse des laitons avec l'électrode poreuse, dosage de Ni, Pb, Sn, Zn ;

KUBAL et DVORAK [20] : analyse directe des alliages d'aluminium, dosage de Si, Fe, Pb (0,1 %) et Mg, Mn, (0,01 %) ; POHL [40] : détermination des traces de Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Mo, Ni, Sb, Sn, V et Zn (0,1 à 100 p.p.m.) dans l'aluminium après séparation par précipitation à la thioacétamide à *p*H alcalin ; MILLS et HERMON [24] : analyse des alliages à base d'aluminium et magnésium. SCACCIATI et D'ESTE [44, 45] : analyse du zinc et alliages de zinc, dosage de Ag, As, Bi, Ga, Ge, In, Mo, Sb, Sn, Tl [44] et Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn [45].

ARREGHINI et SONGA [1] : détermination directe des impuretés dans le plomb, Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Hg, Ni, Pt, Sb, Sn, Te, Tl, Zn avec des sensibilités variables.

4.3.3. Analyse de métaux divers.

PETERSON [36] : analyse du titane avec électrode poreuse, dosage de Al, Cr, Fe, Mg, Mn ; GOLEB [11] : dosage de Zr et Nb dans les alliages d'uranium par examen spectral direct du métal ; BABAIEV et EVSTAFIEV [2] : dosage des traces de Ca, Mg, Al, Si, Sn dans le rhodium et l'iridium raffinés ; NIELSCH [29] : analyse du nickel pur, dosage de Co, Cu, Fe, Mg, Sn, Zn jusqu'à 30 p.p.m.

4.4. Analyse des pétroles, produits pétroliers, huiles lubrifiantes.

Pour des raisons de sensibilité spectrale les applications de la spectrographie d'étincelle intéressent surtout l'analyse des huiles et particulièrement des huiles lubrifiantes usées, plus riches en éléments traces que les pétroles, essences et distillats.

Le problème analytique des huiles usées présente un double aspect : dosage de métaux en solution et dosage des particules métalliques en suspension séparées, au préalable, par centrifugation.

KEY et HOGGAN [19] analyse des huiles combustibles avec électrode rotative sur solution des cendres, dosage de V, Na, Ni, Ca, de 100 à 1 500 p.p.m. de cendres, GUNN [12] détermination à l'aide d'une électrode poreuse de Ba, Ca, P.

HAM, NOAR et REYNOLDS [13] : analyse des huiles, neuves et usées, avec évaporation de l'échantillon sur l'électrode, dosage de P (50-3 000 p.p.m.), Zn (70-300), Ca, Pb, Ba (50-300), Cu (3-100), Fe (50-100).

HASLER et BOYD [14], FRY [9], Van LANGERMEERSCH [51] : analyse des huiles lubrifiantes, KEY et HOGGAN [18] analyse des graisses : CORNU [5] :

dosage du plomb et du cobalt dans les solutions organiques d'acides oléique et naphténique.

4.5. Applications diverses.

Le dosage du béryllium intéresse l'analyse des poussières et fumées de l'atmosphère : les particules solides sont retenues sur un filtre et mises en solution. KEHRES et POEHLMAN [17], OWEN et coll. [31], TAUDIEN [49].

L'analyse des semi-conducteurs est décrite par NORRIS et PINK [30] qui déterminent dans le germanium et le silicium, les éléments traces Ag, Al, As, B, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, Hg, Mn, Ni, P, Sb, Ta, Ti, V, W, Zn, Zr : l'échantillon, en solution est déposé, et séché sur une électrode de graphite.

ZOTOV et FOWLER [53] déterminent les éléments traces produits dans le plutonium par le bombardement de l'uranium ; sont ainsi détectés, Al, B, Cr, Cu, Fe, Mg, Pb, Si (300 p.p.m.), Ba, Be, Ca, Mg, Sr, Ti, Zr (200 p.p.m.), Ni et Zn (100 p.p.m.).

ROUIR et MERKEMAN [41] déterminent le plomb et le calcium dans les matières plastiques ...

EAGLESON [6] utilise la spectrographie pour la recherche qualitative et quantitative des éléments traces dans les problèmes toxicologiques et en médecine légale.

D'autres applications de la spectroscopie d'étincelle sont signalées dans le chapitre XVIII relatif à la « *spectrométrie à lecture directe* ».

BIBLIOGRAPHIE

[1] ARREGHENI, E. et SONGA, T., La sensibilité de la détection spectrale des impuretés du plomb (anglais). *Spectrochim. Acta* **5**, p. 114-123 (1952).

[2] BABAIEV, A. V. et EVSTAFIEV, O. N., Dosage spectral de Ca, Mg, Al, Si et Sn dans le rhodium et l'iridium raffinés (russe). *Zhur. Anal. Khim.* **13**, p. 304-308 (1958).

[3] BERTRAND, D., Le vanadium dans les plantes. *Bull. Soc. Chim. Biol.* **23**, p. 391-397 (1941).

[4] BESZEDES, S. G. et SCHONTAG, A., Etude des fluctuations des intensités spectrales sur Fe (II) (allemand). *Z. Wiss. Phot.* **52**, p. 209-226 (1958).

[5] CORNU, M., Dosage spectrographique des contaminants métalliques dans les produits pétroliers. *XX^e Congrès GAMS* Paris, p. 185-194 (1957).

[6] EAGLESON, D. A., La spectrographie en médecine légale (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1665 (1954).

[7] FELDMAN, C., Analyse spectrochimique des solutions par une méthode directe (anglais). *Anal. Chem.* **21**, p. 1041-1046 (1949).

[8] FLICKINGER, L. C., POLLEY, E. W. et GALLETTA, F. A., Analyse à lecture directe des solutions d'aciers à l'aide d'une électrode à réservoir centré (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 502-503 (1958).

[9] FRY, D. L., Analyse des huiles lubriflantes (anglais). *Appl. Spectroscopy* **10**, p. 65-68 (1956).

[10] GAZZI, V., Augmentation et diminution de l'intensité des raies en analyse spectrochimique (italien). *Metallurgia Ital.* **49**, p. 419-424 (1957).

[11] GOLEB, J. A., Détermination spectrographique quantitative de Zr et Nb dans l'uranium (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 965-967 (1956).

[12] GUNN, E. L., Détermination des éléments se trouvant dans les huiles lubrifiantes par les méthodes spectrographiques d'émission (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1895-1899 (1954).
[13] HAM, A. J., NOAR, J. et REYNOLDS, J. G., Les métaux dans les huiles : leur détermination par les méthodes spectrographiques et les erreurs liées (anglais). *Analyst.* **77**, p. 766-773 (1952).
[14] HASLER, M. F. et BOYD, B. R., Analyse spectrochimique des produits usés dans les huiles lubrifiantes (anglais). *Symp. Emis. Spectro. Chicago* (mai 1953) *Anal. Chem.* **25**, p. 997 (résumé) (1953).
[15] HEGEMANN, F. et VON SYBEL, C., Méthode spectrographique pour la détermination de Fe, Al, Ti dans le sable de quartz (allemand). *Glastech. Ber.* **28**, p. 307-310 (1955).
[16] HITCHCOCK, R. D. et STARR, W. R., Techniques spectrographiques appliquées à l'analyse de l'eau de mer (anglais). *Appl. Spectroscopy* **8**, p. 5-17 (1954).
[17] KEHRES, P. W. et POEHLMAN, W. J., Analyse spectrochimique du béryllium dans les minerais, l'air et les solutions (anglais). *Appl. Spectroscopy* **8**, p. 36-42 (1954).
[18] KEY, C. W. et HOGGAN, G. D., Méthode spectrographique d'analyse des graisses lubrifiantes (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1900-1902 (1954).
[19] KEY, C. W. et HOGGAN, G. D., Détermination des éléments traces dans les huiles combustibles. Méthode spectrographique directe (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1673-1676 (1953).
[20] KUBAL, J. et DVORAK, M., Analyse spectrographique complète des alliages d'aluminium (russe). *Hutnické. Listy* **8**, p. 405-408 (1953).
[21] MATHIS, W. T., Analyse spectrochimique des plantes à l'aide de l'excitation dans l'étincelle (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 943-947 (1953).
[22] MAUVERNAY, R. Y., Utilisation de la spectrographie pour le dosage simultané des cations dans les liquides. *C. R. Acad. Sci.* **10**, p. 1316-1318 (1956).
[23] MILLIMAN, S. et KIRTCHIK, K. H., Nouvel appareil d'excitation de solutions pour analyses spectrochimiques (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1392 (1954).
[24] MILLS, E. C. et HERMON, S. E., Comparaison de quelques circuits simples d'étincelle condensée, utilisée dans l'analyse spectrographique des alliages de Al et Mg pur (anglais). *Metallurgia G. B.*, **46**, p. 213-215 (1952).
[25] MITCHELL, R. L., Les méthodes spectrochimiques dans l'étude des sols (anglais). *Soil. Sci.* **83**, p. 1-13 (1957).
[26] MITCHELL, R. L. et SCOTT, R. O., Applications des méthodes spectrochimiques aux problèmes agricoles (anglais). *Appl. Spectroscopy* **11**, p. 6-12 (1957).
[27] MORITZ, H., Analyse spectrochimique de la fonte grise (allemand). *Proc.* 6° *Coll. Inter. Spectro* (1956). *Spectrochim. Acta* p. 291-297 (1957).
[28] MUNTZ, J. H. et MELSTED, S. W., Analyse spectrographique des produits végétaux non calcinés et agglomérés (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 751-753 (1955).
[29] NIELSCH, W., Analyse spectrochimique du nickel (allemand). *Metallurgia* **7**, p. 260-261 (1953).
[30] NORRIS, J. M. et PINK, F. X., Analyse des traces au moyen de l'étincelle de graphite (anglais). *A. S. T. M. Spec. Tech. Pub. U. S. A.* **221**, p. 39-46 (1957).
[31] OWEN, C. E., DELONAY, J. C. et NEFF, C. M., Analyse spectrochimique des poussières de l'air contenant du béryllium (anglais). *Am. Ind. Hyg. Assoc. Quart.* **12**, p. 112-114 (1951).
[32] PAGLIASSOTTI, J. P., Analyse spectrochimique des aciers fabriqués, avec l'électrode rotative (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1774-1776 (1956).
[33] PAGLIASSOTTI, J. P., Excitation en atmosphère contrôlée des éléments traces dans les huiles (anglais). *Symp. Emis. Spectro. Chicago U. S. A.* (mai 1953). *Anal. Chem.* **25**, p. 997 (résumé) (1953).
[34] PAGLIASSOTTI, J. P. et PORSCHE, F. W., Dosage spectrographique du phosphore dans les huiles lubrifiantes par excitation de la solution (anglais). *Anal. Chem.* **23**, p. 198-200 (1951).
[35] PATTERSON, J. E., Détermination spectrographique du plomb dans les aciers à base de plomb (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 526-527 (1957).
[36] PETERSON, M. J., Analyse spectrochimique du titane et des alliages de titane par une méthode d'électrode poreuse (anglais). *U. S. Bur. Mines Rept. Invest* 5256 (1956).
[37] POHL, F. A., Microanalyse spectrochimique du fer et de l'acier (allemand). *Mikrochim. Acta* p. 258-262 (1954).

[38] POHL, F. A., Méthode d'analyse des traces par voie spectrographique. I. Analyse des traces dans les eaux (allemand). *Z. Anal. Chem.* **139**, p. 241-249 (1953). II. Analyse des traces dans les produits végétaux (allemand). id. p. 423-429 (1953).

[39] POHL, F. A., Méthode d'analyse des traces par voie spectrographique. III. Analyse des éléments traces dans les minerais et les sols (allemand). *Z. Anal. Chem.* **141**, p. 81-86 (1954).

[40] POHL, F. A., Méthode d'analyse des traces par voie spectrographique. IV. Analyse des traces dans l'aluminium (allemand). *Z. Anal. Chem.* **142**, p. 19-27 (1954).

[41] ROUIR, E. V. et MERKEMAN, M. J., Analyse spectrographique directe des éléments métalliques dans les matières plastiques. *XVIII*e *Cong. GAMS Paris*, p. 229-255 (1955).

[42] RUSSMANN, H. H., Remarques concernant l'analyse spectrale des solutions. *XIX*e *Cong. GAMS Paris*, p. 93-97 (1956).

[43] SLAGEL, M. E. et BRYANT, W. A., L'analyse du nickel et des éléments associés dans les minerais latéritiques et les solutions de sels métalliques par la technique du disque rotatif (anglais). *Freeport Sulphur Company Braitwaite U. S. A.*

[44] SCACCIATI, G. et D'ESTE, A., L'emploi du spectrographe dans le contrôle de la production industrielle du zinc électrolytique et des sous-produits (italien). *Metallurgia Ital.* **47**, p. 259-265 (1955).

[45] SCACCIATI, G. et D'ESTE, A., Analyse spectrographique du zinc au laboratoire de la Société Montevecchio de Porto Marghera (italien). *Metallurgia Ital.* **46**, p. 189-194 (1954).

[46] SCHULLER, H., Détermination des oligo-éléments en chimie agricole (allemand). *Mikrochim. Acta* **1-6**, p. 393-400 (1956).

[47] SCRIBNER, B. F. et BALLINGER, J. C., Analyse spectrochimique du bronze par électrode poreuse (anglais). *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **47**, p. 221-226 (1951).

[48] SMITH, I. L., KAUFMAN, N., YEAGER, E., KINNER, T. D. et HOVORK, A. F., Méthode spectrographique d'analyse minérale des tissus humains normaux et des néoplasmes (anglais). *Lab. Invest. Philadelphia* **2**, p. 284-291 (1953).

[49] TAUDIEN, A. G., Dosage spectrographique de microquantités de béryllium et son application aux mesures dans l'air et les tissus organiques (anglais). *Uses Atom. Energ. Proc. Inter. Conf. Genève* 1955, Vol. 8. New-York 1956, p. 614-616 et 622-627.

[50] THYAS, R. H., Procédé composé de dosage spectrographique des impuretés et des éléments alliés dans les aciers (anglais). *Proc. VI*e *Coll. Spectro. Inter.* (1956). *Spectrochim. Acta* p. 275-281 (1957).

[51] Van LANGERMEERSCH, M., Dosage des métaux dans les huiles par spectrographie U. V. en électrode poreuse. *VX*e *Congrès GAMS Paris*, p. 207-215 (1957).

[52] WILSKA, S., Analyse spectrale quantitative des éléments traces dans l'eau (anglais). *Acta. Chem. Scand.* **5**, p. 1368-1374 (1951).

[53] ZOTOV, G. et FOWLER, C. A., Analyse spectrochimique du plutonium (anglais). *Atom. Energ. Can. Chalk. River Projet* n° 293, p. 1-30 (1955).

CHAPITRE XVIII

L'ANALYSE SPECTRALE A LECTURE DIRECTE

1. GÉNÉRALITÉS

On entend par *analyse spectrale à lecture directe*, ou analyse par *spectrométrie*, un examen spectral dans lequel les radiations étudiées sont directement mesurées par un *récepteur photocellulaire*. La spectrophotométrie de flamme étudiée au chapitre XIII est une technique d'analyse spectrale à lecture directe dont on a vu les applications au dosage des éléments traces. Dans le présent chapitre, il est question des méthodes utilisant l'*arc* ou l'*étincelle* comme source d'excitation. Le principe de la méthode diffère de celui de la spectrophotométrie de flamme car l'instabilité de l'arc ou de l'étincelle exige l'emploi d'un étalon interne ; la technique de mesure photométrique rejoint celle de l'analyse spectrale « *photographique* » qui consiste à comparer une raie caractéristique de l'élément étudié avec une raie d'un élément choisi comme *étalon interne*.

Les avantages de l'analyse spectrométrique sur l'analyse spectrographique sont constitués essentiellement par un accroissement de la rapidité et de la précision ; en effet, les mesures électroniques ne demandent qu'un temps très court (inférieur à une minute) alors que la photographie d'un spectre, le développement de la plaque, la mesure des noircissements et le calcul des rapports d'intensités demandent plus d'une heure de travail. Du fait même de la suppression de toutes ces opérations qui sont autant de sources d'erreur, on accroît la précision des dosages.

Le domaine spectral étudié avec les récepteurs photoélectriques est plus étendu qu'avec la plaque photographique, ainsi, à l'aide de cellules convenablement sensibilisées, on peut explorer le spectre dans le *visible* et l'*ultra-violet* jusqu'à 2 000 Å, région peu sensible à la plaque photographique.

Comparativement à l'analyse « *photographique* », la sensibilité de l'analyse « *à lecture directe* » est parfois plus faible : en effet, une exposition spectrographique convenable permet d'*intégrer* sur la plaque photographique l'intensité des radiations de manière à obtenir des noircissements photographiques mesurables à partir de très faibles émissions. Cependant les spectromètres modernes, décrits plus loin, sont souvent équipés de dispositifs permettant également l'intégration de ces radiations. D'une façon générale, et compte tenu des récents

progrès de l'électronique, les cellules photoélectriques ont actuellement une sensibilité insuffisante pour que l'analyse à « lecture directe » ait une sensibilité semblable à celle de l'analyse « photographique ».

Enfin, un dernier point de comparaison des deux méthodes est la proportionnalité entre l'intensité de la raie et la réponse du récepteur : *courant électrique* du récepteur photocellulaire ou *noircissement* de la plaque photographique. Le domaine de proportionnalité est beaucoup plus étendu dans les appareils photoélectriques que dans les appareils photographiques : c'est là une caractéristique importante qui confère un nouvel avantage à l'analyse à « lecture directe ».

Par sa conception, « l'*analyse directe* » est d'application plus récente que l'analyse photographique ; on peut même dire qu'elle n'en est pratiquement qu'à ces premières années d'application industrielle et qu'elle est actuellement limitée à l'analyse des minerais, métaux et alliages et à la détermination de leurs constituants, aux concentrations de 0,001 à 1 %. Si l'on anticipe quelque peu en prétendant appliquer l'analyse spectrale à « lecture directe » au dosage des éléments traces, cet aspect de l'analyse spectrométrique mérite cependant d'être souligné : le but de ce présent chapitre est beaucoup plus une mise au point de l'état actuel de la technique qu'une présentation de modes opératoires dont beaucoup sont encore à étudier.

Les premières installations d'analyse spectrale à « lecture directe » datent de 1942 : DUFFENDACK et MORRIS [12] utilisent un compteur de GEIGER pour enregistrer les émissions ultra-violettes et notamment la raie du phosphore à 2 136,2 Å, insensible à la plaque photographique. A la même époque, THANHEISER et HEYES [44], SAUNDERSON, CALDECOURT et PETERSON [41] emploient des cellules photoélectriques pour enregistrer le spectre d'étincelle des alliages de magnésium. Les travaux et réalisations se succèdent et l'apparition des cellules à *photomultiplicateurs d'électrons* de haute sensibilité vient élargir le domaine d'application ; CARPENTER, du BOIS et STERNER [11], HASLER, LINDHURST et KEMP [21] construisent les premières installations modernes qui commencent à rendre de très grands services dans l'industrie métallurgique ; aujourd'hui d'excellentes installations d'analyse spectrométrique sont construites en France, en Grande-Bretagne, aux Etats-Unis, en Italie, en Allemagne, au Japon....

2. PRINCIPE ET EMPLOI DES SPECTROMÈTRES

2.1. Appareillage général.

La spectrométrie à lecture directe consiste à mesurer l'énergie d'une émission spectrale, à l'aide d'une cellule à photomultiplicateur d'électrons qui la transforme en énergie électrique, mesurable, après amplification, par un galvanomètre. Pratiquement, la mesure revient à effectuer une comparaison

entre les intensités d'une raie de l'élément étudié et d'une raie d'un élément étalon interne.

Deux types d'enregistrement photoélectrique sont utilisés dans les appareils classiques. Le premier comporte deux photomultiplicateurs : l'un est fixe et correspond à la raie d'étalonnage interne, l'autre est mobile et balaye l'ensemble du spectre. Le second procédé comprend plusieurs photomultiplicateurs : l'un est placé à l'endroit de la raie de l'étalon interne, les autres, à l'endroit des raies choisies des éléments étudiés.

Une installation spectrométrique à « lecture directe » est schématiquement représentée figure XVIII-1. Elle comprend trois parties :

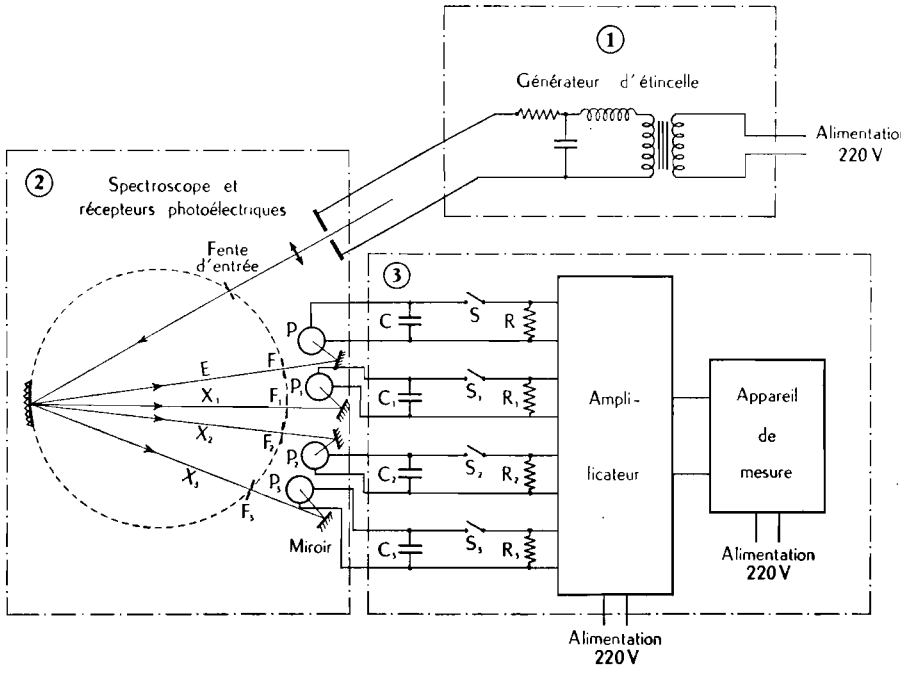


FIG. XVIII-1. — Spectromètre à lecture directe.

1° le *générateur* alimentant la source d'excitation, schématisé sur la figure par un montage d'*étincelle* comprenant essentiellement un transformateur haute tension, un condensateur et une inductance. Les autres sources d'excitation les plus utilisées en spectrométrie à lecture directe sont l'*arc intermittent* et l'*arc alternatif*.

2° un *système dispersif* à *réseau* comprenant une fente d'entrée réglable, laissant passer le faisceau lumineux, un réseau de diffraction réfléchissant les spectres de 1er et 2e ordre, des fentes de sorties convenablement placées sur le cercle de ROWLAND du spectroscope aux points de focalisation des radiations mesurées : la fente **F** laisse passer la raie **E** servant d'étalonnage

interne, les fentes F_1, F_2, F_3 ... les raies X_1, X_2, X_3 ... caractéristiques des éléments étudiés. Les rayonnements issus des fentes F, F_1, F_2, F_3 ... sont renvoyés par l'intermédiaire d'un miroir sur des cellules à photomultiplicateurs d'électrons P, P_1, P_2, P_3 ...

3° un *dispositif* d'intégration, d'amplification et de *mesure* des *courants photoélectriques*.

L'appareil schématisé figure XVIII-1 est de type « *multicanaux* » : il peut recevoir plusieurs photomultiplicateurs d'électrons ; le nombre est limité par la résolution du système dispersif et par les possibilités mécaniques qui n'autorisent l'emploi simultané que d'un nombre limité de fentes et de photomultiplicateurs. Pratiquement, les appareils modernes peuvent recevoir jusqu'à 60 cellules réceptrices.

Les appareils à « *balayage* » comportent une première cellule fixée sur la raie E d'étalonnage interne et une seconde, destinée à « balayer » le spectre pour enregistrer successivement les raies X_1, X_2, X_3 ...

En ce qui concerne l'optique du spectroscope proprement dit, les appareils à prisme, très largement utilisés jusqu'à présent, tendent à faire place aux appareils à réseaux qui offrent une meilleure résolution spectrale.

2.2. Enregistrement photoélectrique.

La région spectrale étudiée étant généralement « l'ultra-violet », on utilise le plus souvent des cellules à photomultiplicateurs d'électrons, sensibles entre 2 300 et 6 000 Å, et dont le courant photoélectrique est amplifié avant d'être mesuré ; les compteurs de Geiger ne sont pratiquement utilisés que dans l'ultra-violet lointain, région pour laquelle ils présentent une sensibilité supérieure aux cellules à photomultiplicateurs d'électrons : c'est le cas pour le dosage du phosphore (raie 2 136,2 Å) et du carbone (raie 2 296,86 Å).

Les spectroscopes à lecture directe utilisent le principe de l'*étalonnage interne* et comportent au moins deux détecteurs de radiations, l'un pour l'élément dosé X, l'autre, pour l'élément étalon interne E ; les réponses de ces détecteurs D_X et D_E sont proportionnelles aux intensités des raies I_X et I_E :

$$D_X = k_1 \, . \, I_X \text{ et } D_E = k_2 \cdot I_E$$

k_1 et k_2 étant des constantes de l'appareil.

On a vu d'autre part (chapitre XII, p. 305) que le rapport I_X/I_E était fonction de la concentration C de l'élément X dans la source d'excitation :

$$\log C_X = K + K' \log \frac{I_X}{I_E}$$

d'où :

$$\log C_X = K + K' \log \frac{D_X}{D_E} \, .$$

C'est l'équation de la courbe constituant l'étalonnage du dosage de l'élément X par rapport à l'étalon interne E.

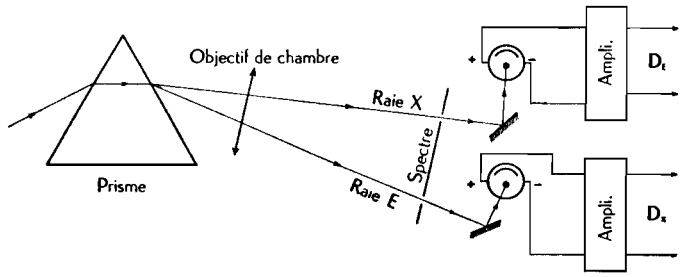


FIG. XVIII-2. — Mesure de l'intensité des raies en spectrométrie.

Pratiquement, les deux raies de l'élément étudié et de l'étalon interne sont sélectionnées dans le plan du spectre par deux « *fentes de précision* » dont la largeur est fixée par l'optique de l'appareil dispersif ; chaque faisceau, à la sortie des fentes, est renvoyé par l'intermédiaire d'un miroir plan ou concave sur la cathode du photomultiplicateur d'électrons : figure XVIII-2.

2.3. Mesures des raies.

Deux procédés sont utilisés pour mesurer le rapport d'intensité des raies I_X et I_E de l'élément étudié et de l'élément étalon interne : 1° le rapport I_X/I_E est mesuré à un instant donné, c'est le procédé de mesure instantanée ; 2° la mesure du rapport I_X/I_E est remplacée par la mesure du rapport des énergies reçues par les cellules pendant un temps déterminé, c'est le procédé de *mesure par intégration* qui possède l'avantage essentiel d'être plus sensible que le précédent.

2.3.1. Appareils à mesure instantanée.

Dans les appareils à mesure instantanée, on peut photométrer séparément, après amplification, les courants photocellulaires à l'aide de microampèremètres : si D_X et D_E sont les réponses obtenues, la concentration C_X cherchée résulte de la courbe d'étalonnage

$$C_X = f\left(\frac{D_X}{D_E}\right)$$

généralement, on impose à D_E une valeur fixe en agissant sur la source d'excitation ou sur l'intensité du flux entrant dans le spectromètre.

Le plus souvent, le rapport D_X/D_E est directement évalué à l'aide d'un potentiomètre dans lequel sont opposées les tensions correspondant aux deux photomultiplicateurs e_X et e_E ($e_X < e_E$) comme l'indique la figure XVIII-3 ; le rapport des intensités des raies est en effet égal au rapport e_X/e_E :

$$\frac{I_X}{I_E} = \frac{e_X}{e_E}$$

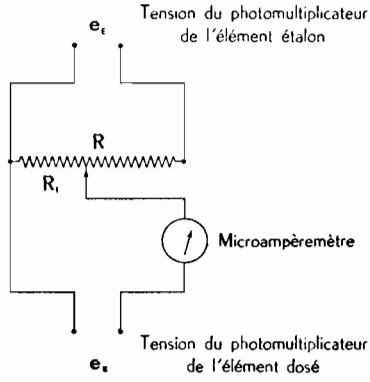


FIG. XVIII-3. — Mesure du rapport d'intensité de deux raies spectrales.

le courant dans le circuit (e_E, R) est :

$$i_1 = \frac{e_E}{R}$$

(R : résistance du potentiomètre), et dans le circuit (e_X, R_1) :

$$i_2 = \frac{e_X}{R_1}$$

la valeur de la résistance R_1 correspond à l'équilibre du potentiomètre, c'est-à-dire à un courant nul dans le microampèremètre placé dans le circuit. On a alors :

$$\frac{e_E}{R} = \frac{e_X}{R_1}$$

ou

$$\frac{e_X}{e_E} = \frac{R_1}{R} \quad \text{et} \quad \frac{I_X}{I_E} = \frac{R_1}{R}$$

finalement

$$\frac{I_X}{I_E} = k \,.\, R_1 \,.$$

Ainsi la valeur de R_1 déterminée par la position du curseur potentiométrique est proportionnelle au rapport des intensités des raies I_X/I_E. La mesure est généralement faite à l'aide d'un potentiomètre enregistreur.

2.3.2. Appareils intégrateurs.

Dans les appareils intégrateurs, les raies d'intensités I_X et I_E donnent des courants photoélectriques amplifiés i_X et i_E ($i = K.I$) qui servent à charger des condensateurs de capacité C ; la charge est donnée par la formule :

$$Q = \int_0^t i \, dt \,,$$

la tension correspondante du condensateur est

$$V = \frac{Q}{C} = \frac{1}{C}\int_0^t i\,\mathrm{d}t = \frac{1}{C}\int_0^t K.I.\mathrm{d}t\,.$$

l'expression

$$\int_0^t I\,\mathrm{d}t$$

est l'éclairement moyen du photomultiplicateur par une raie d'intensité donnée pendant le temps t.

Considérons, par exemple, la mesure du rapport des éclairements des raies X_1 d'un élément étudié et E de l'élément étalon interne selon le principe schématisé figure XVIII-1. Pendant l'exposition spectrométrique, les interrupteurs **S** et $\mathbf{S_1}$ sont ouverts, les rayonnements E et X_1, reçus par les photomultiplicateurs **P** et $\mathbf{P_1}$, donnent des courants photoélectriques qui chargent les condensateurs **C** et $\mathbf{C_1}$ pendant un temps déterminé ; les tensions de charge sont respectivement :

$$V_{X_1} = k_1\,.\,X_1 \quad \text{et} \quad V_E = k.E$$

or le rapport V_{X_1}/V_E représente une expression moyenne du rapport des intensités des raies I_{X_1} et I_E, ainsi

$$\frac{I_{X_1}}{I_E} = \frac{V_X}{V_E}$$

la détermination du rapport des tensions de charge des condensateurs représente le rapport des intensités des raies. Cette mesure peut être effectuée en fermant les interrupteurs **S** et $\mathbf{S_1}$ de manière à décharger les condensateurs **C** et $\mathbf{C_1}$ à travers deux résistances **R** et $\mathbf{R_1}$ dont on mesure, après amplification, le rapport des tensions aux bornes à l'aide, par exemple, d'un potentiomètre enregistreur.

2.4. Propriétés générales des spectromètres.

Les spectromètres à lecture directe sont des appareils de grande précision *mécanique* et *électronique*. Quoiqu'automatiques, ils n'en exigent pas moins une surveillance permanente des différents organes. Les variations de température peuvent entraîner des déplacements de raies faussant toutes mesures ; les traces d'humidité sont particulièrement nuisibles aux contacts électriques des différents organes électroniques ; aussi est-il nécessaire de « *climatiser* » le laboratoire ou l'installation elle-même.

Les avantages principaux de l'analyse spectrométrique à lecture directe sont la *rapidité* et la *précision*. En effet, si l'on compare l'analyse spectrométrique aux méthodes spectrographiques ou chimiques classiques, le gain de temps apparaît considérable ; dans les installations modernes, le dosage d'une vingtaine d'éléments est fait en quelques minutes. Cette performance n'est

pratiquement jamais atteinte dans toute autre méthode physico-chimique. Cette rapidité est essentielle dans les contrôles de fabrication d'alliages de toutes sortes où la composition chimique de la coulée doit être connue aux différents stades de fabrication : elle conditionne le rendement même de l'opération.

En ce qui concerne la précision de la méthode *spectrométrique*, la simplification opératoire par rapport à l'analyse *spectrophotographique* contribue à réduire les causes d'erreur. Avec une source d'émission suffisamment stable il est facile, pour un dosage donné, de réduire l'*écart type* à une valeur inférieure à 1 %. L'*erreur moyenne* sur une série de dosages est facilement déterminée par méthode statistique (voir chapitre I). La possibilité de répéter très rapidement quatre ou cinq fois la mesure permet d'améliorer notablement la précision.

Quant à la *résolution spectrale*, d'excellents résultats sont aujourd'hui obtenus avec l'emploi des spectroscopes à réseau concave de grande distance focale (1,5 à 3 mètres) permettant d'utiliser les spectres des 1er et 2^{e} ordre ; ainsi il est possible de séparer spectrométriquement dans le spectre de deuxième ordre les raies du phosphore et du cuivre à 2 149,11 et 2 148,97 Å.

Cependant, la *sensibilité* de l'analyse spectrométrique est actuellement encore inférieure à l'analyse sur plaque photographique malgré la luminosité des spectromètres à réseau modernes et il ne peut être question de recommander sans réserve cette technique à tous les laboratoires s'intéressant à l'analyse des éléments traces.

Le coût élevé d'une installation de spectrométrie à « lecture directe » (deux à trois cent mille N. F.) contribue à limiter considérablement le nombre des laboratoires de contrôles ou de recherches susceptibles d'en tirer profit. Pour être rentable, l'installation doit être prévue pour exécuter un très grand nombre d'analyses. Une centaine d'analyses portant chacune sur six à dix dosages peuvent être faites journellement par une seule personne disposant d'une installation spectrométrique. C'est pourquoi, l'emploi de la spectrophotométrie à « lecture directe » se répand actuellement surtout dans l'industrie métallurgique qui exige un contrôle analytique permanent et rapide tout au long de la fabrication des alliages. Elle est également appelée à rendre service au laboratoire chargé d'analyses destinées aux prospections géologiques, géochimiques, pédologiques... C'est une méthode d'avenir d'analyse de routine à grande échelle.

3. APPAREILLAGES PRATIQUES

Dans les paragraphes ci-dessous, sont indiquées successivement les caractéristiques essentielles de quelques appareils utilisés en Europe.

3.1. Spectrolecteur automatique Cameca.

La Compagnie Française **Cameca** construit un « *spectrolecteur automatique* » conçu et décrit par Orsag [29] et Mathieu [27].

Il comprend une source classique d'excitation à l'étincelle (générateur **Durr**), un spectrographe JOBIN et YVON, type *Nouvelle-Zélande*, à prisme de quartz de dispersion moyenne (étendue du spectre 2 280-5 200 Å sur 22 cm). La tête de lecture, interchangeable instantanément avec le châssis photographique du spectrographe comprend deux cellules à photomultiplicateurs d'électrons, type LALLEMAND [25] ; l'un reçoit la raie d'étalonnage interne, l'autre, successivement les raies des éléments recherchés ; une règle-programme épousant la forme du spectre et munie d'encoches à l'endroit des raies des éléments recherchés, provoque l'arrêt automatique de la cellule d'analyse devant chaque raie.

Toutes les dispositions mécaniques sont prévues pour assurer la reproductibilité du déplacement des cellules avec une précision supérieure à 2 μm. Les courants de chaque cellule alimentent une chaîne d'amplification pour être ensuite mesurés par un potentiomètre enregistreur. Cet appareil est à lecture instantanée et permet d'enregistrer successivement, les intensités des raies de chaque élément étudié.

L'appareil **Cameca** est utilisé pour l'analyse des alliages à base d'aluminium, magnésium, zinc, cuivre, fer, plomb...

3.2. Appareils Hilger.

La Société **Hilger**, en Grande-Bretagne, construit plusieurs appareils à lecture directe :

— un « *Polychromateur simple moyen* »,
— un « *Polychromateur triple, moyen* »,
— un « *Polychromateur à réseau* ».

Les polychromateurs *moyens* se composent d'une source d'excitation à arc ou étincelle et d'un spectrographe « *Hilger moyen* ».

Le premier appareil, décrit par WEBB [46] comporte un récepteur interchangeable avec le châssis photographique, équipé de douze fentes de sortie et de douze photomultiplicateurs mobiles. Il offre la possibilité de déterminer simultanément onze éléments (un photomultiplicateur servant à la mesure de la raie étalon interne). Pour des raisons mécaniques évidentes, les raies mesurées doivent être distantes d'au moins 4 mm. L'appareil de mesure est de type « *intégrateur* », les courants photoélectriques sont utilisés à charger des condensateurs pendant un temps de 30 à 40 secondes. Les tensions de charge sont ensuite mesurées automatiquement et traduites en concentrations d'élément. Il est utilisé pour l'analyse des alliages à base d'aluminium, magnésium, plomb, zinc, étain, cuivre, des produits pétrolier, des sols ...

Le « Polychromateur triple Moyen » ou « *Triple Lecteur Direct Moyen* » [24] est constitué par un spectrographe moyen en quartz dans lequel le spectre peut être focalisé dans trois plans focaux différents ; deux de ceux-ci sont équipés d'une « *tête enregistreuse* » identique au récepteur de l'appareil précédent,

le troisième reçoit un châssis photographique. Cet appareil fonctionne électroniquement comme le précédent mais permet d'analyser successivement et en série deux types d'échantillons différents sans qu'il soit nécessaire de modifier le réglage de position des photomultiplicateurs : analyse des alliages d'aluminium avec une « *tête* » et des alliages de magnésium avec la seconde « *tête* ». La présence de 24 photomultiplicateurs permet encore le dosage de 23 éléments dans un type d'échantillon donné.

Dans ces deux appareils, les courants de sortie des photomultiplicateurs servent à charger des condensateurs pendant un temps donné, les tensions sont ensuite mesurées par un voltmètre enregistreur.

Le « *Polychromateur Hilger* » *à réseau* est composé d'un générateur classique arc-étincelle, d'un spectroscope à réseau pouvant recevoir un châssis photographique et d'une série de photomultiplicateurs. Le cercle de « ROWLAND » du spectroscope est vertical en sorte que les fentes d'entrée et de sortie soient horizontales. Le rayonnement admis dans l'appareil par la fente d'entrée est réfléchi sur un réseau concave de 3 m de rayon de courbure et de 8 × 4 cm de surface muni de 570 ou 1 140 traits par mm. La dispersion est de 6 Å/mm dans le 1er ordre (avec le réseau de 570). On peut disposer simultanément sur le spectre 51 fentes de sorties et autant de photomultiplicateurs. L'appareillage de mesure est de type « *intégrateur* » ; le temps d'exposition, ou temps de charge est réglé de manière à ce que le courant intégré correspondant à la raie d'étalonnage interne atteigne une valeur déterminée ; ainsi, les intensités des autres raies, mesurées par les autres photomultiplicateurs sont immédiatement exprimées par rapport à l'élément étalon interne.

3.3. Le spectromètre à réseau concave Baird.

L'appareillage construit par la Société « **Baird-Atomic** » aux U. S. A. et décrit par SAUNDERSON, CALDECOURT et PETERSON [41] est constitué par un spectrographe à réseau concave de 3 m de courbure focale portant 590 ou 1 180 traits par millimètre et permettant de travailler de 1 800 à 22 750 Å ; la dispersion linéaire moyenne est 5,6 Å/mm dans le spectre du 1er ordre et 2,8 Å/mm dans le 2e ordre. Il est équipé de 20 fentes de sorties. Le dispositif de mesure est à intégration.

Les photomultiplicateurs $\mathbf{P}_X$ et **P** recevant les raies de l'*élément dosé* et de l'*étalon interne* vont charger deux condensateurs $\mathbf{C}_X$ et **C** montés en opposition. La raie d'étalonnage interne doit être telle que la tension de charge du condensateur **C** soit supérieure aux tensions des autres condensateurs. Le circuit des condensateurs **C** et $\mathbf{C}_X$ est fermé sur une lampe amplificatrice actionnant une horloge synchrone. La mesure des intensités de raies est effectuée en déchargeant le condensateur **C** dans une résistance de plusieurs mégohms ; lorsque la tension du condensateur **C** atteint la valeur du condensateur $\mathbf{C}_X$ monté en opposition, il ne passe plus de courant dans la lampe amplificatrice et l'horloge s'arrête : la mesure du rapport des raies est ainsi faite par la détermination

du temps de décharge nécessaire au condensateur de l'« *étalon interne* » pour atteindre la valeur du condensateur de l'« *élément dosé* ». L'appareil est équipé d'une vingtaine d'horloges pouvant être étalonnées directement en concentrations pour permettre la détermination simultanée de 20 éléments.

3.4. Le quantomètre A. R. L. 14 000.

Conçu par les Etablissements **A. R. L.** aux U. S. A. le quantomètre *A. R. L.* 14 000 est un des appareils les plus utilisés dans l'*analyse à « lecture directe »*. Il est aujourd'hui construit en France. Les caractéristiques essentielles sont les suivantes :

— *source d'excitation*, générateur *Multisource* avec étincelle basse tension, arc intermittent, étincelle haute tension.

— *spectroscope* : spectroscope horizontal à réseau concave, 960 traits par millimètre, 1,5 m de distance focale, domaine de spectre utile 2 200-6 700 dans le premier ordre, dispersion, 6,95 Å/mm dans le 1er ordre et 3,5 Å dans le second, fente d'entrée de 50 μ et fentes de sortie de 75 ou 150 μ.

— *appareil de mesure* : le dispositif d'enregistrement à lecture directe est équipé d'une commutation automatique prévue pour le dosage de 24 éléments en programme fixe et pour 6 photomultiplicateurs amovibles.

Les rayonnements reçus par chaque cellule pendant une durée d'étincelage d'une vingtaine de secondes sont transformés en courants électriques, utilisés à charger des condensateurs. Un potentiomètre enregistreur traduit graphiquement les rapports des tensions correspondant au couple de raies de l'élément dosé et de l'étalon interne. Pratiquement le temps d'intégration est fixé par la charge du condensateur « étalon interne », autrement dit, la mesure est effectuée lorsque la charge de ce condensateur accuse au microampèremètre une valeur arbitraire de 100 par exemple. Un dispositif électrique de compensation maintient ensuite cette valeur exactement à 100. En pratique, on arrête l'intégration de la raie étudiée lorsque l'aiguille du microampèremètre branché sur l'étalon interne approche de la valeur 100, on règle ensuite cette valeur à 100 à l'aide d'un dispositif de compensation ; on effectue alors la mesure de chaque raie d'analyse. L'appareil a été décrit par Barry et Hourlier [3], Hourlier [23].

3.5. Appareils divers.

L'appareil de Breckpot et Clippeleir [6] destiné en particulier à l'analyse des aciers et alliages, comporte des cellules multiplicatrices d'électrons enregistrant les raies étudiées par « *profilage* », en déplaçant mécaniquement la fente de sortie de la cellule réceptrice devant la raie ; le tracé de l'intensité d'une raie pendant un temps donné supprime ainsi l'intégration de l'énergie. Le procédé a l'avantage d'éviter le réglage critique de la fente de sortie, puisque

la cellule explore automatiquement un domaine spectral s'étendant de part et d'autre de la raie.

BREHM et FASSEL [7, 8], EIKREM [15] ont décrit des spectromètres de leur conception. LUSCHER [26] construit un spectromètre à réseau destiné à la région de *Schumann* (1 800-2 000 Å) permettant en particulier la mesure des raies de carbone 1 930,93 Å, soufre 1 826,25 et phosphore 1 858,92 Å.

On peut encore citer les appareils belge « **M.B.L.E.** », américain « **Jarrell Ash** » et italien « **Optica** ». Ils reposent sur des principes sensiblement analogues à ceux précédemment cités. Une étude comparative des quelques appareils à lecture directe a été faite par PHYLIMONOV et HANDROSS [40].

3.6. Spectromètre monocellulaire.

Une mention spéciale doit être faite, du montage d'analyse spectrale à lecture directe étudié par BOESCHOTEN et HOENS [5]. L'appareil représenté fig. XVIII-4 a l'originalité de ne comporter qu'une cellule photoélectrique recevant

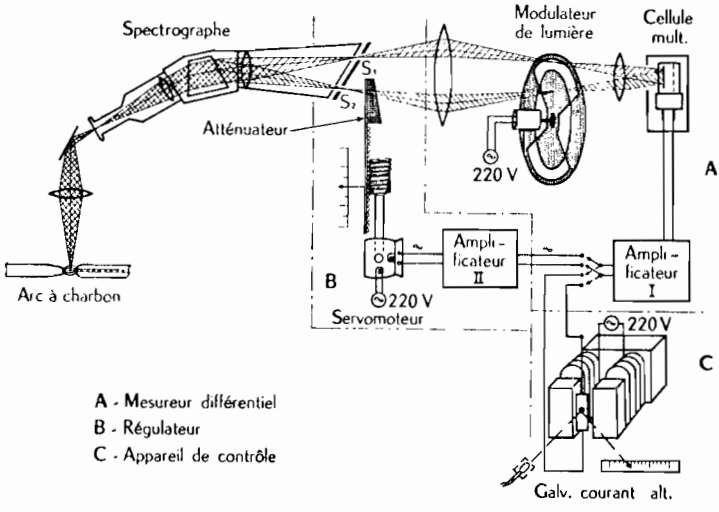


FIG. XVIII-4. — Spectromètre monocellulaire.

alternativement les radiations de l'élément étalon interne et de l'élément étudié. Deux fentes de sortie sélectionnent dans le spectre les deux raies R_1 et R_2 à mesurer correspondant à l'élément dosé X et à l'étalon interne E. Un atténuateur dans le faisceau de la raie la plus intense permet d'égaliser les deux radiations de manière à ce que la cellule photomultiplicatrice reçoive des flux d'intensités constantes ; un modulateur de lumière **M** interrompt, à une fréquence égale à celle du courant alternatif, successivement l'un puis l'autre faisceau qui sont ainsi déphasés de 180° ; ainsi, à égalité des éclairements sur la cellule, le courant photoélectrique est nul. La mesure pratique consiste

à régler la position de l'atténuateur pour obtenir zéro au galvanomètre de mesure. La position de l'atténuateur, repérée sur un cadran gradué, permet ainsi d'obtenir une valeur d'intensité relative de la raie étudiée et par suite de connaître le rapport des concentrations C_X/C_E des éléments dans la source d'excitation.

Outre la simplification de la partie électronique, ce montage présente l'avantage d'être indépendant des variations de sensibilité de la cellule photomultiplicatrice.

4. APPLICATIONS

4.1. Domaine d'application.

L'analyse spectrométrique d'émission est en pleine extension aussi bien dans le contrôle industriel que dans la recherche. Les services rendus à l'industrie métallurgique en particulier prouvent que le coût apparemment élevé de l'installation est cependant rapidement amorti et compensé par la qualité du travail qui en résulte. Ainsi par exemple, la rapidité de l'analyse permet d'effectuer des contrôles au cours de la fabrication d'un alliage et de remédier aussitôt à tout écart pouvant être relevé dans la composition du milieu. L'industrie des métaux ferreux, de l'aluminium, du zinc, du cuivre ... a largement profité du développement de la spectroanalyse à lecture directe : amélioration de la qualité ainsi que de la productivité, et en même temps abaissement du prix de revient.

L'application de la spectrométrie à l'analyse des éléments traces dans les milieux complexes reste limitée par la sensibilité de la méthode. Pratiquement, la plupart des éléments et en particulier des métaux sont détectés à des concentrations de 10 à 100 p.p.m.. Les tableaux XVIII-1 et XVIII-2 (d'après HOURLIER) [23] donnent quelques valeurs de concentrations directement mesurables dans les alliages courants à l'aide du quantomètre A. R. L.. La détermination de plus faibles teneurs exige un enrichissement chimique préalable des éléments traces.

On ne doit cependant pas abandonner pour autant l'analyse spectrale sur plaque photographique qui reste le procédé d'analyse qualitative et semi-quantitative de routine le plus efficace, et, pour un certain temps encore, le meilleur procédé quantitatif dans de nombreux cas. Il est important dans la conception d'un appareillage d'analyse spectrale à lecture directe, de prévoir l'interchangeabilité du récepteur photoélectrique avec un châssis photographique.

4.2. Applications pratiques.

4.2.1. Analyse des métaux et alliages.

Les applications de la spectrométrie à lecture directe intéressent le contrôle de fabrication des alliages à base de fer, d'aluminium, de cuivre ... Les premiers

TABLEAU XVIII.1

Concentrations des éléments directement mesurables par spectrométrie à lecture directe dans quelques métaux et alliages.

Constituants (métaux ou oxydes)	Alliages (gammes de teneurs, %)				
	Acier	Fer	Laitiers	Huiles	Nickel
Aluminium	0,015-7	0,005-1			0,1-5
Antimoine			0,1-30		
Arsenic	0,01-0,1				
Baryum				1-8	
Bore	0,0005-0,05				0,003-0,02
Calcium			5-60	0,1-1	
Carbone	0,01-1,0	1-2			
Chrome	0,01-30	0,05-5	0,1-3		0,1-24
Cobalt	0,01-13				0,1-40
Cuivre	0,01-5	0,05-2			1-45
Etain	0,005-0,4				
Fer	Et. int	Et. int	1-70		0,03-10
Magnésium		0,001-0,4	1-20		0,003-0,5
Manganèse	0,01-16	0,3-2	0,5-10		0,001-5,5
Molybdène	0,01-10	0,05-2			0,01-10
Nickel	0,01-30	0,05-5			Et. int
Niobium	0,01-5				0,01-3
Phosphore	0,01-0,2		0,1-3,0	0,2-5	
Plomb	0,005-0,5	0,01-0,8			
Silicium	0,01-4	0,05-3	1-70		0,01-2
Sodium				0,1-0,5	
Tantale	0,05-2				0,05-1,5
Titane	0,01-2	0,1-0,6	0,1-5		0,003-5
Tungstène	0,01-22				
Vanadium	0,01-1,5	0,1-0,6	0,1-5		
Zinc				0,1-6	
Zirconium	0,01-1,5				0,005-0,1

essais, datant maintenant d'une dizaine d'années, portaient sur des concentrations de 0,1 à 5 % ; les progrès, survenus peu à peu dans la réalisation des sources d'excitation, des spectroscopes, des appareils de détection et de mesure, ont permis de repousser la limite de sensibilité qui atteint aujourd'hui les valeurs données tableaux XVIII-1 et XVIII-2. Les travaux mentionnés ci-dessous concernent l'analyse de constituants aux concentrations de 10^{-3} à 10^{-5} dans les principaux types d'alliages.

MATHIEU [27], HASLER [22] et HANS [19] soulignent l'intérêt de la spectrométrie dans le contrôle de fabrication des *aciers* par les procédés MARTIN et THOMAS ; les éléments Al, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, P, Si, Sn, V sont facilement

TABLEAU XVIII.2

Concentrations des éléments directement mesurables par spectrophotométrie à lecture directe dans quelques métaux et alliages.

Constituants (métaux ou oxydes)	Alliages (gammes des teneurs, %)				
	Aluminium	Cuivre	Magnésium	Zinc	Plomb
Aluminium	Et. int.	0,005-10	0,001-12	1-10	0,002-0,01
Antimoine	0,01-1,5	0,02-0,1			0,0005-20
Argent		0,002-1,5	0,001-0,05		0,0005-1
Arsenic		0,002-0,6			0,0005-1
Barium			0,001-0,2		
Béryllium	0,001-0,1		0,001-0,02		
Bismuth	0,001-1	0,0005-0,2			0,005-0,2
Bore	0,001-0,1		0,001-0,05		
Cadmium	0,01-1	0,1-2	0,001-0,1	0,0005-0,02	0,001-0,01
Calcium	0,001-0,2		0,001-0,2		
Cérium			0,1-4		
Chrome	0,001-10	0,005-2			
Cobalt	0,001-0,5				
Cuivre	0,001-60	Et. int.	0,01-0,3	0,01-4	0,0002-1
Etain	0,001-10	0,0005-5	0,001-0,5	0,001-0,02	0,0005-50
Fer	0,001-0,05				
Gallium	0,001-2	0,0005-1,5	0,001-0,02	0,01-1	0,0005-0,1
Lanthane			0,1-1,5		
Magnésium	0,001-12		Et. int.	0,01-0,1	
Manganèse	0,001-20	0,001-2	0,001-3	0,005-0,1	
Nickel	0,001-5	0,001-1,5	0,001-0,01	0,005-0,1	0,0001-0,1
Niobium	0,02-0,4				
Phosphore		0,01-0,5			
Plomb	0,001-2	0,0005-6	0,001-0,25	0,001-0,02	Et. int.
Silicium	0,001-30	0,005-4	0,002-0,6	0,005-0,1	0,005-0,1
Sodium	0,0005-0,05		0,001-0,05		
Tellure					0,02-0,1
Thorium			0,5-4,0		
Titane	0,001-0,75		0,001-0,05		
Vanadium	0,001-0,1				
Zinc	0,001-16	0,001-60	0,001-1	Et. int.	0,001-0,005
Zirconium	0,001-0,1		0,001-7		

déterminés sur chaque coulée aux concentrations suivantes : Cr 0 à 0,1 % — Cu 0 à 0,5 % — Mn 0,05 à 2 % — Mo 0 à 0,1 % — Ni 0 à 0,1 % — P 0 à 0,15 % — Si 0 à 0,1 % — V 0 à 0,25 %. YOSHINAGA et coll. [46] déterminent Al, As, C, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, P, Si, Sn, Ti, dans le fer et l'acier ; OLFIELD et coll. [28] détectent 22 éléments à l'état de traces inférieures à 100 p.p.m. dans les aciers. OTO et coll. étudient l'analyse des alliages ferreux : dosage

de Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Si, V, W dans les aciers faiblement alliés [31], dans les aciers rapides, les aciers inoxydables et les fontes [32], et dosage de Al, B, Cr, Sn dans le fer et les aciers [33]. CARLSSON et DANIELSSON [10], ECKHARD [14] déterminent le phosphore (raie 2 149 Å), HANNICK [17], le phosphore et le zinc ... BAKER [2] le manganèse dans les aciers, HANS [18], le silicium et le manganèse.

On peut reprocher à l'analyse d'échantillons métalliques une imprécision due à la difficulté de préparer des produits étalons de composition rigoureusement connue, et à la différence entre les propriétés physiques des étalons et de l'alliage étudié. On remédie pour une grande part à ces inconvénients en opérant l'analyse sur l'échantillon en solution à l'aide d'électrode poreuse ou d'électrode tournante (voir chapitre XVII).

TABLEAU XVIII. 3

Concentrations minimales de quelques éléments dosables dans les alliages d'aluminium

Eléments	Sensibilités (%)	Raies longueurs d'onde (Å)
Cu	0,005	2 247,00
Mg	0,005	2 790,79
Si	0,01	2 516,12
Fe	0,05	2 382,04
Mn	0,005	2 593,73
Ni	0,01	2 316,04
Zn	0,02	3 345,02
Pb	0,01	2 833,07
Sn	0,01	3 175,02
Ti	0,01	3 234,52
Be	0,001	3 130,42

FLICKINGER, POLLEY et GALLETTA [16] obtiennent une meilleure sensibilité en disposant la solution dans une coupelle en polyéthylène centrée sur une électrode en graphite comme indiqué figure XVII-3 : l'échantillon d'acier est solubilisé à raison de 1 g de métal dans 25 ml de solution ; la raie de fer 4 404,8 Å sert d'étalonnage interne ; les éléments sont déterminés à l'aide des raies suivantes : Al 3 961,5 Å — Cr 2 677,2 — Cu 3 274,0 — Mn 2 933,0 — Mo 3 170,3 — Ni 3 414,6 — Pb 4 057,8 — Si 2 881,6.

A consulter également sur l'étude des métaux ferreux : PACK et ZISCHKA [36], Anonyme [1].

L'analyse des *alliages à base d'aluminium* est étudiée par ORSAG [30] qui détermine à l'aide d'un appareil **Cameca**, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, Ti, Zn. BUCKERT [10] détecte les concentrations suivantes en p.p.m. dans l'aluminium Fe 8, Cu 5, Zn 5, Pb 1 et Ni 10. Le dosage direct des traces de Be, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sn, Ti, Zn est possible à l'aide du « *Polychromateur*

Hilger *Moyen* » à des concentrations de 10 à 100 p.p.m. suivant les éléments ; les valeurs sont notées tableau XVIII-3.

Oto et coll. [34] recommandent l'étincelle comme source d'excitation pour le dosage des éléments majeurs, et l'arc pour les éléments traces dans l'aluminium.

Sont également à consulter les travaux suivants sur l'analyse de l'aluminium et ses alliages : Scalise [42], Panebianco [37], Pfundt [39].

L'analyse des *alliages à base de cuivre*, laitons, bronzes, est étudiée par Petit [38] : dosage de Ni, Pb, Sn, Zn soit directement sur le métal, soit après solubilisation acide, et par Oto et coll. [35]. Buckert [9] détermine dans le cuivre, Fe 50 p.p.m., Si 30, Al 1, Mn 10. A l'aide d'une étincelle condensée et d'un Polychromateur **Hilger** les traces suivantes sont détectables dans les *alliages à base de magnésium* : Fe 0,008 % — Mn 0,002 % — Si 0,004 % — Cu 0,001 % — Zn 0,004 % — Ni 0,002 % — Al 0,004 % — Be 0,001 % et dans l'*étain raffiné* : Pb 0,009 % — Bi 0,0001 % — Cu 0,0001 % — As 0,0023 % — Sb 0,0014 % — Fe 0,0003 % — Ni 0,0005 % — Co 0,0003 % — Cd 0,00005 % — In 0,0002 % — Ag 0,00007 % — Al 0,0004 % — Zn 0,0003 %.

Buckert [9] détecte dans le zinc Cd 5 p.p.m., Cu 2, Pb 10 et Fe 50.

Easterday [13] recherche les impuretés, Al, B, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, Sn, Ti et V dans le zirconium.

4.2.2. Analyse des produits non conducteurs.

Les applications à l'analyse des échantillons *non conducteurs* mettent en jeu les techniques classiques de préparation des électrodes ; l'échantillon y est introduit à l'état solide ou en solution.

4.2.2.1. *Analyses des roches, minéraux, minerais.*

Tingle et Matocha [45] à l'aide d'un «*Quantomètre* **A. R. L.** analysent les roches, les minerais, les argiles, les verres ... en déterminant d'une part, les constituants majeurs Al, Si, Fe, Ti, Na, Ca (concentrations 0,1 à 50 %), d'autre part, les éléments à l'état de traces: Ba, Be, Bi, Cu, Ca, Ga, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sn, Sr, V, Zn. L'échantillon est aggloméré avec de la poudre de graphite selon le processus suivant : une quantité de 0,250 g de produit minéralisé est fondue avec 1 g de carbonate de lithium et 1,5 g d'acide borique ; après refroidissement et broyage, 0,3 g de produit et 0,6 g de graphite sont mélangés puis agglomérés à la presse en forme de pastille de 12 mm de diamètre. La pastille est placée horizontalement sur un support convenable et sert d'électrode dans la source d'excitation ; la contre-électrode, taillée en cône de 20°, est distante de 3 mm de la pastille ; la sensibilité est fonction de l'inductance du circuit de décharge de l'étincelle, ainsi avec une inductance de 360 μH, on peut détecter directement des concentrations de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5}; le tableau XVIII-4 donne la limite de détection des oxydes avec des inductances de 20 et 360 μH et les raies correspondantes.

TABLEAU XVIII.4

Sensibilité des dosages des oxydes métalliques dans les minéraux par analyse spectrale à lecture directe.

Oxydes	Raies Longueurs d'onde (Å)	Limites de détection (%)	
		20 µH	360 µH
		—	—
CuO	3 274,0	0,012	0,005
SrO	4 215,5	0,03	0,02
MnO	2 593,7	0,007	0,003
MgO	2 852,1	0,02	0,004
ZnO	3 345,0	0,17	0,04
NiO	3 414,8	0,15	0,02
BaO	4 934,1	0,02	0,007
PbO	4 057,8	0,19	0,02
Bi_2O_3	3 067,7	0,60	0,08
SnO	3 175,0	0,16	0,02
BeO	3 130,4	0,002	0,001
Na_2O	5 890,0	0,06	0,10
V_2O_5	4 379,2	0,36	0,05
CaO	3 933,7	0,02	0,01
P_2O_5	2 149,1	0,42	0,16
MoO_3	3 194,0	0,09	0,02
Ga_2O_3	2 943,6	0,08	0,005
Etalon interne Lithium	6 103,6		

C'est le plus souvent l'étincelle électrique qui sert de source d'excitation dans les appareils d'analyse spectrale à lecture directe ; cependant, les arcs alternatifs, intermittents ou continus sont également utilisés avec l'avantage d'une sensibilité accrue pour la plupart des dosages, mais avec l'inconvénient de fournir un spectre plus compliqué. BLACK et LEMIEUX [4] emploient un Quantomètre **A. R. L.** équipé d'un arc en courant continu de 10 ampères comme source d'excitation pour déterminer les éléments traces : Ca, Fe, Ga, Mn, Na, Ni, Si, Ti, V, Zn dans les minéraux intéressant l'industrie de l'aluminium : bauxite, spath-fluor, carbonates, minéraux ... L'échantillon d'alumine est broyé et mélangé avec deux parties de graphite ; 100 mg de mélange sont placés dans le cratère de l'anode de l'arc. La raie d'aluminium Al 2 568 Å sert d'étalon interne. La précision est la même que dans la méthode spectrographique mais la rapidité est plus grande et le prix de revient de l'analyse plus faible.

4.2.2.2. *Analyse des sols et des plantes.*

Les éléments, bore, magnésium, cuivre, manganèse, zinc, fer, phosphore peuvent en général être déterminés dans les extraits de sol à l'acide acétique, l'acétate d'ammonium, l'E.D.T.A.... Scott [43] recommande à cet effet d'utiliser une électrode poreuse. Le dosage de 1 p.p.m. de cuivre, 10 p.p.m. de zinc, 10 p.p.m. de manganèse n'est pas gêné par la présence de 1 000 p.p.m. de calcium et 200 p.p.m. de potassium. L'extrait de 10 g de sol est évaporé à sec, calciné et repris par 10 ml de solution d'acide nitrique à 4 % contenant 65 p.p.m. de *chrome* et 250 p.p.m. de *lithium* comme *étalons internes.* Cette solution est analysée spectrométriquement dans une électrode poreuse à l'aide d'un *Polychromateur* **Hilger.** Les raies mesurées sont Zn 2 138,6, — B 2 497,7, — P 2 553,3, — Fe 2 755,7, — Mg 2 802,7, — Mn 2 949,2, — Cu 3 247,5, — Cr 2 677,2 et Li 4 603,0 Å.

La spectrométrie est applicable de la même façon au dosage direct, dans les cendres végétales, des éléments traces zinc, bore, fer, manganèse, aluminium, et cuivre. Scott [43] rapporte une technique utilisant une décharge alternative basse tension de 13,4 μF de capacité, 0,13 mH d'inductance et 9 Ω de résistance, entre une électrode cylindrique fixe de graphite et une électrode rotative contenant l'échantillon aggloméré. Le chrome et le lithium sont utilisés comme étalons internes, le sulfate de potassium et le carbonate de calcium comme tampons spectraux. La méthode pratique est la suivante : 20 mg de cendres végétales sont mélangés avec 30 mg de tampon spectral (1 partie K_2SO_4 et 1 partie $CaCO_3$) et broyés avec 550 mg du mélange suivant : 350 mg de graphite exempt de bore, 100 mg de tampon spectral (K_2SO_4, $CaCO_3$), 100 mg de poudre de cellulose, et contenant 1 300 p.p.m. de lithium sous forme de Li_2CO_3 et 500 p.p.m. de chrome sous forme de $K_2Cr_2O_7$; le mélange est ensuite comprimé sous 8 tonnes, en forme de pastille de 12,7 mm de diamètre et 3,2 mm d'épaisseur, avec un évidement central de 4 mm de diamètre permettant la fixation sur l'axe de rotation du support d'arc ; la contre-électrode est une baguette de graphite de 3,2 mm de diamètre taillée en pointe à 70°, et distante de 1,5 mm de l'autre électrode. La vitesse de rotation est 5 tours par minute ; la décharge est stabilisée par quatre jets d'air à un débit total de 5 litres par minute. Un étincelage de 12 secondes précède la mesure qui est effectuée pendant 1 mm 40 s à l'aide d'un *Polychromateur* **Hilger** *Moyen multicanaux.* Les raies utilisées sont : Zn 2 138,6 — B 2 497,7 — Fe 2 755,7 — Mn 2 949,2 — Al 3 082,2 — Cu 3 247,5 — Cr 2 677,2 Å. Une série d'échantillons synthétiques contenant 10 à 1 000 p.p.m. de Zn, B, Cu, et 100 à 10 000 p.p.m. de Fe, Mn est utilisée pour l'étalonnage.

A *consulter* également sur l'analyse des plantes : Strasheim et Eve [43 *bis*], dosage de Zn, Cu, Pb, par vaporisation de la solution chloroformique des dithinates sur une électrode rotative en disque pressé (graphite et carbonate de sodium) d'un arc continu.

4.2.2.3. *Analyse des pétroles et des huiles.*

L'arc alternatif est recommandé pour l'analyse des éléments traces dans les huiles lubrifiantes et les fuels. Ainsi avec un arc jaillissant entre une électrode tournante plongeant dans le liquide étudié et une contre-électrode, HILGER [24] donne comme directement mesurables les concentrations suivantes dans les huiles : P 0,017 à 0,23 % — Zn 0,017 à 0,24 % — Ca 0,018 à 0,25 % — Ba 0,025 à 0,34 % — V 1,8 à 15,7 p. p. m.

Il est possible d'améliorer ces sensibilités en minéralisant l'échantillon organique : HANSEN et HODGKINS [20] déterminent jusqu'à 0,05 p.p.m. de nickel et vanadium dans les pétroles en partant d'une prise d'essai de 10 g. Le processus est le suivant : 40 mg de poudre de cuivre précipité sont mis dans un bécher de 250 ml avec 5 à 10 g d'échantillon, 2 g de glycérol rectifié et 4 ml d'acide sulfurique concentré. Le mélange est agité et amené à 400 °C sur plaque chauffante la température est ensuite élevée jusqu'à décomposition totale du produit organique. Le résidu refroidi est broyé avec 40 mg de graphite et placé dans une électrode de graphite destinée à être alimentée par une étincelle électrique. Les raies utilisées sont : V 3 184,0 Å - Ni 3 414,8 Å ; la raie du cuivre 3 317,2 Å sert d'étalon interne. Les échantillons témoins sont préparés à partir de solutions titrées en nitrate de nickel et métavanadate d'ammonium dont un volume convenable est traité au glycérol et à l'acide sulfurique comme indiqué plus haut ; leurs concentrations s'étendent de 0,5 à 50 µg de métal pour 40 mg de cuivre.

4.3. Conclusions.

Compte tenu des performances actuelles des instruments d'analyse spectrale à lecture directe, la méthode générale d'analyse des traces doit cependant comporter une séparation chimique globale des éléments traces (voir chapitre III) effectuée à partir d'une prise d'essai convenable ; l'extrait est ensuite analysé soit sous forme de *poudre* dans l'arc *continu* ou *alternatif*, soit sous forme de *solution* dans l'arc *alternatif* ou l'*étincelle*. Il importe, lors de la séparation des éléments traces, d'éliminer le fer s'il est en quantité notable car la complexité de son spectre risque de perturber certaines mesures de raies. Enfin, dans la mise au point d'une technique d'analyse de routine, il est indispensable de procéder avant tout essai spectrométrique en lecture directe, à un *examen spectrographique sur plaque* qui permet de faire un choix convenable des raies d'analyse.

BIBLIOGRAPHIE

[1] ANONYME, Analyse des aciers au quantomètre (anglais). *Metallurgia. G. B.* **52**, p. 101-102 (1955).

[2] BAKER, S. C., Spectroscopie à lecture directe avec l'arc à courant continu (anglais). *Brit. J. Appl. Phys.* **5**, p. 215-219 (1954).

[3] BARRY, W. H. et HOURLIER, P., Le nouveau quantomètre standard 14 000. *XIX^e Congrès GAMS Paris* (1956). Ed. Gams, p. 135-147.

[4] BLACK, R. H. et LEMIEUX, P. E., Analyse spectrochimique à lecture directe des produits non métalliques utilisés dans l'industrie de l'aluminium (anglais). *Anal. Chem* **29**, p. 1141-1144 (1957).

[5] BOESCHOTEN, F. et HOENS, M. F., Détermination de la concentration d'un élément dans un échantillon non conducteur par la mesure photoélectrique d'intensités spectrales relatives au moyen d'une seule mesure avec une seule cellule multiplicatrice d'électrons. *XVI^e Congrès GAMS Paris* (1953). Gams, p. 237-241.

[6] BRECKPOTT, R. et de CLIPPELEIR, M. C., L'analyse spectrale directe par profilage. *XVII^e Congrès GAMS Paris* (1954). Gams, p. 179-187.

[7] BREHM, R. K. et FASSEL, V. A., Un nouvel essai d'analyse spectrochimique à lecture directe (anglais). *J. Opt. Soc. Amer.* **43**, p. 886-889 (1953).

[8] BREHM, R. K. et FASSEL, V. A., Analyse spectrochimique à lecture directe avec spectromètre à enregistrement rapide (anglais). *Spectrochim. Acta* **6**, p. 341-372 (1954).

[9] BUCKERT, H., Spectrographe industriel à mesure directe (allemand). *Metallurgia* **8**, p. 940-945 (1954).

[10] CARLSSON, C. G. et DANIELSSON, L., Détermination spectrographique à lecture directe du phosphore dans l'acier et les minerais de fer (anglais). *Spectrochim. Acta* **6**, p. 418-433 (1954).

[11] CARPENTER, R. O., du BOIS, E. et STERNER, J., Spectrophotométrie à lecture directe pour l'analyse du fer (anglais). *J. Opt. Soc. Amer.* **37**, p. 707-713 (1947).

[12] DUFFENDACK, O. S. et MORRIS, W. E., Une recherche sur les propriétés et les applications du compteur photoélectronique Geiger-Müller (anglais). *J. Opt. Soc. Amer.* **32**, p. 8 (1942).

[13] EASTERDAY, C. L., Analyse du zirconium au moyen d'un quantomètre de contrôle en atelier (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 1867-1868 (1959).

[14] ECKHARD, S., Détermination spectrochimique du phosphore dans les aciers à l'aide de la raie 3175 Å (allemand). *Arch. Eisenhüttenw.* **29**, p. 89-94 (1959).

[15] EIKREM, L. O., Equipement à lecture directe pour spectrographe à réseau concave de 3 m (anglais). *Appl. Spectroscopy* **12**, p. 246-269 (1958).

[16] FLICKINGER, L. C., POLLEY, E. W. et GALLETTA, F. A., Analyse à lecture directe des solutions d'aciers à l'aide d'une électrode à réservoir centré (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 502-503 (1958).

[17] HANNICK, A., Analyse directe de Zn et P dans les aciers avec l'appareil Macq électronique. *Rev. Univ. Mines.* **9**, p. 436-441 (1953).

[18] HANS, M. A., Résultats obtenus en usine à l'aide des appareillages à lecture directe. *XVI^e Cong. GAMS Paris* 1953 Gams Paris, p. 205-207.

[19] HANS, M. A., L'analyse directe des aciers au moyen de l'appareil Macq électronique de radio synthèse. *Rev. Univ. Mines* **9**, p. 428-435 (1953).

[20] HANSEN, J. et HODGKINS, R., Méthode d'analyse spectrochimique de détermination des métaux à l'état de traces sur cendres de produits pétroliers (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 368-372 (1958).

[21] HASLER, M. F., LINDHURST, R. W. et KEMP, J. W., Le quantomètre : un instrument à lecture directe pour analyse spectrochimique (anglais). *J. Opt. Soc. Amer.* **38**, p.789 799 (1948).

[22] HASLER, M. F., Analyse d'aciers inoxydables couvrant une gamme étendue de teneur à l'aide du quantomètre ARL. *Coll. Spectro. Strasbourg* (1950). Ed. Gams, p. 75-79 (1950).

[23] HOURLIER, P., La spectrochimie à lecture directe. *Mesures* p. 1-11 (1958).

[24] HILGER et WATTS, Quelques applications de l'équipement à lecture directe sur le spectrographe moyen en quartz (anglais). *Hilger et Watts, Londres Bull. Chem.* 392-2.

[25] LALLEMAND, A. et MUNSCH, M., Les cellules photoélectriques dans le livre : *Techniques générales du laboratoire.* Ed. C. N. R. S. Paris, Vol. I, p. 303-338 (1947).

[26] LUSCHER, E., Un nouveau spectrographe à réseau avec enregistrement photoélectrique pour la région de Schumann (allemand). *Helv. Phys. Acta* **28**, p. 492-494 (1955).

[27] MATHIEU, F. C., Le spectro-lecteur automatique pour l'analyse spectrale à lecture directe. *Coll. Inter. Spectro. Strasbourg* (1950). Ed. Gams, p. 87-120 (1950).

[28] OLDFIELD, J. H. et COLL., Dosage spectrographique des éléments résiduels dans les aciers (anglais). *J. Iron Steel Inst. London* **192**, p. 253-256 (1959).

[29] ORSAG, J., Un spectrographe automatique à lecture directe. *Rev. Aluminium* **170**, p. 1-8 (1950).

[30] ORSAG, J., L'analyse spectrographique dans l'industrie de l'aluminium en France. *XVIII*e *Cong. GAMS* (1955), Gams, p. 271-282 (1955).

[31] OTO, Y., HAMAGUCHI, T., MATSUMOTO, C., YOSHINAKA, T. et NAKAO, N., Etude de l'analyse à l'aide du quantomètre. Appareil, et aciers faiblement alliés (japonais). *J. Jap. Inst. Metals* **19**, p. 696-700 (1955).

[32] OTO, Y., HAMAGUCHI, T., MATSUMOTO, C., YOSHINAKA, T. et NAKAO, N., Etude de l'analyse à l'aide du quantomètre. Fontes et aciers fortement alliés (japonais). *J. Jap Inst. Metals* **19**, p. 700-703 (1955).

[33] OTO, Y., HAMAGUCHI, T., MATSUMOTO, C., YOSHINAKA, T. et NAKAO, N., Etude de l'analyse au quantomètre. Analyse quantitative de petites quantités de B, Sn, Al, Cr dans Fe et l'acier (japonais). *J. Jap. Inst. Metals* **20**, p. 315-319 (1956).

[34] OTO, Y., HAMAGUCHI, T., MATSUMOTO, C., YOSHINAKA, T. et NAKAO, N., L'analyse quantométrique. L'aluminium et ses alliages (japonais). *J. Jap. Inst. Metals* **21**, p. 39-43 (1957).

[35] OTO, Y., HAMAGUSHI, T., YOSHINAKA, T., MATSUMOTO, C. et NAKAO, N., L'analyse quantométrique. Les bronzes, les laitons ordinaires et à haute résistance (japonais). *J. Jap. Inst. Metals* **21**, p. 43-46 (1957).

[36] PACK, A., ZISCHKA, B., Expériences avec le spectrographe à enregistrement direct dans le laboratoire de métallurgie du fer (allemand). *Arch. Eisenhüttenw.* **30**, p. 407-409 (1959).

[37] PANEBIANCO, B., Analyse de l'aluminium et de ses alliages avec le quantomètre (italien). *Alluminio* **23**, p. 145-150 (1954).

[38] PETIT, M. R., L'analyse des bronzes sur solutions par spectroscopie à lecture directe. *XIX*e *Cong. GAMS Paris* (1956). Ed. Gams, p. 111-133 (1956).

[39] PFUNDT, H., Contrôle de la production à l'aide du spectro-lecteur (italien). *Metallurgia Ital.* **50**, p. 313-316 (1958).

[40] PHYLIMONOV, L. N. et HANDROSS, V. O., Analyse spectrale à lecture directe à l'étranger (russe). *Zavod. Lab.* **6**, p. 712-724 (1958).

[41] SAUNDERSON, J. B., CALDECOURT, V. J. et PETERSON, E. W., Un instrument photoélectrique pour analyse spectrochimique directe (anglais). *J. Opt. Soc. Amer.* **35**, p. 681 (1945).

[42] SCALISE, M., Comparaison entre les quantomètres à intégration successive et à intégration parallèle pour l'analyse spectrochimique (italien). *Metallurgia Ital.* **49**, p. 479 482 (1957).

[43] SCOTT, R. O., Les applications de la photométrie directe à l'analyse agricole (anglais). Symposium « *Advances in the Chemical Analysis of soils, fertilizers and plants* » Londres (1960). Publié par Society of chemical Industry, London ; id. *J. Sci. Food Agric.* **10**, p. 584-592 (1960).

[43 *bis*] STRASHEIM A. et EVE, D. J., Détermination de Zn, Cu et Pb dans les plantes (anglais) *Appl. Spectroscopy* **14**, p. 97-100 (1960).

[44] THANHEISER, G. et HEYES, J., Détermination analytique spectrale des éléments dans la flamme et l'étincelle par la mesure photoélectrique immédiate de l'intensité des raies (allemand). *Spectrochim. Acta* **1**, p. 270 (1939).

[45] TINGLE, W. H. et MATOCHA, C. K., Analyse spectrochimique des échantillons non métalliques (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 494-498 (1958).

[46] WEBB, D. J., L'analyse à lecture directe avec le spectrographe moyen en quartz (anglais). *Hilger. Jour.* **2**, p. 19-24 (1955).

[47] YOSHINAGA, H., FUJITA, S. et MINAMI, S., Analyse quantitative des aciers et du fer avec le quantomètre (anglais). *Tecknol. Repts. Oseka Univ.* **4**, p. 21-31 (1954).

QUATRIÈME PARTIE

ANALYSE POLAROGRAPHIQUE

CHAPITRE XIX

MÉTHODE POLAROGRAPHIQUE D'ANALYSE

1. PRINCIPE

La polarographie fait partie du groupe des méthodes électrochimiques d'analyse qui comprend également : l'*électrolyse*, la *conductimétrie*, la *coulométrie*, l'*ampérométrie*, la *potentiométrie* ; toutes sont basées sur l'électrolyse d'une substance en solution et résultent de phénomènes d'oxydo-réduction se produisant aux électrodes.

En polarographie, l'électrolyse est effectuée entre deux électrodes : la première, appelée *électrode de référence*, est maintenue à un potentiel constant, la seconde, ou *électrode indicatrice*, est soumise à un potentiel variable. L'analyse polarographique est l'étude et l'interprétation de la courbe de polarisation $I = f(E)$ des ions en solution : E étant le potentiel, en volts, appliqué entre les électrodes et I l'intensité correspondante du courant, en ampères.

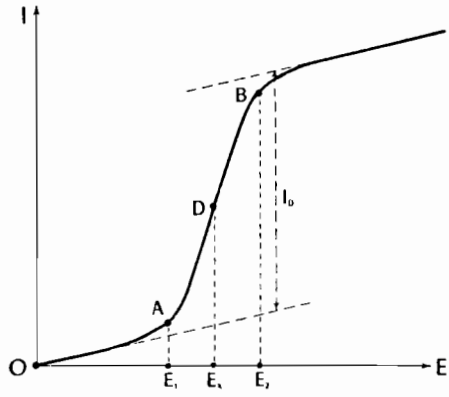


FIG. XIX-1. — Courbe de polarisation d'un ion.

Lorsque le potentiel de l'électrode indicatrice croît, le courant qui passe à travers l'électrolyte est d'abord très faible puis augmente très lentement. Il est représenté sur la courbe $I = f(E)$ par la portion **OA** (fig. XIX-1).

A partir d'un potentiel $\mathbf{E_1}$ appelé *tension minimale de décomposition de l'électrolyte*, le courant augmente rapidement et linéairement conformément à la loi d'Ohm (région **AB** de la courbe) ; il y a en même temps augmentation du nombre des ions réduits (ou oxydés) à l'électrode à un instant donné et

remplacement de ces ions, par suite des phénomènes de diffusion et de migration. Le déplacement des ions par migration, qui résulte d'un champ électrostatique à l'intérieur de la solution, est évité en ajoutant une quantité importante d'ions indifférents (*électrolyte de base*), ni oxydables, ni réductibles dans les conditions de l'électrolyse. En rendant ainsi négligeable le champ électrostatique, seul le *phénomène de diffusion* intervient pour amener les ions à l'électrode. La courbe **AB** accuse un point d'inflexion **D** correspondant au potentiel E_X de réduction (ou d'oxydation) de l'ion étudié ; ce potentiel est appelé également *potentiel de demi-palier* : $E_{1/2}$.

Pour une certaine valeur E_2 de la tension de l'électrode indicatrice, le courant atteint une valeur telle qu'il y a autant d'ions réduits à la cathode que d'ions arrivant par diffusion ; c'est le *courant de saturation* ou de *diffusion*, théoriquement constant et représenté par la partie **BC** de la courbe ; en fait il augmente faiblement comme le montre le graphique.

Le potentiel E_X correspondant au point d'inflexion **D** de la partie **AB** de la courbe est fonction de la nature de l'ion étudié et permet donc de l'identifier. L'intensité du courant de diffusion dépend d'un certain nombre de facteurs expérimentaux et de la concentration des ions réduits (ou oxydés). La recherche qualitative d'un ion est liée à la connaissance de E_X et la détermination quantitative à la mesure du courant I correspondant.

La polarographie, introduite en chimie analytique par HEYROVSKY en 1922 est aujourd'hui une méthode physico-chimique très largement utilisée ; sa sensibilité la rend particulièrement intéressante pour l'analyse des éléments traces.

2. LOIS FONDAMENTALES

L'électrode indicatrice la plus utilisée est constituée par un écoulement de *gouttes de mercure* à travers un tube capillaire de 0,03 à 0,06 mm de diamètre (fig. XIX-9). Ainsi la surface de l'électrode se trouve constamment renouvelée par un apport de mercure neuf.

L'équation fondamentale de la polarographie avec électrode à gouttes de mercure a été théoriquement établie et démontrée par ILKOVIC : elle relie l'intensité du courant de diffusion I_d à la concentration C de l'ion oxydé ou réduit à l'électrode indicatrice :

$$I_d = 607\, n\, D^{1/2}.Cm^{2/3}.t^{1/6}$$

n : nombre d'électrons entrant en jeu dans la réaction à l'électrode : dans le cas d'un cation, c'est la valence du métal réductible ;

D : constante de diffusion des ions étudiés, exprimée en cm^2/s ;

C : concentration des ions réduits ou oxydés, en millimolécules par litre ;

m : débit d'écoulement du mercure de l'électrode, en mg/s ;

t : temps d'écoulement d'une goutte de mercure en seconde.

Cette équation montre en particulier que le courant de diffusion est fonction des conditions expérimentales (m, t) et proportionnel à la concentration des ions :

$$I_d = k.D.C.$$

k : constante de l'appareillage.

Pour déterminer l'équation de la courbe de polarisation, nous considérerons le cas de la réduction d'un métal de valence n.

L'expression du potentiel de l'électrode indicatrice est donnée par la formule :

$$E = -\frac{RT}{nF} \log K . \frac{c_0}{C_0}$$

R : constante des gaz parfaits ;

F : nombre de Faraday (96 500 coulombs) ;

T : température absolue ;

K : constante caractéristique du métal amalgamé à la goutte de mercure ;

c_0 et C_0 sont les concentrations du métal dans l'amalgame et dans la couche de solution au voisinage de la goutte de mercure.

Pratiquement l'intensité du courant varie pendant la formation des gouttes de mercure et le galvanomètre indique une valeur moyenne I pendant le temps de formation des gouttes :

$$I = \frac{1}{t} \int_0^t i \, dt.$$

On peut écrire que la concentration c_0 du métal dans l'amalgame est proportionnelle à I :

$$c_0 = k' I$$

k' est une constante, fonction de la diffusion de l'ion dans la goutte de mercure.

Par suite de la diffusion, la différence des concentrations des ions dans la solution C et des ions dans la couche voisine de l'électrode C_0 est également proportionnelle à I :

$$C - C_0 = k'' I$$

k'' est une constante fonction de la diffusion de l'ion dans la couche de solution située au voisinage de l'électrode à gouttes.

On a alors l'expression suivante du potentiel :

$$E = -\frac{RT}{nF} . \log \frac{Kk'I}{C - k'' I} \qquad (1)$$

En fait pour de très faibles intensités de courant, on peut négliger $k''I$, ce qui donne la valeur suivante de I :

$$I = \frac{C}{Kk'} . \exp\left(-\frac{EnF}{RT}\right)$$

C'est l'équation de la courbe de polarisation dans la région **AB** (figure XIX-1).

Lorsque le courant est trop fort pour que l'on puisse négliger l'appauvrissement dû à la diffusion ($k''I$) on a :

$$I = \frac{1}{k''} \cdot \frac{C}{\frac{Kk'}{k''} \exp\left(-\frac{EnF}{RT}\right) + 1}$$

I tend vers la limite :

$$I_d = \frac{C}{k''} \qquad (2)$$

Cette intensité, qui représente la valeur du courant de diffusion, est indépendante des constantes caractéristiques du métal étudié ; elle est fonction uniquement de la concentration et de la diffusion.

Les ordonnées du point d'inflexion d^2I/dE^2 de la courbe **AB** sont :

$$I_{\text{inflex}} = \frac{I_d}{2} = \frac{C}{2k''} \qquad (3)$$

$$E_{1/2} = -\frac{RT}{nF} \log K \frac{k'}{k''} \qquad (4)$$

L'abscisse $E_{1/2}$ est une valeur caractéristique de l'ion étudié, indépendante de la concentration.

L'équation (1) s'écrit, compte tenu des relations (2), (3) et (4) :

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \log \frac{I}{I_d - I}.$$

Cette relation fondamentale, appelée aussi équation de HEYROVSKY-ILKOVIC, représente la courbe de polarisation d'un ion dans la région du palier **AB**.

Pratiquement, la proportionnalité entre le courant de diffusion et la concentration n'est vérifiée qu'à de faibles concentrations généralement inférieures à 1 000 µg/ml. Il convient, dans la mise au point de toute technique, de préciser expérimentalement ce domaine d'application. D'une façon pratique, l'établissement de la courbe $I_d = f(C)$, qui constitue l'étalonnage polarographique, s'effectue à partir de solutions étalons contenant les mêmes constituants de base et la même quantité d'électrolyte que les solutions d'échantillons étudiés de manière à avoir les mêmes constantes de diffusion et le même pH.

On peut encore faire l'étalonnage en utilisant la solution étudiée comme milieu de base des solutions étalons. A cet effet, après avoir obtenu la courbe de polarisation de l'ion étudié de concentration C_x et donnant un courant de diffusion I_d, on ajoute à un volume déterminé de solution analysée, une quantité connue de l'ion étudié. La concentration de la solution devient

$C_x + C_0$; le courant de diffusion correspondant à I'_d est lié à I_d par la relation :

$$\frac{I'_d}{I_d} = \frac{C_x + C_0}{C_x}$$

d'où l'on tire C_x.

On trouvera dans le traité de KOLTHOFF et LINGANE [20] la théorie détaillée de l'analyse polarographique.

3. DISPOSITIONS EXPÉRIMENTALES

3.1. Influence de certains facteurs physico-chimiques sur la courbe de polarisation.

L'établissement de la courbe de polarisation dépend d'un certain nombre de facteurs pratiques.

L'électrode doit être constamment semblable à elle-même pendant l'électrolyse de tous les dosages d'une série.

Les types d'électrodes les plus classiques sont l'électrode à gouttes de mercure et l'électrode tournante en métal inattaquable, comme le platine.

La solution ne doit être soumise à aucun mouvement susceptible de perturber la région de diffusion de ions.

La concentration des ions oxydables ou réductibles doit être faible, généralement inférieure à 500 µg/ml. A ces valeurs seulement, il y a proportionnalité entre le courant de diffusion et la concentration. Pour supprimer le déplacement des ions par migration, il convient d'utiliser un électrolyte de base (sel alcalin, alcalino-terreux ...) à une concentration au moins cent fois supérieure à celle des ions étudiés.

La température qui a une forte influence sur la diffusion des ions, est maintenue constante à 1 °C près pendant toute une série d'analyses.

La solution étudiée est au préalable débarrassée de toutes traces d'air dissous car l'oxygène est réductible à l'électrode indicatrice et le courant de diffusion qui en résulte peut masquer les autres réactions. On l'élimine par un barbotage d'azote, d'hydrogène ou de gaz carbonique.

Dans l'analyse des métaux, les ions métalliques sont réduits soit à l'état d'ion de valence plus faible, soit à l'état de métal, l'*électrode indicatrice* est alors la *cathode*. Inversement, l'étude des ions oxydables est faite en utilisant l'électrode indicatrice comme *anode*.

Lorsque la solution étudiée contient plusieurs ions réductibles (ou oxydables) à des potentiels différents E_x, E_y, E_z ... la courbe de polarisation a l'allure représentée figure XIX-2 ; les courants de diffusion sont respectivement I_x, I_y, I_z ... En fait, pour que l'interprétation du graphique soit valable, il faut que les potentiels E_x, E_y ... soient suffisamment différents et que les vagues polarographiques n'interfèrent pas entre elles. Pratiquement, les potentiels

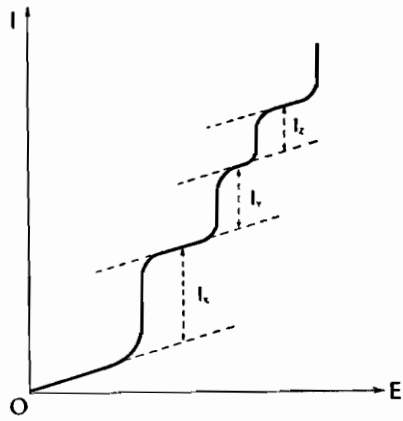


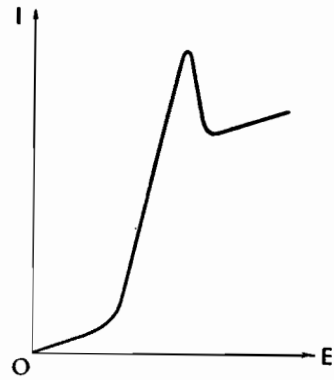
FIG. XIX-2. — Courbe de polarisation de plusieurs ions.

de demi-paliers doivent être distincts d'au moins 150 mV ; dans le cas contraire, il est nécessaire de complexer chimiquement tout ion donnant une vague voisine de celle de l'ion étudié.

3.2. Maxima des courbes de polarisation.

La courbe de polarisation est fréquemment perturbée par la présence d'un *maximum* (figure XIX-3) qui empêche d'apprécier aussi bien le potentiel de demi-palier que la valeur du courant de diffusion. Ce phénomène, encore mal

FIG. XIX-3. — Maximum de la courbe de polarisation.



connu, a été étudié par HEYVROSKY [10], ILKOVIC [17] et décrit par KOLTHOFF et LINGANE [20], VERDIER [34]. Le maximum est indépendant de la durée de l'électrolyse et du sens dans lequel varie le potentiel ; plusieurs maxima peuvent se produire sur une même courbe. L'intensité du courant au potentiel du maximum est fonction du potentiel appliqué et de la vitesse de formation des gouttes à l'électrode de mercure ; il tend à disparaître quand on ralentit le débit du mercure. Il est possible de supprimer facilement ces maxima en

ajoutant à la solution étudiée certaines substances ; quelques ions minéraux, anions ou cations, en concentration d'autant plus importante que leur valence est plus faible, permettent la suppression totale de certains maxima, mais dans des cas particuliers seulement. D'autre part, des substances *tensio-actives* ajoutées en quantité très faible à l'électrolyte, 10 à 200 μg/ml, suppriment également les maxima ; elles sont d'application plus générale que les ions minéraux. On peut citer le rouge de méthyle, la fuschine, l'α-naphtol, la quinine, la gélatine ...

3.3. Vagues catalytiques.

Supposons d'une part une solution contenant un ion R_1 réductible au potentiel V avec formation de l'ion réduit R_2, par exemple Fe (III) → Fe (II) ; supposons d'autre part la présence d'une substance S par exemple H_2O_2 non réductible au potentiel V mais susceptible d'être réduite par l'ion R_2 :

$$\begin{array}{ccccc} H_2O_2 & + & \text{Fe (II)} & \rightarrow & H_2O + \text{Fe (III)} \\ S & + & R_2 & \rightarrow & R_1 \end{array}$$

dans ces conditions il y aura régénération d'ion R_1 avec réduction catalytique de S au potentiel de réduction de R_1. Ainsi, la présence de S se traduit par une augmentation de la vague de réduction $R_1 \rightarrow R_2$; ceci permet d'améliorer la sensibilité de certains dosages.

Par exemple, d'une part l'ion Mo (v) est réductible en Mo (III), d'autre part Mo (III) réduit les nitrates ou les perchlorates avec régénération de Mo (v) en sorte que la vague de réduction Mo (v) → Mo (III) est augmentée en présence de nitrate ou de perchlorate de sodium : on peut déceler 0,02 μg Mo par ml d'électrolyte H_2SO_4, 0,75 M et $NaClO_4$, M (JONES) [18]. Voir chapitre XXI, paragraphe 6.2.

De même l'intensité de la vague $R_1 \rightarrow R_2$ étant fonction de la concentration de la substance S, la mesure de cette vague permet de déterminer la concentration de S ; ainsi la réduction de la vague d'uranium U (v) → U (III) étant exaltée par la présence de nitrates, même en faible quantité, on détermine les nitrates jusqu'à la concentration de $0{,}5.10^{-4}$ par mesure de l'accroissement de la vague d'uranium (voir chapitre XXII, paragraphe 3.1). cette vague catalytique est également utilisée pour le dosage de l'uranium (voir chapitre XX, paragraphe 6.4.2).

4. MONTAGES PRATIQUES ET APPAREILLAGES

4.1. Principe du polarographe.

Le schéma de principe du polarographe, représenté figure XIX-4, comprend un dispositif potentiométrique permettant de faire varier de façon continue la tension entre les électrodes. La solution est placée dans une cellule spéciale

au fond de laquelle est disposé un peu de mercure devant servir d'électrode impolarisable. L'électrode indicatrice est constituée par les gouttes de mercure s'écoulant dans un tube capillaire plongeant dans la solution ; le diamètre du tube capillaire et la hauteur de la colonne de mercure permettent de régler le débit d'écoulement des gouttes de mercure à une valeur déterminée et constante : 2 à 5 secondes par goutte. Dans ces conditions, la surface de l'électrode est constamment renouvelée ce qui permet d'obtenir une bonne reproductibilité dans la variation du courant en fonction du potentiel.

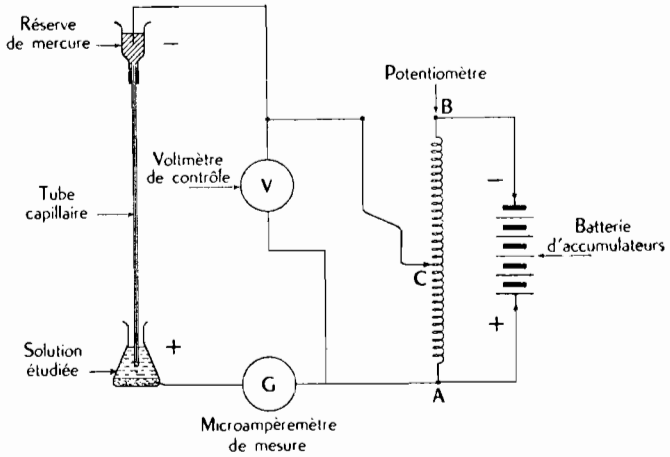


FIG. XIX-4. — Schéma de principe du polarographe.

L'ampèremètre **G**, placé dans le circuit de la cellule électrolytique, permet la mesure à tout instant, du courant de diffusion, c'est un des organes essentiels du polarographe ; il doit être sensible à 0,01 μA car les courants mesurés sont de l'ordre de 5 à 50 microampères. Sa résistance interne doit être faible et sa période suffisamment grande (4 à 5 secondes). Le voltmètre **V**, monté aux bornes de la cellule, indique la tension appliquée à tout instant ; il doit permettre d'apprécier cette tension (0 à 2 V) avec une précision de ± 0,001 V.

La résistance potentiométrique **AB** a une valeur de 50 à 100 ohms ; le déplacement du curseur doit se faire avec une grande précision. La source de tension est une batterie d'accumulateurs de quelques volts.

Ce dispositif représenté figure XIX-4 constitue le montage le plus simple, il permet le tracé point par point de la courbe de polarisation.

4.2. Appareils.

4.2.1. Enregistrement polarographique.

Les appareils modernes, très utilisés dans l'analyse de routine des éléments traces, doivent, outre les qualités classiques de sensibilité, précision, sélectivité, posséder une bonne maniabilité indispensable à l'analyse de série.

L'appareil **A.O.I.P.** permet de suivre le déplacement du *spot* du microampèremètre sur papier mobile dont le déplacement est couplé avec le mouvement du curseur du potentiomètre ; la courbe est tracée à la main, point par point.

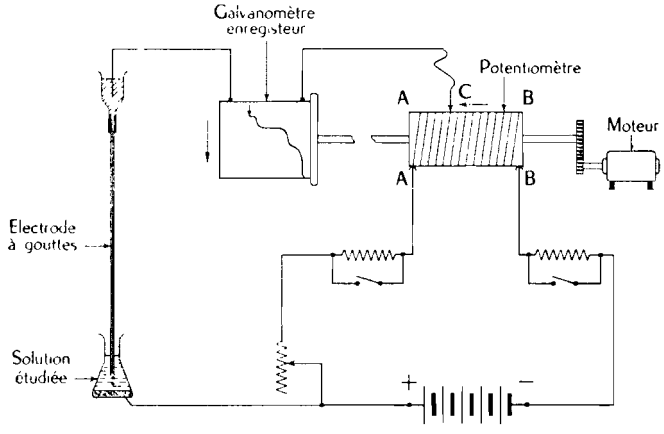


FIG. XIX-5. — Principe du polarographe enregistreur.

Dans les appareils totalement automatiques, figure XIX-5, la résistance potentiométrique AB est bobinée sur un cylindre tournant sous l'action d'un moteur M ; la tension entre A et C est ainsi proportionnelle à la rotation du cylindre. D'autre part, l'ampèremètre de mesure est soit un galvanomètre à enregistrement photographique : appareil **Heyrovsky** - *U. S. A.*, soit le plus souvent un galvanomètre enregistreur à plume : appareil **Méci** - *France*, **Radiometer** - *Danemark* ; le mouvement rotatif du tambour d'enregistrement est actionné par le moteur M. Dans ces conditions, le déplacement du papier graphique est proportionnel à la tension appliquée aux bornes de la cellule polarographique, et l'on enregistre directement la variation du courant de diffusion en fonction de la tension appliquée.

4.2.2. Polarographie dérivée.

Certains appareils modernes (**Méci**) sont équipés d'un montage électrique sur un principe établi par LEVEQUE et ROTH [21], permettant l'enregistrement de la variation du courant de diffusion par rapport à la variation de la tension appliquée, en fonction de la tension. La courbe, figure XIX-6, représentative de la fonction

$$\frac{dI}{dE} = f(E)$$

possède un maximum correspondant au point d'inflexion de la courbe $I = f(E)$,

c'est-à-dire au potentiel de demi-palier. L'ordonnée de la courbe au maximum est proportionnelle à la concentration de l'ion :

$$\left(\frac{dI}{dE}\right)_{max} = K'C$$

KELLEY et FISHER [19] ont étudié les méthodes pratiques d'enregistrement en « *polarographie dérivée* ».

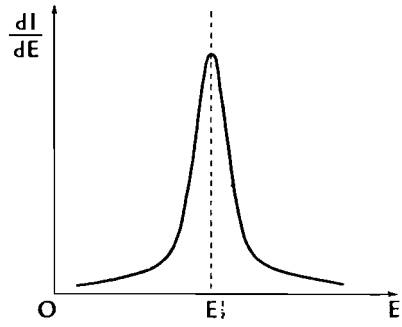


FIG. XIX-6. — Enregistrement de la « dérivée » de la courbe de polarisation.

Cette méthode de *polarographie dérivée*, utilisable en analyse quantitative, est surtout intéressante en analyse qualitative car elle présente, sur la polarographie directe, l'avantage d'une meilleure sélectivité dans la séparation des potentiels de demi-palier. Ainsi, deux vagues polarographiques, situées à des potentiels peu différents, peuvent apparaître pratiquement confondues dans l'enregistrement direct $I = f(E)$ alors qu'elles donnent deux maxima distincts sur la courbe dérivée $dI/dE = f(E)$. Une revue des applications de la polarographie « *dérivée* » a été publiée par HAYAKAWA [9].

4.2.3. Compensation des courants de diffusion et des courants résiduels.

Les appareillages modernes sont équipés d'un dispositif de compensation des courants de diffusion interférant sur la vague de l'ion étudié : ainsi dans la détermination de traces de cadmium en présence de zinc en quantité importante, le polarogramme présente deux vagues Zn — 0,70 V et Cd — 0,97 V représentées par la courbe **a** sur la figure XIX-7. L'importance de la vague du zinc oblige à réduire la sensibilité du galvanomètre de mesure ; il résulte pour le cadmium une vague peu importante et difficile à mesurer avec précision. Le dispositif de compensation permet d'opposer au courant de diffusion du zinc un courant de même valeur qui rend ensuite possible l'enregistrement de la vague du cadmium à une sensibilité plus grande : courbe **b** (fig. XIX-7).

Enfin, un compensateur de courant résiduel permet l'élimination des faibles courants qui précèdent et suivent les vagues polarographiques rendant très

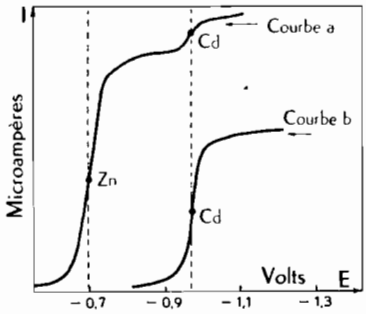


FIG. XIX-7. — Compensation du courant de diffusion interférent.

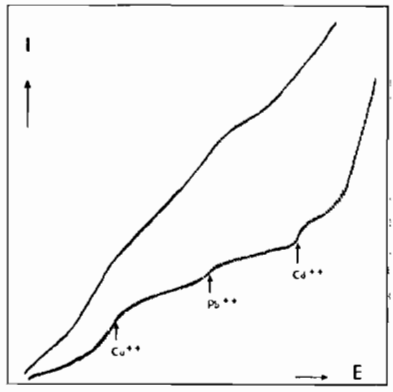


FIG. XIX-8. — Compensation de courant résiduel.

difficile leur évaluation aux grandes sensibilités galvanométriques. La figure XIX-8 montre l'enregistrement du polarogramme d'une solution contenant des ions Cu (II) et Cd (II), avec et sans compensateur de courant résiduel.

4.3. Les électrodes et la cellule polarographique.

4.3.1. Cellules classiques, électrode à gouttes de mercure.

L'électrode indicatrice la plus couramment employée est l'*électrode à gouttes de mercure* montée dans un vase à électrolyse de 5 à 10 ml comme indiqué sur les figures XIX-9 et XIX-10. Le montage de la figure XIX-9 est constitué par un vase au fond duquel est placée une quantité convenable de mercure servant d'électrode impolarisable. Sur la figure XIX-10 la cellule est équipée d'une *électrode de référence*, qui est en général une *électrode au calomel* ; chacun de ces vases est muni d'une tubulure latérale pour l'introduction d'azote destiné à éliminer l'oxygène dissous. Le diamètre intérieur du tube capillaire est de l'ordre de 0,03 à 0,05 mm ; l'écoulement des gouttes de mercure doit être régulier et constant : une goutte toutes les trois à cinq secondes. Quand le débit devient irrégulier par suite d'une contamination, le tube capillaire doit être éliminé. Le réservoir de mercure et le tube d'arrivée du mercure au capillaire doivent être maintenus très propres.

Un autre modèle de cellule polarographique est décrit par MONKMAN [28].

4.3.2. Microcellules.

Le volume utile de solution dans les cellules classiques est de 5 à 10 ml. Si l'on ne dispose pas de ce volume, c'est souvent le cas dans les dosages de traces, on peut utiliser l'un des dispositifs des figures XIX-11 et XIX-12. Sur la figure XIX-11, le dégazage s'effectue dans la cellule elle-même, tandis que sur

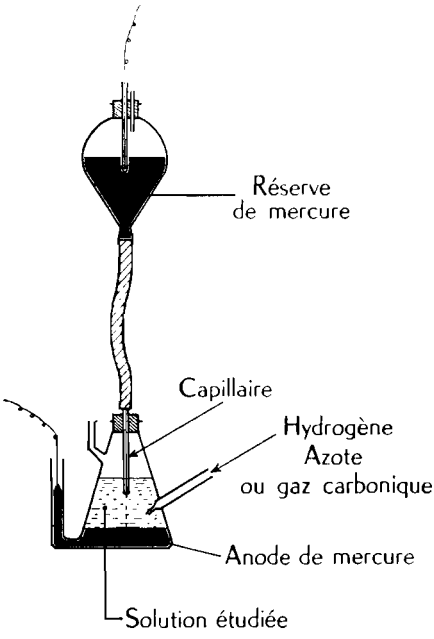


FIG. XIX-9. — Cellule polarographique à anode de mercure.

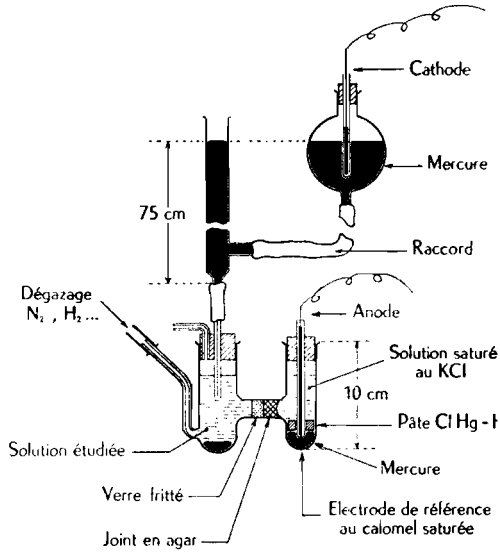


FIG. XIX-10. — Cellule polarographique avec électrode de référence à calomel saturée.

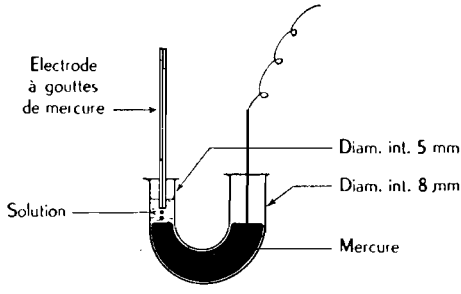


FIG. XIX-11. — Cellule polarographique pour micro-analyse et analyse de traces.

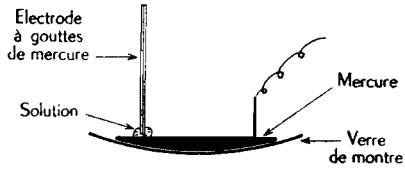


FIG. XIX-12. — Cellule polarographique pour micro-analyse.

la figure XIX-12, il est fait préalablement sur la solution avant de déposer la goutte de solution nécessaire sur la couche de mercure. STURM [32], BERG et HORN [3] ont décrit d'autres types de microcellules polarographiques.

4.3.3. Electrode indicatrice en platine.

On remplace parfois l'électrode à gouttes de mercure par une *électrode tournante en platine* ; elle est constituée par un fil de platine de 3 mm de longueur

sur 0,5 mm de diamètre monté comme l'indique la figure XIX-13 à la base d'un tube de verre qui est animé, par un moteur synchrone, d'un mouvement de

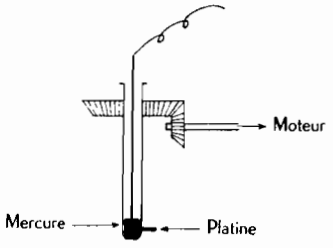


FIG. XIX-13.
Electrode de platine.

rotation de 600 tours par minute. Contrairement à l'électrode de mercure, cette électrode évite les oscillations du courant de diffusion, dues à l'écoulement des gouttes de mercure. La rapidité opératoire est plus grande mais les résultats sont moins reproductibles.

4.3.4. Electrodes impolarisables.

L'électrode impolarisable est souvent constituée par une couche de mercure placée au fond du vase d'analyse : figure XIX-9. Elle peut fonctionner soit comme *cathode*, soit comme *anode*. Dans ce dernier cas, on a par exemple avec les ions Cl^- :

$$2\ Hg \downarrow + 2\ Cl^- - 2\ e \rightleftarrows Hg_2\ Cl_2 \downarrow$$

On utilise également comme électrodes de référence impolarisables, l'*électrode à hydrogène*, l'*électrode à chlorure d'argent* et l'*électrode au calomel* ; cette dernière électrode est la plus employée, elle est constituée par la chaîne :

$$Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid KCl$$ (figure XIX-10)

en raison de la très faible solubilité du chlorure mercureux, l'électrode reste toujours semblable à elle-même et cela quel que soit le sens du courant. Les mesures de potentiels sont alors faites relativement au potentiel de cette électrode. Par rapport à l'électrode de référence à hydrogène, ce potentiel est dans le chlorure de potassium saturé (électrode à calomel saturée) : $E = + 0{,}2458$ V et dans le chlorure de potassium en solution normale (électrode normale au calomel) : $E = + 0{,}2849$ V.

4.4. Interprétation géométrique des polarogrammes.

Si l'on considère l'enregistrement polarographique de la figure XIX-14, l'évaluation du courant de diffusion, correspondant au potentiel de demi-palier, s'effectue à l'aide d'une construction géométrique simple. Parmi plusieurs méthodes possibles, on peut retenir la suivante :

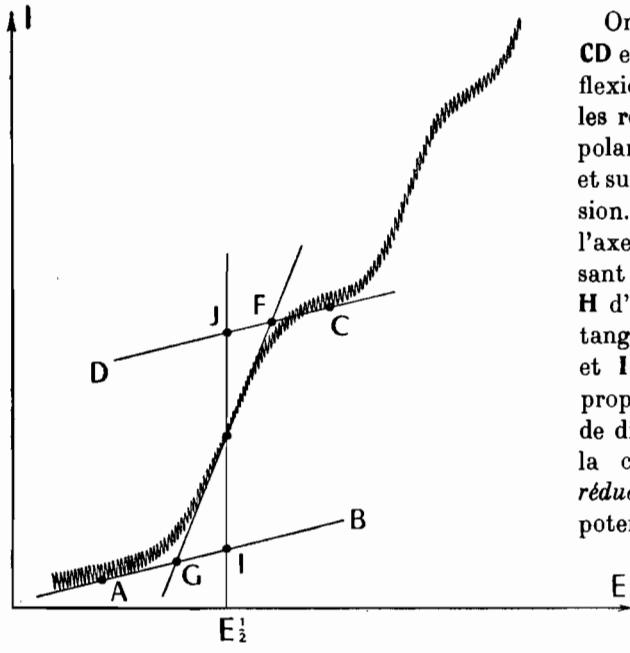


FIG. XIX-14. — Mesure du courant de diffusion en polarographie directe.

On trace les tangentes **CD** et **AB** aux points d'inflexion **A** et **C** situés dans les régions de la courbe de polarisation qui précèdent et suivent la vague de diffusion. La droite parallèle à l'axe des ordonnées, passant par le point d'inflexion **H** d'abscisse $E_{1/2}$, coupe les tangentes précédentes en **J** et **I** ; la longueur **IJ** est proportionnelle au courant de diffusion et par suite à la concentration de l'*ion réductible* (ou oxydable) au potentiel $E_{1/2}$. Lorsque l'enregistrement de la courbe est en « dents de scie » on trace les tangentes à l'enveloppe comme sur la figure XIX-14.

En polarographie *dérivée*, la construction géométrique est effectuée comme il est indiqué sur la figure XIX-15. La longueur **IJ** est proportionnelle dans cer-

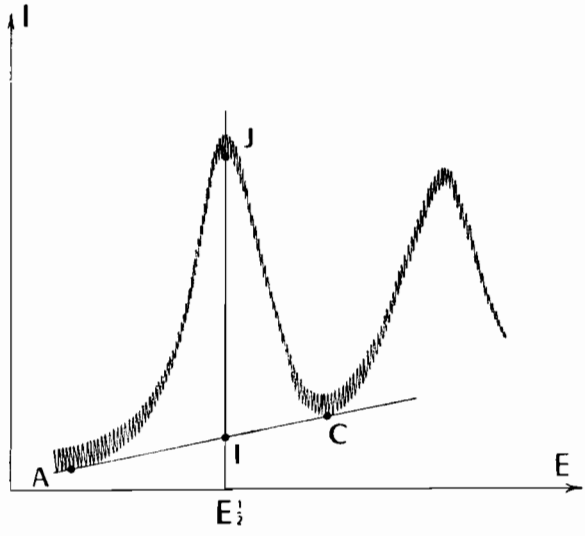


FIG. XIX-15. — Mesure du courant de diffusion en polarographie dérivée.

taines conditions au courant de diffusion correspondant à un ion réductible au potentiel $E_{1/2}$.

5. APPLICATION DE LA MÉTHODE POLAROGRAPHIQUE A L'ANALYSE DES ÉLÉMENTS TRACES

5.1. Méthode générale et domaine d'application.

L'échantillon étudié est solubilisé après destruction de la matière organique et déplacement éventuel des ions gênants. La solution, additionnée d'un électrolyte de base convenable, est ajustée à un *p*H donné, puis polarographiée. Pour de nombreux ions, il est possible, avec les appareils modernes de mesurer des concentrations inférieures à 10^{-6} *M* ; bien souvent, quelques µg d'élément par ml donnent, en polarographie, un courant de diffusion mesurable, c'est-à-dire de quelques micro-ampères. La possibilité de complexer chimiquement les ions gênants rend la polarographie applicable à l'analyse de milieux composés : produits végétaux ou animaux. Il est souvent plus facile de complexer un élément gênant que de l'éliminer ; le progrès de l'analyse polarographique est étroitement lié à la chimie des complexes. Le volume utile de solution est en général de quelques millilitres mais l'emploi de microcellules polarographiques (0,1 ml) permet de travailler sur des volumes très inférieurs à 1 ml et par suite sur des prises d'essai relativement faibles.

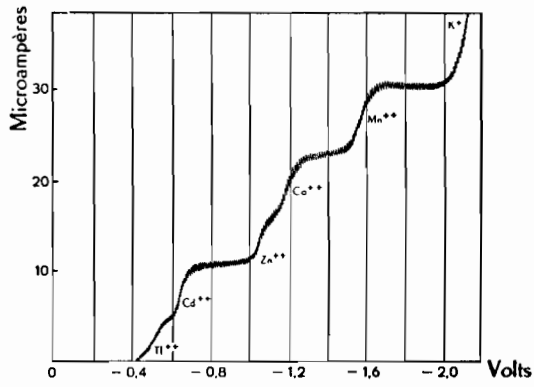


FIG. XIX-16. — Polarogramme d'un milieu complexe.

La polarographie est utilisable dans l'*analyse en série* : l'enregistrement polarographique et le dégazage (élimination de l'oxygène) demandent environ 3 à 4 minutes. Avec un appareil équipé de deux cellules électrolytiques, il est facile d'effectuer une vingtaine de dosages à l'heure ; une solution est polarographiée dans la première cellule tandis que la suivante est installée et « dégazée » dans la seconde cellule. La détermination simultanée de plusieurs ions est souvent possible sur le même polarogramme ; la technique doit alors être soigneusement mise au point dans des cas précis : la figure XIX-16 montre l'enre-

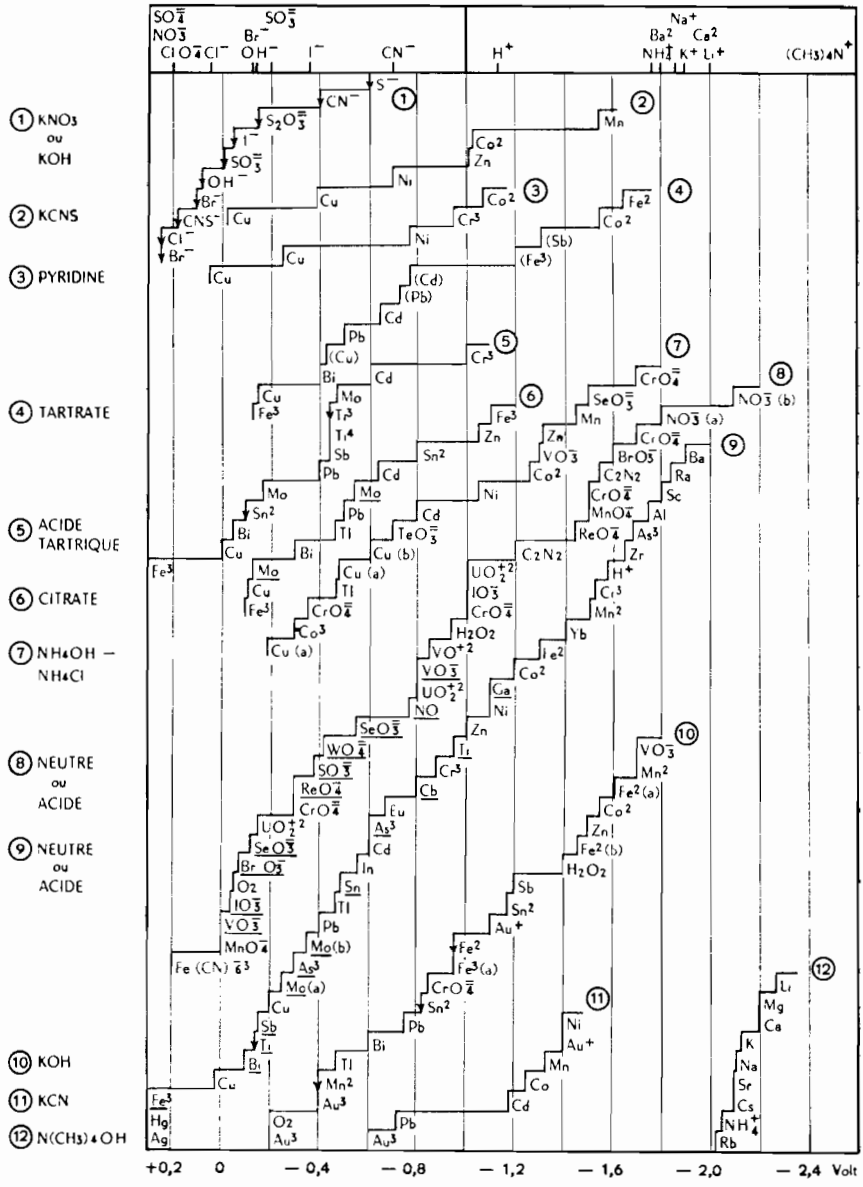


FIG. XIX-17. — Potentiels de demi-palier des ions.

(Valeurs données par rapport à l'électrode à calomel saturée. Les solutions fortement acides sont soulignées, les solutions alcalines, entre parenthèses ; les vagues anodiques sont indiquées par une flèche).

gistrement d'une solution contenant des ions Tl (II), Cd (II), Zn (II), Co (II), Mn (I) à des concentrations 0,001 *M* en présence de KCl 0,1 *N*. La polarographie est une méthode analytique précise : l'erreur, généralement inférieure à 2-4 % est indépendante de la prise d'essai initiale.

Théoriquement, dans des conditions expérimentales appropriées, tout élément, convenablement mis en solution, peut donner une vague polarographique caractéristique de sa nature et de sa concentration. La figure XIX-17 donne les potentiels de demi-palier, par rapport à l'électrode au calomel saturée, des ions dans différents électrolytes, acides, neutres ou basiques les plus communément employés : nitrate de potassium, hydroxyde de potassium, sulfocyanure de potassium, pyridine, tartrate de potassium, acide tartrique, citrate de potassium, ammoniaque-chlorure d'ammonium, acide chlorhydrique, chlorure de potassium, cyanure de potassium, hydroxyde de tétraméthylammonium ...

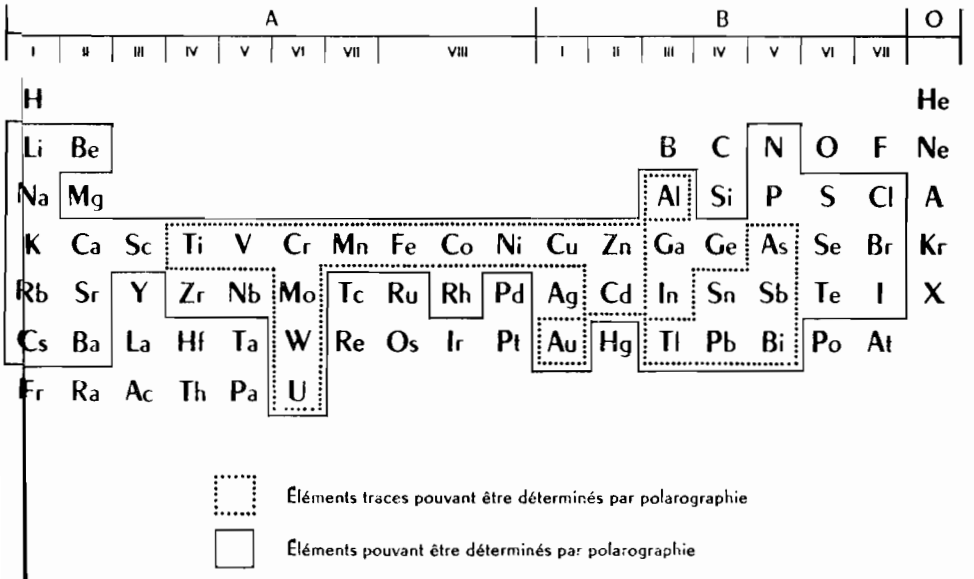


FIG. XIX-18. — Dosage polarographique des éléments.

En fait, de nombreuses méthodes sont encore à mettre au point ; les méthodes d'analyse polarographique actuellement éprouvées englobent environ 46 éléments indiqués sur la figure XIX-18. Parmi ceux-ci une vingtaine sont polarographiquement dosables à l'état de traces à partir des milieux complexes : roches, sols, végétaux, milieux biologiques, minerais, métaux, alliages ... ; on relève les éléments suivants indiqués figure XIX-18 : Ti, V, Cr, Mo, W, U, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Au, Zn, Cd, Al, Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi. Ce sont là des éléments pouvant jouer un rôle important à l'état de traces. Cette liste s'allongera au

fur et à mesure des exigences de la recherche, du contrôle industriel et du progrès de la technique polarographique.

Le principe des méthodes polarographiques de détermination des éléments à l'état de traces est indiqué dans le tableau XIX-1 avec les applications possibles ; la sensibilité y est exprimée par ml d'électrolyte de base.

On trouvera, d'autre part, à la fin de cet ouvrage une table indiquant les divers électrolytes de base les plus utilisés pour chaque élément avec les potentiels de demi-paliers correspondants : table 7, p. 678.

5.2. Dispositions particulières à l'analyse polarographique des éléments traces.

5.2.1. Purification de l'électrolyte de base et des réactifs.

La pureté de l'électrolyte de base utilisé est un problème essentiel dans la recherche des éléments traces.

Les métaux Fe, Ni, Cu, Zn, Sn, Pb, se trouvent fréquemment à l'état d'impuretés dans les constituants des électrolytes de base : hydroxydes de sodium et de potassium, ammoniaque, chlorure d'ammonium ... acides chlorhydrique, citrique, tartrique ... Le dosage de ces éléments à des concentrations de quelques µg/ml d'électrolyte peut être entaché d'une forte erreur. Un enregistrement polarographique de l'électrolyte de base permer de juger de l'importance des impuretés. Si elles sont relativement faibles par rapport aux ions recherchés, il peut en être tenu compte dans la mesure des vagues polarograghiques des ions mesurés. Il est souvent préférable de travailler avec un électrolyte de base « *polarographiquement pur* », c'est-à-dire ne donnant aucune vague polarographique dans la région des potentiels étudiés. Les méthodes classiques de purification des réactifs sont utilisables : extraction à la dithizone, au dithiocarbamate ... séparation sur échangeur d'ions ... ce sont, toutefois, des procédés longs et délicats.

Meites [24] a récemment donné une technique de purification des électrolytes au moyen d'une électrolyse à potentiel contrôlé : la solution à purifier est *électrolysée* sur une *cathode de mercure* maintenue à un potentiel constant dont la valeur est supérieure aux potentiels des vagues polarographiques des impuretés. L'utilisation d'un potentiomètre permet de suivre le progrès de la purification en observant la valeur du courant électrolytique. La cuve d'électrolyse constituée par une fiole *Erlenmeyer* en *Pyrex* de 250 ml a été décrite Première Partie, chapitre IV, figure IV-5. Une couche de mercure placée au fond du vase constitue la cathode, branchée au potentiomètre ; un fil de platine ou d'argent enroulé autour de la tige de l'agitateur et relié également au potentiomètre sert d'anode. La présence d'une électrode de référence au calomel saturée permet d'ajuster le potentiel de la cathode à la valeur voulue.

Meites [24] donne quelques exemples de purification :

Séparation du zinc de l'hydroxyde de sodium. — Une solution d'hydroxyde de sodium 2 *M* contient souvent du zinc à une concentration de l'ordre de 0,5

TABLEAU XIX.1

Analyse polarographique des éléments traces. Réactions, sensibilités, séparations, applications

Eléments	Réactions polarographiques classiques	Sensibilités (μg/ml)	Séparations ou enrichissements chimiques éventuels	Applications à l'analyse des milieux
Al	réduction du complexe Al-Pontochrome SW	0,2	précipitation de l'hydroxyde, électrolyse.	minerais, chaux, aciers.
	Al III → Al	1		
As	As III → As	0,1	distillation de $AsCl_3$, H_3As.	eaux, milieux biologiques, minerais.
Au	Au II → Au	0,1	—	tissus biologiques, rubis.
Bi	Bi III → Bi	2	extraction à la dithizone, au dithiocarbamate, précipitation à l'oxine.	milieux minéraux, végétaux, animaux, métaux et alliages.
Cd	Cd II → Cd	0,1	extraction à la dithizone, chromatographie.	milieux minéraux, végétaux, animaux, eaux, métaux, alliages.
Co	Co II → Co	1	précipitation à l'acide rubéanique, l'oxine, le *1*-nitroso-*2*-naphtol, extraction à la dithizone.	milieux minéraux, végétaux, animaux, eaux, alliages, nickel.
Cr	Cr VI → Cr III	1	électrolyse.	milieux minéraux, végétaux, eaux, aciers.
Cu	Cu II → Cu Cu I → Cu	0,2	extraction à la dithizone, échanges d'ions.	milieux minéraux, végétaux, animaux, produits alimentaires, métaux, alliages.
Fe	Fe III → Fe II	0,5	précipitation de l'hydroxyde.	milieux minéraux, végétaux, animaux, métaux et alliages.
Mn	Mn II → Mn	0,2	extraction au dithiocarbamate, électrolyse.	milieux minéraux, végétaux, animaux, alliages, aciers, cuivre.
Mo	Mo VI → Mo V	1	extraction à l'α-benzoïnoxime,	milieux minéraux, végétaux, animaux, métaux et alliages.
	Mo V → Mo III (vague catalytique)	0,02	précipitation du sulfure, chromatographie.	

TABLEAU XIX.1 (*suite*)

Éléments	Réactions polarographiques classiques	Sensibilités (μg/ml)	Séparations ou enrichissements chimiques éventuels	Applications à l'analyse des milieux
Ni	Ni II → Ni	0,2	précipitation à l'oxine, l'acide rubéanique.	milieux minéraux, végétaux, animaux, métaux et alliages.
Pb	Pb II → Pb	0,5	extraction à la dithizone, électrolyse, chromatographie.	milieux minéraux, végétaux, animaux, produits alimentaires, métaux, alliages, essences, huiles.
Sb	Sb III → Sb	1	distillation $SbCl_3$, H_3Sb.	minerais, milieux animaux, métaux.
Sn	Sn II → Sn	0,5	distillation $SnCl_4$, électrolyse, précipitation de l'hydroxyde ou du sulfure.	milieux minéraux, végétaux, animaux, produits alimentaires, métaux, alliages, aciers.
Ti	Ti III → Ti II	1	électrolyse.	milieux minéraux, métaux, alliages, aciers.
Tl	Tl I → Tl	0,5	précipitation de l'iodure ou de l'hydroxyde, électrolyse.	milieux biologiques, métaux, alliages
U	U VI → U V U V → U III (vague catalytique)	1,0 0,1	chromatographie, échange d'ions, extraction à l'éther.	milieux minéraux, eaux.
V	V VI → V V		électrolyse, extraction au cupferron, l'oxine, le dithiocarbamate.	milieux minéraux, végétaux, animaux, aciers, huiles.
W	W VI → W V W V → W III	0,5	précipitation de l'acide tungstique.	minéraux, minerais, aciers.
Zn	Zn II → Zn	0,1	précipitation à l'oxine, l'acide rubéanique, extraction à la dithizone, au dithiocarbamate, échange d'ions.	milieux minéraux, végétaux, animaux, eaux, métaux et alliages.

à 1 μg/ml (0,012 m*M*) comme le montre le polarogramme **a** de la figure XIX-19 après électrolyse au potentiel — 1,8 V pendant 30 minutes, on obtient le polarogramme **b** où le zinc résiduel est inférieur à 0,013 μg/ml (0,0002 m*M*).

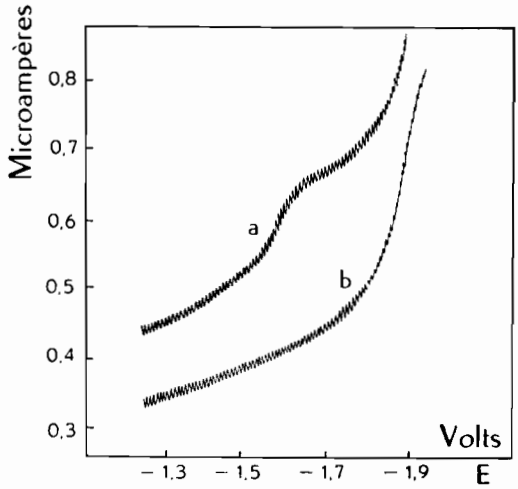


FIG. XIX-19. — Polarogramme de l'hydroxyde de sodium, avant et après purification.

Séparation du nickel et du zinc d'une solution ammoniaque-chlorure d'ammonium. — La solution de base de l'électrolyte est constituée par un mélange d'ammoniaque 4 *M*, de chlorure d'ammonium 4 *M* et de chlorhydrate d'hydrazine *M* ; avant l'analyse polarographique elle est diluée quatre fois en présence de l'échantillon étudié. La purification est faite sur la solution de base par électrolyse pendant 30 minutes sous un potentiel de — 1,6 V.

Séparation du fer des solutions de citrate de sodium. — L'élimination du fer des solutions de citrate de sodium (solution 0,1 *M* en acide citrique avec excès d'hydroxyde de sodium) est faite quantitativement en électrolysant la solution à — 1,75 V pendant 30 minutes. Le *p*H est ajusté à la valeur désirée après purification.

Séparation des métaux alcalins et alcalino-terreux dans les solutions d'hydroxyde de tétraéthylammonium. — La solution d'hydroxyde de tétraéthylammonium 0,1 *M* dans l'alcool éthylique à 50 %, utilisée pour les dosages des alcalins et alcalino-terreux dont les potentiels sont entre — 1,8 et — 2,2 V, est purifiée dans des conditions analogues aux exemples précédents, par électrolyse à — 2,35 V pendant 45 minutes.

Cette méthode est d'emploi très général et applicable à la purification de tout autre réactif destiné aussi bien à l'analyse polarographique qu'à l'analyse spectrophotométrique.

5.2.2. Purification du mercure.

Le mercure utilisé dans l'électrode à gouttes et dans l'électrode impolarisable doit également être de grande pureté et soigneusement vérifié par examen

polarographique. On utilise généralement du mercure de qualité « *pour analyse* » qui est distillé avant l'emploi.

Le mercure ayant déjà servi est facilement purifié de la façon suivante : une quantité de 250 à 300 g de mercure est mise dans un bécher de 300 ml avec 100 ml d'eau et 20 ml d'acide nitrique ; le mélange est agité et l'eau séparée ; l'opération est répétée trois fois. Le mercure est alors versé dans un entonnoir dont la tige est effilée en forme de tube capillaire plongeant dans une éprouvette de 500 ml contenant 400 ml d'acide nitrique 1/10. L'acide est ensuite décanté et le mercure lavé trois ou quatre fois avec 100 ml d'eau par agitation dans une ampoule à décanter ; il est ensuite filtré à travers un entonnoir en papier fort percé d'un petit trou à l'aide d'une épingle, puis séché à l'étuve.

6. POLAROGRAPHIE OSCILLOGRAPHIQUE

L'oscillographe cathodique peut être utilisé pour observer et enregistrer les phénomènes périodiques ayant leur siège à l'électrode à gouttes de mercure. La *polarographie oscillographique* consiste à soumettre les électrodes à une *variation* de *tension périodique* d'amplitude suffisamment grande pour couvrir la totalité de la réaction électrochimique étudiée. On applique à cet effet entre les électrodes une tension en « *dents de scie* » variable par exemple de 0,5 à 2 V. La variation de potentiel est enregistrée par le balayage horizontal de l'oscillographe tandis que le courant électrolytique résultant est mesuré par le balayage vertical.

En synchronisant le débit d'écoulement des gouttes de mercure avec la fréquence de balayage de l'oscillographe, on obtient sur l'écran cathodique une image stationnaire analogue aux courbes de polarisation classiques (MATHESON et NICHOLS) [22].

HEYROVSKY et FOREJT [13] ont introduit une méthode oscillographique à courant imposé : on applique à l'électrode, soumise au potentiel initial, un *courant sinusoïdal* d'amplitude constante ; il en résulte une *tension alternative* que l'on mesure à l'aide du balayage vertical de l'oscillographe. On met ainsi en évidence la variation du potentiel alternatif avec le temps : $E=f(t)$. On peut aussi enregistrer les courbes dérivées : $dE/dt = f(t)$ ou $dE/dt = f(E)$. Dans ces courbes les réactions électrochimiques se traduisent par des *pics* dont la hauteur et la surface sont fonction de la concentration des ions participant à la réaction. La méthode peut donc être appliquée à l'analyse quantitative des éléments, elle est cependant peu sensible et peu précise mais permet de distinguer des vagues polarographiques très voisines.

La polarographie oscillographique présente surtout l'avantage d'une très grande rapidité de mesure. La théorie et l'utilisation pratique de la polarographie oscillographique sont décrites dans le récent livre de HEYROVSKY et KALDOVA [14].

7. POLAROGRAPHIE ALTERNATIVE

7.1. Polarographie alternative à tension superposée.

Cette technique récente consiste à superposer à la *tension continue* E_x appliquée entre les deux électrodes d'une cellule polarographique classique, une *tension alternative* sinusoïdale de faible amplitude (quelques millivolts). Ce second phénomène, au point de vue électrochimique, ne perturbe pratiquement pas le premier. Il en résulte un courant électrolytique composé du *courant continu classique* I, lié à E par la relation $I = f(E)$ et d'un *courant alternatif* d'amplitude i. La théorie de la polarographie alternative est rapportée par BAUER et ELVING [2] ; un des premiers appareils est construit par MILLER [25].

Pratiquement on effectue la mesure de i (ou plus précisément la mesure du courant alternatif moyen) pour différentes valeurs de la tension appliquée de façon continue entre les électrodes pour tracer ensuite la courbe $i = f(E)$ où E représente le potentiel moyen de l'électrode.

On démontre que l'amplitude i est proportionnelle à la dérivée dI/dE du courant continu I par rapport à la tension si bien que la courbe $i = f(E)$ a la même forme que la courbe dérivée $dI/dE = f(E)$ (voir paragraphe 4.2.2). Ainsi, la courbe en courant continu classique $I = f(E)$ (courbe **a**, fig. XIX-20) est remplacée par la courbe **b** en courant alternatif, de même forme que les courbes de « *polarographie dérivée* ».

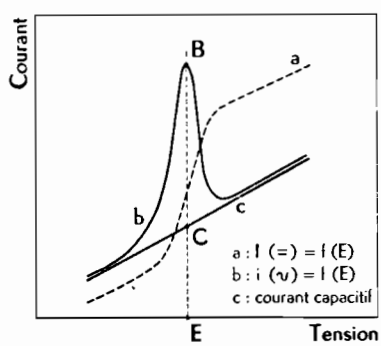


FIG. XIX-20. — Polarographie continue et alternative.

On démontre, d'autre part, que l'amplitude du courant alternatif i est proportionnelle, en particulier, à la concentration des ions électrolysés, à l'amplitude de la tension alternative et à la racine carrée de sa fréquence.

Pour augmenter la sensibilité on devrait donc chercher à augmenter la fréquence de la tension superposée. En fait, le courant alternatif est la résultante d'un courant dû à la réaction électrochimique proprement dite et d'un courant capacitif dû à la *double couche* d'ions positifs et négatifs à l'interphase mercure-solution ; cette double couche, qui a les propriétés d'un condensateur, est responsable également des courants résiduels signalés plus haut. Ce courant

résiduel capacitif augmente très vite avec la fréquence de la tension alternative appliquée, il devient alors difficile de mesurer i sans commettre de fortes erreurs. La variation du courant capacitif avec la tension appliquée est représentée sur la figure XIX-20 par la droite **c**; au potentiel de demi-palier **E** il a pour valeur **EC**, tandis que l'amplitude du courant propre au phénomène électrochimique est **CB**.

7.2. Polarographie à ondes carrées.

Pour remédier à l'inconvénient qui vient d'être signalé, BARKER et JENKINS [1] ont montré que l'on pouvait éliminer le courant capacitif en substituant à la tension alternative sinusoïdale une tension carrée de quelques millivolts d'amplitude, dont la variation avec le temps est représentée sur le graphique de la figure XIX-21, courbe **A** d'après CHARLOT et coll. [5]. L'obser-

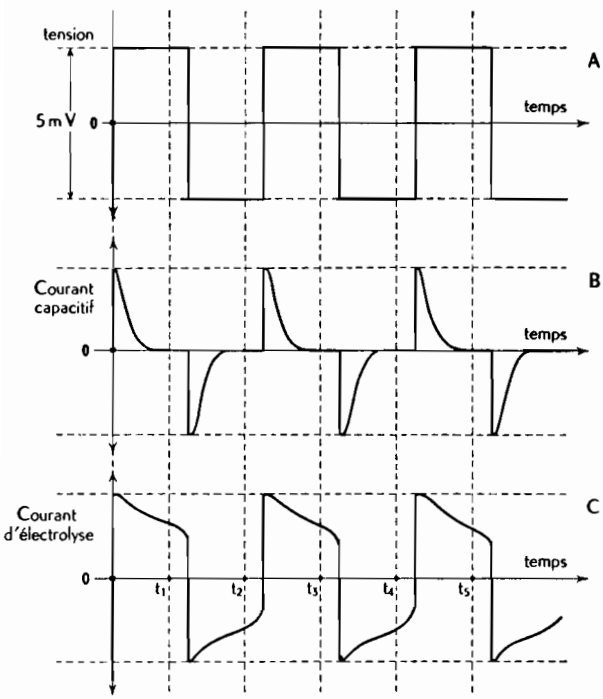


FIG. XIX-21. — Variation de la tension et du courant en polarographie à ondes carrées.

vation, à l'aide d'un oscillographe cathodique, des courants résultants aux électrodes montre que la capacité de double couche est très rapidement chargée et déchargée au début de chaque alternance, ce qui se traduit par un courant capacitif que l'on peut mesurer à partir d'une solution exempte d'ions réductibles, et représentée figure XIX-21, courbe **B**; le courant d'électrolyse, correspondant par exemple à la réduction d'un ion, varie, en revanche, beaucoup plus lentement comme indiqué figure XIX-21, courbe **C**. En conséquence, il est

possible, en déterminant le courant à des instants équidistants, t_1, t_2, t_3, ... situés dans la partie de chaque alternance non affectée par le courant capacitif, de mesurer la seule composante alternative du courant électrolytique. Le polarogramme de la figure XIX-22 représente la courbe obtenue à partir d'une solution de cuivre, plomb, cadmium 10^{-4} *M* dans du chlorure de potassium *M* (d'après HAMM) [7].

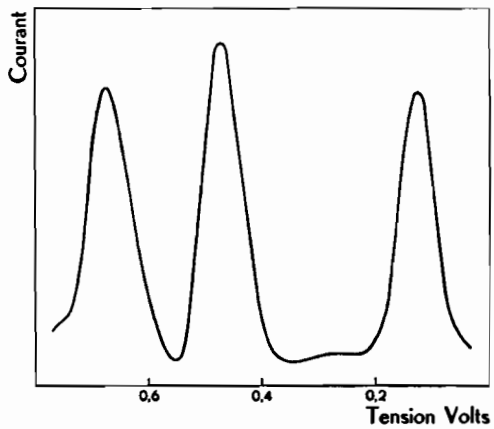


FIG. XIX-22. — Polarographie à ondes carrées, polarogramme d'une solution 10^{-4} *M* de Cu, Pb, Cd.

Dans ces conditions, il est possible d'améliorer la sensibilité de la méthode « *polarographique alternative* à *ondes carrées* » en augmentant la fréquence de la tension alternative superposée. Les fréquences les plus utilisées sont de l'ordre de 225 à 230 cycles par seconde.

7.3. Propriétés et applications de la polarographie alternative.

La polarographie alternative avec tension superposée, à ondes sinusoïdales ou carrées, présente les mêmes avantages que la polarographie dérivée en ce qui concerne le pouvoir de résolution ; on peut ainsi séparer les vagues d'indium et de cadmium, distinctes de 40 mV.

La précision de la méthode est comparable à celle de la polarographie classique. La sensibilité, en particulier en polarographie à ondes carrées, est supérieure car on peut déceler les éléments à des concentrations 2.10^{-7} à 4.10^{-8} *M* selon les appareils utilisés (BARKER et JENKINS) [1].

La proportionnalité entre la concentration des ions réductibles et la hauteur de vague résultante est respectée pour les concentrations inférieures à 10^{-4} *M*.

Les appareils de polarographie alternative utilisent des dispositifs électroniques qui rendent leur réalisation plus délicate que les polarographes classiques.

Des appareillages sont décrits par BARKER et JENKINS [1] et HAMM [7].

La polarographie alternative, en particulier la polarographie à ondes carrées, bien que de conception et surtout de réalisation pratique récente, semble devoir

s'appliquer et s'étendre rapidement aux dosages des éléments traces. MILNER [26] a publié une revue des applications de la polarographie à ondes carrées, que l'on pourra consulter.

8. CLASSIFICATION DES MÉTHODES POLAROGRAPHIQUES D'ANALYSE

Les méthodes pratiques décrites dans les chapitres qui suivent sont groupées d'après leur place dans le tableau de classification périodique (figure XIX-18) :

— Chapitre XX, Eléments des colonnes I A à VII A.

— Chapitre XXI, Eléments des colonnes VIII A à II B.

— Chapitre XXII, Eléments des colonnes III B à VII B.

Seules les méthodes d'analyse d'éléments traces suffisamment éprouvées sont exposées en détail ; elles intéressent les *milieux minéraux* : roches, sols, argiles, minerais, minéraux ..., les *milieux biologiques* : substances végétales et animales et produits dérivés, les *matériaux divers* tels que produits chimiques, pharmaceutiques, engrais, verres, ciments, réfractaires ... Les méthodes sont décrites en détail pour les milieux où l'élément trace présente un intérêt pratique.

9. TRAVAUX ET OUVRAGES GÉNÉRAUX

On dispose d'excellents ouvrages modernes consacrés à la méthode polarographique et ses applications à l'analyse minérale : KOLTHOFF et LINGANE [20], SHINAGAWA [30], TOSI [33], HARLEY et WIBERLEY [8], HEYROVSKY [12], HEYROVSKY et ZUMAN [15], SPALENKA [31], ZAGORSKI [37], RIHA et SERAK [29], VERDIER [34], BREZINA et ZUMAN [4], HEYROVSKY et KALDOVA [14].

Les livres traitant des méthodes physicochimiques d'analyse consacrent souvent un ou plusieurs chapitres à l'analyse polarographique : VOGEL [35], WILLARD, MERRITT et DEAN [36], HILLEBRAND et LUNDELL [16], CHARLOT et BEZIER [6], CHARLOT et coll. [5].

Plusieurs revues, périodiques ou non, ont été publiées sur les applications de la polarographie. HEYROVSKY [11] édite chaque année une bibliographie très complète des travaux de recherche fondamentale et appliquée sur la polarographie ; Mc KENZIE [23] a présenté une revue des applications à l'analyse des traces ; MILNER et SLEE [27] ont rapporté les développements et progrès récents de l'analyse polarographique, et HAYAKAWA [9] les applications de la polarographie dérivée.

BIBLIOGRAPHIE

[1] BARKER, G. C. et JENKINS, I. L., Polarographie à ondes carrées (anglais). *Analyst.* **72**, p. 685-696 (1952).

[2] BAUER, H. H. et ELVING, P. J., Polarographie à courant alternatif (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 334-346 (1958).

[3] BERG, H. et HORN, G., Une cellule polarographique thermostatique avec une électrode à gouttes de mercure pour de petites quantités de liquide (allemand). *Chem. Technik*, **10**, p. 308-309 (1958).

[4] BREZINA, M. et ZUMAN, P., « *Polarography in Medicine, Biochemistry and Pharmacie.* Ed. Interscience Pub. Inc. New-York (1958).

[5] CHARLOT, G., BADOZ-LAMBLING, J. et TRÉMILLON, B., *La réaction électrochimique. Méthodes électrochimiques d'analyse.* Ed. Masson, Paris (1959).

[6] CHARLOT, G. et BÉZIER, D., *Méthodes électrochimiques d'analyse.* Ed. Masson, Paris (1949).

[7] HAMM, R. E., Polarographe à ondes carrées (anglais). *Anal. Chem.* **39**, p. 350 (1958).

[8] HARLEY, J. H. et WIBERLEY, S. E., *Instrumental Analysis* (anglais). Ed. Wiley and Sons, N. Y. Chapman and hall, Londres p. 440 (1954).

[9] HAYAKAWA, H., Dosage par polarographie dérivée (japonais). *Japan. Analyst.* **7**, p. 185-193 (1958).

[10] HEYROVSKY, J., *Etude polarographique des phénomènes électrochimiques d'absorption, électroréduction et surtention se produisant sur cathode à gouttes de mercure.* Actual. Sci. et Indust. n° 90 Ed. Herman, Paris (1934).

[11] HEYROVSKY, J., Bibliographie des publications utilisant les méthodes polarographiques (anglais). *Collection Publications Annuelles* 1952 à 1961.

[12] HEYROVSKY, J., *Technique de recherche polarographique* (bulgare). Ed. Nauk i Iskustvo Sofia, pp. 160 (1954).

[13] HEYROVSKY, J. et FOREJT, J., *Polarographie oscillographique* (tchèque). Ed. Statni Nakladatelstvi Techn. Literatury (S. NTL) Prague (1953).

[14] HEYROVSKY, J. et KALDOVA, R., *Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom* (*allemand*). Ed. Akademie Verlag, Berlin (1959).

[15] HEYROVSKY, J. et ZUMAN, P., *Introduction à la polarographie pratique* (tchèque). Ed. N. C. S. A. V. Prague (1953). Ed. Akad Kiado, Budapest pp. 204 (1955).

[16] HILLERAND, W. F. et LUNDELL, G. E. F., *Applied inorganic analysis* (anglais). Ed. Wiley and Sons N. Y. pp. 1034 (1953).

[17] ILKOVIC, D., Etude polarographique avec l'électrode à gouttes de mercure. Origine des maxima des courbes tension courant (anglais). *Collection* **8**, p. 13-34 (1936).

[18] JONES, G. B., L'estimation polarographique eu molybtène dans les plantes (anglais). *Anal. Chim. Acta* **10**, p. 584-590 (1954).

[19] KELLEY, M. T. et FISCHER, D. J., Méthodes instrumentales de polarographie dérivée (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 929-932 (1938).

[20] KOLTHOFF, I. M. et LINGANE, J. J., *Polarography* (anglais). Ed. Interscience Pub. N. Y. 2 Vol. (1952).

[21] LEVÈQUE, M. P. et ROTH, F., Polarographie différentielle avec une seule électrode produisant des gouttes. *J. Chim. Phys.* **46**, p. 480-484 (1949).

[22] MATHESON, L. A. et NICHOLS, N., L'oscillographe à rayons cathodiques appliqué à l'électrode à gouttes de mercure (anglais). *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **73**, p. 193-210 (1938).

[23] Mc KENZIE, H. A., Méthodes polarographiques avec références spéciales à l'analyse des traces (anglais). *Rev. Pure Appl. Chem.* (Australie) **8**, p. 53-84 (1958).

[24] MEITES, L., Purification des électrolytes supports pour l'analyse polarographique des traces par électrolyse à potentiel contrôlé sur cathode de mercure (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 416-417 (1955).

[25] MILLER, D. M., Méthode d'enregistrement des polarogrammes en courant alternatif à l'aide d'un polarographe à courant continu classique (anglais). *Can. J. Chem.* **34**, p. 942-947 (1956).

[26] MILNER, G. W. C. Quelques développements récents en polarographie (anglais). *J. Polarograph. Soc.* p. 2-4 (1958).

[27] MILNER, G. W. C. et SLEE, L. J., Récent développement dans l'analyse polarographique (anglais). *Ind. Chemist.* **33**, p. 494-500 (1957).
[28] MONKMAN, J., Une cellule polarographique peu coûteuse (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 1445 (1959).
[29] RIHA, J. et SERAK, L., *Principe des techniques polarographiques* (tchèque). Ed. S. N. T. L. Prague, pp. 168 (1957).
[30] SHINAGAWA, M., *Méthode polarographique d'analyse* (japonais). Ed. Hiroshima Univ. p. 244 (1952).
[31] SPALENKA, N., *Polarographic methods in metallurgy* (anglais). Ed. S. N. L. P. Prague (1954).
[32] STURM, van, F., Les détermination polarographiques en micro-cellules (anglais). *J. Polarograph. Soc.* p. 28-35 (1958).
[33] TOSI, L., *Méthodes polarographiques d'analyse* (espagnol). Ed. Univ. Santiago Chili pp. 172 (1952).
[34] VERDIER, E. T., *Principes et applications de la méthode polarographique d'électroanalyse.* Actual. Sci. Indust. n° 958 Ed. Hermann Paris (1943).
[35] VOGEL, A. I., *Textbook of quantitative inorganic Analysis* (anglais). Ed. Longmans Green N. Y. Torento Londres p. 734-777 (1951).
[36] WILLARD, H. H., MERRITT, L. L. et DEAN, J., *Instrumental Methods of Analysis* (anglais). Ed. Van Nostrand N. Y. pp. 29-34 (1951).
[37] ZAGORSKI, Z., *Méthodes polarographiques d'analyse chimique* (polonais). Ed. S. N. N. L. Varsovie pp. 594 (1956).

CHAPITRE XX

DOSAGE POLAROGRAPHIQUE

Lithium, sodium, potassium, rubidium, césium. Béryllium, magnésium, calcium, strontium, baryum. Scandium, yttrium, lanthane, terres rares. Titane, zirconium, hafnium, thorium. Vanadium, niobium, tantale. Chrome, molybdène, tungstène, uranium. Manganèse, rhénium

---

1. MÉTAUX ALCALINS

Les métaux alcalins étant réductibles à des potentiels très négatifs, le choix de l'électrolyte de base est limité aux sels de *tétraéthylammonium* ou de *tétraalkylammonium*, ces derniers permettant d'étudier les ions électro-réductibles jusqu'à — 2,4 V. D'autre part, les potentiels de ces ions sont relativement voisins et l'étude polarographique de plusieurs de ces métaux présents dans une même solution, est rendue difficile, souvent même impossible en polarographie, directe. Les potentiels des ions alcalins dans un électrolyte d'hydroxyde de tétraéthylammonium 0,1 *M* en solution dans un mélange eau-alcool éthylique à 50 % sont, par rapport à l'électrode au calomel saturée: Li^+ — 2,31 V ; Na^+ — 2,07 V ; K^+ — 2,10 V ; Rb^+ — 1,99 V ; Cs^+ — 2,05 V. L'analyse polarographique n'est possible que dans des cas très particuliers et exige un enregistrement en polarographie dérivée. L'analyse des métaux alcalins rares : lithium, rubidium, césium, requiert presque toujours une séparation du sodium et du potassium.

En fait, les essais d'analyse polarographique de ces éléments à l'état de traces sont pratiquement abandonnés au profit des méthodes spectrales.

2. MÉTAUX ALCALINO-TERREUX, BÉRYLLIUM, MAGNÉSIUM

2.1. Béryllium.

Le béryllium donne deux vagues polarographiques à — 1,4 et — 1,8 V assez mal définies et pratiquement inutilisables à l'analyse de traces.

2.2. Magnésium.

L'analyse polarographique du magnésium est également difficile: la vague de l'ion en solution dans un sel de tétraméthylammonium, située à — 2,2 V, est peu sensible et mal définie. Une méthode indirecte (CARRUTHERS) [9] est basée sur la précipitation de l'*hydroxyquinoléate de magnésium* et la mesure polarographique de l'hydroxyquinoléine après redissolution du précipité dans un tampon de phosphate à *p*H 7,1. L'hydroxyquinoléine présente deux vagues à — 1,39 et — 1,61 V. L'aluminium, le calcium, le titane peuvent interférer.

A consulter : SOUDAIN [61] : dosage du magnésium dans les eaux, WALAAS [74] : dosage dans le sang.

2.3. Calcium, strontium, baryum.

Les potentiels de demi-palier des éléments alcalino-terreux dans le chlorure de tétraméthylammonium en solution sont : Ca^{++} — 2,22 ; Sr^{++} — 2,11 ; Ba^{++} — 1,94 V. Il est difficile d'analyser directement calcium et strontium en présence l'un de l'autre. Une méthode polarographique indirecte de dosage du calcium (COHN et KOLTHOFF) [12] est basée sur la précipitation du picrolonate de calcium et la mesure polarographique de l'acide picrolonique en excès qui possède des vagues à — 0,3 et — 0,7 V dans un tampon acétique à *p*H 3,6-3,8.

Sur le même principe SOUCHAY et LE PEINTRE [60] préconisent la précipitation du *chloranilate de calcium* et la mesure polarographique de l'excès d'acide chloranilique qui donne à *p*H 5,5 une vague bien définie à — 0,5 V. La méthode est applicable aux eaux, aux milieux biologiques. Le dosage est possible en présence de magnésium, baryum, strontium, phosphates ; le fer gêne, même en très faible concentration et doit être éliminé par précipitation au phosphate monopotassique.

La méthode pratique pour l'analyse des eaux est la suivante : une prise d'essai de 20 ml (contenant 0,2 à 1,2 mg de Ca) neutre à l'héliantine, additionnée de 2 ml d'acide chloranilique à 0,5 % dans l'alcool, est filtrée trois heures après ; on y ajoute alors 2 ml de tylose à 4 % (anti-maximum) et 5 ml de tampon à *p*H 5,5 (solution moléculaire en acétate de sodium et 0,2 *M* en acide acétique) : la solution est polarographiée à — 0,5 V. C'est une excellente méthode pour l'analyse des traces.

A consulter : BREYER et MCPHILLIPS [6] : dosage de Ca dans le lait, le sérum ; SOUDAIN [62] : dosage de Ca dans les eaux de pluie.

Le strontium est difficilement déterminé à l'état de traces par polarographie.

Le baryum présente une vague à — 1,94 V, sensible, bien définie et bien séparée de celle du strontium, permettant le dosage de faibles quantités de baryum, même en présence des autres éléments alcalino-terreux.

Le chlorure de lithium 0,1 *M*, le chlorure de calcium 0,05 *M* sont souvent utilisés comme électrolytes dans le dosage du baryum : dans le chlorure de calcium la vague du baryum est particulièrement bien définie.

3. SCANDIUM, YTTRIUM, LANTHANE, TERRES RARES

La polarographie est, pour le moment, peu appliquée à l'analyse de ces éléments à l'état de traces. On ne trouve d'ailleurs, dans la littérature que peu de travaux récents sur leur comportement polarographique ; dans une étude déjà ancienne [1937), NODDACK et BRUCKL [49] ont montré qu'il y avait d'abord réduction à la valence 2 puis à la valence 0 :

$$M^{3+} \rightarrow M^{2+} \rightarrow M ;$$

les potentiels de demi-palier de ces éléments trivalents, sous forme de sulfate en solution 0,01 *M* sont donnés dans le tableau XX-1, il résulte de l'examen de ces chiffres que toute analyse polarographique est impossible à partir de mélanges.

KOSTROMINA et YAKUBSEN [36] ont essayé l'emploi d'agents complexants pour l'étude des mélanges ; DOLEZAL et NOVAK [16], rapportent une méthode polarographique de dosage du cérium dans les alliages et les minéraux.

TABLEAU XX.1

Potentiels de demi-palier des terres rares

Eléments	1re vague (volts)	2me vague (volts)
Scandium	— 1,63	— 1,79
Yttrium	— 1,80	— 1,88
Lanthane	— 1,94	— 2,04
Cérium	— 1,91	— 2,01
Praséodyme	— 1,88	— 1,99
Néodyme	— 1,87	— 1,96
Samarium	— 1,72	— 2,01
Europium	— 0,71	— 2,51
Gadolinium	— 1,81	— 1,96
Terbium	— 1,83	— 1,93
Dysprosium	— 1,80	— 1,91
Holmium	— 1,79	— 1,89
Erbium	— 1,77	— 1,88
Thullium	— 1,77	— 1,85
Ytterbium	— 1,43	— 2,01
Lutécium	— 1,76	— 1,82

4. TITANE, ZIRCONIUM, HAFNIUM, THORIUM

4.1. Titane.

Le dosage polarographique intéresse les minéraux, les sols, les roches, les argiles, les minerais ...

La vague de l'ion titanique est située, en milieu acide à *p*H 0,5, vers — 0,3 V, et à *p*H 5,5-6, vers — 0,85 V par rapport à l'électrode au calomel saturée.

La technique d'analyse des argiles selon LINGANE et VANDENBOSCH [40] est la suivante : une quantité de 0,2 à 0,5 g (contenant une quantité d'environ 7 mg de titane) est minéralisée par fusion alcaline, solubilisée à l'acide sulfurique et jaugée à 100 ml. Une fraction aliquote de 10 ml est mise dans une fiole jaugée de 25 ml avec 8 ml de solution d'urée à 25 % (destinée à éliminer le maximum) et 2,4 ml d'acide sulfurique 10 *N* (de manière à avoir une solution acide normale). Un volume convenable de solution est mis dans la cellule polarographique puis saturé d'oxalate de sodium ; après déplacement de l'air par courant d'azote (exempt d'oxygène) le polarogramme est enregistré de — 0,1 à — 0,8 V.

VANDENBOSCH [73] préfère utiliser la gélatine comme anti-maximum (solution à 0,005 %) et recommande comme électrolyte de base une solution de citrate de sodium 0,4 *M* (*p*H 5,5-6,0) pour déterminer le titane en présence de fer.

GRAHAM et MAXWELL [20] ont étudié une méthode plus générale comportant une séparation électrolytique des ions gênants Fe, Cr, Cu ... et applicable aux roches, aux minéraux, aux sols, aux aciers et alliages ... L'électrolyte de base est une solution d'acide sulfurique 0,5 *M* et d'acide tartrique *M*. La méthode pratique est la suivante :

Une quantité d'échantillon de 1 g, contenant entre 0,05 et 0,77 % de titane est minéralisée par attaque acide (sulfo-nitro-fluorhydrique). Après élimination de la silice et des excès d'acide le résidu est dissous dans un volume d'environ 75 ml ; la solution sulfurique est placée dans une cuve électrolytique à cathode de mercure et électrolysée pendant 20 à 30 minutes avec un courant de 8-10 A (0,15 A par cm^2) sous 4 à 6 volts. L'électrolyse est poursuivie jusqu'à ce que tout le fer soit déposé sur la cathode de mercure. L'élimination totale du fer de l'électrolyte est contrôlée à l'aide de sulfocyanure de potassium. La solution est ensuite quantitativement transvasée dans une fiole jaugée de 100 ml et neutralisée avec une solution d'ammoniaque concentrée (contrôle au papier *p*H) puis traitée avec 2,8 ml d'acide sulfurique concentré et une quantité suffisante d'acide tartrique pour que la solution jaugée au volume de 100 ml soit 1,00 $\pm$ 0,05 *M* en acide tartrique. Une fraction de cette solution est placée dans la cellule polarographique, l'air dissous est déplacé par un courant d'azote (exempt d'oxygène) et le polarogramme enregistré entre 0,0 et — 0,8 V. La vague du titane est à — 0,3 V par rapport à l'électrode au calomel saturée.

Parmi les éléments accompagnant ou pouvant accompagner le titane, seul l'uranium est gênant : 20 μg U/ml donnent une augmentation de la vague de titane correspondant à 17 μg Ti/ml.

L'analyse du titane (0,1 % et plus) dans les aciers et les fontes suit un processus analogue : l'échantillon (0,2 g), solubilisé à l'acide sulfonitrique, est dissous, après élimination des vapeurs sulfuriques, dans 15 ml d'eau en présence de 3,5 g de tartrate de potassium ; la solution est jaugée à 25 ml. Une fraction aliquote est portée à ébullition en présence de poudre d'aluminium destinée à réduire les ions ferriques à l'état ferreux (contrôle au sulfocyanure de potassium). Après refroidissement et barbotage d'azote, le polarogramme est enregistré entre — 0,1 et — 0,8 V.

Travaux à consulter.

ADAMS [1] : dosage du titane dans les argiles ; LINGANE et KENNEDY [38] : étude polarographique du titane ; MUKHINA [46] : dosage du titane dans le nickel ; HU YEN HWA et YANG CHIN-CHING [22] : dosage du titane dans les minéraux ; STANESCU [65] : dosage du titane dans les sables.

4.2. Zirconium, hafnium, thorium.

Le comportement polarographique du zirconium n'est pas encore bien connu ; une solution 0,001 *M* de chlorure de zirconyle dans le chlorure de potassium 0,1 *N* à *p*H 3 donne une vague à — 1,65 V, par rapport à l'électrode au calomel saturée, correspondant à la réduction de l'ion zirconyle à l'état de métal. Les méthodes d'analyse sont encore inexistantes. La polarographie des éléments hafnium et thorium est également mal connue.

Travaux à consulter.

ELVING et OLSON [18] : étude polarographique des mélanges d'uranium, niobium, zirconium ; COZZI et VIVARELLI [14] : polarographie des métaux rares In, Ce, Zr, Th, Ge, Nb.

5. VANADIUM, NIOBIUM, TANTALE

5.1. Vanadium.

Le *vanadium* pentavalent est réductible à l'état V (IV) à — 1,6 V dans l'hydroxyde de sodium en solution normale ; inversement, l'oxydation de l'ion tétravalent donne une *vague anodique* à — 0,46 V, utilisable au dosage polarographique ; on doit alors éviter l'oxydation par l'air en opérant en présence de sulfite de sodium. En milieu ammoniacal (NH_4OH, *N* + NH_4Cl, *N*) le vanadium (V) est réductible à — 1,01 V en vanadium (IV), lequel est réductible en vanadium (II) vers — 1,3 V ; dans le même milieu, la vague anodique V (IV) → V (V) est à — 0,36 V. En milieu acide H_2SO_4 *N*, la réduction V (V) → V (IV) a lieu au potentiel 0 et la réduction V (IV) → V (II), à — 0,9 V.

Le dosage polarographique des traces de vanadium est applicable aux aciers, aux milieux végétaux et animaux, aux sols et aux minéraux, aux huiles de graissage...

5.1.1. Analyse des aciers.

La méthode de dosage dans les aciers (0,01 à 2 % de vanadium) est étudiée par LINGANE et MEITES [39] : Un échantillon de 0,5 à 2,5 g est attaqué par les acides chlorhydrique et nitrique puis solubilisé dans 100 ml d'une solution 0,3 *M* en acide sulfurique et 0,14 *M* en acide phosphorique. Le fer est séparé de la solution par électrolyse avec un courant de 3 à 5 ampères pendant un temps convenable : environ 45 minutes pour 1 g d'échantillon et un courant de 4 ampères. Il convient également de séparer le molybdène, s'il est présent à une concentration supérieure à cent fois celle du vanadium ; à cet effet, l'électrolyse est prolongée jusqu'au dépôt total du molybdène, à raison de 30 ampères heure par gramme de molybdène.

La solution est ensuite traitée à ébullition 2 minutes dans une fiole *Kjeldahl* par 2 à 5 ml d'eau oxygénée à 30 % de manière à oxyder le vanadium (III) en vanadium (V) ; 2 g de sulfite de sodium sont ensuite ajoutés et la solution évaporée à 75 ml pour réduire quantitativement le vanadium à l'état tétravalent. Après refroidissement la solution est jaugée à 100 ml ; une fraction aliquote de 10 ml est mise dans une fiole jaugée de 50 ml avec une solution exempte d'air, normale en hydroxyde de sodium et 0,1 *M* en sulfite de sodium ; le courant de diffusion anodique est enregistré polarographiquement autour de — 0,25 V par rapport à l'électrode au calomel saturée.

A consulter : SOSA [59].

5.1.2. Analyse des produits végétaux et animaux.

JONES [27] donne une méthode d'application très générale comportant la séparation de Fe, Cu, Cr, Zn par électrolyse, l'extraction du manganèse au cupferron et du titane au diéthyldithiocarbamate :

Un échantillon de 5 g de produit sec est minéralisé par attaque nitrique, perchlorique et sulfurique ; le résidu est dissous à l'eau et l'insoluble séparé par centrifugation. La solution est ensuite électrolysée dans une cellule à cathode de mercure (voir Première Partie, chapitre IV) sous une tension de 6 V pendant 30 minutes ; le vanadium (V) se trouve réduit à l'état (IV) ; la solution est ensuite traitée à l'eau de brome pour réoxyder le vanadium à l'état V (V) et l'excès de brome déplacé ensuite par ébullition. La solution est alors filtrée puis transvasée dans une ampoule à décanter avec une solution aqueuse de cupferron à 1 %, et 5 à 10 ml de chloroforme. V, Ti, Mo, et W passent dans la phase organique, Mn reste dans la phase aqueuse. La solution chloroformique est recueillie et chauffée dans un tube jusqu'à distillation totale du chloroforme ; le résidu est dissous dans 3 ml d'acétate d'ammonium à 10 %, puis transféré dans une ampoule à décanter dans laquelle on ajoute également deux gouttes

de vert de bromocrésol et une quantité suffisante d'ammoniaque pour obtenir le virage de l'indicateur au vert (*p*H 4,5-5,0). Cette solution est extraite au diéthyldithiocarbamate (solution aqueuse à 2 %) en présence de chloroforme. Le titane reste dans la phase aqueuse, V, Mo, et W passent dans la phase organique ; celle-ci est séparée puis évaporée à sec ; le résidu est traité à l'acide sulfurique, puis à l'eau oxygénée et évaporée de manière à oxyder le vanadium à l'état pentavalent. Le résidu est dissous dans 0,5 ml d'acide chlorhydrique 6 *N* et ensuite additionné de 2,5 ml d'une solution d'ammoniaque 9 *M* et chlorure d'ammonium 2 *M* et de 0,05 g de sulfite de sodium anhydre pour amener le vanadium à l'état tétravalent. Cette solution est polarographiée après élimination de l'oxygène, entre — 0,6 et — 1,3 V avec anode de mercure.

Pour de très faibles quantités de vanadium, le résidu de l'extraction est repris par 0,1 ml HCl, 0,5 ml NH_4OH - NH_4Cl et 0,05 g de sulfite de sodium, la solution est transférée dans une microcellule polarographique.

L'étalonnage est effectué à l'aide de solutions de métavanadate d'ammonium titrant 5 et 50 µg V par ml, dans un électrolyte ammoniaque-chlorure d'ammonium-sulfite de sodium. Les réactifs doivent être purifiés : les acides sont purifiés par extraction à l'oxine et le chloroforme, la solution du diéthyldithiocarbamate par extraction au chloroforme.

Travaux à consulter.

Milner et coll. [45], Radmacher et Schmitz [53], Zuliani et Delmarco [80] : analyses des huiles et combustibles (Fe, Ni, Co, Cu, Zn et V) ; Sulcek [66] : dosage du vanadium dans les minéraux.

5.2. Niobium, tantale.

L'ion niobium (v) est réductible en Nb (iii) en milieu nitrique 0,9 *N* à — 0,76 V. On a également une vague particulièrement sensible à — 0,5 V dans l'acide chlorhydrique 12 *N* correspondant à la réaction : Nb (v) → Nb (iv). Le tantale dans les mêmes conditions ne donne pas de vague polarographique. Cette propriété est appliquée par Elving et Olson [18] au dosage du niobium dans les minerais ; le zirconium doit être séparé avant l'enregistrement du polarogramme. L'application à l'analyse des traces n'a pas encore été étudiée. Il n'existe pas de méthode polarographique de dosage du tantale.

Travaux à consulter :

Mukhina et Tikhonova [47] : dosage du niobium dans les alliages ; Cozzi et Vivarelli [14] : polarographie des métaux rares In, Ce, Zr, Th, Ge, Nb.

6. CHROME, MOLYBDÈNE, TUNGSTÈNE, URANIUM

6.1. Chrome.

La réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent donne en milieu alcalin (hydroxyde de sodium) une vague polarographique, bien définie au potentiel — 0,85 V par rapport à l'électrode au calomel saturée :

$$CrO_4^{--} + 4\,H_2O + 3\,e \rightarrow Cr(OH)_3 + 5\,OH^-$$

Cette réaction du chrome, polarographiquement la plus caractéristique, est à la base des dosages du chrome dans les alliages métalliques, les minéraux, les sols, les eaux ; elle est sensible à quelques μg Cr/ml.

6.1.1. Analyse des aciers.

Le chrome est transformé en chromate par oxydation nitrique suivie d'une fusion alcaline ou par oxydation perchlorique et traitement du résidu par l'hydroxyde de potassium :

Une prise d'essai de 0,1 à 0,4 g d'échantillon est attaquée par 2 à 5 ml d'acide perchlorique à 60 %, et chauffée jusqu'à dégagement total des vapeurs acides. Le résidu refroidi, dissous dans 10 ml d'eau, est porté à ébullition pour déplacer le chlore libre. Après refroidissement, la solution est neutralisée avec une solution d'hydroxyde de potassium 2 *N* ; le précipité de perchlorate de potassium qui se forme pendant la neutralisation permet de maintenir constante la concentration du perchlorate dans la solution finale. La solution est versée dans une fiole contenant 20 ml d'hydroxyde de sodium 4 *N* et 25 gouttes d'eau oxygénée à 30 %. Après addition de petites quantités de graphite destinées à ralentir la réaction, la solution est chauffée à ébullition pendant dix minutes puis refroidie, filtrée et transvasée dans une fiole jaugée de 50 ml, avec 1 ml de solution de gélatine à 0,5 % comme anti-maximum. Le polarogramme est enregistré sur cette solution, entre — 0,5 et — 1,2 V, la vague du chrome est à — 0,85 V.

6.1.2. Analyse des sols, des végétaux, des eaux.

L'analyse des sols est faite sur une prise d'essai de 0,5 à 1 g. L'échantillon est solubilisé après fusion au peroxyde de sodium ; la dissolution est faite avec une quantité convenable d'acide chlorhydrique pour que la solution jaugée soit finalement 1 à 2 *N* en hydroxyde de sodium. Le polarogramme est enregistré sur cette solution comme précédemment.

Les cendres végétales sont traitées de la même façon : fusion de 0,5 g de cendres avec 2 g de peroxyde de sodium et redissolution à l'eau et l'acide chlorhydrique comme ci-dessus.

6.1.3. Travaux à consulter.

Butts et Mellon [8] : dosage du chrome dans les eaux de vidanges industrielles ; Urone et coll. [71] : dosage du chrome dans l'air ; Mills et Hermon [44] : dosage du chrome dans les alliages d'aluminium ; Besson et Budenz [3] : dosage de Cr, Ni, Co dans les aciers ; Mikula et Codell [43] : dosage de Cu, Ni, Co, Mn et Cr dans les alliages de titane ; Stage et Banks [64] : dosage des traces de chrome dans le calcium.

6.2. Molybdène.

Le molybdène donne, en milieu acide, deux vagues résultant de la réduction de l'ion molybdène (VI) en molybdène (V) et molybdène (III) et situées, dans l'acide chlorhydrique 0,3 *M* aux potentiels — 0,26 et — 0,63 V par rapport à l'électrode au calomel saturée.

Dans certains électrolytes, le molybdène donne lieu à des *vagues catalytiques* très intenses et particulièrement utiles aux dosages de traces (voir chapitre XIX, paragraphe 3.3) ainsi JOHNSON et ROBINSON [28] mesurent la vague catalytique dans l'électrolyte : H_2SO_4 0,1 *M*, Na_2SO_4 *M*, et COOKE [13] dans l'acide nitrique.

De nombreux éléments interférents peuvent être complexés à l'acide éthylène-diamine-tétracétique en solution 0,05 *M* en présence d'acétate de sodium 0,1 *M* à *p*H 4,6 (PRIBIL et BLAZEK) [52]. L'interférence du fer peut aussi être évitée dans un électrolyte d'acide sulfurique 0,5 *M* et acide citrique 0,75 *M* en mesurant la seconde vague du molybdène.

Le *tungstène*, très souvent gênant dans le dosage du molybdène, est complexé à l'aide de tartrate ou de citrate de sodium.

6.2.1. Analyse des milieux biologiques et des sols.

L'analyse de milieux complexes exige une séparation préalable du molybdène à l'aide de l'α-benzoïnoxime suivie d'un examen polarographique en milieu acide, en présence d'ions nitrate ou perchlorate. NICHOLS et ROGERS [48] donnent la méthode suivante qu'ils comparent aux procédés spectrophotométriques et spectrographiques :

L'échantillon de sol ou de plante est calciné à 450 °C. Une quantité de cendres de 1 g est dissoute à chaud dans 10 ml d'acide chlorhydrique 1/4, puis filtrée ; le produit sur filtre est séché et calciné en capsule de platine à 450 °C puis traité plusieurs fois aux acides sulfurique et fluorhydrique pour éliminer la silice ; le résidu est dissous par quelques millilitres d'eau et 1 ml d'acide chlorhydrique. Les sols peuvent donner lieu à un insoluble qui est alors filtré. La solution réunie au filtrat précédent est diluée à 50 ml en ajustant la concentration en HCl à 5 % puis refroidie à 10 °C ; 2 ml de solution alcoolique d'α-benzoïnoxime et quelques gouttes d'eau de brome sont alors ajoutés pour précipiter le molybdène ; la solution est agitée de temps en temps et le précipité filtré 10 à 15 minutes après, puis séché et calciné à 450 °C, pour être, après refroidissement, dissous dans 3 gouttes de solution d'hydroxyde de sodium 4 *N*, 1 ml d'acide nitrique *N* et 2 ml de nitrate d'ammonium 4 *N*. Cette solution est finalement jaugée à 10 ml et polarographiée après élimination de l'oxygène par barbotage d'azote. L'étalonnage est effectué par addition de quantités connues de molybdène. Un essai témoin à blanc est fait dans les mêmes conditions. Les éléments gênants sont V, Cr, W, Pd, Nb, Ta, Au ; toutefois les cinq derniers sont généralement en quantité insuffisante pour perturber le dosage. La méthode est sensible à des concentrations de molybdène de 0,02 μg/ml.

Réactifs.

— *acides chlorhydrique, sulfurique* : réactifs redistillés.

— *α-benzoïnoxime* : solution à 2 % en poids dans l'alcool éthylique distillé, à conserver au froid.

— *hydroxyde de sodium* : solution 4 *N* (purifié).

— *nitrate d'ammonium* : solution 4 *N* (purifié).

— *solution étalon de molybdène* à 1 000 μg/ml : 0,184 g de $(NH_4)_6$, Mo_7O_{24}, 4 H_2O dans 100 ml d'eau.

Une autre méthode est proposée par JONES [27] : une quantité de 1 à 10 g de végétal est attaquée par les acides nitrique, sulfurique et perchlorique. Le résidu est repris par une quantité d'eau convenable pour que le titre de la solution en acide sulfurique soit finalement compris entre 1 et 2 % en volume. La silice est séparée par centrifugation et la solution transférée dans une ampoule à décanter avec 2 ml d'α-benzoïnoxime à 2 % dans l'alcool, puis extraite trois fois par 5 ml de chloroforme, Les phases chloroformiques sont rassemblées puis évaporées en tube à essai. Le résidu est repris par 0,2 ml d'acide sulfurique concentré puis chauffé deux ou trois fois avec 10 gouttes d'acide nitrique concentré et finalement avec 2 gouttes d'acide perchlorique. Le résidu est dissous à l'acide sulfurique, chauffé jusqu'à dégagement des vapeurs sulfuriques, puis après refroidissement, repris par 4,8 ml de solution de perchlorate de sodium *M*, Cette solution est polarographiée entre — 0,1 et — 0,8 V avec anode de mercure après déplacement de l'oxygène par un courant d'azote. Pour de très faibles quantités de molybdène, l'auteur recommande, après élimination de tout excès d'acide sulfurique, de redissoudre le résidu dans 1 ml d'acide sulfurique 0,75 *M* et 1 ml de perchlorate de sodium *M* ; le polarogramme est effectué sur cette solution, à l'aide d'une microcellule ; la *vague catalytique* du molybdène est à — 0,41 V. On détecte ainsi 0,02 μg Mo par ml avec une précision de ± 20 %. Un essai témoin à blanc est préparé dans les mêmes conditions.

Réactifs.

— *α-benzoïnoxime* : solution à 2 % en poids dans l'alcool éthylique distillé, à conserver au froid ;

— *acides nitrique, sulfurique* et *perchlorique* : acides redistillés ;

— *perchlorate de sodium M* : 14 g $NaClO_4$, H_2O dans 100 ml d'eau (extraire éventuellement les traces de Cu et Mo à l'oxine et au chloroforme) ;

— *solution étalon de molybdène* à 1 000 μg Mo/ml : 0,184 g de $(NH_4)_6$ Mo_7O_{24}, 4 H_2O dans 100 ml d'eau.

Ces méthodes sont applicables aux végétaux, milieux et tissus animaux, aux sols, minéraux, roches ...

Travaux à consulter sur l'analyse des minerais : YOKOSUGA [78] ; KESSLER [29].

6.2.2. Analyse des métaux et alliages.

L'analyse des aciers exige une séparation du molybdène. STACKELBERG, KLINGER, KOCH et KRATH [63] donnent une méthode permettant la détermination du molybdène dans les aciers en présence d'un excès de tungstène :

Un gramme d'échantillon est attaqué et dissous dans 5 ml d'acide nitrique concentré, 10 ml d'acide chlorhydrique 6 *N* et 10 ml d'acide phosphorique à 85 % ; ce dernier est destiné à complexer le tungstène à l'état d'acide phosphotungstique. Après évaporation des excès d'acides, le produit est repris par 500 ml d'eau et chauffé à ébullition ; le précipité de phosphate ferrique est filtré, et une petite quantité de sulfate ferreux est ajoutée pour amener le molybdène à l'état Mo (IV). Le molybdène est ensuite précipité à l'état de sulfure MoS_2 en versant goutte à goutte une solution de sulfure de sodium en quantité juste suffisante ; de l'acide chlorhydrique dilué est ajouté pour redissoudre le sulfure et le phosphate de fer qui ont pu précipiter. La solution est portée à ébullition, le sulfure de molybdène est filtré, lavé à l'acide chlorhydrique 0,5 *N* et à l'eau puis séché et calciné à 450 °C pour former de l'oxyde MoO_3 ; celui-ci est alors dissous dans quelques millilitres d'acide sulfurique 18 *N* et jaugé au volume de 100 ml. Cette solution est polarographiée, la vague du molybdène est à — 0,3 V par rapport à l'électrode au calomel saturée.

Une méthode plus récente (PECSOK et PARKHURST) [51] utilise une séparation du molybdène à l'état de molybdate et des cations gênants sur *échangeur d'ions* ; le tungstène qui passe avec le molybdène est complexé par le citrate de sodium. La méthode est la suivante pour l'analyse des aciers contenant Mo et W :

La prise d'essai est 0,1 à 0,5 g pour les aciers contenant plus de 1 % de molybdène, et 0,5 à 1,0 g pour ceux contenant moins de 1 % ; l'échantillon est attaqué par 10 ml d'acide chlorhydrique 6 *N*, 1 à 2 ml d'acide nitrique concentré, puis évaporé à sec, repris par 10 ml d'acide sulfurique 6 *N*, de nouveau évaporé et finalement dissous dans 5 ml d'acide sulfurique 6 *N*. La solution est diluée à 50 ml, additionnée de 0,1 g de bisulfite de sodium et portée à ébullition jusqu'à élimination de l'anhydride sulfureux (contrôle à l'odeur) ; 7 g d'acide citrique et 3 g de citrate de sodium sont ensuite ajoutés et le *p*H est amené à une valeur comprise entre 1 et 2. La solution filtrée est jaugée à 100 ml puis passée par fractions de 2 à 3 ml sur une colonne échangeur d'ions constituée par une burette de 50 ml, contenant 20 ml de résine **Dowex** 50 - X 12, passée au tamis de 100 et rincée, au préalable, avec une solution d'acide citrique 0,5 *M*. Les 10 à 15 premiers ml du filtrat de la solution analysée sont éliminés puis 10 ml sont recueillis dans la cellule polarographique et le polarogramme est enregistré entre — 0,2 et — 0,6 V ; on mesure la vague du molybdène à — 0,43 V avec l'électrode de référence au calomel saturée. L'étalonnage est effectué par addition d'une quantité connue de molybdène sous forme de molybdate en milieu sulfurique 0,1 *M* et citrique 0,5 *M*.

Le procédé est applicable en présence de quantités relativement grandes de Cr, V, Cu, Ni, W, Mn, Co.

L'étude polarographique du molybdène en présence de tungstène est encore étudiée par MEITES [42] qui recommande d'utiliser la vague du molybdène (VI) dans un électrolyte de citrate d'ammonium 1 *M* à *p*H 7 ; le potentiel de demi-palier est à — 0,927 V par rapport à l'électrode au calomel saturée. La vague de Mo (VI) n'est pas perturbée par celle du tungstène dont le potentiel est au-delà de — 1,5 V. On détermine ainsi 0,0023 % de molybdène dans le tungstate de sodium.

Le même problème est étudié par PARRY et YAKUBIK [50] qui déterminent polarographiquement le molybdène (VI) en présence du tungstène (VI) dans l'acide tartrique 0,1 *M* : la vague de Mo (VI) est au potentiel de — 0,52 V ; le tungstène n'est pas réductible dans ces conditions, ce qui permet la détermination de molybdène sous forme de molybdate de sodium 0,001 *M* en présence de tungstate de sodium 0,05 *M*. Le manganèse, le nickel et le cobalt ne gênent pas ; le fer (III), le chrome (III) et le vanadium (V) peuvent perturber le dosage.

6.2.3. Analyse des alliages de titane.

C'est un problème important qui exige de séparer le molybdène du titane. La technique de CODELL et coll. [11] utilise une extraction du molybdène à l'éther suivie, après évaporation du solvant, d'un dosage polarographique en milieu acide.

Un échantillon de 1 g est attaqué aux acides nitrique et sulfurique puis dissous dans 20 ml d'acide chlorhydrique et 30 ml d'eau. Cette solution est extraite en ampoule à décanter par 40 ml puis quatre fois 25 ml d'éther ; les extraits éthérés sont évaporés à sec, repris par 5 ml d'acide nitrique et 10 ml d'acide perchlorique, de nouveau évaporés et redissous dans 50 ml d'eau contenant 0,1 % de gélatine. La polarographie est faite entre — 0,3 et — 1,0 V par rapport à l'électrode au calomel saturée : on peut doser 2 à 20 µg Mo/ml.

KOLIER et RIBAUDO [33] séparent le molybdène par chromatographie sur papier. Cette technique permet de séparer et déterminer également l'étain et le fer :

L'échantillon de titane (0,5 g) est attaqué à l'acide chlorhydrique puis oxydé à l'eau oxygénée et dissous dans 10 ml d'eau. Quatre fractions de 0,1 ml de cette solution sont étendues sur l'extrémité de quatre bandes de papier chromatographique (3 × 50 cm environ) ; l'élution est faite avec du butanol saturé d'acide chlorhydrique 3 *N*. Après 16 à 20 heures, les chromatogrammes sont séchés à l'air, l'un d'eux est vaporisé avec une solution d'ammoniaque-alizarine (solution d'alizarine à 0,5 % dans l'éthanol, exposée pendant une heure aux vapeurs d'ammoniac de manière à ce que la couleur passe de l'ambre au violet) ; l'étain apparaît à l'emplacement indiqué sur le chromatogramme

représenté figure XX-1, coloré en rouge-orange, le fer est situéau -dessus, coloré en jaune, enfin le molybdène est pourpre. La position des éléments étant localisée, la partie correspondante au molybdène est découpée sur une autre bande puis attaquée à l'acide nitrique. Après destruction, l'acide est évaporé et le résidu repris par 1 ml d'hydroxyde de sodium à 20 %, 2 ml d'acide perchlorique et 1 ml de gélatine à 0,05 % ; la solution est étendue à 10 ml puis polarographiée entre — 0,2 et — 1,2 V. Un essai à blanc est effectué dans les mêmes conditions chromatographiques et polarographiques. Le fer et l'étain sont aussi dosés polarographiquement.

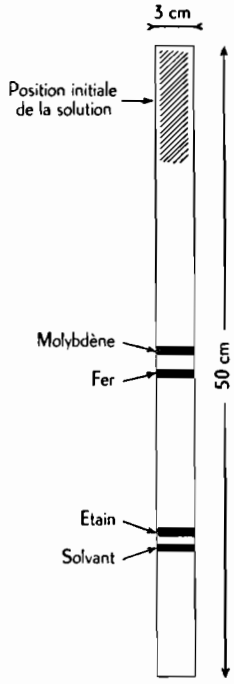


FIG. XX-1. — Chromatogramme du mélange Mo, Fe, Sn.

6.3. Tungstène.

Le dosage polarographique du tungstène est surtout utilisé pour l'analyse des aciers et alliages, des roches et minerais. Le tungstène (VI) est réductible en milieu acide avec formation de tungstène (V) et tungstène (III) ; en milieu acide chlorhydrique 4,5 *M* en présence de tartrate 0,1 *M* les vagues sont situées à — 0,35 et — 0,68 V par rapport à l'électrode au calomel saturée ; le tungstène ne donne pas de vagues polarographiques en milieu neutre ou alcalin.

6.3.1. Analyse des aciers. (d'après STACKELBERG et coll). [63].

Un échantillon de 0,5 à 3 g est attaqué à chaud par 150 ml d'acide chlorhydrique 6 *N* ; la solution est évaporée à sec et le résidu repris par 80 ml d'acide chlorhydrique 6 *N* et un léger excès d'acide nitrique concentré, destiné à oxyder le fer et précipiter le tungstène à l'état d'acide tungstique. La solution est ensuite évaporée à 25 ml, diluée à 100 ml à l'eau chaude et abandonnée une demi-heure. L'acide tungstique est filtré et lavé à l'acide chlorhydrique 0,1 *N* puis calciné à 800 °C en creuset de platine. L'oxyde tungstique formé est alors redissous dans 5 ml d'hydroxyde de potassium 4 *N* en chauffant légèrement. La solution est placée dans une fiole jaugée de 100 ml avec 20 ml d'eau ; 10 à 20 ml d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés lentement ; le précipité qui se forme tout d'abord est redissous par l'excès d'acide. La solution est jaugée au volume avec de l'acide chlorhydrique concentré. Le polarogramme est enregistré entre — 0,2 et — 1,0 V, la vague du tungstène W (V) → W (III) est bien définie au potentiel — 0,6 V par rapport à l'électrode au calomel saturée.

6.3.2. Analyse des minéraux et minerais.

REICHEN [55] détermine le tungstène dans les roches après fusion alcaline et solubilisation dans une solution de tartrate de sodium et d'acide chlorhydrique 4,6 *M* ; c'est une méthode précise mais peu sensible. Le molybdène, l'antimoine et l'étain doivent être auparavant séparés ; le vanadium peut être complexé à l'acide cinnamique.

La méthode suivante, mise au point par LOVE [41] est applicable au dosage du tungstène dans les minerais à des concentrations de 50 à 400 p.p.m. :

Une quantité de minerai de 10 g est extraite par ébullition pendant une heure dans 50 ml d'acide nitrique concentré. La solution est filtrée sur verre fritté. Le résidu sur filtre, contenant le tungstène, est lavé puis repris et attaqué par 250 ml d'acide chlorhydrique à 80 °C pendant deux heures ; la solution est filtrée et le résidu lavé à l'acide chlorhydrique ; le filtrat et la solution de lavage sont portés à ébullition, en présence de quelques billes de verre et évaporés à 15 ml qui sont ensuite transvasés dans une fiole jaugée de 30 ml et étendus au volume avec de l'acide chlorhydrique 6 *N*. Cette solution est analysée polarographiquement entre — 0,4 et — 0,8 V par rapport à l'électrode au calomel saturée.

Les éléments Ni, V, Pb, Cu, As, Mo qui donnent des vagues polarographiques au voisinage de celle du tungstène sont pratiquement éliminés par l'extraction initiale du minerai à l'acide nitrique ; toutefois, les traces pouvant accompagner le tungstène, ne sont pas gênantes ; en outre, Al, Ag, Au, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Hg, Mg, Mn, P, Pt, Rh, Sb, Sr, Ti, U, Zn, Zr n'interfèrent pratiquement pas sur la vague polarographique du tungstène.

6.3.3. Autres méthodes.

MUKHINA et TIKHONOVA [47] : analyse des alliages ; BUCKLOW et HOAR [7] : analyse des alliages cobalt-tungstène.

6.4. Uranium.

Les travaux sur la polarographie de l'uranium sont particulièrement nombreux : RODDENS [57], AGUAS da SILVA [2] ont étudié les méthodes possibles. Un bon électrolyte fréquemment utilisé est constitué par la solution suivante : chlorure de potassium 0,1 *N*, acide chlorhydrique 0,01 *N*, thymol 0,0002 % (ou gélatine 0,005 %) ; on observe une première vague à — 0,22 V due à la réduction de U (VI) en U (V), puis une seconde à — 0,94 V due à la réduction en U (III). L'intensité de ces vagues est fonction de la composition et du *p*H de l'électrolyte. On peut aussi, dans certaines conditions, observer des vagues dues aux réactions U (V) → U (IV) et U (IV) → U (III).

Le dosage polarographique intéresse les roches, les minerais et parfois les milieux biologiques. La détermination de l'uranium à l'état de traces exige une séparation sommaire de la masse des autres éléments.

6.4.1. Analyse des roches, des sols, des minerais après séparation chromatographique.

LEGGE [37] donne une méthode très sensible d'analyse des minerais permettant le dosage jusqu'à 2,5 p.p.m. d'uranium en présence de teneurs *mille fois* plus fortes de Fe, Mn, Mg, Ca, Al, Si ... La technique comporte une *séparation chromatographique* de l'uranium sur *cellulose* suivie d'un dosage polarographique dans un électrolyte d'acides oxalique et sulfurique : une quantité convenable d'échantillon contenant entre 2 et 1 000 µg U est minéralisée et solubilisée dans un bécher par attaque acide classique. La solution est évaporée à sec sans avoir filtré l'insoluble, le résidu est repris par 3 ml d'acide nitrique 3 *N* et additionné de 3 g de nitrate de calcium puis chauffé en agitant doucement jusqu'à dissolution. Une quantité convenable de cellulose en poudre (qualité chromatographique) est ajoutée pour adsorber toute la solution (soit 5 à 10 g environ). 5 g de cellulose sont introduits, d'autre part dans une colonne chromatographique de 10 cm de longueur et 3 cm de diamètre, dans laquelle on verse ensuite une solution à 5 %, en volume, d'acide nitrique concentré dans l'éther éthylique exempt de peroxyde ; le volume de solution doit être suffisant pour mouiller totalement la cellulose. Si les éléments interférents sont importants, on utilise 10 g de cellulose. Le contenu du bécher est transféré dans la colonne et le bécher lavé ensuite avec 25 ml d'acide nitrique-éther à 5 % d'acide qui sont versés dans la colonne. La percolation est poursuivie de manière à recueillir un filtrat de 100 ml ; la colonne est finalement lavée avec 4 fractions de 15 ml d'acide nitrique-éther qui sont recueillis avec le filtrat précédent ; celui-ci additionné de 10 ml d'eau, est chauffé au bain-marie en agitant pendant une minute, jusqu'à évaporation totale de l'éther.

Le résidu est additionné de 1 ml d'acide sulfurique 3 *M* puis chauffé jusqu'à apparition de vapeurs sulfuriques ; après refroidissement, on ajoute, 0,5 ml d'acide nitrique concentré et l'on chauffe jusqu'à évaporation totale de l'acide nitrique. La solution est refroidie, additionnée de 2 ml d'eau et 2 gouttes d'acide perchlorique, puis chauffée à nouveau jusqu'à dégagement de vapeurs sulfuriques pour achever l'oxydation de toute la matière organique. Le résidu est redissous par 2,85 ml d'une solution d'acide oxalique 0,5 *M* contenant 0,1 % d'acide chlorhydrique et 0,015 % de gélatine, fraîchement préparée. Le volume final est de 3 ml. Un volume de 2 ml est transvasé dans une microcellule polarographique à anode de mercure, à température constante (25 ± 0,1 °C) le polarogramme est enregistré entre 0 et — 0,5 V après barbotage d'azote pendant 15 minutes.

L'étalonnage est fait par addition d'uranium à l'aide d'une solution titrée à 10 µg/ml d'uranium sous forme de sulfate d'uranyle.

6.4.2. Analyse des roches et des minéraux après séparation sur échangeur d'ions.

Une méthode spécifique et sensible de dosage de l'uranium dans les roches, les minéraux, les eaux, est donnée par HECHT et coll. [21]. Elle comporte

une extraction à l'éther des éléments U, Th, Fe..., une séparation par échange d'anions de l'uranium des autres métaux, un dosage polarographique sur la vague catalytique, U (v) → U (III), en milieu nitrique (voir chapitre XIX, paragraphe 3.3) :

Une quantité d'échantillon contenant si possible plus de 1 μg et moins de 40 μg d'uranium est minéralisée par attaque acide (nitro-perchlorique) et solubilisée à l'acide chlorhydrique puis extraite dans une ampoule à décanter trois ou quatre fois par 30 à 50 ml d'éther (voir Première Partie, chapitre III). Les extraits éthérés sont évaporés à sec en capsule de quartz et le résidu repris par 4 ml d'acide chlorhydrique 4 *N*, 40 ml d'eau et 70 ml d'acétate de sodium 2,5 *M*. Cette solution est échangée sur une colonne d'*Amberlite* **IRA** 400 de 12 cm de longueur et 6 mm de diamètre (voir figure V-1, p. 101); celle-ci est au préalable soigneusement lavée à l'acide chlorhydrique *N* pour éliminer totalement les traces de fer qu'elle peut contenir, puis à l'acide chlorhydrique 0,1 *N* (20 ml) et à l'eau ; elle est ensuite mise sous forme acétique par passage de 20 ml d'une solution d'acétate de sodium *M* et 20 ml d'une solution tampon de *p*H 5, de composition suivante : 10 ml d'acide chlorhydrique 0,1 *N*, 6 ml d'acétate de sodium *M* et 4 ml d'eau.

La solution acétique de l'extrait d'uranium est passée sur la colonne à la vitesse de 2 ml/mn ; la résine est ensuite lavée par 100 ml de solution tampon *p*H 5 (50 ml HCl 0,1 *N*, 30 ml $NaCH_3COO$ *M* et 20 ml d'eau) et 50 ml d'eau. L'uranium est aussitôt après élué par 100 ml d'acide chlorhydrique 0,8 *N*. L'éluat est évaporé à sec et repris par 10 ml d'acide nitrique 0,01 *N* puis polarographié.

Cependant si l'uranium est en traces inférieures à 0,1 μg, les traces de fer pouvant rester à côté de l'uranium à l'élution, sont gênantes et doivent être séparées par un nouveau passage sur une colonne d'Amberlite **IRA** 400 de 8 cm de longueur sur 5 mm de diamètre (voir figure V-3, p. 102) préparée comme précédemment. L'éluat de la 1re colonne ou une fraction aliquote est évaporé à sec, repris par 10 ml d'acide chlorhydrique 0,1 *N*, amené à *p*H 5 par addition de 6 ml d'acétate de sodium *M* et 4 ml d'eau, puis passé sur la seconde colonne. Après lavage à l'eau, l'uranium est élué par 20 ml d'acide chlorhydrique 0,8 *N*, recueillis et évaporés dans une capsule de quartz. Le résidu est dissous dans 10 ml d'acide nitrique 0,01 *N* et polarographié, après élimination de l'oxygène, entre — 0,5 et — 1,5 V par rapport à une électrode au calomel saturée. En présence de quantités très faibles d'uranium, le résidu est repris par 1 ml d'acide nitrique 0,01 *N* et polarographié en microcellule.

6.4.3. Méthodes diverses.

Le dosage de l'uranium est encore étudié dans les roches et les minéraux par CIRILLI [10], ISHIHARA et KOMINAMI [24], dans les minerais par SUSIC, GAL et CUKER [67], SUSIC [68, 69], dans le sang par VALIC et WEBER [72], dans les eaux par KORKISCH et coll. [35]...

Susic [67] détermine l'uranium en présence de fer et cuivre en utilisant comme électrolyte l'ascorbate, le phtalate ou le benzoate de sodium ou d'ammonium. Dolezal et Adam [15] emploient le complexon (III) et le cyanure de potassium pour masquer le fer et le plomb ; l'électrolyte de base est constitué par une solution de carbonate de sodium et de *tiron*. Korkisch et coll. [34] déterminent l'uranium dans les phosphates, les cendres de charbon, les bauxites, après séparation sur échangeurs d'ions.

7. MANGANÈSE, RHÉNIUM

7.1. Manganèse.

Le manganèse est dosable polarographiquement en milieu neutre ou ammoniacal : on observe des vagues à — 1,54 et — 1,67 V. L'électrolyte le plus utilisé est une solution de chlorure de lithium 0,1 à 0,01 *M* contenant 0,005 % de gélatine. Le dosage polarographique est applicable aux milieux et tissus animaux, et végétaux, aux aliments, aux sols et extraits de sols, aux roches et minerais, aux métaux et alliages...

7.1.1. Analyse des milieux biologiques et des sols.

Les méthodes exigent en général une séparation préalable par précipitation, extraction organique, ou fractionnement chromatographique. L'échantillon est minéralisé par calcination ou attaque acide puis solubilisé ; le manganèse extrait est repris dans un volume convenable d'électrolyte de manière à avoir une concentration supérieure à 0,2 µg/ml.

On peut retenir la méthode de Jones [26] sur la détermination simultanée du manganèse et du zinc dans les sols, plantes et tissus biologiques divers :

L'échantillon sec (1 à 2 g) est attaqué à chaud aux acides sulfurique, nitrique et perchlorique (voir Première Partie) puis dissous à l'eau et à l'acide chlorhydrique ; la silice est séparée par centrifugation, le fer et le cuivre sont extraits dans le chloroforme par traitement au cupferron (solution aqueuse à 1 %). La phase aqueuse est lavée deux fois au chloroforme puis additionnée de 5 ml de tartrate d'ammonium à 10 %, 3 gouttes de vert de bromocrésol et une quantité suffisante d'ammoniaque pour obtenir une coloration bleue : *p*H 5,5 ; 3 ml de solution aqueuse de diéthyldithiocarbamate à 1 % sont ensuite ajoutés et soigneusement mélangés à la solution qui est ensuite agitée avec 5 ml de chloroforme, destinés à extraire le manganèse et le zinc. La couche organique est séparée et de nouvelles extractions sont faites au chloroforme jusqu'à ce que ce dernier reste incolore. Les extraits chloroformiques réunis sont évaporés, et le résidu des carbamates est décomposé à chaud par 8 gouttes d'acide sulfurique et 10 gouttes d'acide nitrique puis repris et chauffé avec de l'acide chlorhydrique et de l'eau. Cette solution est finalement évaporée à sec et redissoute par 5 à 10 ml de solution de chlorure de lithium 0,1 *M* contenant 0,005 % de gélatine. La polarographie est faite entre — 1,0 et — 1,8 V après élimination

de l'oxygène dissous par barbotage d'azote ; les potentiels de demi-paliers sont Zn — 1,1V, Mn — 1,62 V.

Dans l'analyse des sols, il convient d'extraire le *fer* à l'acétate d'amyle, le *nickel* à la diméthylglyoxime et le chloroforme ; zinc et manganèse sont ensuite extraits sous forme de carbamates, à *p*H 9,5, ce qui laisse le cobalt dans la phase aqueuse, mais pour les produits calcaires, l'extraction à *p*H 5,5 est préférable.

L'extraction sélective du manganèse peut ne pas être nécessaire si celui-ci est à une concentration suffisante par rapport aux autres métaux présents : YAMAMOTO [75] dose le cuivre, le zinc et le manganèse dans les cendres végétales après simple extraction du fer à l'éther et polarographie du résidu en milieu tartrique à *p*H 8,5. BONASTRE et POINTEAU [4] déterminent le manganèse dans les vins par polarographie directe de la solution des cendres ; la méthode est applicable à des concentrations de manganèse de l'ordre de 10^{-4} *M*/litre et en présence de plomb 10^{-6} *M*/litre, de cuivre et zinc 10^{-5} *M*/litre, de fer et aluminium à 10^{-4} *M*/litre : 10 ml de vin sont évaporés et calcinés en creuset de silice ; le résidu est traité à l'acide chlorhydrique, évaporé à sec et redissous dans 5 ml d'électrolyte de base de *p*H 11,5, constitué par une solution de cyanure de potassium 0,3 *M*, acide citrique 0,1 *M*, ammoniaque 5 *M*, gélatine 5 gouttes à 0,05 % pour un litre. La vague du manganèse est à — 1,36 V par rapport à l'électrode au calomel saturée.

7.1.2. Analyse des métaux et alliages.

On peut retenir deux applications importantes : le dosage dans les aciers, fontes et métaux ferreux et le dosage dans les alliages à base de cuivre.

Le dosage dans les aciers a été étudié par STACKELBERG, KLINGER et KRATH [63] :

0,2 g d'échantillon sont dissous dans 10 ml d'acide chlorhydrique concentré, et oxydés par quelques gouttes d'acide nitrique. La solution est évaporée à 1 ml et transvasée dans une fiole jaugée de 100 ml avec 70 ml d'eau ; une suspension de carbonate de baryum à 250 g par litre est ajoutée par petites quantités, en agitant et sans excès, pour précipiter le fer et le chrome. Après addition de 2 ml de gélatine à 0,5 % la solution est jaugée au volume ; la solution surnageante est filtrée et polarographiée entre — 1,0 et — 1,8 V avec électrode de référence au calomel. Si le nickel et le cobalt sont présents en quantités supérieures à cinq fois celle du manganèse, il y a interférence, et le manganèse doit être séparé par précipitation sous forme d'hydroxyde.

EVE et VERDIER [19] ont mis au point une méthode permettant le dosage simultané de Pb, Sb, Ni, Co, Mn dans le *cuivre raffiné*. Après solubilisation, le *cuivre* est séparé *électrolytiquement* des éléments traces qui sont ensuite dosés polarographiquement dans une solution de fluorure de sodium comme électrolyte. La méthode est la suivante :

Un échantillon de 30 g est solubilisé à l'acide nitrique au demi ; la solution est additionnée de 2 ml d'acide sulfurique puis évaporée jusqu'à apparition

de vapeurs sulfuriques ; le précipité de sulfate de plomb est filtré et lavé à l'eau. Le filtrat est dilué à 100 ml et électrolysé avec des électrodes de platine au potentiel — 0,51 V par rapport à une électrode à sulfate mercureux saturée, dans l'acide sulfurique *N* ; l'électrolyse est poursuivie jusqu'à ce que le courant atteigne une valeur constante. La cathode de platine est enlevée, lavée puis remplacée par une électrode propre et l'électrolyse est poursuivie 30 mn.

La solution est évaporée à 20 ml, mise en creuset de platine et évaporée à sec ; le résidu est calciné 10 mn à 400 °C avec le précipité de sulfate de plomb précédent. Après refroidissement, le produit est redissous, en chauffant légèrement, dans 10 ml, exactement mesurés, de solution de fluorure de sodium 0,1 *M* contenant 0,005 % de gélatine. Cette solution est polarographiée après élimination de l'oxygène. La courbe obtenue possède des vagues bien séparées pour Ni, Co, Mn.

Le plomb et l'antimoine sont déterminés sur un autre polarogramme effectué sur la solution précédente, additionnée d'un volume juste suffisant d'acide nitrique pour dissoudre le fluorure de plomb sans que le *p*H soit inférieur à 3.

7.1.3. Applications diverses du dosage polarographique du manganèse.

Analyse des roches, sols, minéraux et minerais : Borlera [5] ; Duca et Stanescu [17], Issa et coll. [23] Rehak [54] ; analyses des combustibles, huiles, pétroles et dérivés : Radmacher et Schmitz [53], Khalafalla et Farah [31] ; analyse des plantes : Yamamoto [76-77], Szurman [70] ; analyse des milieux biologiques : Sanzh Pedrero [58] ; analyse du sang : Zagorski [79] ; analyse de l'air : Kogan et Makhover [32] ; analyse du charbon : Kessler et Dockalova [30] analyse des alliages de titane : Mikula et Codell [43] ; analyse du calcium métallique : Reynolds et Shalgosky [56].

7.2. Rhénium.

Le rhénium à l'état de *perrhénate* donne des vagues polarographiques en milieu acide, neutre et basique. Dans un tampon de phosphate de *p*H 7, l'ion perrhénate produit une *vague catalytique* à — 1,6 V par rapport à l'électrode au calomel saturée.

Les applications au dosage du rhénium à l'état de traces ont jusqu'à présent été peu étudiées.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Adams, D. F., Détermination polarographique du titane dans les argiles et produits argileux (anglais). *Anal. Chem.* **20**, p. 891 (1948).

[2] Aguas da Silva, M. T., Méthodes polarographiques de détermination de l'uranium (anglais). *Rev. Brasil Quim.* **44**, p. 461-468 (1957).

[3] Besson, J. et Budenz, R., Une méthode d'analyse polarographique des aciers au chrome-nickel, cobalt. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **20**, p. 725-733 (1953).

[4] BONASTRE, J. et POINTEAU, R., Dosage polarographique des cations lourds dans les vins. *Chim. Anal.* **39**, p. 193-196 (1957).
[5] BORLERA, M. L., Analyse polarographique des minerais de fer (italien). *Ricerca Sci.* **27**, p. 1492-1499 (1957).
[6] BREYER, B. et Mc PHILLIPS, J., Dosage polarographique indirect du calcium par l'acide chloranilique (anglais). *Analyst.* **78**, p. 666-669 (1953). *Nature* **172**, p. 257 (1953).
[7] BUCKLOW, I. A. et HOAR, T. P., Méthode polarographique rapide pour les analyses des alliages W-Co (anglais). *Metallurgia G. B.* **48**, p. 317-318 (1953).
[8] BUTTS, P. G. et MELLON, M. G., Dosage polarographique des métaux dans les résidus industriels (anglais). *Sewage Ind. Wastes* **23**, p. 59-63 (1951).
[9] CARRUTHERS, C., Micro-détermination du magnésium avec le polarographe (anglais) *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **15**, p. 412 (1943).
[10] CIRILLI, V., Estimation de la teneur en uranium des roches (italien). *Ricerca Sci.* **27**, p. 674-683 (1957).
[11] CODELL, M. et MIKULA, J. J. et NORWITZ, G., Détermination polarographique du molybdène dans les alliages de titane (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1441-1445 (1953).
[12] COHN, G. et KOLTHOFF, I. M., Détermination du calcium par précipitation avec l'acide picrolonique et mesure polarographique de l'acide picrolonique résiduel (anglais). *J. Bio. Chem.* **17**, p. 705 (1943).
[13] COOKE, D., Détermination polarographique des traces de molybdène (anglais). *Pittsburg. Conf. Anal. Chem.* (1955).
[14] COZZI, D. et VIVARELLI, S., Polarographie des métaux rares In, Ce, Zr, Th, Ge et Nb (italien). *Rend. Soc. Mineral Ital.* p. 10-12 (1953).
[15] DOLEZAL, J. et ADAM, J., Détermination polarographique de l'uranium (tchèque). *Chem. Listy* **48**, p. 32-37 (1954).
[16] DOLEZAL, J. et NOVAK, J., Méthode analytique rapide pour les métaux et les minéraux. Détermination polarographique du cérium dans les alliages et les minéraux (tchèque). *Chem. Listy.* **52**, p. 2060-2065 (1958).
[17] DUCA, A. et STANESCU, D., Microdétermination polarographique et photocolorimétrique de Cu, Pb, Ni, Zn, Co et Mn dans le sol (anglais). *Stud. Cercet. Chim. Cluj.* **8**, p. 75-83 (1957).
[18] ELVING, P. J. et OLSON, E. C., Analyse d'échantillons contenant U, Nb et Zr (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 338-342 (1956).
[19] EVE, D. J. et VERDIER, E. T., Détermination polarographique des traces de Bi, Fe, Pb, Sb, Ni, Co et Mn dans le cuivre raffiné (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 537-538 (1956).
[20] GRAHAM, R. P. et MAXWELL, J. A., Détermination du titane dans les roches et les minéraux (anglais). *Anal. Chem.* **23**, p. 1123-1126 (1951).
[21] HECHT, F., KORKISCH, J., PATZAK, R. et THIARD, A., Détermination de traces d'uranium dans les minéraux et les eaux naturelles (anglais). *Mikrochim. Acta*p. 1283-1309 (1956).
[22] HU YEN-HWA et YANG CHIN-CHING., Détermination polarographique du titane dans les minéraux (chinois). *Acta Chim. Sinica* **22**, p. 117-122 (1956).
[23] ISSA, I. M., ISSA, R. M. et HEWAIDY, I. F., Détermination polarographique de Fe et Mn dans les minerais et produits métallurgiques (anglais). *Chemist. Analyst.* **47**, p. 88-90 (1958).
[24] ISHIHARA, Y. et KOMINAMI, B., Détermination polarographique de l'uranium dans les minéraux (japonais). *Polarographiy* **3**, p. 66-69 (1955).
[25] JONES, G. B., L'estimation polarographique du molybdène dans les plantes (anglais). *Anal. Chim. Acta* **10**, p. 584-590 (1954).
[26] JONES, G. B., Dosage polarographique de Zn et Mn dans les tissus animaux, végétaux et les sols (anglais). *Anal. Chim. Acta* **11**, p. 88-97 (1954).
[27] JONES, G. B., Détermination du vanadium dans les plantes (anglais). *Anal. Chim. Acta* **17**, p. 254-258 (1957).
[28] JOHNSON, M. G. et ROBINSON, R. J., Applications analytiques de la polarographie du molybdène (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 366-369 (1952).
[29] KESSLER, E. M., Détermination polarographique du molybdène dans les minerais (tchèque). *Ust. Vyzk. Paliv. Praha* **5** A, p. 140-153 (1955).

[30] KESSLER, M. F. et DOCKALOVA, L., Etude de la détermination du manganèse dans les cendres de charbon (tchèque). *Paliva* **35**, p. 180-181 (1956).
[31] KHALAFALLA, S. et FARAH, M. Y., Analyse polarographique des calamines complexes. Dosage de Fe, Pb, Zn, Mn, As, Sb. *J. Chim. Phy.* **54**, p. 1251-1257 (1957).
[32] KOGAN, I. B. et MAKHOVER, S. L., Détermination polarographique de la teneur en manganèse dans l'air (russe). *Gigiena Samit.* **2**, p. 52-53 (1954).
[33] KOLIER, I. et RIBAUDO, C., Détermination de Sn, Fe et Mo dans le titane à l'aide de de la chromatographie sur papier (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1546-1549 (1954).
[34] KORKICH, J., FARAG, A., et HECHT, F., Nouvelle méthode de dosage de l'uranium dans les phosphates, cendres de charbon, bauxites par échange d'ions (allemand). *Z. Anal. Chem.* **161**, p. 92-100 (1958).
[35] KORKISCH, J., THIARD, A. et HECHT, F., Dosage rapide de l'uranium dans les eaux de mer et de rivières (allemand). *Mikrochim. Acta* **9**, p. 1422-1430 (1956).
[36] KOSTROMINA, N. A. et YAKUBSEN, S. I., Etude polarographique des sels des éléments des terres rares et de leurs systèmes avec quelques agents complexants (russe). *Zhur. Neorg. Khim.* **3**, p. 2506-2511 (1956).
[37] LEGGE, D. I., Détermination polarographique de l'uranium (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1617-1621 (1954).
[38] LINGANE, J. J. et KENNEDY, J. H., Polarographie du titane dans les milieux acides minéraux forts (anglais). *Anal. Chim. Acta* **15**, p. 294-300 (1956).
[39] LINGANE, J. J. et MEITES, L., Détermination polarographique du vanadium dans les aciers et autres ferro-alliages (anglais). *Anal. Chem.* **19**, p. 158-161 (1947).
[40] LINGANE, J. J., VANDENBOSCH, V. et ADAMS, D. F., Note sur la détermination polarographique du titane (anglais). *Anal. Chem.* **21**, p. 649 (1949).
[41] LOVE, D. L., Détermination polarographique de petites quantités de tungstène dans les minerais (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1918-1920 (1955).
[42] MEITES, L., Détermination polarographique du molybdène en présence de tungstène (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1752-1753 (1953).
[43] MIKULA, J. J. et CODELL, M., Détermination polarographique de Cu, Ni, Co, Mn et Cr dans les alliages de titane (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 729-732 (1955).
[44] MILLS, E. C. et HERMON, S. E., Détermination polarographique du chrome dans certains alliages d'aluminium (anglais). *Metallurgia G. B.* **44**, p. 327-329 (1951).
[45] MILNER, O. I., GLASS, J. R., KIRCHNER, J. R. et YURICK, A. N., Détermination des métaux à l'état de traces dans le pétrole et les huiles de pétrole (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 1728-1732 (1952).
[46] MUKHINA, Z. S., Détermination polarographique de Fe et Ti dans les alliages de nickel sur la même prise d'essai (russe). *Zavod. Lab.* **19**, p. 784-785 (1953).
[47] MUKHINA, Z. S. et TIKHONOVA, A. A., Détermination polarographique de Nb et W dans les alliages (russe). *Zavod. Lab.* **22**, p. 1154-1156 (1956).
[48] NICHOLS, M. L. et ROGERS, L. H., Détermination de petites quantités de molybdène dans les sols et les plantes (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **16**, p. 137-140 (1944).
[49] NODDACK, W. et BRUCKL, A., Les potentiels de réduction des terres rares trivalentes (allemand). *Angew. Chem.* **50**, p. 362 (1937).
[50] PARRY, P. et YAKUBIK, M. G., Détermination polarographique de Mo (VI) (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1294-1297 (1954).
[51] PECSOK, R. L. et PARKHURST, R. M., Détermination du molybdène par échange d'ions et polarographie (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1920-1923 (1955).
[52] PRIBIL, R. et BLAZEK, A., Usage des complexons dans l'analyse chimique. Détermination polarographique du molybdène (tchèque). *Collection* **16/17**, p. 561-566 (1951-1952).
[53] RADMACHER, W. et SCHMITZ, W., Méthode d'analyse rapide des cendres de combustibles. III. Détermination de Cu, Ni, Co, Zn, Mn et V (allemand). *Brennst. Chem.* **38**, p. 270-274 (1957).
[54] REHAK, B., Détermination polarographique de Mn et Fe dans les minerais de manganèse (tchèque). *Hutnicke. Listy* **5**, p. 432-434 (1957).
[55] REICHEN, L. E., Détermination polarographique du tungstène dans les roches (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1302-1304 (1954).
[56] REYNOLDS, G. F. et SHALGOSKY, H. I., Détermination polarographique de Mn, Cu, Cr et Fe dans le résidu insoluble restant après solubilisation du calcium métallique dans HCl (anglais). *Anal. Chim. Acta* **10**, p. 273-280 (1954).

[57] RODDEN, C. J., *Chimie analytique du projet MANHATTAN* (anglais). Ed. Mc. Grow Hil. Book. C° Ny. Division VIII Vol. I. p. 602 (1950).
[58] SANZH, PEDRERO, P., Détermination polarographique de petites quantités de manganèse en présence d'autres métaux (espagnol). *Anal. R. Acad. Farm. Esp.* **23**, p. 323-336 (1957).
[59] SOSA, J. P. Z., Détermination polarographique du vanadium et ses applications à l'analyse des aciers (espagnol). *Publ. Invest. Mikrochim.* **20**, p. 124-168 (1954).
[60] SOUCHAY, P. et LE PEINTRE, M., Dosage polarographique du calcium par l'acide chloranilique. *Chim. Anal.* **33**, p. 344 (1951).
[61] SOUDAIN, Y., Analyse polarographique de l'eau de pluie. Dosage du magnésium. *J. Sci. Meteorol. Fr.* **3**, p. 102 (1951).
[62] SOUDAIN, Y., Dosage polarographique de l'eau de pluie. Dosage du calcium. *J. Sci. Meteorol. Fr.* **5**, p. 16-20 (1953).
[63] STACKELBERG, M., KLINGER, P., KOCH, W. et KRATH, E., Dosage polarographique des constituants dans les alliages d'aciers (allemand). *Tech. Mitt. Krupp. Forsch.* **2**, p. 59-85 (1939).
[64] STAGE, D. V. et BANKS, C. V., La détermination polarographique de petites quantités de chrome dans le calcium (anglais). *Nuclear Sci. Abstracts* **5**, p. 53 (1951).
[65] STANESCU, Dosage polarographique du titane dans les sables alluvionnaires. *Rev. Chim. Roumanie* **7/8**, p. 460-461 (1958).
[66] SULCEK, Z., Méthode d'analyse rapide des métaux et des minéraux. III. Détermination polarographique du vanadium dans les minéraux (tchèque). *Chem. Listy* **51**, p. 1453-1456 (1957).
[67] SUSIC, M. V., GAL, I. et CUKER, E., Détermination polarographique de l'uranium dans les minerais avec l'acide ascorbique comme électrolyte (anglais). *Anal. Chim. Acta* **11**, p. 586-589 (1954).
[68] SUSIC, M. V., Détermination polarographique de l'uranium (anglais). *Bull. Inst. Nucl. Sci. Belgrade* **4**, p. 59-62 (1954).
[69] SUSIC, M. V., Polarographie de l'uranium dans les minerais sans séparation chimique préalable (anglais). *Peaceful Uses of Atomic Energy Proc. Inter. Conf. Genève* Vol. 8 (1955). N-U. N-Y, p. 254-259 (1956).
[70] SZURMAN, J., Essai de détermination polarographique de Cu, Ni, Zn et Mn dans les plantes (polonais). *Roczniki Nauk Roln* **73**, p. 429-434 (1956).
[71] URONE, P. J., DRUSCHEL, M. L. et ANDERS, H. K., Microdosage polarographique du chrome dans les poudres et les brouillards (anglais). *Anal. Chem.* **22**, p. 53-57 (1955).
[72] VALIC, F. et WEBER, O. A., Détermination polarographique de l'uranium dans le sang (anglais). *Arkiv. Kem.* **27**, p. 53-57 (1955).
[73] VANDENBOSCH, V., Dosage polarographique du titane. *Bull. Soc. Belge* **58**, p. 532-546 (1949).
[74] WALAAS, O., Dosage polarographique du magnésium dans le sérum par la 8-hydroxyquinoléine (anglais). *Scand. J. Clin. Lab. Invest.* **1**, p. 187-190 (1949).
[75] YAMAMOTO, K., Etude sur l'analyse chimique des oligo-éléments dans les tissus vivants. VI. Analyse polarographique des cendres végétales (japonais). *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect.* **76**, p. 1202-1205 (1955).
[76] YAMAMOTO, K., Détermination des éléments traces dans les plantes par méthode polarographique (japonais). *Rev. Polarography* **6**, p. 81-90 (1958).
[77] YAMAMOTO, K., Application d'une méthode d'extraction à la détermination simultanée de Fe, Zn, Mn dans les cendres des plantes par méthode polarographique (japonais). *Japan Analyst.* **7**, p. 343-346 (1958).
[78] YOKOSUGA, S., Détermination polarographique du molybdène dans les minerais (japonais). *Japan Analyst* **2**, p. 319-322 (1953).
[79] ZAGORSKI, Z., Détermination polarographique et microcolorimétrique du manganèse dans le sang (polonais). *Med. Pracy* **4**, p. 181-188 (1953).
[80] ZULIANI, S. et DELMARCO, A., Dosage polarographique du vanadium dans les produits pétroliers. *Ind. Chim. Belge XXXI Cong. Inter. Chim.* p. 104-105 (1958).

CHAPITRE XXI

DOSAGE POLAROGRAPHIQUE

Fer, cobalt, nickel, platine, ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium. Cuivre, argent, or. Zinc, cadmium, mercure.

---

1. FER, COBALT, NICKEL

1.1. Fer.

Le fer donne théoriquement deux réactions polarographiques correspondant aux réductions :

$$Fe\ (III) \rightarrow Fe\ (II) \text{ et } Fe\ (II) \rightarrow Fe$$

le potentiel de demi-palier dépend de l'électrolyte support et du *p*H : en milieu KCl *N*, la réduction Fe (III) → Fe (II) n'est pas mesurable et la réduction Fe (II) → Fe a lieu à — 1,4 V ; les deux réactions sont observées en milieu citrate 0,5 *M*, *p*H 10 à — 0,90 et — 1,6 V. En milieu ammoniacal, ammoniaque *N*, et chlorure d'ammonium *N*, le fer ferrique insoluble ne donne pas lieu à réaction l'ion ferreux est réductible à — 1,56 V.

Le dosage polarographique du fer à l'état de traces est applicable aux milieux biologiques, aux extraits de sols, aux alliages de cuivre, aluminium ...

En absence d'agent complexant, la vague Fe (III) → Fe (II) peut se produire à un potentiel plus positif (+ 0,4 V) que celui de dissolution anodique de mercure si bien que le courant de diffusion qui résulte de la réduction de Fe (III), débute avec l'enregistrement de la courbe de polarisation.

La vague Fe (III) → Fe (II) est bien définie en milieux tartrique, citrique ou oxalique et permet la détermination du fer ferrique en présence de fer ferreux et inversement. On pourra consulter l'étude de LINGANE [69] sur le comportement polarographique de Fe (III) et Fe (II) dans ces milieux. Le dosage du fer est encore possible avec la vague anodique Fe (II) → Fe (III) en présence d'oxalate en milieu légèrement acide (MEITES) [77].

L'application au dosage du fer à l'état de traces dans les milieux végétaux et animaux est peu étudiée... il semble que les méthodes spectrophotométriques

d'absorption soient préférables. Il existe en revanche d'excellentes méthodes de dosage dans les métaux et alliages à base de cuivre, aluminium, magnésium.

1.1.1. Analyse des minerais, des sols, des produits biologiques.

Le dosage dans les sols, roches et minerais est rarement un *problème d'élément trace*. On peut retenir la technique suivante sur le dosage de fer dans les extraits de sol à l'acide chlorhydrique : l'extrait évaporé à sec est repris par 1 ml d'acide chlorhydrique *N* et jaugé au volume de 50 ml en présence de 9,2 g d'oxalate de potassium et 2,5 ml de gélatine à 0,2 % ; 10 ml de cette solution sont extraits plusieurs fois par agitation avec 5 ml de solution de dithizone à 0,2 % dans le tétrachlorure de carbone jusqu'à extraction totale du cuivre (la coloration de la phase organique doit rester verte). La phase aqueuse est lavée au tétrachlorure de carbone puis polarographiée après élimination de l'oxygène par courant d'azote.

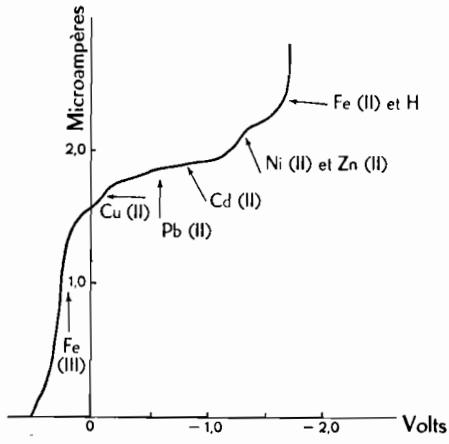


FIG. XXI-1. — Polarogramme d'une solution contenant des ions ferriques.

WAHLIN [114] a étudié le dosage simultané de Pb, Cu, Cd, Ni, Zn et Fe dans les produits organiques : cellulose, levure ... Un échantillon de 5 g est minéralisé par attaque acide (HNO_3, $HClO_4$) et solubilisé à l'eau. La solution est neutralisée à l'aide d'une solution saturée de carbonate de sodium puis chauffée jusqu'à commencement de précipitation d'hydroxyde ferrique qui est ensuite redissous par addition de 1 ml d'acide perchlorique. La solution est refroidie et jaugée à 10 ml puis polarographiée après 10 minutes de barbotage d'azote. Le polarogramme représenté figure XXI-1 montre la vague de Fe (III) à un potentiel positif dont l'intensité est évaluée par la mesure au potentiel 0 du courant de diffusion qui est proportionnel à la concentration des ions ferriques. Cette méthode offre la possibilité de déterminer également le plomb, le cuivre, le cadmium, le nickel et le zinc.

Travaux à consulter sur le dosage de fer.

Cernatescu et coll. [19], Issa et coll. [56] : dosage dans les minerais complexes, Bien et Goldberg [8] : dosage des ions ferreux et ferriques dans les réfractaires, Rehak [99] : dosage dans les minerais de manganèse, Yamamoto [122] : dosage du fer dans les plantes.

1.1.2. Analyse des métaux et alliages.

1.1.2.1. *Dosage des traces de fer dans le cuivre et les alliages à base de cuivre.*

Une séparation du fer à l'état d'hydroxyde est nécessaire. Eve et Verdier [41] donnent la technique suivante qui permet de déterminer également le bismuth : un échantillon de 30 g de cuivre est dissous à l'acide nitrique au demi. L'excès d'acide est évaporé et le résidu repris à l'eau et étendu à 100 ml ; une quantité suffisante d'ammoniaque est ajoutée pour précipiter Bi et Fe et pour complexer le cuivre. On ajoute ensuite 5 g de carbonate d'ammonium et on laisse la solution 12 heures au bain-marie. Le précipité est filtré et lavé avec une solution diluée d'ammoniaque et de carbonate d'ammonium, le filtre et le précipité sont calcinés à 400 °C pendant 10 minutes ; le résidu qui contient Fe et Bi ainsi que des traces des autres métaux est dissous, en le chauffant légèrement, dans 10 ml d'électrolyte de base constitué par une solution de tartrate de sodium 0,3 *M* contenant 0,002 % de méthyle-orange, et de *p*H 7,6. Le polarogramme est enregistré après barbotage d'azote entre — 0,2 et — 0,4 V par rapport à l'électrode à calomel saturée ; la vague du fer est bien définie à — 0,35 V.

Pour doser ensuite le *bismuth*, le potentiel est ajusté à une valeur juste suffisante pour avoir le courant de diffusion limite du fer. On ajoute alors, en agitant, des petites quantités de fluorure de sodium jusqu'à suppression totale du courant de diffusion du fer. L'oxygène est chassé par courant d'azote et le polarogramme enregistré ; la vague du bismuth est à — 0,5 V. L'étalonnage aussi bien pour le dosage du fer que du bismuth est exécuté à partir d'échantillons de cuivre titrés en Fe et Bi et traités dans les mêmes conditions que les échantillons inconnus.

Travaux à consulter : Meites [77], Lingane [69].

1.1.2.2. *Dosage du fer et du cuivre dans les alliages à base d'aluminium* (d'après Kolthoff et Matsuyama) [62].

Une quantité de 1 g d'alliage est attaquée dans un bécher de 150 ml par 11 ml d'hydroxyde de sodium à 15 %. La solution est chauffée jusqu'à réaction totale puis 20 ml d'acide nitrique sont ajoutés et la solution est portée à ébullition pour éliminer les oxydes d'azote. Le faible précipité qui peut parfois se former est constitué d'acide métastannique ou de silice ; la solution refroidie est jaugée à 50 ml. Une fraction aliquote de 10 ml est placée dans une fiole jaugée de 25 ml contenant 0,5 ml de solution de gélatine à 0,5 %, puis étendue

au volume de 25 ml ; après élimination de l'oxygène par barbotage d'azote, cette solution est polarographiée et le courant de diffusion mesuré à + 0,15 et — 0,15 V par rapport à l'électrode à calomel saturée. A ces potentiels apparaissent les vagues de Fe (III) et Cu (II) ; il est nécessaire de déduire du courant mesuré, la valeur du courant résiduel dû à l'aluminium, valeur que l'on détermine à partir d'une solution pure, de même concentration en aluminium et polarographiée entre + 0,15 et — 0,15 V. Lorsque la teneur en fer est supérieure à dix fois celle du cuivre, il convient, avant d'enregistrer le polarogramme du cuivre (— 0,15 V), de réduire le fer à l'état ferreux par addition d'hydroxylamine à la solution.

A consulter également sur le dosage du fer dans l'aluminium : NEUMAN [93], WECLESKA et PICHEN [115], DOLEZAL et NOVAK [38], MIURA [88].

1.1.2.3. *Applications diverses du dosage polarographique du fer.*

YONEZAKI [125] : dosage dans les métaux anti-friction ; CRAWLEY [26] : dosage du fer à l'état de traces dans le tungstène ; CARSON [17] : dosage dans le cadmium ; DOLEZAL et NOVAK [38] : dosage dans le nickel ; DOLEZAL et HOFMANN [34-35], KEMULA et HULANICKI [59] : dosage dans le zinc ; MUROMCEV et RATNIKOVA [92] : dosage dans le platine ; KOLIER et RIBAUDO [61] : dosage du fer dans le titane après séparation chromatographique (voir chapitre XX, paragraphes 6.2.3) ; SCHMIDT et BRICKER [104] : dosage dans les sels de vanadium ; KHALAFALLA et FARAH [60] : dosage dans les calamines complexes.

1.2. Cobalt.

Le dosage polarographique du cobalt est un problème classique. En milieu tartrique normal, le cobalt divalent est réductible à — 1,4 V et dans l'électrolyte NH_4OH *N* et NH_4Cl *N*, à — 1,36 V. Les électrolytes de base les plus usuels sont encore le sulfocyanure de potassium normal, la pyridine 0,1 *M*, le chlorure de calcium 10 *N*.

Le dosage du cobalt à l'état de traces dans les milieux végétaux, animaux, dans les sols et les minéraux exige presque toujours un enrichissement par séparation des éléments traces. Les procédés les plus utilisés sont la précipitation à l'oxine, l'acider ubéanique, l'α-nitroso-β- naphtol..., l'extraction par solvant, l'électrolyse, la chromatographie sur papier. Ces méthodes ont été développées dans la Première Partie, chapitres III, IV, V.

1.2.1. Analyse des produits végétaux et animaux, des minéraux, des sols, des eaux.

Parmi les nombreuses techniques proposées, celle de SMYTHE et GATEHOUSE [107] sur l'analyse des *roches*, est susceptible d'application à des types d'échantillons très différents. Les éléments traces et en particulier Cu, Ni, Co, Zn et

Cd sont extraits du milieu par précipitation à l'état de *rubéanates*; le cobalt est ensuite séparé à l'état de *nitrosonaphtolate* puis polarographié.

La méthode est la suivante pour l'analyse des roches : 1 g d'échantillon pulvérisé est attaqué en creuset de platine par 2 ml d'acide perchlorique à 60 % et 5 ml d'acide fluorhydrique puis évaporé à sec. Après plusieurs traitements, le résidu est repris par 4 ml d'acide nitrique concentré et 20 ml d'eau. La silice précipitée est séparée par centrifugation; la solution est mise dans un bécher de 100 ml avec 10 ml d'acide citrique à 10 %, et le *p*H est ajusté à 8-8,5 à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium à 50 g dans 100 ml. La solution, additionnée de 10 ml d'acide rubéanique en solution à 0,5 % dans l'alcool éthylique, est abandonnée une nuit.

Le précipité des rubéanates (Cu, Co, Ni, Cd) est centrifugé, lavé avec une solution de chlorure d'ammonium à 1 %, puis transvasé dans un creuset pour être séché puis attaqué par 2 ml d'acide perchlorique à 60 %. La solution est ensuite évaporée à sec, reprise par 2 ml d'eau et mise dans un bécher de 50 ml avec 4 ml d'acide acétique glacial et 0,5 ml de solution d'α-nitroso-β-naphtol (0,38 g d'α-nitroso-β-naphtol dans 10 ml d'acide acétique glacial et 2,5 ml d'alcool éthylique). La solution est étendue à 15 ml avec de l'eau, recouverte d'un verre de montre et chauffée sur bain-marie à 90-100 °C pendant une demi-heure. Après refroidissement, on ajoute 1 ml d'acide chlorhydrique à 12 % pour dissoudre Cu, Cd, Zn et Ni qui ont pu précipiter, et laisser seul le cobalt insoluble. Le précipité est séparé par centrifugation, lavé deux à trois fois à l'acide chlorhydrique à 12 % et à chaud. Les eaux de lavage sont réunies à la solution qui servira au dosage de Cu, Ni, Cd, Zn. Le précipité de nitroso-naphtolate de cobalt est décomposé par 1 ml d'acide perchlorique à 60 %, évaporé à sec et repris par 4 gouttes d'acide chlorhydrique concentré. La solution est rendue légèrement alcaline, par une solution d'hydroxyde de sodium concentré et mise dans une fiole jaugée de 25 ml avec 1,25 ml de solution de gélatine à 0,2 % et 10 ml de solution d'électrolyte de base de composition suivante : 13,38 g de chlorure d'ammonium et 13,65 ml d'ammoniaque de densité 0,88 dans 100 ml d'eau. Un volume convenable de la solution jaugée est additionné d'un cristal de sulfite de sodium et polarographié après élimination de l'oxygène. Le potentiel de demi-palier du cobalt est — 1,27 V par rapport à une anode de mercure. L'étalonnage est fait à partir d'une solution de base de cobalt à 1 000 μg/ml diluée en présence de l'électrolyte à des concentrations de 5 à 400 μg/ml.

L'adaptation de la méthode à l'analyse des milieux végétaux et animaux peut exiger des prises d'essai initiales plus importantes ; en général une quantité de 5 à 10 g d'échantillon est convenable. Pour les sols, une quantité semblable est souvent nécessaire. Le dosage du cobalt dans les sols, les plantes et les eaux est également effectué après séparation des métaux lourds à la dithizone et séparation du cobalt de Cu, Ni et Zn avec l'α-nitroso-β-naphtol.

L'analyse du cobalt dans les eaux naturelles a été étudiée par Carritt [16] ;

la méthode est rapportée dans le présent chapitre au paragraphe 4.2.2 relatif au dosage du cadmium.

On peut consulter également : SUCHY [109] : dosage dans les eaux ; BORETSKAYA et coll. [11] : dosage dans les minerais ; BAJESCU et MOROSOV [3], DUCA et STANESCU [39] : dosage dans les sols ; RADMACHER et SCHMITZ [96] : dosage dans les cendres de combustibles ; MIYAHARA [87] : dosage dans les animaux marins.

1.2.2. Dosage des traces de cobalt dans le nickel.

C'est un problème important de la chimie et de la métallurgie du nickel puisque le cobalt l'accompagne généralement dans les minerais ainsi que dans les stades de sa fabrication. Une technique étudiée par MEITES [79] permet la détermination de traces du cobalt dans les sels de nickel en présence d'autres impuretés : As, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Pb, Sb, U, V, W, Zn. Après avoir oxydé le cobalt à l'état Co (III) par le permanganate on mesure la différence entre les courants de diffusion des solutions oxydées et non oxydées ; cette valeur est proportionnelle à la concentration de cobalt.

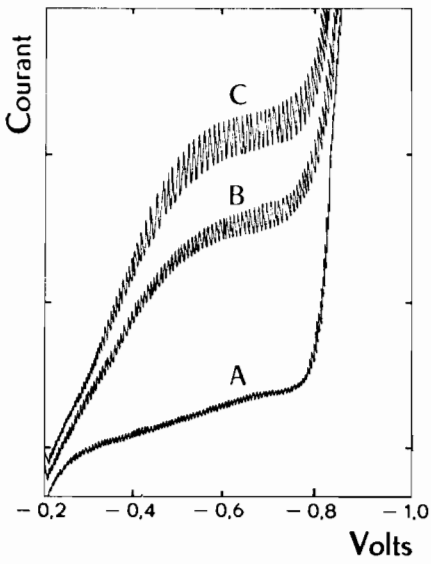


FIG. XXI-2. — Polarogramme des traces de cobalt dans le nickel purifié.

La méthode est la suivante : dans deux fioles jaugées de 100 ml on place 2,5 g du sel de nickel étudié, 50 ml d'eau, 2,5 g $\pm$ 0,5 g de chlorure d'ammonium et environ 10 ml d'ammoniaque concentré. Dans l'une des fioles on ajoute 2 ml de solution saturée de permanganate de potassium ; après quelques minute un précipité de bioxyde de manganèse peut se former indiquant la présence de quantités importantes de As, Cr, Sb ou Mn ; une quantité supplémentaire de permanganate doit alors être ajoutée pour obtenir une solution de couleur pourpre. Chaque solution est finalement additionnée de 2 ml de sulfate d'hydroxylammonium en solution saturée, et 1 ml de *Trilon*-X 100 à 0,2 %, puis diluée à 100 ml. Après quelques secondes, les solutions sont agitées fortement ; la solution oxydée est polarographiée après élimination de l'oxygène par courant d'azote, entre — 0,2 et — 0,8 V. Le potentiel de demi-pallier du cobalt Co (III) est situé vers — 0,4 V (par rapport à l'électrode au calomel saturée) : courbe **B**, figure XXI-2 ; la solution non oxydée est polarographiée dans les mêmes conditions : courbe **A**. L'étalonnage est fait à l'aide d'une solution additionnée d'une quantité connue de cobalt et oxydée au permanganate : courbe **C**. Le

courant de diffusion correspondant au cobalt est la différence des ordonnées de courbes au potentiel — 0,7 V. Les éléments As, Cd, Sb, Sb et Zn n'interfèrent pas ; le fer et le molybdène, en quantités notables (100 fois le cobalt), peuvent gêner par coprécipitation avec le cobalt ; l'interférence éventuelle de Cr et Pb en fortes quantités est éliminée par addition de chlorure de baryum ; enfin les métaux les plus gênants sont V et W qui doivent être absents.

La méthode permet de déceler 0,006 % de Co dans le nickel.

1.2.3. Autres applications.

Le dosage du cobalt dans le cuivre et les alliages à base de cuivre a été décrit par Eve et Verdier [40] et rapporté au chapitre XX, paragraphe 7.1.2. à propos du dosage du manganèse.

Mikula et Codell [85] étudient les alliages à base de titane contenant 0,2 à 5 % de Cu, Ni, Co : un échantillon de 0,1 g est solubilisé par attaque chlorhydrique, nitrique et perchlorique puis repris par 2 ml d'acide chlorhydrique, 5 ml de chlorure de baryum à 10 % (si l'échantillon contient du chrome) 5,0 ml de pyridine 13 *M*, 5 ml de gélatine à 1,0 % et finalement jaugé à 100 ml. Cette solution est polarographiée entre 0,0 et — 1,3 V par rapport à l'électrode au calomel saturée. Les vagues de Cu, Ni et Co sont situées à — 0,25, — 0,78, et — 1,06 V.

Lingane et Kerlinger [71] donnent la technique suivante de dosage de Cu, Ni et Co dans les aciers et alliages ferreux :

0,1 à 0,5 g est attaqué par les acides chlorhydrique et nitrique. Le résidu sec est repris par 2 ml d'acide chlorhydrique et placé dans une fiole jaugée de 100 ml avec 50 ml d'eau et 5 ml de pyridine pure (13 *M*) destinée à précipiter Fe et Cr ; le *p*H de la solution doit être entre 5 et 5,5 ; 1 ml de gélatine à 1 % est ajouté et la solution jaugée à 100 ml. Une portion de solution filtrée est polarographiée : la vague du cuivre apparaît entre + 0,05 et — 0,25 V, celle du nickel à — 0,78 V, enfin celle du cobalt à — 1,07 V par rapport à l'électrode au calomel saturée. De fortes quantités de cuivre peuvent interférer.

On peut retenir également les travaux suivants : Wyndaele et Verbeek [121] : dosage dans les aciers ; Dolezal et Novak [37] : dosage dans les aciers et minerais ; Sambucetti et coll. [101] : dosage dans l'uranium et ses composés ; Yonezaki [125] : dosage dans les métaux anti-friction.

1.3. Nickel.

Le nickel est polarographiquement réductible à — 1,09 V en solution *neutre* ou *acide*, — 1,43 V en milieu de cyanure et à — 1,14 V en milieu ammoniaque-chlorure d'ammonium. Le dosage du nickel en présence de cobalt est possible dans un électrolyte de sulfocyanure de potassium où les vagues sont bien séparées : Ni — 0,74 et Co — 1,07 V ; dans la pyridine 0,1 *M* et le chlorure de pyridinium 0,1 *N* : le nickel est réductible à — 0,82 V et le cobalt à — 1,11 V.

En milieu neutre, le zinc interfère sur le nickel par coïncidence des vagues. Le dosage du nickel en présence de zinc est possible à *p*H 8,5-9,5 dans un électrolyte d'acétate d'ammonium 0,1 *N*.

1.3.1. Analyse des roches, des sols, des milieux végétaux et animaux.

La méthode étudiée par SMYTHE et GATEHOUSE [107] permettant les dosages simultanés de Co, Cu, Cd, Ni et Zn a été rapportée au paragraphe 1.2.1, p. 550 à propos du dosage du cobalt. Le mode de préparation de l'échantillon suit un processus analogue jusqu'au stade de précipitation du cobalt à l'α-nitroso-β-naphtol. La solution des métaux traces Cu, Ni, Zn, Cd à l'état de rubéanates, séparée du précipité de nitrosonaphtolate du cobalt, est évaporée à sec et traitée par 2 ml d'acide perchlorique à 60 % de nouveau évaporée à sec et reprise par 1 ml d'acide chlorhydrique concentré et 5 ml d'eau. Cette solution est rendue légèrement alcaline avec de l'ammoniaque concentrée (odeur juste détectable) puis transférée dans une fiole jaugée de 25 ml contenant 1,25 ml de solution de gélatine à 0,2 %, 10 ml d'électrolyte de base (13,38 g de NH_4Cl, 13,65 ml d'ammoniaque de densité 0,88 dans 100 ml d'eau). Un volume convenable de la solution jaugée est additionnée d'un cristal de sulfure de sodium puis polarographiée avec anode de mercure, après élimination de l'oxygène, entre — 0,2 et — 1,5 V. On enregistre successivement les vagues de Cu à — 0,45 V, Cd à — 0,79 V, Ni à — 1,10 V et Zn à — 1,32 V. La sensibilité de la méthode permet de déterminer ces éléments dans les roches entre 5 et 400 p.p.m.

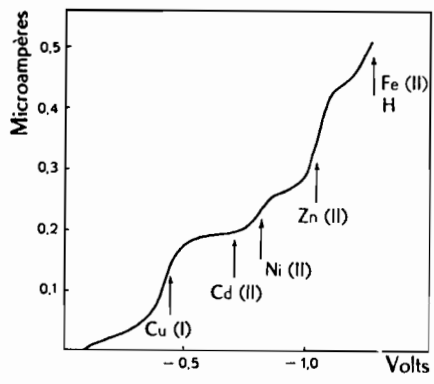


FIG. XXI-3. — Polarogramme de Cu, Cd, Ni, Zn, Fe, dans une solution de pyridine et de sulfate d'hydroxylamine.

Le dosage des traces de nickel dans les milieux organiques a encore été étudié par WAHLIN [114] qui indique une méthode susceptible de déterminer Pb, Cu, Cd, Ni, Zn et Fe. La méthode relative au dosage du fer a été rapportée au paragraphe 1.1.1, p. 548. Le processus de préparation de la solution destinée au dosage polarographique du nickel est identique à celui du fer ; la polarographie est effectuée après avoir ajouté à la solution ainsi préparée 0,1 g de *sulfate d'hydroxylammonium* destiné à réduire les ions ferriques à l'état ferreux en chauffant légèrement sur bain-marie, puis 1,0 ml de pyridine. L'enregistrement, après élimination de l'oxygène, fait apparaître les vagues de Cu (I) — 0,43 V, Pb (II) — 0,45 V, Cd (II) — 0,73 V, Ni (II) — 0,82 V et Zn (II) — 1,06 V (par rapport à l'électrode au calomel saturée) : figure XXI-3 ; le plomb, qui interfère sur le cuivre, doit être dosé séparément et une correction faite sur le dosage du cuivre.

A consulter : Bajescu et Morozov [3], Duca et Stanescu [39] : dosage dans les sols ; Gorodskiv et Veselaya [48] : dosage dans les muscles et tumeurs ; Radmacher et Schmitz [96] : dosage dans les combustibles ; Szurman [110] : dosage dans les plantes.

1.3.2. Analyse des métaux et alliages.

Eve et Verdier [41] déterminent le nickel dans le *cuivre raffiné* (voir chapitre XX, paragraphe 7.1.2), Mikula et Codell [85] dans le titane (voir paragraphe 1.2.3, p. 553), Lingane et Kerlinger [71] dans les alliages ferreux (voir paragraphe 1.2.3, p. 553).

Le dosage du nickel dans les *alliages d'aluminium* a été étudié par Kolthoff et Matsuyama [62]. L'échantillon (1,0 g) est solubilisé à l'hydroxyde de sodium comme indiqué paragraphe 1.1.2.2 ; une fraction aliquote de la solution est mise en fiole jaugée de 50 ml avec 5 ml d'hydroxyde de sodium 1 *M*, 0,70 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine 2 *M* et 0,50 ml de sulfocyanure de potassium 2 *M*. Après agitation, on ajoute encore 5,0 ml de citrate de sodium 1,25 *M*, 0,50 ml de pyridine, deux gouttes de vert de bromocrésol à 0,1 % un volume convenable d'hydroxyde de sodium à 15 % pour obtenir une coloration verte (*p*H 4,5), enfin 1,0 ml de gélatine à 0,5 %. La solution est diluée au volume avec de l'eau puis polarographiée entre — 0,4 et — 1,4 V. après élimination de l'oxygène. Le polarogramme permet la détermination simultanée du zinc.

Autres applications et *références* sur le dosage du nickel dans les métaux et produits divers :

Mills et Hermon [86] : alliages d'aluminium ; Dolezal et Hofmann [32-33] sels de cobalt ; Arefyeva et Pats [1] : alliages d'antimoine et d'étain ; Manuelle et Jotura [73] : plomb ; Israel [55] : manganèse et sels de manganèse ; Sambucetti et coll. [101] : uranium et composés ; Muromcev et Ratnikova [92] : platine ; Yonezaki [125] : métaux antifrictions : Arefyeva et Pats [1] : antimoine ; Meites [78] : cuivre et sels de cuivre.

2. PLATINE ET MÉTAUX DE LA MINE DU PLATINE, RUTHÉNIUM, PALLADIUM, OSMIUM, IRIDIUM

Le platine donne une vague polarographique bien définie en milieu neutre à — 0,96 V ; il peut être déterminé selon une technique mise au point et décrite par English [40]. La solution contenant le platine est traitée à l'hydroxyde de sodium, neutralisée en présence de rouge de méthyle, additionnée de 2 ml de tampon de phosphate disodique et acide citrique, et de 0,5 ml de gélatine à 1 %. La solution étendue à 50 ml est polarographiée dans la région à — 0,6 V.

Il n'existe pas de méthode pratique de dosage des éléments ruthénium, rhodium, osmium, iridium. Le palladium donne des vagues polarographiques sensibles à quelques µg/ml dans le cyanure de potassium, l'ammoniaque, le chlorure d'ammonium, la pyridine, l'éthylène diamine (Willis) [119]. Le dosage du palladium en présence de platine, rhodium, iridium exige une séparation à la diméthylglyoxime (Wilson et Daniels) [120].

3. CUIVRE, ARGENT ET OR

3.1. Cuivre.

En milieu ammoniacal, le cuivre donne deux vagues situées à — 0,25 et — 0,58 V correspondant aux réactions Cu (II) → Cu (I) et Cu (I) → Cu. En milieu acide, on observe une seule vague : Cu (II) → Cu à — 0,03 V. En solution tartrique ou citrique de *p*H inférieur à 5, le cuivre donne une seule vague à — 0,2 V.

Le dosage polarographique du cuivre à l'état de traces est maintenant un problème classique. BREZINA et ZUMAN [14] dans leur ouvrage sur l'analyse polarographique en médecine et biochimie, rapportent plusieurs techniques d'analyse des tissus et milieux biologiques, sang, épiderme, dents, produits alimentaires, lait, protéine, vins, graisses, produits végétaux, engrais ... La plupart de ces méthodes mettent en jeu une séparation du cuivre par précipitation, extraction ou échange d'ions (voir Première Partie).

3.1.1. Analyse des roches, des minéraux et des sols.

La méthode de SMYTHE et GATEHOUSE [107] décrite au paragrapphe 1.3.1 à propos du dosage du nickel dans les roches permet de déterminer également cuivre, zinc, et cadmium ; une prise d'essai de 1 à 2 g est en général convenable.

MENZEL et JACKSON [80] décrivent une méthode classique permettant la détermination simultanée du cuivre et du zinc. Ces métaux sont extraits à la dithizone et polarographiés dans un électrolyte de sulfite de sodium et d'ammoniaque : une quantité de 1 à 2 g de sol est minéralisée par attaque acide classique (H_2SO_4, HF, HNO_3) puis reprise par 10 ml d'acide chlorhydrique et 50 ml d'eau. L'insoluble est filtré et la solution ajustée à *p*H 9-10 puis placée dans une ampoule à décanter de 125 ml avec 35 ml de solution tampon au citrate d'ammonium saturé de dithizone (préparation donnée plus bas) et 5 ml de tétrachlorure de carbone. Le mélange est agité 1 minute, le *p*H de la phase aqueuse est vérifié et réajusté à 9-10 si nécessaire. Après une nouvelle agitation pendant une minute, la phase organique est séparée et la phase aqueuse lavée deux fois avec 2 ml de tétrachlorure de carbone qui sont ensuite réunis à la solution précédente. Les extraits organiques sont évaporés à sec et le résidu repris par 2 ml de mélange HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, et chauffés 2 heures à 300 °C. Après refroidissement, le résidu est dissous dans 5 ml d'électrolyte de base en présence d'une goutte de gélatine (les échantillons pauvres en cuivre ou zinc sont repris par 2 ml d'électrolyte). La solution est polarographiée, après élimination de l'oxygène par courant d'azote, entre — 0,2 et — 0,8 V pour l'enregistrement du cuivre et entre — 0,8 et — 1,5 V pour le zinc ; chaque fois la sensibilité est réglée à une valeur convenable. La vague du cuivre est à — 0,5 V et celle du zinc à — 1,23 V.

Réactifs :

Solution de citrate d'ammonium et dithizone : on agite dans une ampoule à décanter de 1 litre, 50 ml d'acide citrique à 10 % et 200 ml d'ammoniaque 4 *N* avec 10 ml de tétrachlorure de carbone et 0,1 g de dithizone. La phase aqueuse devient rouge (dithizonate d'ammonium) ; la phase organique qui contient les impuretés extraites, Cu et Zn, est séparée et la phase aqueuse de nouveau agitée avec 10 ml de tétrachlorure de carbone qui sont ensuite éliminés.

Solution acide HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$: 10 ml d'acide nitrique concentré, 1 ml d'acide sulfurique concentré, 4 ml d'acide perchlorique à 60 %.

Electrolyte de base : 2,1 g de sulfite de sodium dissous dans 66 ml d'ammoniaque 0,01 *N* (solution à utiliser fraîchement préparée).

Gélatine : solution à 0,1 %.

Dans la méthode précédente, le fer peut parfois être gênant, aussi Jones [57] préfère-t-il après solubilisation de l'échantillon, extraire le fer par agitation avec l'acétate d'amyle ; les métaux traces sont ensuite extraits à *p*H 10 par une solution de dithizone dans le chloroforme ; les dithizonates sont détruits par calcination, repris dans un électrolyte de phtalate acide de potassium 0,1 *M* puis polarographiés.

Le problème du dosage d'éléments traces Cu, Zn, en présence de grandes quantités de fer a encore été étudié par Cooper et Mattern [21] à propos de l'analyse des pyrites de fer : l'échantillon (0,5 g) est minéralisé par attaque acide et dissous dans 2 ml d'acide chlorhydrique puis transférée dans une fiole jaugée de 100 ml avec 75 ml d'eau. On ajoute 2,9 ml de pyridine pour précipiter le fer et 2 ml d'une solution à 0,5 % de sel de sodium de la carboxyméthylcellulose. La solution est jaugée et filtrée ; 40 ml de filtrat sont mis dans la cellule polarographique avec 0,8 ml de pyridine pour amener le *p*H entre 3,6 et 5,2 puis polarographiés entre 0 et — 1,3 V, après élimination de l'oxygène. La vague du cuivre est à — 0,3 V et celle du zinc à — 1,10 V par rapport à l'électrode au calomel saturée.

Travaux à consulter et applications diverses.

Radmacher et Schmitz [96] : dosage dans les cendres de combustibles ; Duca et Stanescu [39], Bajescu et Morosov [4] : dosage dans les sols ; Halbrook [50] : dosage dans les engrais ; Lasiewiez et coll. [67], Yonezaki [124] : dosage dans les minerais de fer ; Cernatescu et coll. [19], Ralea et Radu [97] : dosage dans les minerais ; Dolezal et Novak [37] : dosage dans les minéraux...

3.1.2. Analyse des produits biologiques et alimentaires.

Les méthodes citées à propos des sols sont applicables aux milieux biologiques : Smythe et Gatehouse [107], Menzel et Jackson [80], Jones [57]. Le procédé de minéralisation doit être adapté à l'échantillon : on emploie très fréquemment l'attaque *sulfo-nitro-perchlorique* suivie, après élimination

des excès d'acide, d'une reprise à l'acide chlorhydrique au demi. Il faut ensuite détruire totalement la matière organique et les graisses. La prise d'essai, en général, est de 0,5 à 1 g de produit végétal, 2 à 5 g de graisse, 10 à 50 ml de lait...

La méthode de WAHLIN [114] décrite paragraphe 1.3.1 permet le dosage simultané de Cu, Cd, Ni, Zn. Cependant le plomb donnant une vague qui interfère sur celle du cuivre doit être déterminé séparément ; il doit en être tenu compte dans le dosage du cuivre.

Le cuivre peut être isolé des milieux complexes sur échangeur d'ions : CRANSTON et THOMPSON [25] déterminent le cuivre dans le lait et les produits laitiers après passage de la solution de *p*H 3,5-6,5 à travers une colonne d'*Amberlite* IR-100 ; les traces de cuivre de l'ordre du microgramme, fixées quantitativement sont éluées à l'acide chlorhydrique dilué et déterminées polarographiquement.

On peut encore citer comme exemple typique de dosage du cuivre dans les milieux et liquides biologiques la méthode de HUBBARD et SPETTEL [54] applicable à l'analyse de l'urine, du sang et des tissus : l'échantillon (100 ml d'urine, 10 g de sang, 10 g de tissus) est minéralisé par attaque acide (H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$) : après attaque totale, la solution est évaporée à sec pour éliminer totalement les excès d'acide, et reprise par 100 ml d'eau, 15 ml de citrate d'ammonium à 40 %, 50 ml de sulfite de sodium à 20 % et 100 ml d'ammoniaque (densité 0,9). Cette solution est mise dans une ampoule à décanter de 500 ml, étendue à 400 ml puis extraite quatre fois par agitation avec 10 ml de dithizone à 0,006 % dans le chloroforme (quatre extractions sont suffisantes pour extraire 100 g de cuivre).

Les extraits organiques réunis sont lavés à l'eau ; l'eau de lavage séparée et pouvant retenir des traces de cuivre est agitée avec 5 ml de chloroforme qui sont réunis aux extraits précédents.

La solution chloroformique est lavée par agitation avec 50 ml de solution d'iodure de potassium dans l'acide chlorhydrique (10 g KI dans 400 ml d'eau ; extraire les impuretés par agitation avec une solution de dithizone ; ajouter à la phase aqueuse 6 ml HCl *N* et diluer à 500 ml). On doit s'assurer que la phase aqueuse reste acide et l'on ajoute au besoin 1 goutte d'acide chlorhydrique ; la phase organique (contenant le cuivre) est séparée et la solution aqueuse, lavée avec 5 ml de chloroforme qui sont réunis à la phase précédente. Le cuivre est alors extrait de la solution chloroformique par agitation avec 50 ml d'acide sulfurique à 5 % et 5 gouttes d'eau de brome. La solution aqueuse contenant le cuivre est lavée avec 5 ml de chloroforme puis évaporée à sec jusqu'à dégagement total des vapeurs sulfuriques ; le résidu est redissous dans 3 ml de solution d'électrolyte de base (90 ml de citrate de sodium 0,5 *N* de *p*H 3,8-4,2 et 10 ml de fuschine à 0,05 %).

Le polarogramme est enregistré après déplacement de l'oxygène par courant d'azote ; le potentiel de demi-palier du cuivre est à — 0,35 V ; l'étalonnage est fait à partir de quantités de cuivre de 0 à 100 µg dans 3 ml d'électrolyte.

Les méthodes où intervient une séparation sélective du cuivre sont longues en raison des nombreuses opérations chimiques exigées ; une imprécision peut d'autre part en résulter. Il est parfois possible d'effectuer un dosage polarographique direct sur la solution de l'échantillon ; REED et CUMMINGS [98] procèdent comme suit :

0,5 à 2 g d'échantillon sont attaqués en fiole *Kjeldahl* aux acides nitrique, sulfurique puis perchlorique ; après destruction totale et élimination des excès d'acide le résidu est dissous dans 15 à 20 ml d'eau, additionné d'ammoniaque concentré en léger excès et porté une minute à ébullition. Les hydroxydes précipités sont filtrés et le filtrat évaporé à sec puis redissous dans 10 ml d'électrolyte de base (1 ml de fuschine à 0,05 % et 9 ml de solution acide de citrate de sodium préparée en mélangeant des volumes égaux d'hydroxyde de sodium 0,5 *M* et d'acide citrique 0,5 *M*). La solution est polarographiée après élimination de l'oxygène.

Avant d'appliquer cette technique dans une série d'analyses de routine on doit s'assurer que le cuivre est en concentration suffisante, et ne risque pas d'être gêné par la présence, en quantités importantes, d'ions interférents (Pb, Ni, Mn...).

Le dosage du cuivre dans les eaux naturelles a été étudié par CARRITT [16] : la méthode est rapportée paragraphe 4.2.2, p. 570.

Travaux à consulter :

SZURMAN [110], YAMAMOTO [123] dosage dans les plantes ; CORTES [23], BONASTRE et POINTEAU [9] : dosage dans les vins ; KAHLE et REIF [58] : dosage dans le plasma sanguin ; de FRANSCESCO et FALCHI [42] : dosage dans les aliments ; GORODISKIV et VESELAYA [48] : dosage dans les muscles et les tumeurs ; BRABANT et DEMEY-PONSART [13] : dosage dans la salive et les gencives.

3.1.3. Analyse des métaux et alliages.

Les applications les plus courantes concernent l'analyse des alliages d'aluminium, zinc, fer.

Le dosage du cuivre dans les *alliages d'aluminium*, selon KOLTHOFF et MATSUYAMA [62] a été décrit ci-dessus paragraphe 1.1.2.2 à propos du dosage du fer ; le cuivre est déterminé sur le même polarogramme.

Toutefois si le fer est en quantité importante par rapport au cuivre, la solution initiale de l'alliage doit être traitée à chaud par 0,3 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine 2 *M* pour réduire le fer à l'état ferreux puis jaugée à 25 ml en présence de 0,5 ml de gélatine à 0,5 % et polarographiée.

La détermination de très faibles traces de cuivre dans l'aluminium exige une séparation cuivre-aluminium par précipitation de l'aluminium sous forme d'hydroxyde ; SPALENKA [108] donne la technique suivante :

0,1 à 0,3 g d'alliage est attaqué par 10 ml d'acide chlorhydrique 6 *N* ; la solubilisation est achevée en ajoutant un peu d'acide nitrique ou d'eau

oxygénée à 30 %. La solution est diluée à environ 50 ml, additionnée de 25 ml d'ammoniaque 7 *N*, 1 ml de solution saturée de sulfite de sodium et 1 ml de gélatine à 0,5 % puis jaugée à 100 ml. Une fraction d'environ 10 ml est filtrée puis polarographiée.

Le dosage du cuivre dans les *alliages de zinc* est décrit par HAWKINGS et THODE [51] : 8 g de tournures de zinc sont attaqués à l'acide chlorhydrique concentré puis à l'acide nitrique, la solution est évaporée à sec, reprise par 10 ml d'eau et 7 ml d'acide chlorhydrique concentré puis chauffée 10 à 15 minutes. Après refroidissement, la solution est placée dans une fiole jaugée de 50 ml avec 2,5 ml de gélatine à 0,2 %, 0,1 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine 2 *M* pour réduire les ions ferriques, et finalement jaugée au volume. Le polarogramme est enregistré après élimination de l'air par courant d'azote ; on observe successivement les vagues du cuivre — 0,22 V, plomb — 0,43 V et cadmium — 0,64 V qui permettent la détermination simultanée de ces trois éléments.

Le dosage du cuivre dans les *aciers* et *ferro-alliages* a fait l'objet de très nombreuses études. La méthode de LINGANE et KERLINGER [71] relative au dosage du cuivre, nickel et cobalt dans les aciers a été rapportée paragraphe 1.2 à propos du dosage du cobalt.

On peut encore citer le dosage dans les alliages de *titane* selon MIKULA et CODELL (la méthode est décrite paragraphe 1.2.3), et dans le *plomb* et les alliages *plomb-étain* : DELASSUS [29] expose une technique permettant les dosages simultanés du cuivre, du cadmium et du zinc dans les alliages plomb-étain :

Un échantillon de 0,5 à 0,8 g de limaille est attaqué par 10 ml d'une solution à 10 % de brome dans l'acide bromhydrique ; quand la réaction est achevée, on ajoute 5 ml d'acide sulfurique concentré et l'on chauffe jusqu'à apparition de fumées blanches. Après refroidissement, la solution est étendue à 40 ml puis filtrée ; le filtrat est neutralisé par une solution d'hydroxyde de sodium concentré ($d = 1{,}38$) ; un léger excès est ensuite ajouté ainsi que 25 ml de sulfure de sodium (solution de Na_2S à 50 %). La solution est rapidement chauffée et filtrée ; le précipité est lavé à l'eau légèrement alcaline puis redissous à l'acide nitrique pur ($d = 1{,}38$). Cette solution est portée à ébullition, neutralisée à *p*H 7 avec de l'hydroxyde de sodium, et transvasée dans une fiole jaugée de 150 ml avec 25 ml d'ammoniaque 12 *N*, 10 g de chlorure d'ammonium, 2 ml de solution saturée de sulfite de sodium et 1 ml de solution fraîche de tylose à 2 % puis finalement jaugée à 150 ml ; 10 ml de cette solution sont polarographiés avec anode de mercure, l'oxygène étant éliminé par barbotage d'azote. Les potentiels de demi-palier sont : cuivre — 0,24 et — 0,50 V, cadmium — 0,81 V et zinc — 1,43 V. Les étalons sont constitués à l'aide de solutions de sulfate de cuivre, sulfate de zinc et chlorure de cadmium à des concentrations de 50 à 5 000 µg dans 150 ml d'électrolyse de base.

Travaux à consulter et applications diverses :

MANUELLE et SOSA [74], NEUMANN [93], WECLEWSKA et PICHEN [115], DOLEZAL et NOVAK [38], MIURA [88] : dosage du cuivre dans l'aluminium et ses alliages ; DOLEZAL et HOFMANN [34], GYORBIRO et coll. [49] : dosage dans le zinc ; MUKHINA et coll. [91], DOLEZAL et NOVAK [37] : dosage dans le fer et ses alliages ; MANUELLE et JOTURA [73] : dosage dans le plomb, YONEZAKI [125] : dosage dans les alliages antifriction ; AREFYEVA et PATS [1] : dosage dans l'antimoine ; YOKOSUKA [126], DOLEZAL et NOVAK [38] : dosage dans le nickel ; WAGNER [113] : dosage dans les alliages de titane ; REYNOLDS et SHALGOSKY [100] : dosage dans le calcium ; CRAWLEY [26] : dosage dans le tungstène ; ISRAEL [55] : dosage dans le manganèse ; SAMBUCETTI et coll. [101] : dosage dans l'uranium ; MUROMCEV et RATNIKOVA [92] : dosage dans le platine ; DOLEZAL [31] : dosage dans l'indium ; FUNK et SCHAFFER [44] : dosage dans le chlorure de sodium ; SCHMIDT et BRICKER [104] : dosage dans les sels de vanadium.

3.2. Argent.

Les propriétés similaires des complexes d'argent et de mercure rendent difficile la détermination polarographique de l'argent avec l'électrode à goutte de mercure. On ne connaît pas d'application pratique de la polarographie au dosage des traces ; une vague de réduction est observée en milieu de cyanure de potassium à — 0,3 V et dans un électrolyte de nitrate et sulfocyanure de potassium à — 0,40 V sensible selon CAVE et HUME [18] à une concentration d'argent de 5.10^{-6} *M*.

A consulter:

DOLEZAL et coll. [36] : dosage du complexe Ag-EDTA.

3.3. Or.

Le potentiel de réduction de l'ion Au (III) étant plus positif que le potentiel de dissolution anodique du mercure, il importe de le transformer en ion complexe plus stable que le complexe mercurique correspondant. Ainsi, la polarographie de l'ion Au (III) faite dans un électrolyte d'hydroxyde de potassium 2 *N* donne des vagues à — 0,2, — 0,4 et — 1,1 V par rapport à l'électrode au calomel saturée. Le comportement polarographique de l'or a été spécialement étudié par HERMAN [52] qui recommande de travailler dans un milieu de cyanure ; on observe une première vague au potentiel zéro, correspondant à la réduction du cyanure aurique en cyanure aureux Au (III) → Au (II) puis une seconde à — 1,4 V (par rapport à l'électrode au calomel saturée) qui résulte de la réduction du complexe aureux en métal. En règle générale, la solution d'or à l'état aurique est traitée par un excès d'iodure de potassium destiné à réduire l'or à l'état aureux ; l'iode libéré est déplacé par un excès de sulfite de sodium. La solution est additionnée d'une quantité convenable

de cyanure de potassium pour avoir une concentration finale 0,1 *N* et d'hydroxyde de potassium pour avoir une concentration 2 *N*. Après filtration, la solution est polarographiée entre — 0,7 et — 1,5 V la vague du complexe aureux est à — 1,1 V. La méthode est applicable à l'analyse des minerais.

Le dosage polarographique de l'or à l'état de traces trouve également une application importante en *biologie* et en *médecine* : le traitement de l'arthrite à la myochrysine, l'allochrysine et au sulfure d'or colloïdal donne lieu à une répartition de l'or dans les tissus et organes. Le dosage a été étudié dans l'urine par LINHART [73], MERVILLE et coll. [82], dans le sang et les viscères par MERVILLE et DEQUIDT [81].

La méthode de dosage dans l'urine est la suivante : un échantillon de 40 ml est placé dans un creuset de porcelaine, alcalinisé à l'aide d'hydroxyde de potassium 2 *N* en présence de phénolphatléine, additionné de 50 gouttes d'eau oxygénée à 30 % puis évaporé sur bain de sable et laissé 10 minutes ; on ajoute ensuite 12 gouttes d'acide nitrique concentré, on évapore doucement pendant une heure et demie et l'on calcine au four. Le résidu est ensuite dissous dans 0,5 ml d'eau régale (H_2SO_4, HNO_3, HCl), évaporé à sec et finalement redissous en présence de quelques gouttes de gélatine dans un volume jaugé, tel que la concentration en hydroxyde de potassium soit 2 *N*. Cette solution est polarographiée après élimination de l'oxygène entre — 0,15 et — 0,7 V par rapport à une anode de mercure. La vague de réduction de l'or est à — 0,45 V. La sensibilité est 0,1 µg d'or par ml.

Autre application : dosage de l'or dans les rubis KVACEK [66].

4. ZINC, CADMIUM, MERCURE

4.1. Zinc.

Le zinc donne de très bonnes vagues polarographiques à — 1,06 V en milieu acide et — 1,38 V en milieu ammoniacal. C'est un des éléments les plus facilement déterminables polarographiquement. En outre, le dosage polarographique du zinc dans les échantillons complexes est très souvent préféré aux procédés colorimétriques, spectrophotométriques et surtout spectrographiques. Le courant de diffusion est proportionnel à la concentration du zinc dans d'assez larges limites ; la sensibilité est grande puisque l'on détecte 0,1 µg/ml : en microcellule de 1 ml on dose en quantité absolue de 0,1 à 50 µg de zinc.

Les électrolytes de base les plus employés sont les sels alcalins, nitrates, chlorures, sulfocyanures. La présence d'oxalate ou d'acétate d'ammonium permet de complexer nickel, cobalt, manganèse.

Certains éléments sont gênants en quantités importantes : fer, cobalt, nickel ; des séparations sont alors nécessaires : extraction des ions gênants par solvant, extraction sélective du zinc à la dithizone ou au diéthyldithiocarbamate, précipitation sélective à l'oxine, à l'acide rubéanique ...

On connaît aujourd'hui de très nombreuses applications dans tous les domaines de la chimie analytique.

4.1.1. Analyse des roches, des minéraux, des minerais, des sols.

Il est très difficile de donner une méthode générale car on doit tenir compte de la composition approximative du milieu pour réduire les opérations chimiques préliminaires.

4.1.1.1. *Dosage du zinc après séparation du fer.*

Un exemple typique est le dosage du zinc en présence de grandes quantités de fer, problème classique dans l'étude des roches, sols, minerais ... ; il est indispensable de *séparer le fer* au préalable à l'aide soit d'une *extraction à l'éther*, soit d'une *précipitation à la pyridine*.

La méthode a été étudiée par COOPER et MATTERN [21] au sujet du dosage polarographique des traces de Zn et Cu, dans les pyrites de fer. L'échantillon en solution chlorhydrique est additionné de pyridine et de carboxyméthylcellulose ; le fer précipité est séparé et le zinc dosé polarographiquement dans le filtrat : la méthode est décrite ci-dessus paragraphe 3.1.1 à propos du dosage du cuivre ; elle est difficilement applicable en présence de cobalt, qui donne une vague coïncidant avec celle du zinc ; l'interférence Co-Zn est étalonnée à l'aide de solutions synthétiques témoins.

4.1.1.2. *Dosage du zinc après séparation des éléments traces* :

L'analyse du zinc dans les roches et les sols est étudiée par SMYTHE et GATEHOUSE [107] : les éléments traces Cu, Ni, Co, Zn et Cd sont simultanément précipités de la solution acide de l'échantillon minéralisé, à l'état de rubéanates selon la méthode décrite au paragraphe 1.2.1. Après destruction du complexe à l'acide perchlorique, le cobalt qui interfère dans le polarogramme du zinc est séparé à l'α-nitroso-β-naphtol ; le dosage polarographique simultané de Cu, Cd, Ni, Zn est opéré comme décrit au paragraphe 1.3.1, ci-dessus.

La méthode la plus classiquement utilisée met en jeu une séparation sélective à la dithizone. MENZEL et JACKSON [80] ont mis au point le dosage simultané de Cu, Zn dans les sols après avoir extrait les deux éléments à la dithizone selon le processus décrit ci-dessus paragraphe 3.1.1.

La méthode la plus générale comporte une élimination préalable du cuivre, nickel, manganèse et cobalt ; on trouve dans la littérature de très nombreuses références sur l'amélioration de la technique expérimentale et ses applications pratiques.

La méthode d'analyse des sols, roches ... est la suivante : un échantillon de 1 g contenant entre 5 et 50 μg de zinc est solubilisé par attaque acide (fluorhydrique-perchlorique) ou par fusion alcaline (carbonate de sodium). Le résidu est dissous dans 50 ml d'acide chlorhydrique au demi ; la silice est insolubilisée et filtrée. Le filtrat est recueilli dans un bécher de 250 ml dans lequel on ajoute 10 ml de citrate d'ammonium à 40 % et 100 ml d'eau ; le

*p*H est amené à 8,3 avec de l'ammoniaque en présence d'une goutte de phénolphtaléine à 0,1 % pour obtenir le virage au rouge (le contrôle peut être fait au *p*H mètre). La solution est transférée dans une ampoule à décanter de 250 ml pour être extraite trois ou quatre fois par agitation avec 10 ml de solution de dithizone à 0,02 % dans le chloroforme. Les phases organiques sont recueillies et réunies dans une autre ampoule à décanter pour être extraite deux fois par agitation avec 10 ml d'acide chlorhydrique 0,5 *N*. La solution chlorhydrique est évaporée à sec dans un bécher de 50 ml ; le résidu organique est détruit par l'eau oxygénée à 130 volumes (traiter trois fois avec 2 ml d'eau oxygénée). L'extrait sec est finalement dissous dans 20 ml d'un électrolyte de base de sulfocyanure de potassium 0,025 *N* et d'acétate d'ammonium 0,1 *N* (composition pour un litre KSCN 2,425 g, HCH_3COO pur 6 ml, NH_4OH concentré 8,5 ml ; ajuster le *p*H à 4,6 et jauger à 1 litre).

Le polarogramme est enregistré, après élimination de l'oxygène par barbotage d'azote, entre — 0,8 et — 1,35 V ; l'étalonnage est effectué par addition d'une quantité connue de zinc (5 à 100 µg Zn sous forme de $ZnSO_4$) à la solution de l'échantillon dans l'électrolyte.

L'analyse des extraits de sols à l'acide acétique dilué, l'acétate d'ammonium ... exige une prise d'essai de 10 g. L'extrait est évaporé à sec et traité comme ci-dessus.

4.1.1.3. *Dosage du zinc sans séparation.*

Dans certaines conditions, en particulier, lorsque le zinc se trouve en concentration notable par rapport aux autres éléments traces, il est possible de polarographier directement l'échantillon minéralisé, après solubilisation dans l'électrolyte de base. VERDIER, STEYN et EVE [111] utilisent à cet effet un électrolyte de base contenant des ions fluorures pour complexer le fer, et sulfocyanures pour complexer cuivre, plomb, cadmium, nickel, cobalt :

Un volume de 10 ml de solution chlorhydrique de l'échantillon contenant entre 10 et 100 µg de zinc est mis dans une fiole jaugée de 25 ml, et le *p*H amené à 2. On ajoute 0,40 g de fluorure de sodium pour réduire la coloration due aux ions ferriques, puis 1 ml de sulfocyanure à 15 % une goutte de bleu de bromocrésol à 0,1 %, puis goutte à goutte de l'ammoniaque jusqu'à obtention d'une coloration bleu-vert (*p*H 6-7). Après addition de 0,2 ml d'agar-agar à 0,2 % comme anti-maximum, la solution est jaugée à 25 ml et polarographiée comme indiqué ci-dessus. La vague du zinc est à — 1,03 V par rapport à l'électrode au calomel saturée.

Travaux à consulter sur l'analyse des roches, sols, minerais, minéraux ...

SMYTHE et GATEHOUSE [107] : dosage dans les roches et sols ; JONES [57], MENZEL et JACKSON [80], BAJESCU et MOROSOV [3], MARTIN [76], DUCA et STANESCU [39] : dosage dans les sols ; AUBRY et coll. [2] : dosage dans les minerais de fer ; COOPER et MATTERN [21], LASIEWIEZ et ZAWADZKA [67] : dosage dans les pyrites ; SEMERANO et GAGLIARDO [105] : dosage dans les minerais ; CERNATESCU et coll. [19] : dosage dans les minerais complexes;

RALEA et RADU [97] : dosage dans les minerais stériles ; BORLERA [10] : dosage dans les calcaires ; ZAREMBA [127] : dosage dans les sulfures ; KRAL et KYSIL [64] : dosage dans les minerais du manganèse ; SCHARRER et MUNK [103] : dosage dans les sols et les engrais.

4.1.2. Analyse des milieux végétaux et animaux, des eaux.

La plupart des techniques de dosage polarographique du zinc dans les sols et les roches sont applicables à l'analyse des milieux végétaux et animaux dans la mesure où l'échantillon a été minéralisé et solubilisé dans des conditions convenables ; il convient de détruire totalement la matière organique soit par calcination à une température inférieure à 500 °C, soit par attaque acide (nitro-perchlorique) ; il est nécessaire en outre, d'éliminer la silice par insolubilisation à l'acide chlorhydrique ou volatilisation à l'acide fluorhydrique (voir Première Rartie).

La méthode de dosage du zinc après séparation à la dithizone, décrite au paragraphe précédent (4.1.1) est applicable aux échantillons végétaux :

Une quantité de 1 g de plante séchée est calciné à 450 °C ; les cendres sont fondues au carbonate de sodium ; le résidu est repris par 25 ml d'acide chlorhydrique au demi ; la silice est insolubilisée et filtrée ; le filtrat est traité comme indiqué pour les extraits de sols, paragraphe 4.1.1.2.

Une méthode de dosage de Zn et Mn dans les sols et les végétaux, après séparation au diéthyldithiocarbamate est décrite par JONES [57] : voir chapitre XX, paragraphe 7.1.1.

Le dosage direct sur la solution des cendres dans un électrolyte de base de fluorure de sodium et sulfocyanure de potassium est possible selon VERDIER, STEYN et EVE [111]. Le processus expérimental est en tous points analogue à celui décrit au paragraphe 4.1.1.3 ; les risques d'interférence du fer et de l'aluminium sont d'ailleurs plus limités que dans la technique d'analyse des sols. Le calcium, le magnésium, le sodium et le potassium, qui donnent des vagues polarographiques à des potentiels plus négatifs, ne sont pas gênants. Dans un électrolyte de fluorure de sodium 0,4 *M* et sulfocyanure de potassium 0,062 *M* de *p*H 6-7, il est souvent possible de déterminer simultanément le cuivre au potentiel — 0,45 V, le nickel à — 0,68 V, le zinc à — 1,03 V, le cobalt à — 1,3 V et le manganèse à — 1,55 V.

HINSWARK et coll. [53] ont étudié également une méthode d'analyse directe des cendres végétales, traitées au versénate de sodium et solubilisées dans une solution d'hydroxyde de sodium. Les cendres de 2 g de plante sont dissoutes dans 2 ml d'acide chlorhydrique 6 *N*. La solution est évaporée à sec et le résidu repris par 2 ml d'une solution de versénate tétrasodique 1 *M*. Après nouvelle évaporation, le résidu est dissous dans 25 ml d'hydroxyde de sodium 1,5 *M* ; la solution est filtrée et polarographiée : l'ion zincate donne une vague polarographique vers — 1,50 V par rapport à une anode de mercure ; ni le fer, ni le cuivre ne gênent le dosage du zinc.

Le dosage dans les eaux est étudié par CARRITT [16] la méthode est rapportée dans le présent chapitre, paragraphe 4.2.2.

Travaux à consulter sur le dosage du zinc dans les produits végétaux et animaux, les eaux :

MENZEL et JACKSON [80], YAMAMOTO [122-123], SZURMAN [110], HINSWARK et coll. [53], BARROWS et coll. [5]: dosage dans les milieux végétaux; JONES [57], SCHARRER et MUNK [103], WEITZEL et FRETZDORFF [116] : dosage dans les tissus végétaux et animaux et dans les milieux biologiques divers ; LEEUVEN [68] : dosage dans le foie ; KAHLE et REIF [58] : dosage dans le plasma sanguin ; GORODISKIV et coll. [48]: dosage dans les muscles et tumeurs ; BRABANT et DEMEY-PONSART [13] : dosage dans la salive ; WAHLIN [114] : dosage dans la cellulose et la levure ; BONASTRE et POINTEAU [9] : dosage dans les vins ; PRZYBYLSKI et SZYSZKO [95] : dosage dans les produits alimentaires ; DOBROVOLSKIV et coll. [30] : dosage dans les eaux ; VIGNOLI et CRISTAU [112] : dosage dans l'insuline ...

4.1.3. Analyse des métaux et alliages.

Le dosage polarographique du zinc intéresse les alliages à base de cuivre, aluminium, magnésium, plomb, fer ...

La méthode de dosage du zinc dans le *cuivre* comporte une séparation électrolytique du cuivre ; elle permet également la détermination du nickel. Le processus expérimental est le suivant, d'après MEITES [78] :

Un échantillon de 1 g de cuivre est solubilisé à l'acide nitrique dilué dans une fiole jaugée de 250 ml, dans laquelle on ajoute 60 ml d'une solution fraîche d'ammoniaque 4 *M*, chlorure d'ammonium 4 *M*, chlorhydrate d'hydrazine 1 *M* ; il y a formation de complexe cuprique, réduit ensuite à l'état cupreux :

$$4\,Cu\,(NH_3)_4^{++} + N_2H_4 \rightarrow 4\,Cu\,(NH_3)_2^{+} + 4\,NH_4^{+} + N_2$$

quand le dégagement d'azote cesse, la solution est diluée au volume, une fraction aliquote est électrolysée dans une cellule analogue à celle décrite chapitre IV, paragraphe 2.2. Le potentiel de la cathode de mercure est maintenu à — 0,85 V par rapport à l'électrode au calomel saturée. Il convient d'éliminer l'air pendant l'électrolyse pour éviter l'oxydation du complexe cupreux ammonique. Après 45 à 60 minutes d'électrolyse, le cuivre restant dans la solution est de l'ordre de 0,01 % de la quantité initiale. Une fraction aliquote est prélevée sans arrêter le courant d'électrolyse, et tranférée dans la cellule électrolytique, avec 1 goutte de solution aqueuse de *Trilon* X-100 à 2 % (antimaximum). L'air dissous est chassé par un courant d'azote, et le polarogramme enregistré entre — 0,8 et — 1,5 V. On observe à — 1,09 V la vague du nickel et à — 1,32 V la vague du zinc. L'étalonnage est fait à partir de solutions titrées. Un essai témoin à blanc est polarographié dans les mêmes conditions. On détermine ainsi dans le cuivre les traces de nickel et zinc de quelques p. p. m.

Le dosage du zinc dans l'*aluminium* est décrit ci-dessus paragraphe 1.3.2 à propos du dosage du nickel ainsi que chapitre XXII, paragraphe 2.3.2 à propos du dosage du plomb. On peut retenir également la méthode de SPALENKA [108] applicable aux alliages d'aluminium contenant du zinc, du cuivre et du nickel.

Un échantillon de 0,5 g est solubilisé dans une fiole jaugée de 50 ml, avec 10 ml d'hydroxyde de sodium 3,5 *M* ; 10 ml d'eau sont ensuite ajoutés ainsi qu'une quantité convenable de chlorure d'ammonium pour que la solution finale soit moléculaire en NH_4Cl et 5 *M* en NH_4OH. Après addition de 1 ml de solution de sulfite de sodium saturé, et 2 ml de gélatine à 0,5 % la solution est jaugée au volume puis polarographiée dans les conditions classiques. On détermine ainsi 0,007 à 4 % de zinc dans l'échantillon.

L'analyse des alliages de magnésium a été étudiée récemment par GAGE [45] qui donne une technique opératoire permettant la détermination simultanée de l'aluminium (voir chapitre XII, paragraphe 1.1).

DELASSUS [29] et COZZI [24] ont étudié les alliages à base de *plomb* et d'*étain* : la technique de dosage du zinc a été rapportée paragraphe 3.1.3 relatif au dosage du cuivre.

GIERST et DUBRU [47], SCACCIATI et d'ESTE [102] ont étudié le dosage des traces de zinc dans le *cadmium* : l'échantillon est attaqué et dissous à l'acide nitrique, la solution neutralisée est passée sur une colonne de résine **Dowex** 50 sous forme ammonium. Le zinc est ensuite sélectivement élué par une solution de citrate d'ammonium 0,25 *M*, *p*H 4, puis polarographié dans un électrolyte de base d'ammoniaque, chlorure d'ammonium, sulfite de sodium, gélatine.

Parmi les nombreuses techniques de dosage du zinc, dans les *aciers* et alliages à base de *fer*, on peut retenir le mode opératoire récemment mis au point par MIGEON [84] : il comporte une précipitation du fer à l'état d'hydroxyde, une séparation électrolytique du cuivre, une extraction du zinc à la dithizone, enfin un dosage polarographique en milieu ammoniacal. On opère comme suit :

Attaquer 2,5 g de métal par 50 ml d'acide nitrique concentré ; ajouter 125 ml de tampon ammoniacal (composition pour 1 litre : NH_4OH, $d = 0{,}92$, 600 ml, NH_4Cl 53 g) et 1 g de persulfate d'ammonium ; agiter et laisser reposer ; centrifuger et séparer l'insoluble ; concentrer la solution ; ajouter 20 ml d'acide nitrique ($d = 1{,}38$) ; amener à sec et reprendre par 20 ml d'acide nitrique ($d = 1{,}38$) ; amener de nouveau à sec et reprendre par 12 gouttes d'acide nitrique et 12 gouttes d'acide sulfurique ($d = 1{,}84$). Verser la solution dans une cellule d'électrolyse à électrode de platine et diluer avec 50 ml ; électrolyser 45 minutes avec un courant de départ de 0,4 A ; évaporer ensuite la solution avec les eaux de rinçage des électrodes ; reprendre par 10 ml d'acide chlorhydrique 0,1 *N*, neutraliser à l'ammoniaque ($d = 0{,}92$) et ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique 0,1 *N*. Verser dans une ampoule à décanter avec 1 g d'hydroxylamine, extraire les traces de cuivre par 30 ml de solution de dithizone purifiée à 0,01 % dans le tétrachlorure de carbone. Ajouter 3 gouttes de vert de bromocrésol et verser l'acétate de sodium 2 *M* jusqu'à virage franc

au bleu. Extraire par plusieurs fractions de dithizone à 0,01 *M* ; transvaser la phase organique dans une ampoule à décanter contenant 40 ml d'acide chlorhydrique 0,02 *N* et agiter pour amener le zinc dans la phase aqueuse, séparer et faire une nouvelle extraction à l'acide chlorhydrique. Evaporer à sec les phases aqueuses en présence de 5 gouttes d'acide perchlorique ($d = 1{,}61$ et 5 gouttes d'acide sulfurique ($d = 1{,}84$) jusqu'à dégagement de fumées blanches ; reprendre à l'eau distillée, neutraliser la solution et ajouter 3,7 ml d'ammoniaque ($d = 0{,}92$), ajouter 5 gouttes de gélatine à 0,5 % ; jauger au volume de 50 ml. Polarographier une fraction de la solution après élimination de l'oxygène ; mesurer la vague du zinc à — 1,4 V. Etalonner par addition d'une quantité connue de zinc ; faire une solution témoin dans les mêmes conditions. La méthode est sensible à quelques p.p.m. de zinc dans l'échantillon.

Cette méthode sépare la presque totalité des autres éléments pouvant interférer ; elle est applicable aux aciers, aux fontes, au fer purifié, d'une façon générale à tous les produits ferreux.

Travaux à consulter sur le dosage du zinc dans les métaux et alliages :

MIGEON [84], KRAL et KYSIL [64] : dosage dans les métaux et alliages ferreux, les métaux purs, les ferromanganèses ; MEITES [78], LINGANE [70], MIURA [89] : dosage dans le cuivre, les alliages à base de cuivre, les sels de cuivre ; CURRY et KING-COX [27], WECLEWSKA et PICHEN [115] : dosage dans le bronze d'aluminium et dans l'aluminium pur ; AREFYEVA et PATS [1] : dosage dans l'antimoine, l'étain et leurs alliages ; DELASSUS [29] : dosage dans le plomb et les alliages plomb-étain ; YONEZAKI [125] : dosage dans les métaux antifriction ; DEAL [28] : dosage dans l'or ; GAGE [45] : dosage dans les alliages de magnésium ; ISRAEL [55] : dosage dans le manganèse.

4.1.4. Applications diverses du dosage du zinc.

Les autres applications du dosage polarographique du zinc à l'état de traces se ramènent en général à l'un des problèmes déjà traités. On pourra en outre se reporter aux références suivantes :

RADMACHER et SCHMITZ [97] : dosage dans les cendres de combustibles ; WILEY et coll. [117] : dosage dans les huiles combustibles ; SAMBUCETTI et coll. [101] : dosage dans l'uranium et ses composés ; KHALAFALLA et FARAH [60] : dosage dans les calamines ; HALBROOK [50] : dosage dans les engrais ; FRIEDRICH [43], WILLIAMS et SCHWENKLER [118] : dosage dans les verres ; FUNK et SCHAFFER [44] : dosage dans le chlorure de sodium ; BORLERA [10] : dosage dans le calcaire ; SCHARRER et MUNK [103] : dosage dans les engrais.

4.2. Cadmium.

Le cadmium donne de très bonnes vagues polarographiques et son dosage ne présente pas de difficultés spéciales ; cependant, la concentration relativement faible du cadmium dans les milieux *végétaux*, *animaux* et dans les *sols*, exige l'extraction préliminaire et le déplacement des ions gênants. Le poten-

tiel de demi-palier de la vague de réduction de l'ion Cd (Cd (II) → Cd) est à — 0,63 V en milieu acide ou neutre, à — 0,85 V en milieu ammoniacal, — 1,19 V en milieu de cyanure et — 0,68 V en milieu de tartrate.

Les méthodes polarographiques sont applicables au dosage dans les roches et les sols, dans les milieux végétaux et animaux, dans les alliages principalement à base de zinc, plomb et étain ; elles sont souvent préférées aux méthodes spectrales.

4.2.1. Dosage du cadmium dans les sols, les roches, les minerais.

Le dosage dans les roches a été étudié par SMYTHE et GATEHOUSE [107] et décrit dans le présent chapitre paragraphes 1.2.1 et 1.3.1 relatifs aux dosages du cobalt et du nickel ; la technique permet de détecter 2 p.p.m. de cadmium dans l'échantillon.

BAJESCU et MOROZOV [3] emploient une extraction à la diphénylthiocarbazone pour séparer le plomb et le cadmium dans un extrait de sol à l'acide chlorhydrique, suivie d'un dosage polarographique en milieu tartrique : l'échantillon est attaqué à l'acide perchlorique, et repris, après évaporation par une solution chlorhydrique de *p*H 2. Le cuivre est extrait à la diphénylthiocarbazone en solution chloroformique ; la phase aqueuse est amenée à *p*H 8,5 et de nouveau extraite à la diphénylthiocarbazone : nickel, cobalt, cadmium et plomb passent dans la phase organique ; celle-ci est évaporée à sec, le complexe organique est détruit et le résidu polarographié dans un électrolyte de tartrate de sodium. La vague du plomb est à — 0,67 V, celle du cadmium à — 0,87 V.

Les méthodes d'analyse des milieux végétaux et animaux décrites paragraphe suivant sont également applicables à l'analyse des sols et des roches.

On pourra consulter également les travaux suivants : MANUELLE et SOSA [75] : dosage dans la lithopone ; CERNATESCU et coll. [19] : dosage dans les milieux complexes ; PLASIL et WEISS [94] : dosage dans les minerais de plomb et de cuivre.

4.2.2. Analyse des milieux végétaux et animaux et des eaux.

CHOLAK et HUBBARD [20] ont présenté une étude comparative des méthodes spectrographique, colorimétrique et polarographique de dosage du cadmium dans les milieux biologiques ; on peut conclure avec ces auteurs que la méthode polarographique est la plus convenable pour l'analyse du cadmium dans les milieux complexes. Elle permet de détecter et mesurer des quantités de cadmium de 1,5 à 500 μg dans 3 ml d'électrolyte. Les métaux Cd, Pb, Zn ... sont extraits du milieu à la di-β-naphthylthiocarbazone (ou à la dithizone ;) les complexes de Pb et Zn sont séparés du cadmium par extraction acide ; le complexe de cadmium est détruit et polarographié dans un électrolyte de chlorure de potassium et acide chlorhydrique. Le mode opératoire est le suivant :

Une quantité de 5 à 20 g de tissu animal, produit végétal sec ... est minéralisée par attaque sulfonitrique et nitroperchlorique. Les acides sont ensuite évaporés et le résidu, dissous à l'eau, est transféré dans une ampoule à décanter de 125 ml avec 15 ml de citrate d'ammonium à 40 % (dissoudre 400 g d'acide citrique dans 600 ml d'eau, neutraliser en présence de rouge de phénol à l'ammoniaque concentré jusqu'au virage, finalement diluer à 1 000 ml). Le volume de solution est étendu à 50 ml, additionné de 2 gouttes de rouge de phénol et d'une quantité convenable d'ammoniaque concentré pour obtenir le virage au rouge (*p*H 8,3).

Les métaux Cd, Zn, Pb .. sont extraits par agitation plusieurs fois, avec 5 ml de di-β-naphthylthiocarbazone (ou 5 ml de dithizone) en solution à 0,02 % dans le chloroforme. Les extraits organiques sont recueillis et réunis dans une seconde ampoule à décanter pour être ensuite lavés par agitation avec 50 ml d'eau, lesquels sont ensuite lavés au chloroforme ; ce dernier est réuni à l'extrait organique précédent. La solution chloroformique est extraite ensuite par agitation avec 50 ml d'acide chlorhydrique 0,2 *N* : le cadmium passe dans la phase aqueuse qui est lavée alors au chloroforme puis recueillie dans un bécher de 100 ml pour être évaporée à sec sur plaque chauffante.

Le résidu est dissous par 3 ml d'une solution de chlorure de potassium 0,1 *N* et d'acide chlorhydrique ; la solution est transférée dans la cellule polarographique : l'oxygène est déplacé par courant d'azote et le polarogramme enregistré entre — 0,5 et — 0,9 V par rapport à une électrode de référence au calomel saturée. La vague du cadmium est à — 0,7 V. La courbe d'étalonnage est obtenue à partir de solutions pures de cadmium contenant 2 à 500 µg de Cd traités comme les échantillons. Les milieux liquides sont au préalable, évaporés à sec puis traités comme ci-dessus ; les prises d'essai sont les suivantes : urine 50 à 100 ml ; sang 5 g ; eaux 100 à 1 000 ml ...

Une intéressante méthode de séparation et de dosage des éléments traces dans les eaux naturelles a été étudiée par CARRITT [16] : les métaux Cd, Pb, Zn, Mn, Co, Cu sont isolés du milieu, sous forme de *dithizonates*, chromatographiquement séparés des autres constituants, sur colonne d'acétate de cellulose. L'élution est faite à l'acide chlorhydrique pour Pb, Zn, Cd, Mn et à l'ammoniaque pour Co et Cu. L'éluat est évaporé, le complexe détruit, et le résidu repris dans l'électrolyte de base puis polarographié.

L'acétate de cellulose, sélectionné entre les tamis 18 et 25 est d'abord saturé de dithizone par agitation : 10 g d'acétate de cellulose sont chauffés dans 100 ml de solution de dithizone à 0,05 % dans le tétrachlorure de carbone. La colonne chromatographique est préparée en plaçant dans un tube de 25 cm de longueur sur 1 cm de diamètre, 2 g de cellulose non traitée puis 3 g de cellulose traitée, et en versant par-dessus 2 ml de tétrachlorure de carbone qui sont répartis dans la colonne par aspiration à la partie inférieure : la colonne est ensuite lavée par 100 ml d'acide chlorhydrique *M* et 200 ml d'eau pure.

L'échantillon d'eau étudié contenant de 1 à 3 000 µg d'éléments traces est ajusté à *p*H 7 puis versé sur la colonne et recueilli dans une fiole à vide montée

à l'extrémité inférieure de la colonne ; le vide est réglé pour que le débit soit de l'ordre de 2 litres par heure. Les métaux Pb, Zn, Cd, Mn (II), Cu, Co sont retenus à l'état de dithizonates ; Pb, Zn, Cd et Mn sont élués par 50 ml d'acide chlorhydrique *M* ; la colonne, une fois lavée à l'eau, est en état de servir de nouveau. L'éluat est additionné de 0,5 ml d'acide sulfurique, évaporé à sec jusqu'à dégagement de fumées blanches, repris par 1 ml d'acide nitrique et de nouveau évaporé. Le résidu est dissous dans 5 à 7 ml de chlorure de potassium *M* contenant 0,001 % de gélatine, transféré dans une fiole jaugée de 10 ml et le volume ajusté avec du chlorure de potassium *M*. La solution est polarographiée dans les conditions classiques. On observe successivement les vagues de Pb, Cd et Zn.

Cette méthode est applicable au dosage de Co et Cu : l'élution de la colonne est alors faite avec 50 ml d'ammoniaque concentrée ; l'éluat est évaporé à sec et traité comme ci-dessus à l'acide sulfurique et à l'acide nitrique et finalement dissous dans un électrolyte d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium moléculaire contenant 0,001 % de gélatine. L'élution à l'ammoniaque détruit la dithizone si bien que l'adsorbant doit être retraité avant de servir à nouveau.

L'analyse des produits organiques a été étudiée par WAHLIN [114] ; la technique a été rapportée dans le présent chapitre paragraphes 1.1.1 et 1.3.1 relatifs aux dosages du fer et du nickel ; cette méthode ne comporte pas d'extraction des éléments traces et exige par suite une concentration de cadmium dans l'échantillon supérieure à 25 p.p.m.

A consulter également :

GORODISKIV et coll. [48] : dosage du cadmium dans les muscles et les tumeurs ; BUTTS et MELLON [15] : dosage dans les eaux industrielles.

4.2.3. Analyse des métaux, alliages et produits divers.

Le dosage du cadmium intéresse spécialement les alliages à base de zinc, plomb, étain.

L'analyse des alliages à base de zinc permet la détermination simultanée du plomb et du cadmium. La méthode est la suivante d'après COPELAND et GRIFFITH [22] : un échantillon de 25 g est dissous dans 125 ml d'acide chlorhydrique concentré ; quelques ml d'eau oxygénée sont ajoutés pour faciliter la dissolution. Après refroidissement, la solution est étendue et jaugée à 250 ml. Une fraction aliquote de 25 ml est évaporée à sec ; le résidu est dissous dans 10 ml d'eau et 1 ou 2 gouttes d'acide chlorhydrique 12 *M*, transféré dans une fiole jaugée de 25 ml avec 2 ml de gomme arabique à 1 % (comme antimaximum) et jaugée au volume de 25 ml. Cette solution est polarographiée dans les conditions classiques, l'oxygène est chassé par un courant d'azote et le polarogramme enregistré à partir de — 0,2 V ; on observe la vague du plomb à — 0,4 V et celle du cadmium à — 0,6 V par rapport à l'électrode au calomel saturée.

L'étain et le thallium interfèrent par coïncidence de leurs vagues avec celles du plomb et du cadmium ; le fer Fe (III) interfère et doit être réduit à l'état Fe (II). L'étain et l'indium, également gênants, sont facilement séparés à *p*H 5,6 par précipitation à l'ammoniaque avant de polarographier la solution. La méthode permet de déterminer facilement 10 p.p.m. de plomb et de cadmium dans le zinc.

L'analyse des *minerais de zinc* suit un mode opératoire analogue pour déterminer le plomb et le cadmium :

1 g d'échantillon est attaqué par 10 ml d'acide chlorhydrique concentré chaud ; la solution est transvasée dans une fiole jaugée de 50 ml avec quelques gouttes d'acide nitrique en quantité juste suffisante pour achever la dissolution, puis étendue d'un égal volume d'eau. On ajoute 1 g d'aluminium pur, en poudre pour précipiter le cuivre et réduire le fer à l'état Fe (II) puis, après solubilisation de l'aluminium, 2,5 ml de gélatine à 0,2 % et une quantité d'eau convenable pour jauger au volume. On doit éviter le contact de la solution avec l'air qui peut réoxyder le fer (II). Le polarogramme est enregistré comme ci-dessus ; la vague du plomb est à — 0,45 V, celle du cadmium à — 0,66 V.

Le dosage des traces de cadmium dans le *plomb* et dans les *alliages plomb-étain* est décrit au paragraphe 3.1.3 du présent chapitre à propos du dosage du cuivre (DELASSUS) [29].

Autres applications du dosage du cadmium dans les métaux et produits divers :

YONEZAKI [125] : dosage dans les métaux antifriction ; DOLEZAL et HOFMANN [34], BAYEV et KOVALENKO [6], KEMULA et HULANICKI [59], SEMPELS et CARLIER [106] : dosage dans le zinc et les alliages à base de zinc ; MUKHINA et coll. [90], KREJMER et coll. [65] : dosage dans le nickel et alliages à base de nickel; ISRAEL [55] : dosage dans le manganèse; GANDON et JAUDON [46] : dosage dans les produits sidérurgiques divers ; AREFYEVA et PATS [1] : dosage dans l'antimoine, l'étain et leurs alliages ; MANUELLE et JOTURA [73] : dosage dans le plomb ; DOLEZAL [31] : dosage dans l'indium ; SAMBUCETTI et coll. [101] : dosage dans l'uranium et ses composés ; SCHMIDT et BRICKER [104] : dosage dans les sels de vanadium ; DEAL [28] : dosage dans l'or ; FRIEDRICH [43] WILLIAMS et SCHWENKLER [118] : dosage dans les verres ...

4.3. Mercure.

Le mercure donne des vagues polarographiques correspondant à Hg (II) et Hg (I) étudiées par KOLTHOFF et MILLER [63], BENESCH et BENESCH [7], MICHEL [83].

Il n'existe pas d'applications de la polarographie au dosage des traces de mercure.

BIBLIOGRAPHIE

[1] AREFYEVA, T. V. et PATS, R. G., Détermination polarographique de Cu, Cd, Ni, Pb, Zn dans l'antimoine métallique et ses alliages et également dans l'étain et ses alliages (russe). *Sbor. Nauch. Tr. Inst. Tsvet. Metal.* **10**, p. 353-357 (1955).

[2] AUBRY, J., TURPIN, G. et LAPLACE, G., Détermination de quelques éléments peu abondants dans les minerais de fer de Lorraine. *Rev. Metal.* **69**, p. 737-740 (1952).

[3] BAJESCU, N. et MOROSOV, I., Détermination polarographique de Cu, Pb, Cd, Ni, Co et Zn dans les sols (roumain). *Revista Chim.* **6**, p. 670-673 (1955).

[4] BAJESCU, N. et MOROSOV, I., Microdétermination du cuivre dans les sols par la méthode polarographique (roumain). *Com. Acad. Rep. Pop. Rom.* **2**, p. 575-580 (1952).

[5] BARROWS, H. L., DROSDOFF, M. et GROPP, H. A., Détermination polarographique rapide et directe du zinc dans les solutions de cendres de plantes (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **4**, p. 850-853 (1956).

[6] BAYEV, F. K. et KOVALENKO, P. N., Détermination polarographique simultanée de Pb, Sn, Cd, dans le zinc métallique et les bains de zinc (russe). *Zavod. Lab.* **21**, p. 1170-1172 (1955).

[7] BENESCH, R. et BENESCH, R. E., Etude polarographique des composés organiques mercuriques (anglais). *J. Am. Chem. Soc.* **73**, p. 3391 (1951).

[8] BIEN, G. S. et GOLDBERG, E. D., Détermination du fer ferreux et ferrique dans les minéraux réfractaires (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 97-98 (1956).

[9] BONASTRE, J. et POINTEAU, R., Dosage polarographique des cations lourds dans les vins. *Chim. Anal.* **39**, p. 193-196 (1957).

[10] BORLERA, L. M., Dosage par la méthode polarographique du zinc dans les matériaux calcaires (italien). *Atti. Acad. Sci. Torino* **91**, p. 56-59 (1956-1957).

[11] BORETSKAYA, V. A., STROMBERGA, A. G. et NARAVOVICH, L. D., Détermination polarographique du cobalt dans les minerais (russe). *Zavod. Lab.* **20**, p. 261-266 (1954).

[12] BOYARD, G., Analyse chimique rapide des minerais du plomb et du zinc par polarographie. *Rev. Ind. Miner.* **54**, p. 1009-1015 (1953).

[13] BRABANT, H. et DEMEY-PONSART, Mme, Nouvelles recherches polarographiques sur la gencive humaine. *Rev. Stomato. Fr.* **54**, p. 215-220 (1953).

[14] BREZINA, M. et ZUMAN, P., *Polarography in medicine, biochemistry and pharmacy.* Ed. Interscience Pub. Inc. N. Y. (1958).

[15] BUTTS, P. G. et MELLON, M. G., Dosage polarographique des métaux dans les résidus industriels (anglais). *Sewage Ind. Wastes* **23**, p. 59-63 (1951).

[16] CARRITT, D. E., Séparation et concentration des métaux traces des eaux naturelles (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1927-1928 (1953).

[17] CARSON, R., Détermination polarographique de Tl, Fe, et Cu dans le cadmium métallique de haute pureté (anglais). *Analyst.* **83**, p. 472-476 (1958).

[18] CAVE, G. C. B. et HUME, D. N., Détermination polarographique des faibles concentrations d'argent (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 588 (1952).

[19] CERNATESCU, R. RALEA, R., BURLACU, G., FURNICA, M., BOT, O. et RADU, M., Méthodes d'analyses polarographiques pour Fe, Cu, Pb, Cd et Zn dans les minerais complexes et les concentrés de Pb, Zn et Cu (roumain). *Bull. Stuntif. Sect. Stun. Teh. Chim.* **6**, p. 185-200 (1954).

[20] CHOLAK, J. et HUBBARD, D. M., Dosage du cadmium dans le matériel biologique par des méthodes spectrographiques, polarographiques et colorimétriques (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **16**, p. 333 (1944).

[21] COOPER, W. C. et MATTERN, P. J., Détermination polarographique de petites quantités de métaux dans les pyrites de fer (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 572-576 (1952).

[22] COPELAND, L. C. et GRIFFITH, F. S., Polarographe manuel pour les dosages rapides de Pb et de Cd dans le zinc (anglais). *Anal. Chem.* **22**, p. 1269-1271 (1950).

[23] CORTES, I. M., Teneur de cuivre dans le vin : sa détermination polarographique (anglais). *Inform. Quim. Analit.* **7**, p. 67-70 (1953).

[24] COZZI, D., Dosage polarographique des impuretés : Fe, Cu, Cd, Zn, Sb et Sn dans le plomb raffiné (allemand). *Anal. Chim. Acta* **4**, p. 204-210 (1950).

[25] CRANSTON, H. A. et THOMPSON, J. B., Usage d'une résine échangeuse d'ions dans la détermination des traces de cuivre avec référence spéciale au lait liquide et en poudre (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **8**, p. 323 (1946).

[26] CRAWLEY, R. H., Détermination des impuretés dans le tungstène. Détermination du cuivre. Détermination du fer (anglais). *Anal. Chim. Acta* **13**, p. 373-378 (1955).
[27] CURRY, D. R. et KING-COX, J. T., La détermination polarographique du zinc dans le bronze d'aluminium (anglais). *Metallurgia G. B.* **54**, p. 204-206 (1956).
[28] DEAL. S. B., Détermination polarographique du zinc dans l'or (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1459-1460 (1954).
[29] DELASSUS, G., Etude sur le dosage de quelques impuretés dans le plomb et les alliages Pb-Sn. *Chim. Anal.* **37**, p. 241-242 (1955).
[30] DOBROVOLSKIV, M. F., KOZARENKO, T. N. et KOROLEVA, V. I., Détermination polarographique du zinc dans les eaux minérales (russe). *Ukraine Khim. Zhur.* **22**, p. 663 (1956).
[31] DOLEZAL, J., Usage des liaisons aminées en polarographie inorganique. Détermination polarographique simultanée de Tl, Cu, Pb et Cd dans l'indium (allemand). *Collection* **23**, p. 253-256 (1958).
[32] DOLEZAL, J. et HOFMANN, P., Détermination polarographique du nickel dans les sels de cobalt (tchèque). *Chem. Listy* **48**, p. 1329-1334 (1954).
[33] DOLEZAL, J. et HOFMANN, P., Détermination polarographique de nickel dans les sels de cobalt (russe). *Collection* **20**, p. 151-167 (1955).
[34] DOLEZAL, J. et HOFMANN, P., Détermination polarographique de Cu, Fe, Cd et Pb dans le zinc (russe). *Collection* **20**, p. 858-862 (1955). idem... (tchèque) *Chem. Listy* **45**, p. 47-50 (1955).
[35] DOLEZAL, J. et HOFMANN, P., Usage de la polarographie oscillographique en analyse quantitative. V. Détermination de Pb et Cd dans le zinc et les sels de zinc (tchèque). *Chem. Listy* **49**, p. 1026-1029 (1955).
[36] DOLEZAL, J., HENCL, V. et SIMON, V., L'usage des complexons en chimie analytique. Détermination polarographique de l'argent (tchèque). *Chem. Listy* **46**, p. 272-274 (1952).
[37] DOLEZAL, J. et NOVAK, J., Méthode analytique rapide pour les métaux et les minerais. Détermination polarographique de Cu et Bi dans les minéraux et le fer (tchèque). *Chem. Listy* **52**, p. 36-39 (1958).
[38] DOLEZAL, J. et NOVAK, J., Usage des amines en polarographie inorganique. Détermination polarographique de Fe et Cu dans Ni, Al et leurs sels (tchèque). *Chem. Listy* **52**, p. 1353-1354 (1958).
[39] DUCA, A. et STANESCU, D., Microdétermination polarographique et photocolorimétrique de Cu, Pb, Ni, Zn, Co et Mn dans le sol (anglais). *Stud. Cercet. Chim. Cluj.* **8**, p. 75-83 (1957).
[40] ENGLISH, F. L., Dosage polarographique du platine (anglais). *Anal. Chem.* **22**, p. 1501-1503 (1950).
[41] EVE, D. J. et VERDIER, E. T., Détermination polarographique des traces de Bi, Fe, Pb, Sb, Ni, Co et Mn dans le cuivre raffiné (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 537-538 (1956).
[42] FRANCESCO, de, F. et FALCHI, G., Détection et estimation des traces de cuivre dans les aliments au moyen de la polarographie oscillographique (italien). *Bull. Lab. Chim. Provinc.* **6**, p. 83-84 (1955).
[43] FRIEDRICH, M. Analyse polarographique du verre. V. Détermination de Cd et Zn dans le verre (tchèque). *Sklar. Keramik* **5**, p. 154-155 (1955).
[44] FUNK, H. et SCHAFFER, H., Détermination polarographique de Pb, Cu et Zn dans les solutions de chlorure de sodium (allemand). *Chem. Technik.* **8**, p. 718-725 (1956).
[45] GAGE, D. G., Détermination polarographique de Al et Zn dans les alliages de magnésium (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1773-1774 (1956).
[46] GANDON, C. et JAUDON, E., Identification polarographique et spectrographique du cadmium dans les produits sidérurgiques. *C. R. Acad. Sci. Paris* **236**, p. 1166-1167 (1953).
[47] GIERST, L. et DUBRU, L., Les analyses minérales avec application simultanée du polarographe et de la colonne d'échange. *Bull. Soc. Chim. Belge* **63**, p. 379-392 (1954).
[48] GORODSKIV, V. I., VESELAYA, I. V. et ROSTOVTSEVA, O. N., Teneur en Cu, Zn, Cd et Ni dans les muscles et les tumeurs (russe). *Votrosy. Med. Khim.* **2**, p. 17-18 (1956).
[49] GYORBIRO, K., SZEGEDI, R. et MILKOS, I., Dosage polarographique de Cu, Bi, Pb en tant qu'impuretés du zinc par emploi de complexone III (français). *Magyar. Kem. Folyoirat.* **64**, p. 348-351 (1958).

[50] HALBROOK, N. J., Détermination de Cu et Zn dans les fertilisants, à l'aide du polarographe (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **35**, p. 791-795 (1952).

[51] HAWKINGS, R. C. et THODE, H. G., Détermination polarographique de Cu, Pb, Cd dans les alliages de zinc de haute pureté (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **16**, p. 71-74 (1944).

[52] HERMAN, J., Le spectrographe et le polarographe (anglais). *J. of Mines and Geol.* **4**, p. 379-409 (1948).

[53] HINSWARK, O. N., HOUFF, W. H., WITTWER, S. H. et SELL, H. N., Détermination polarographique du zinc dans les plantes (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1202-1204 (1954).

[54] HUBBARD, D. M. et SPETTEL, E. C., Microdétermination du cuivre dans le matériel biologique (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1245-1247 (1953).

[55] ISRAEL, Y., Détermination polarographique des éléments traces dans le manganèse et ses sels. Détermination simultanée des traces de Cu, Cd, Ni et Zn (anglais). *Bull. Res. Council Israël.* **5**, C, p. 171-177 (1956).

[56] ISSA, I. N., ISSA, R. N. et HEWAIDY, I. F., Détermination polarographique de Fe et Mn dans les minerais et les produits métallurgiques (anglais). *Chemist. Analyst* **47**, p. 88-90 (1958).

[57] JONES, G. B., Détermination polarographique de Cu et de Zn dans les plantes et les sols (anglais). *Anal. Chim. Acta* **7**, p. 578-584 (1952).

[58] KAHLE, G. et REIF, E., Détermination de Cu, Pb, Zn dans le plasma sanguin par échange de cations et polarographie (allemand). *Biochem. Z.* **325**, p. 380-388 (1954).

[59] KEMULA, W., HULANICKI, A. et RUBEL, S., Détermination des traces de Pb, Cd, Sn et Fe dans le zinc (polonais). *Przem. Chem.* **34**, p. 102-106 (1955).

[60] KHALAFALLA, S. et FARAH, M. Y., Analyse polarographique des calamines complexes. Dosage de Fe, Pb, Zn, Mn, As, Sb. *J. Chim. Phys.* **54**, p. 1251-1257 (1957).

[61] KOLIER, I. et RIBAUDO, C., Détermination de Sn, Fe, Mo dans le titane à l'aide de la chromatographie sur papier (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1546-1549 (1954).

[62] KOLTHOFF, I. M. et MATSUYAMA, G., Analyse polarographique des alliages d'aluminium : Fe, Cu, Pb, Ni, Zn (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **17**, p. 615-620 (1945).

[63] KOLTHOFF, I. M. et MILLER, C. S., Courbes tension-courant des sels mercureux et mercuriques à l'électrode a goutte de mercure (anglais). *J. Am. Chem. Soc.* **63**, p. 2732-2734 (1941).

[64] KRAL, S. et KYSIL, B., Détermination polarographique de petites quantités de zinc dans le ferromanganèse et les minerais de Mn contenant du cobalt (tchèque). *Hutn. Listy* **13**, p. 716-717 (1958).

[65] KREJMER, S. E., TUZHILINA, N. V., GOLOVINA, V. A. et TYABINA, R. A., Détermination de Co et Cd dans le nickel de haute pureté (russe). *Zavod. Lab.* **24**, p. 262-264 (1958).

[66] KVACEK, J., Détermination polarographique de l'or dans le rubis (tchèque). *Cd. Sklar. Keralik* **3**, p. 183-184 (1953).

[67] LASIEWIEZ, K. et ZAWADZKA, H., Dosage polarographique de Pb, Cu, Zn dans les pyrites, marcassites et cendres (polonais). *Chem. Anal. Polska* **2**, p. 22-28 (1957).

[68] LEEUVEN, Van P. H. et HART, P. C., Détermination polarographique du zinc dans le foie (anglais). *Chem. Weekblad* **48**, p. 329-834 A (1952).

[69] LINGANE, J. J., Recherches polarographiques sur les complexes oxaliques, citriques, tartriques des ions ferriques et ferreux (anglais). *J. Am. Chem. Soc.* **68**, p. 2448 (1946).

[70] LINGANE, J. J., Analyse polarographique systématique des métaux. Détermination de Sn, Pb, Ni, Zn dans les alliages à base de cuivre (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18**, p. 429 (1946).

[71] LINGANE, J. J. et KERLINGER, H., Détermination polarographique de Ni et Co. Détermination simultanée en présence de Fe, Cu, Cr, Mn et détermination de petites quantités de nikel dans les composés de cobalt (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **12**, p. 77-80 (1941).

[72] LINHART, F., Détermination polarographique de l'or dans l'urine en aurothérapie (tchèque). *Cad. Lek. Ces.* **92**, p. 1298-1301 (1953).

[73] MANUELLE, R. J. et JOTURA, R., Détermination polarographique de Cu, Cd, Ni, Zn dans le plomb (espagnol). *Publ. Inst. Invest. Mikroquim. Univ. Nacl. Litoral. Rosario Argentine* **20**, p. 48 (1954).

[74] MANUELLE, R. J., SOSA, J. Détermination polarographique de Pb, Zn, Cu, Ni dans les alliages d'aluminium (espagnol). *Anales Accos. Quim. Argentine* **40**, p. 163-175 (1952).

[75] MANUELLE, R. J., et SOSA, J., Microdétermination de Pb et Cd dans la lithopone par polarographie manuelle (espagnol). *Anales Assoc. Quim. Argentine* **41**, p. 119-126 (1953).

[76] MARTIN, A. E., Détermination du zinc avec références spéciales à la séparation de Co et Cu (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1853-1858 (1953).

[77] MEITES, L., Détermination polarographique du fer (anglais). *Anal. Chem.* **20**, p. 895 (1948).

[78] MEITES, L., Détermination des traces de Ni et Zn dans le cuivre et ses sels (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 977-979 (1955).

[79] MEITES, L., Détermination polarographique du cobalt en présence de nickel (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 404-406 (1956).

[80] MENZEL, R. G. et JACKSON, M. C., Dosage de Cu et Zn dans les sols et les plantes (anglais). *Anal. Chem.* **23**, p. 1861-1863 (1951).

[81] MERVILLE, R. et DEQUIDT, J., Détermination polarographique de l'or dans le sang et les intestins : applications toxicologiques. *Bull. Soc. Pharm. Lille* **1**, p. 39-42 (1955).

[82] MERVILLE, R., VERHAEGHE, A. et DEQUIDT, J., Contribution au dosage polarographique de l'or dans l'urine. *Bull. Soc. Pharm. Lille* **2**, p. 35-37 (1953).

[83] MICHEL, G., Etude polarographique de Hg (II) en présence d'acide éthylène-diaminetétracétique. *Anal. Chim. Acta* **10**, p. 87 (1954).

[84] MIGEON, J., Dosage des traces du zinc dans les métaux ferreux. *Chim. Anal.* **40**, p. 287-292 (1958).

[85] MIKULA, J. J. et CODELL, M., Détermination polarographique de Cu, Ni, Co, Mn et Cr dans les alliages de titane (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 729-732 (1955).

[86] MILLS, E. C. et HERMON, S. E., La détermination polarographique du nickel dans les alliages d'aluminium (anglais). *Metallurgia* **46**, p. 259-262 (1952).

[87] MIYAHARA, S., Polarographie des substances inorganiques dans les animaux marins I. Séparation et détermination de cobalt (anglais). *Bull. Japan Soil Sci. Fisheries* **18**, p. 237-275 (1952).

[88] MIURA, Y., Déterminations rapides, simultanées de Cu et Fe dans l'aluminium et ses alliages (japonais). *Japan Analyst* **7**, p. 699-702 (1958).

[89] MIURA, Y., Déterminations rapides et simultanées de Cd, Ni, Zn dans les alliages à base de cuivre (japonais). *Japan Analyst* **7**, p. 783-786 (1958).

[90] MUKHINA, Z. S., TIKHONOVA, A. A. et ZHEMCHUZHNAYA, I. A., Détermination des traces : Pb, Bi, Sn, Cd dans les alliages à base de nickel (russe). *Zavod Lab.* **22**, p. 535-537 (1956).

[91] MUKHINA, Z. S. et ZHEMCHUZHNAYA, I. A., Détermination des composants mineurs : Pb, Sn, Bi et Cu dans les alliages de fer et les métaux purs (russe). *Zavod. Lab.* **20**, p. 409-411 (1954).

[92] MUROMCEV, B. A. et RATNIKOVA, V. D., Dosage polarographique de faibles quantités de métaux communs dans le platine raffiné (russe). *Inst. Obshch. Neorg. Khim. N. S. Kurnakov. Jzvest. Sek. Platiny Blagorod Metal* **32**, p. 52-58 (1955).

[93] NEUMANN, R., L'analyse polarographique de Fe et Cu dans l'aluminium purifié (allemand). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **299**, p. 234-240 (1955).

[94] PLASIL, Z. et WEISS, D., Détermination polarographique du cadmium dans les minerais de Pb et Cu (tchèque). *Rudy* **5**, p. 1-2 (1957).

[95] PRZYBYLSKI, E. et SZYSZKO, E., Détermination polarographique du zinc dans les produits alimentaires variés (polonais). *Roczniki Panst. Zaklad. Hig.* **5**, p. 383-388 (1954).

[96] RADMACHER, W. et SCHMITZ, W., Méthode d'analyse rapide des cendres de combustibles. III. Détermination de Cu, Ni, Co, Zn, Mn et V (allemand). *Brennst. Chem.* **38**, p. 270-274 (1957).

[97] RALEA, R. et RADU, M., Méthode polarographique pour le dosage de Cu, Pb, Zn dans les minerais stériles (roumain). *Studdi Cercet Stuntif* **5**, p. 189-195 (1954).

[98] REED, J. F. et CUMMINGS, R. W., Détermination du cuivre dans les plantes avec l'électrode à gouttes de mercure (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **13**, p. 124-127 (1941).

[99] REHAK, B., Détermination polarographique de Mn et Fe dans les minerais de manganèse (tchèque). *Hutnicke Listy* **5**, p. 432-434 (1957).
[100] REYNOLDS, G. F. et SHALGOSKY, H. I., Détermination polarographique de Mn, Cu, Cr et Fe dans le résidu insoluble restant après insolubilisation du calcium métallique dans HCl (anglais). *Anal. Chim. Acta* **10**, p. 273-280 (1954).
[101] SAMBUCETTI, C. J., WITT, E. et GORI, A., Détermination polarographique de Cu, Cd, Zn, Ni, Co, Pb, Bi dans l'uranium et ses composés (anglais). « *Peaceful uses of atomic energy* » *Proc. Inter. Conf. Genève* (août 1955). *Nations-Unies N. Y.* **8**, p. 266-270 (1956).
[102] SCACCIATI, G. et DÉSTE, A., Dosage du zinc à l'état d'impureté dans le cadmium par amalgame de l'échantillon et électro-dissolution du zinc (italien). *Chimica Industria Milan* **37**, p. 270 (1955).
[103] SCHARRER, K. et MUNK, H., Détermination quantitative de très petites quantités de zinc dans les sols, substances animales et végétales et engrais (allemand). *Z. Pflanzer. Dung. Boden* **74**, p. 24-42 (1956).
[104] SCHMIDT, W. E. et BRICKER, C. E., Séparation avec électrode de mercure. Détermination de certaines impuretés métalliques dans les sels de vanadium (anglais). *J. Electrochem. Soc. U. S. A.* **102**, p. 623-630 (1955).
[105] SEMERANO, G. et GAGLIARDO, F., Dosage polarographique de Fe, Pb, Zn dans certains minerais de zinc (anglais). *Anal. Chim. Acla* **4**, p. 22-27 (1950).
[106] SEMPELS, G. et CARLIER, S., Analyse polarographique de Pb, Cd, Sn, dans les alliages de zinc (anglais). *Comple Rend. XXVII^e Cong. Inter. Chim. Bruxelles* (1954). *Indusl. Chim. Belge* **20**, p. 517-520 (1955).
[107] SMYTHE, L. E. et GATHEHOUSE, B. M., Dosage polarographique des traces de Cu, Ni, Co, Zn et Cd dans les roches (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 901-904 (1955).
[108] SPALENKA, M., Détermination polarographique de Cu, Zn, Mn dans les alliages de Zn et Al (anglais). *Z. Anal. Chem.* **128**, p. 42-51 (1947).
[109] SUCHY, K., Détermination des traces de cobalt dans les eaux minérales de VRATISLAVICE (tchèque). *Vestnik. Cs. Fysiatricke. Spolecnosti.* **30**, p. 14-27, 136-137 (1952).
[110] SZURMAN, J., Essai de détermination polarographique de Cu, Ni, Zn et Mn dans les plantes (polonais). *Roczniki. Nauk. Roln.* **73**, p. 429-434 (1956).
[111] VERDIER, E. T., STEYN, W. J. A. et EVE, D. J., Dosage du zinc dans les plantes et les sols (anglais). *Agri. and Food Chem.* **5**, p. 354-360 (1957).
[112] VIGNOLI, L. et CRISTAU, B., Dosage polarographique du zinc dans une suspension injectable d'insuline protamine-Zinc. *Med. Trop. Fr.* **18**, p. 497-501 (1958).
[113] WAGNER, F., Détermination polarographique du cuivre dans les alliages de titane (anglais). *Trans. Ky. Acad. Sci.* **14**, p. 91-93 (1954).
[114] WAHLIN, E., Détermination polarographique des traces de métaux dans les substances organique. Détermination de Pb, Cu, Cd, Ni, Zn et Fe (anglais). *Acta Chem. Scand.* **9**, p. 956-968 (1953).
[115] WECLEWSKA, M. et PICHEN, N., Détermination polarographique des traces de métaux dans l'aluminium pur (polonais). *Chemica Analit.* **1**, p. 180-183 (1956).
[116] WEITZEL, G. et FRETZDORFF, A. M., Dosage du zinc dans les milieux biologiques (allemand). *Z. Physiol. Chem. Dtsch.* **292**, p. 212-221 (1953).
[117] WILEY, J. T., DELONEY, J. B. et WINSTEAD, R. L., Détermination polarographique du zinc dans les huiles (anglais). *Petrol Engr. U. S. A.* **24**, p. C 63-C 64 (1952).
[118] WILLIAMS, J. P. et SCHWENKLER, T. A., Dosage polarographique de Cd, Zn et Pb dans le verre (anglais). *J. Amer. Ceram. Soc.* **38**, p. 119-122 (1955).
[119] WILLIS, J. B., La réduction polarographique des métaux du groupe de platine (anglais). *J. Amer. Chem. Soc.* **67**, p. 547-550 (1945).
[120] WILSON, R. F. et DANIELS, R. C., Détermination polarographique du palladium (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 904-907 (1955).
[121] WYNDAELE, R. et VERBEEK, F., Dosage polarographique du cobalt dans l'acier (*flamand*). *Bull. Soc. Chim. Belge* **65**, p. 753-767 (1956).
[122] YAMAMOTO, K., Application d'une méthode d'extraction à la détermination simultanée de Fe, Zn et Mn dans les cendres de plantes par méthode polarographique. (japonais). *Japan Analysl* **2**, p. 343-356 (1958).
[123] YAMAMOTO, K., La chimie analytique des éléments traces et constituants minéraux dans le matériel biologique (anglais). *Sci. Kep. Tôhoku Univ. Ser. I Jap.* **42**, p. 98-112 et 190-208 (1958).

[124] YONEZAKI, S., Etude sur l'analyse polarographique des métaux. Détermination rapide du cuivre dans les minerais de fer, pyrites calcinées et minerais agglomérés (anglais). *J. Japan. Inst. Metals* **16**, p. 581-584 (1952).

[125] YONEZAKI, S., Etude polarographique sur l'analyse des métaux. Détermination rapide de Cu, Sb, Pb, Cd, Bi, Ni, Zn, Co, Fe dans le métal anti-friction (japonais). *J. Japan Inst. Metals* **16**, p. 582-583 (1952).

[126] YOKOSUKA, S., Etude de l'analyse du nickel métallique (japonais). *Japan Analyst* **4**, p. 99-103 (1955).

[127] ZAREMBA, J., Méthode polarographique de détermination simultanée de Pb et Zn dans les minerais de sulfures (polonais). *Chem. Anal.* **3**, p. 845-848 (1958).

CHAPITRE XXII

DOSAGE POLAROGRAPHIQUE

Aluminium, gallium, indium, thallium. Silicium, germanium, étain, plomb. Azote, phosphore, arsenic, antimoine, bismuth. Soufre, sélénium, tellure. Fluor, chlore, brome, iode

---

1. ALUMINIUM, GALLIUM, INDIUM, THALLIUM

1.1. Aluminium.

En milieu acide, l'aluminium est réductible à l'électrode à gouttes vers — 1,7 V, à un potentiel légèrement supérieur à celui de l'hydrogène. En milieu acide fort les vagues de Al et H ne sont pas séparées ; on doit opérer dans un milieu faiblement acide, par exemple dans l'électrolyte H_2SO_4 0,001 *M* — Na_2SO_4 0,5 *M*.

Cependant, la méthode la plus intéressante est due à WILLARD et DEAN [174], elle est fondée sur la mesure du courant de diffusion du complexe que forme l'aluminium avec le colorant Pontochrome Violet SW ou Solochrome Violet RS (sel de sodium du 5-sulfo-2-hydroxy-α-benzène-azo-β-naphtol). Ce colorant est réductible à un potentiel qui est fonction du *p*H, et donné par la formule :

$$E_{1/2} = 0{,}021 \; — \; 0{,}069 \times p\mathrm{H},$$

tandis que le complexe formé avec l'aluminium donne une vague distante de la première d'environ 0,2 V, dont le potentiel dépend également du *p*H :

$$E_{1/2} = — \, 0{,}258 \; — 0{,}058 \times p\mathrm{H}.$$

L'intensité de la vague est sensible aux traces d'aluminium (0,2 µg/ml) et proportionnelle à sa concentration. L'électrolyte recommandé est une solution d'acétate de sodium 0,2 *M* ajusté à *p*H 4,7 avec de l'acide perchlorique et contenant 0,01 % de *Pontochrome Violet* SW. L'excès de colorant dans la solution polarographiée ne doit pas être à une concentration supérieure à deux ou trois fois celle du complexe.

La méthode est applicable à l'analyse de la pierre à chaux, des minerais de fer, des minerais divers. L'échantillon est solubilisé par attaque acide ; les hydroxydes du groupe du fer et de l'aluminium ... sont précipités à l'ammoniaque dans les conditions classiques, filtrés, lavés puis redissous à chaud dans 20 ml d'acide perchlorique *M* et dilués à 50 ml avec de l'eau. Cette solution est *électrolysée* dans une cellule à cathode de mercure pour *séparer le fer*. La solution résiduelle est jaugée à 100 ml. Une fraction aliquote contenant entre 10 et 300 µg de Al est placée dans une fiole jaugée de 50 ml, neutralisée, en présence de rouge de méthyle, avec de l'hydroxyde de sodium 2,5 *M*. On ajoute ensuite exactement 1 ml d'acide perchlorique 5 *M*, 5 ml d'acétate de sodium 2 *M*, 20 ml de solution aqueuse de *Pontochrome Violet* SW à 0,05 % ; la solution est alors jaugée au volume puis portée à 55-70 °C pendant 5 minutes. Après refroidissement, une fraction de la solution est mise dans la cellule polarographique, l'oxygène est déplacé par courant d'azote et le polarogramme enregistré entre — 0,2 et — 0,8 V par rapport à une électrode au calomel saturée : on observe une première vague vers — 0,3 V due à la réduction du *Pontochrome* SW puis une seconde à — 0,5 V correspondant au complexe d'aluminium, et utilisée pour le dosage. Le fluor a un effet dépressif important sur la vague de réduction du complexe.

Dans l'analyse des *aciers*, on utilise une prise d'essai de 1 g qui est attaquée à l'acide perchlorique ; la solution filtrée est électrolysée sur cathode de mercure puis traitée comme ci-dessus.

PERKINS et REYNOLDS [127, 128, 129, 130] ont rapporté une série de travaux sur l'utilisation du *Solochrome Violet* dans le dosage polarographique des traces d'aluminium.

La méthode a été appliquée par GAGE [55] au dosage dans les alliages de magnésium.

Applications diverses du dosage polarographique de l'aluminium :

HODGSON et GLOVER [69] : dosage dans les eaux ; ALMEIDA [4] : dosage dans les vins ; MIKULA et CODELL [110] : dosage dans les alliages de titane ; BISHOP [14] : dosage dans les aciers ; ROONEY [144] : dosage dans la fonte ; VANDENBOSH [166] : dosage dans les verres ; COONEY et SAYLOR [30] : dosage de l'aluminium en présence de gallium.

1.2. Gallium, indium.

Le dosage polarographique du gallium a été étudié par ZITTEL [188]. On connaît peu d'applications et de travaux sur le dosage à l'état de traces. COONEY et SAYLOR [30] ont décrit une méthode de dosage du gallium en présence d'aluminium.

L'indium In (III), est réductible à l'électrode à gouttes en donnant une vague bien définie aux potentiels suivants : — 0,56 V dans le chlorure de potassium 0,1 *M*, — 0,53 V dans l'iodure de potassium 0,1 *M*, — 0,60 V dans le chlorure de potassium *M*, — 0,71 V dans une solution d'acide acétique 2 *M*

et acétate de sodium 2 *M*. Le comportement et le dosage polarographiques de l'indium ont été étudiés récemment par : Bulovova [20], Cozzi et Vivarelli [34], Akselrud et Spivakovskiy [1].

On peut citer les applications suivantes :

Rienacker et Hoschek [143] : dosage dans le zinc et autres métaux ; Reynolds et Shalgosky [142] : dosage dans les alliages à base de zinc ; Maraghini [100] : dosage dans les résidus de fabrication du zinc, en présence de Fe, Al, Pb, Cd, As ; Jentzsch et coll. [74] : dosage dans les solutions d'élution de résine Wofatite ; Milner [111] : dosage dans le béryllium ; Rozbianskaya [145] : dosage dans les minerais de sulfures.

1.3. Thallium.

L'ion thalleux, Tl (I), donne une forte vague polarographique à — 0,475 V dans les solutions moléculaires de nitrate, chlorure, sulfate, hydroxyde de potassium, chlorure et hydroxyde d'ammonium ... Le potentiel de réduction est pratiquement inchangé en présence de la plupart des substances complexantes.

Le dosage des traces de thallium intéresse particulièrement la toxicologie. On dispose de bonnes méthodes de dosage dans les milieux biologiques, les tissus, l'urine, le sang, les os, les milieux végétaux et certains alliages métalliques.

1.3.1. Dosage du thallium dans les milieux biologiques.

On peut retenir la méthode de Truhaut et Boudene [165] applicable aux milieux biologiques : sang, urine ... Le thallium est séparé par précipitation de l'iodure thalleux, en présence de plomb servant d'entraîneur, puis polarographié dans une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine et de complexon III destiné à masquer le plomb.

La méthode est la suivante :

Une quantité de 5 à 30 ml d'urine est attaquée en fiole *Kjeldahl* avec 5 ml d'acide nitrique concentré, en présence de 800 µg de plomb (en solution nitrique à 2 000 µg/ml, soit 0,319 g de Pb $(NO_3)_2$ et 1 ml HNO_3 concentré dans 100 ml d'eau). La solution est évaporée à sec, reprise par 1 ml d'acide nitrique et évaporée à nouveau. L'analyse du *sang* est faite sur 2 à 10 ml traités par 10 ml d'acide nitrique et 800 µg de plomb ; la solution est évaporée à sec plusieurs fois et reprise à l'acide nitrique et à l'eau oxygénée à 100 volumes.

Le résidu sec est repris par 4 ml d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10 % et porté à ébullition. On ajoute ensuite 4 ml de solution *acéto-acétique* (solution à 5 % d'acide acétique et 11 % d'acétate de sodium $NaCH_3CO_2$, $3H_2O$) et l'on transvase le mélange dans un tube de centrifugeuse avec 3 ml d'eau utilisés à rincer la fiole et 2 ml d'une solution d'iodure de potassium-sulfite de sodium (solution à 30 % de KI et 0,2 % de Na_2SO_3). Lorsque l'ensemble est bien mélangé, on ajoute goutte à goutte une solution de nitrate de

plomb à 2 000 µg/ml (solution à 0,319 g de $Pb(NO_3)_2$ et 1 ml de HNO_3 dans 100 ml) jusqu'à persistance d'un léger trouble ; on continue ensuite à ajouter une goutte de nitrate de plomb toutes les dix minutes jusqu'à obtention d'un trouble abondant : soit environ 4 à 5 gouttes ; le *p*H doit être compris entre 4 et 4,5. Le précipité est alors centrifugé 10 minutes à 3 000 tours/minute, la solution est séparée et le tube égoutté. Après addition de 10 gouttes d'acide nitrique, on porte le tube au bain de sable, et l'on ajoute deux gouttes d'eau oxygénée. Après évaporation le résidu est repris par 0,5 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine (solution à 10 %). On évapore jusqu'à mi-volume et après refroidissement on ajoute 0,5 ml de complexon III (sel disodique en solution à 6 %), 0,8 ml de solution *acéto-acétique* (composition donnée plus haut) et 0,2 ml d'urée (solution aqueuse à 10 %) ; on vérifie que le *p*H est entre 4 et 4,5. Cette solution est polarographiée après élimination de l'oxygène. La vague du thallium est à — 0,43 V. L'étalonnage est effectué par addition d'une quantité connue de thallium (quelques µg $TlNO_3$, 100 g HCH_3COO, eau en quantité suffisante pour faire 500 ml). Le plomb et le bismuth ne gênent pas. La méthode est sensible à 1 p.p.m. de Tl dans le milieu étudié, elle est applicable à l'analyse des produits végétaux.

Travaux à consulter :

PONSART [135], MERVILLE et coll. [108] : dosage de thallium en toxicologie ; WINN et coll. [177] : dosage dans l'urine.

1.3.2. Dosage du thallium dans les métaux et alliages.

On détermine polarographiquement quelques p.p.m. de thallium dans le cadmium : HAUPT et OLBRICH [67] dosent les impuretés Tl et Pb dans le cadmium après séparation du métal de base par électrolyse sur anode de mercure, précipitation et dissolution des hydroxydes dans l'acide nitrique et polarographie de la solution. Le même problème est étudié par CARSON [24] ; AREFYEVA et coll. [7], ZAGORSKI et KEMPIRISKI [185] déterminent également le thallium dans les alliages fer-cadmium et dans le plomb ; POHL et KOKES [133] déterminent les traces de thallium dans les métaux, DOLEZAL [38] dans l'indium.

2. SILICIUM, GERMANIUM, ÉTAIN, PLOMB

2.1. Silicium.

Si l'on ne connaît pas de méthode de détermination polarographique directe du silicium, en revanche, le *complexe silico-molybdique* est, dans certaines conditions, réductible à l'électrode à gouttes de mercure en donnant une vague à un potentiel positif de + 0,15 à + 0,25 V. Selon de SESA et ROGERS [154] le mélange nitrate d'ammonium *M* - acide nitrique 0,2 *M* constitue un bon électrolyte de base dans lequel on peut détecter facilement 1 µg/ml de silicium. La méthode est la suivante :

Dans une fiole jaugée de 100 ml sont placés successivement : un volume convenable de la solution de silicium étudiée (100 à 1 000 μg Si), 25 ml de solution de nitrate d'ammonium 4 *M*, 5 ml de solution de molybdène à 40 mg MoO_3/ml (solution contenant 50 g de molybdate d'ammonium tétrahydraté dans 1 litre d'eau), 2 ml d'acide nitrique 9,2 *M* et 1 ml de solution de gélatine à 0,1 % ; la solution est agitée puis étendue au volume de 100 ml. Une fraction aliquote est polarographiée à température constante, après 10 minutes de barbotage d'azote pour éliminer l'oxygène ; le polarogramme est enregistré entre + 0,4 et + 0,2 V par rapport à l'électrode au calomel saturée ; le courant mesuré à + 0,23 V est proportionnel à la concentration de silicium pour les valeurs comprises entre 0 et 10 μg Si/ml.

La méthode est étudiée également par Boltz, de Vries et Mellon [15], Strickland [159], Sundaram et Sundaresan [160].

2.2. Germanium.

Selon Alimarin et Ivanov-Emin [2] le dosage polarographique du germanium est possible à la valence 2 ; la vague est bien définie en milieu chlorhydrique 6 *N*. Une solution de germanium Ge (II) de concentration 10^{-3} *M* donne une vague à — 0,45 V par rapport à l'électrode au calomel saturée. On réduit le germanium Ge (IV) en Ge (II) à l'aide d'hypophosphite en milieu chlorhydrique. Les éléments gênants sont As, Pb, Sn qui donnent également des vagues à — 0,4 V. Weclewska et Popanda [169] déterminent le germanium dans les cendres de charbon.

2.3. Étain.

L'étain est déterminé polarographiquement à l'état stannique Sn (v) ou stanneux (II). En milieu chlorhydrique *N*, l'étain (II) est réductible à l'état de métal au potentiel — 0,47 V par rapport à l'électrode au calomel saturée ; l'électrolyte doit contenir 0,01 % de gélatine comme anti-maximum. En solution d'hydroxyde d'ammonium normale, l'ion stannique donne une vague cathodique à — 1,22 V, résultant de la réduction de l'ion en métal et une vague anodique à — 0,73 V, correspondant à l'oxydation du stannite en stannate : figure XXII-1 (d'après Kolthoff et Lingane) [83].

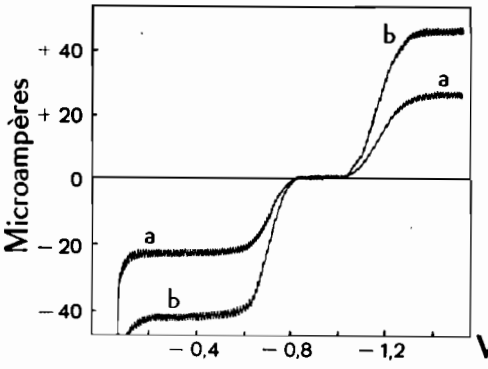


Fig. XXII-1. — Polarogramme de l'ion stannite dans l'hydroxyde de sodium en solution normale.
a : solution 3,04 millimoléculaire.
b : — 5,59 —

Le dosage polarographique de l'étain à l'état de traces intéresse les milieux biologiques, les produits alimentaires en conserve, les minerais, les métaux et alliages.

La séparation de l'étain est souvent nécessaire ; on utilise les méthodes suivantes :

— *électrolyse* sur cathode de mercure pour la séparation des éléments Al, Ba, Be, Ca, K, Li, Mg, Na, Nb, Ta, Th, U, V, W et des ions PO_4^{--}, BO_3^{---}, SiO_3^{--} ;

— *volatilisation d'un halogénure stannique* : $SnCl_4$ se volatilise à 114 °C, $SnBr_4$ à 202 °C. ;

— *extraction* du diéthyldithiocarbamate, du cupferronate ou de l'oxinate par le chloroforme ;

— *précipitation* de l'hydroxyde stannique en présence d'hydroxyde d'aluminium ;

— *précipitation* de l'oxinate ;

— *séparation chromatographique* sur alumine, papier ou résine.

2.3.1. Analyse des produits biologiques et alimentaires, des sols et des minerais.

La méthode d'analyse des milieux biologiques, étudiée par GODAR et ALEXANDER [57] comporte une séparation des hydroxydes d'étain et aluminium suivie d'une polarographie en milieu chlorhydrique-chlorure d'ammonium.

Un échantillon de 5 à 10 g est attaqué par l'acide nitrique et sulfurique, chauffé jusqu'à dégagement de fumées blanches puis additionné de 1 ml d'acide perchlorique et chauffé jusqu'à dégagement total des fumées. Après refroidissement, on ajoute 10 ml d'eau et l'on transvase la solution dans un tube de centrifugeuse en diluant à 20 ml ; on ajoute ensuite 1 ml de chlorure d'aluminium à 2 % une goutte de rouge de méthyle, puis un volume convenable d'ammoniaque concentré pour obtenir le virage de la coloration et finalement un excès de 0,1 à 0,2 ml d'ammoniaque. Le précipité des hydroxydes est séparé par centrifugation puis dissous par 2,5 ml d'acide chlorhydrique concentré et dilué au volume jaugé de 10 ml avec une solution saturée de chlorure d'ammonium. Le polarogramme est enregistré dans les conditions classiques après élimination de l'oxygène. La vague, située à — 0,5 V est, en fait, due à la somme du plomb et de l'étain ; on doit alors tenir compte du plomb après en avoir déterminé la concentration. A cet effet, 5 ml de solution polarographiée sont additionnés de 0,5 ml de citrate d'ammonium à 50 % et 1 ml d'ammoniaque concentrée et de nouveau polarographiés : dans ces conditions, l'étain est complexé et la vague à — 0,5 V est due uniquement au plomb que l'on détermine ainsi, après étalonnage. On étalonne d'autre part l'interférence du plomb sur le dosage de l'étain pour faire toute correction utile. La méthode est sensible à 0,5 p.p.m. d'étain dans le milieu étudié.

On peut également retenir l'étude de MARKLAND et SHENTON [102] sur le dosage de l'étain dans les aliments sans séparation : un échantillon de 5 g est attaqué à chaud en fiole *Kjeldahl* par 10 ml d'acide nitrique concentré

puis 4 ml d'acide sulfurique concentré ; après solubilisation totale et dégagement des vapeurs sulfuriques, la solution est refroidie, additionnée de 10 ml d'oxalate d'ammonium en solution saturée et chauffée jusqu'à dégagement de fumées ; le traitement à l'oxalate est répété et la solution transvasée ensuite dans une fiole jaugée de 50 ml avec 1 ml de solution de gélatine à 1 % et étendue au volume avec une solution de chlorure d'ammonium et acide chlorhydrique contenant 53,5 g de NH_4Cl et 89 ml HCl concentré dans un litre. Cette solution est polarographiée, après barbotage d'azote, entre — 0,3 et — 0,8 V. Le potentiel de demi-palier de l'étain est situé à — 0,5 V par rapport à une anode de mercure.

Le plomb donne une vague au même potentiel mais l'interférence est en général négligeable car le plomb est généralement en quantité beaucoup plus faible que l'étain. Le zinc, le cuivre, le manganèse et le fer n'interfèrent pas. La méthode permet de détecter quelques p.p.m. d'étain.

L'analyse de l'étain dans les minerais selon ALIMARIN, IVANOV-EMIN et PEVZNER [3] met en jeu une séparation à l'état de sulfure : l'échantillon est solubilisé par fusion au peroxyde de sodium et le résidu repris à l'acide sulfurique dilué. En présence d'ions tartriques, les sulfures sont précipités à l'hydrogène sulfuré ; les sulfures d'arsenic et d'étain sont ensuite extraits par une solution de sulfure de sodium puis reprécipités à l'acide acétique. Le précipité (As et Sn) est dissous dans un mélange d'acides nitrique et sulfurique, évaporé à sec pour éliminer les excès d'acide et finalement solubilisé dans un volume connu d'acide chlorhydrique 6 *N* puis polarographié. On observe la vague de réduction, à 0 V, de l'ion chlorostannique $SnCl_6^{--}$ en ion chlorostanneux $SnCl_4^{--}$ puis la vague de réduction de $SnCl_4^{--}$ en métal, débutant à — 0,52 V. C'est cette seconde vague qui est mesurée.

Travaux à consulter :

BRABANT et DEMEY-PONSART [19] : dosage dans la salive ; DESCHREIDER et COILLIE [36] : dosage dans les aliments de conserve ; LOVE et SUN [97] : dosage dans les minerais ; GODAR et ALEXANDER [57] : dosage dans les produits biologiques ; HODGSON et GLOVER [69] : dosage dans les eaux minérales ; WEISS [172] : dosage dans les minerais ; voir également paragraphe 2.3.2.

2.3.2. Analyse des métaux, alliages et produits divers.

Une méthode d'intérêt très général proposée par KALLMANN et coll. [77] permet de déterminer l'étain à partir de concentrations de quelques p.p.m. dans les minerais et alliages de fer, aluminium, cuivre, nickel, zinc... L'échantillon est solubilisé après attaque acide ou fusion alcaline. L'étain est séparé par distillation à l'état de bromure stannique, en présence d'acide bromhydrique puis polarographié dans une solution de chlorure d'ammonium. Le mode opératoire est le suivant :

Une quantité d'échantillon contenant entre 0,2 et 50 mg d'étain est solubilisée dans l'acide sulfurique après l'une des attaques suivantes : attaque fluorhydrique et nitrique pour les alliages de niobium, tantale, titane, tungs-

tène, zirconium, fer ; attaque à l'eau régale pour les aciers et alliages d'aluminium ; attaque nitrique pour les alliages de cuivre, nickel, plomb, zinc ; attaque par fusion au carbonate et peroxyde de sodium pour les minéraux et minerais. Dans chaque cas, le résidu est traité à l'acide sulfurique, évaporé jusqu'à début de dégagement de fumées puis repris à l'eau.

La solution est transférée dans la fiole **B** (non connectée) de l'appareil représenté figure XXII-2, puis chauffée jusqu'à dégagement des fumées, soit à la température de 250 °C. La fiole est connectée à l'ensemble de l'appareil ; on ajoute 100 ml d'acide bromhydrique dans la fiole **A** qui est ensuite chauffée à ébullition. La fiole **B** est maintenue à 250 °C environ. Le distillat est recueilli dans une éprouvette graduée de 100 ml contenant 30 ml d'eau : pour une quantité d'étain supérieure à 20 mg, on recueille 40 ml $\pm$ 4 ml de distillat ; pour des traces d'étain de quelques mg, 10 à 20 ml de distillat sont suffisants.

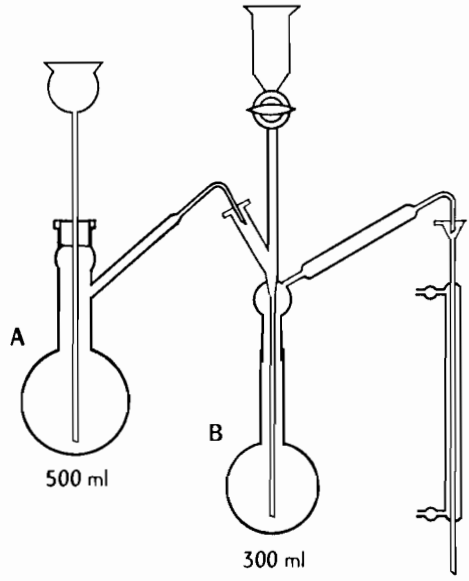


FIG. XXII-2. — Appareil à distiller l'étain.

La solution distillée est mise dans une fiole jaugée de 200 ml dans laquelle on ajoute une quantité juste suffisante d'hydroxylamine pour éliminer la coloration jaune puis 10 g de chlorure d'ammonium et 10 ml de solution de carboxyméthylcellulose sodique ; la solution est jaugée au volume. Lorsque l'on recueille 20 ml de distillat, le volume final jaugé est 100 ml et les réactifs sont ajoutés en quantités moitié plus faibles. La solution est polarographiée dans les conditions classiques entre — 0,15 et — 1,5 V. La vague de l'étain est à — 0,25 V. L'arsenic qui distille avec l'étain ne gêne pas ; l'*antimoine* a un effet faiblement dépressif sur la vague de l'étain : une quantité d'antimoine égale à 10 fois l'étain, abaisse le résultat du dosage de 4 % environ.

L'analyse des alliages à base de *cuivre* comporte selon LINGANE [94] une

séparation électrolytique du *cuivre* sur cathode de platine et un dosage polarographique de la solution résiduelle en présence de chlorure d'ammonium et d'acide chlorhydrique :

Une quantité de 0,5 à 1 g d'échantillon est attaquée en fiole *Kjeldahl* par 6 ml d'acide chlorhydrique 12 *N*, 4 ml d'eau et 1 ml d'acide nitrique concentré. La solution est diluée à 50 ml puis chauffée pour dégager les oxydes d'azote et le chlore. Après refroidissement, elle est transvasée dans une cellule électrolytique avec 2 g de chlorhydrate d'hydrazine et diluée à 200 ml.

L'électrolyse est faite avec une cathode de platine cylindrique (hauteur 5 cm, diamètre 5 cm), au potentiel — 0,35 V par rapport à une électrode au calomel saturée ; l'anode est un cylindre de platine coaxial (hauteur 5 cm, diamètre 2,5 cm). La solution résiduelle, jaugée à 250 ml, doit être 0,4 *N* en acide chlorhydrique.

Une fraction aliquote de 50 ml est placée dans une fiole jaugée de 100 ml avec 21 g de chlorure d'ammonium, 6,6 ml d'acide chlorhydrique 12 *N* et 2,5 ml de gélatine à 0,2 % puis diluée à 90 ml, et après dissolution du chlorure d'ammonium, jaugée au volume. Cette solution est polarographiée dans les conditions classiques ; la vague de l'étain apparaît au potentiel — 0,55 V par rapport à l'électrode au calomel saturée. La méthode est sensible à moins de 0,05 % d'étain dans l'échantillon ; des pourcentages beaucoup plus faibles sont mesurables à condition de concentrer la solution électrolysée.

Le plomb peut interférer s'il est en quantité supérieure à l'étain ; il doit en être tenu compte par dosage et étalonnage de l'interférence. Le plomb est déterminé polarographiquement sur une fraction aliquote de la solution électrolysée (voir paragraphe 2.4.3, page 592).

L'analyse des traces d'étain dans les *aciers* et produits sidérurgiques est étudiée par MIGEON [109] ; elle comporte une distillation du chlorure stannique à partir d'un milieu chlorhydrique-perchlorique, suivie d'une polarographie de l'ion *chlorostannique* dans un électrolyte de chlorure de sodium-acide perchlorique. Le procédé de distillation a l'avantage de n'entraîner que des traces, d'arsenic et d'antimoine :

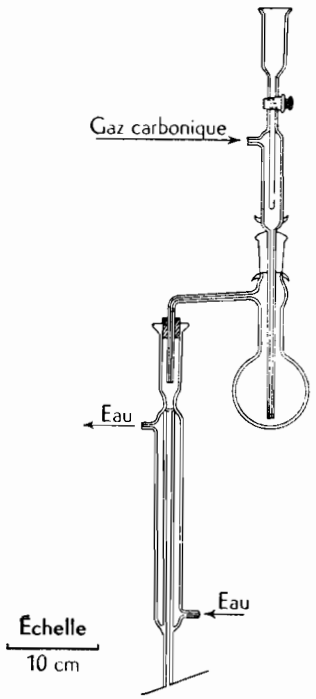


FIG. XXII-3. — Appareil à distiller l'étain.

Une quantité de 2 g d'échantillon est attaquée par 30 ml d'acide chlorhydrique 6 *N* et quelques gouttes d'eau oxygénée à 30 %. La solution est transvasée dans une fiole à distiller (figure XXII-3) avec 15 ml d'acide perchlorique ($d = 1{,}61$).

La distillation est faite sous courant de gaz carbonique : on recueille environ 50 ml de distillat et on arrête le chauffage quand apparaissent les vapeurs d'acide perchlorique. Après refroidissement au-dessous de 100 °C, on ajoute 10 ml d'acide chlorhydrique ($d = 1{,}19$) et l'on distille à nouveau en recommençant quatre fois de manière à consommer 50 ml d'acide chlorhydrique. Le distillat est additionné de 10 ml d'hydroxyde de sodium à 40 % puis évaporé à un volume inférieur à 5 ml. Le résidu est transvasé dans une fiole jaugée de 100 ml avec un peu d'eau, puis additionné de 50 ml d'acide perchlorique et jaugé à 100 ml.

Le polarogramme est enregistré entre — 0,2 et — 0,6 V ; la vague de l'étain est à — 0,55 V. L'étalonnage est effectué par addition d'une quantité connue d'étain, soit 10 à 20 µg d'étain pour 10 ml de solution polarographiée.

Travaux à consulter et applications diverses :

KOLIER et RIBAUDO [81] : dosage dans le titane ; KRAL et KYSIL [85] : dosage dans les alliages de W, Ta, Nb ; GOTO et coll. [60], MUKHINA et ZHEMCHUZHNAYA [115] : dosage dans les ferroalliages ; KEMULA et coll. [79], BAYEV et KOVALENKO [12], SIETNIEKS [156], SEMPELS et CARLIER [152] : dosage dans le zinc et les alliages contenant du zinc ; MUKHINA et coll. [114] : dosage dans les alliages de cuivre ; SAMBUCETTI et coll. [148] : dosage dans l'uranium et ses composés ; MENIS et coll. [107] : dosage dans les solutions d'uranyle ; PORTER [138] : dosage dans les alliages de zirconium.

2.4. Plomb.

La polarographie convient particulièrement au dosage du plomb à l'état de traces ; il donne des vagues bien définies dans l'acide chlorhydrique normal, le chlorure de potassium normal à — 0,435 V et dans l'acide nitrique normal à — 0,405 V. L'hydroxyde de sodium normal est utilisé pour la détermination du plomb en présence de Sn, Sb et As. En milieu tartrique de *p*H 4,5, on observe successivement les vagues bien séparées de Cu, Bi, Pb, Cd. Un électrolyte de cyanure est recommandé pour la détermination du plomb en présence de quantités importantes de cadmium.

Le dosage polarographique du plomb intéresse les milieux biologiques, les produits végétaux et alimentaires, les eaux, les minéraux, les sols, les minerais, les combustibles à base d'essence, les métaux et alliages.

Le dosage des traces de plomb inférieures à 1 p.p.m. dans les milieux complexes, exige généralement une séparation préalable : *extraction* sélective à la dithizone, au diéthyldithiocarbamate, *déposition électrolytique*, *précipitation* du sulfate ou du sulfure de plomb, *séparation chromatographique* sur papier, alumine, *séparation* sur échangeurs d'ions...

2.4.1. Analyse du plomb dans les milieux biologiques.

De très nombreuses méthodes ont été proposées ; suivant la teneur du plomb dans le milieu étudié, l'extraction du plomb ou la séparation des ions gênants peut devenir nécessaire.

2.4.1.1. *Dosage polarographique du plomb dans le sang, l'urine.*

JENSEN [73] a montré la possibilité de doser le plomb dans le sang à partir de teneurs de l'ordre de 1 p.p.m. sans séparation préalable. Le mode opératoire est le suivant :

5 ml de sang, hépariné pour empêcher la coagulation, sont placés dans un creuset de quartz avec 1 ml de nitrate de magnésium à 50 %, évaporés à sec au bain de sable à 105 °C puis calcinés progressivement à 500 °C. Après refroidissement, le résidu est additionné de 1 ml d'acide nitrique concentré et de nouveau calciné. Les oxydes obtenus sont dissous dans 1 ml d'acide chlorhydrique concentré puis évaporés doucement à sec. Le résidu est alors repris par 3 ml d'eau, 1 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine à 20 %, puis porté quelques minutes à ébullition en ajoutant 4 à 5 gouttes d'acide chlorhydrique à 50 % pour obtenir la décoloration du chlorure ferrique qui passe à l'état ferreux (*p*H 3). Après refroidissement, on ajoute 1 ml d'acide chlorhydrique concentré, 0,5 ml de carboxyméthylcellulose à 1 % et l'on jauge à volume convenable, l'opération doit être faite à l'abri de l'air pour éviter la réoxydation des ions ferreux. Le polarogramme est aussitôt enregistré entre — 0,3 et — 0,6 V ; la vague du plomb est à — 0,45 V avec une électrode de référence au calomel saturée.

L'étalonnage est fait par addition d'une quantité connue de plomb (de l'ordre de 50 µg de Pb) à la solution polarographiée.

FABRE et coll. [47] estiment nécessaire la séparation avant le dosage polarographique ; ces auteurs isolent le plomb à l'état de sulfate par co-précipitation avec du sulfate de strontium. La méthode est applicable aux problèmes de plombémie, jusqu'à des teneurs inférieures à 0,2 p. p. m., dans le sang, et à l'analyse de tout autre produit biologique :

Un échantillon de 5 g de sang est minéralisé comme indiqué dans la méthode précédente. L'analyse de l'urine est faite sur 50 ml qui sont évaporés en présence de 2 ml de nitrate de magnésium à 20 %.

Le résidu de la minéralisation est traité par 1 ml d'acide nitrique et 2 ml d'eau puis abandonné au bain-marie jusqu'à dissolution. La solution est alors transvasée dans un tube de centrifugeuse dans laquelle on ajoute également 4 ml de sulfate de sodium (solution à 5 % de Na_2SO_4, 10 H_2O), 0,8 ml de nitrate de strontium (solution à 1 % de $Sr(NO_3)_2$) et 5 ml d'alcool éthylique à 90° ; la solution bien mélangée est abandonnée 3 heures puis centrifugée.

Le précipité est lavé deux fois par 5 ml de sulfate de sodium à 5 % puis repris par 0,8 ml de solution de citrate d'ammonium à 30 % et porté au bain-marie jusqu'à dissolution. Le volume est complété à 2 ml et le *p*H amené à 4,5 à l'aide d'acide acétique cristallisable. Cette solution est polarographiée dans le tube à centrifuger convenablement agencé à cet effet. Un clou de platine disposé à travers le fond du tube assure le contact avec une anode de mercure. Le polarogramme est enregistré après barbotage d'azote pendant 5 minutes. La vague de plomb est située à — 0,48 V. L'étalonnage est fait par

addition d'une quantité connue de plomb dans un volume de quelques dixièmes de ml, à l'aide d'une solution de nitrate de plomb à 100 μg Pb/ml.

2.4.1.2. *Méthode générale de dosage du plomb dans les milieux biologiques.*

La méthode d'analyse la plus générale comporte d'après CHOLAK et BAMBACH [27] une *extraction* des métaux à l'état de traces par la *dithizone* suivie d'une *séparation électrolytique* du plomb par déposition sur une électrode de platine. Toutefois, l'un ou l'autre de ces procédés d'enrichissement peut souvent suffire pour séparer les éléments interférant sur le dosage polarographique du plomb.

Les prises d'essai sont les suivantes : sang 5 à 20 g, urine 100 à 250 ml, tissus divers 5 à 30 g. L'échantillon est séché, calciné à 450 °C, solubilisé dans un mélange d'acides nitrique et chlorhydrique, évaporé à sec puis redissous dans quelques ml d'eau. Cette solution est additionnée de 5 ml de citrate d'ammonium *N* et 10 ml d'eau, le *p*H est amené à 9,5 avec de l'ammoniaque concentré.

Les métaux Pb, Cu, Zn sont extraits de cette solution par agitation en ampoule à décanter avec trois fois 10 ml de dithizone à 0,01 % dans le chloroforme. Les extraits organiques sont réunis puis agités en ampoule à décanter avec 10 ml d'acide chlorhydrique *N*/2 ; le plomb et le zinc passent dans la phase aqueuse. Ces métaux peuvent être dosés polarographiquement selon BONASTRE et POINTEAU [16] après évaporation à sec et reprise dans un électrolyte d'acétate d'ammonium 0,1 *M* et sulfocyanure d'ammonium 0,03 *M* de *p*H 4,6. La vague du plomb est à — 0,46 V, celle du zinc à — 1,06 V.

Toutefois, si le plomb est en traces très faibles, l'extrait acide doit être électrolysé de manière à séparer les autres métaux qui ont pu être entraînés : l'extrait acide est mis dans un bécher de 50 ml avec 2 ml de citrate d'ammonium à 40 % ; la solution est alcalinisée à l'ammoniaque en présence de rouge de phénol puis électrolysée. Le plomb est déposé sur une électrode cylindrique en toile de platine (hauteur 25 mm, diamètre 9 mm) sous un potentiel de 5 à 6 V pendant 30 à 60 minutes. L'électrode est lavée avec une solution d'hydroquinone à 0,1 % et à l'ammoniaque, puis séchée. Le plomb est redissous dans 2 ml d'une solution d'acide tartrique à 10 % dans l'acide nitrique 0,08 *M*. Cette solution est polarographiée après élimination de l'oxygène ; le polarogramme est enregistré entre — 0,3 et — 0,9 V.

Si l'on n'utilise pas l'extraction à la dithizone pour n'employer que la séparation électrolytique, il convient d'effectuer l'électrolyse en présence de citrate d'ammonium et de cyanure de potassium pour complexer le fer et le cuivre.

CHOLAK et BAMBACH [27] recommandent l'addition de *cadmium* comme *étalon interne* dans le dosage polarographique du plomb ; ils déterminent le rapport Pb/Cd par mesure des courants de diffusion de Pb et Cd sur le polarogramme. Le cadmium est introduit dans l'électrolyte de base à une concentration de 6 μg Cd/ml.

2.4.1.3. *Dosage du plomb dans les eaux.*

On peut retenir la technique de CARRITT [23] d'analyse des eaux naturelles : les métaux à l'état de traces : Cd, Pb, Zn, Mn, Co et Cu sont fixés à l'état de *dithizonates* sur une *colonne chromatographique* d'acétate de cellulose. Les éléments Pb, Zn, Cd et Mn sont ensuite élués à l'acide chlorhydrique ; l'éluat est évaporé à sec et repris par un électrolyte de base de chlorure de potassium : le polarogramme, enregistré à partir de cette solution, permet la détermination simultanée de Pb, Cd, Zn. On observe successivement la vague du plomb à — 0,435 V, celle du cadmium à — 0,642 V, enfin celle du zinc à — 1,022 V. Le mode opératoire est décrit chapitre XXI paragraphe 4.2.2 relatif au dosage du cadmium.

Travaux à consulter sur l'analyse des produits végétaux, biologiques :

HAERTI, MINNIER [63], MAZZA et coll. [106], MOKRANJAC et JOVANOVIC [113], NYLANDER et HOLMQUIST [120], KAHLE et REIF [76] : dosage dans le sang ; ZAGORSKA et ZAGORSKI [184], MATOUCHOVA [104] : dosage dans l'urine ; BRABANT et DEMEY-PONSART [19] : dosage dans la salive ; MAYER et SCHEWDA [105], FABRE et coll. [47], ANONYME [5], ZAGORSKA [183], POPESCU et IOANID [136-137], de FRANCESCO [51, 52] : dosage dans les milieux biologiques divers ; BURIANEK et CIHAL [21] : dosage dans le sucre raffiné ; FERRETT et coll. [50] : dosage dans le cacao ; BONASTRE et POINTEAU [16] : dosage dans les vins ; MOKRANJAC et JOVANOVIC [112] : dosage dans l'atmosphère.

2.4.2. Dosage du plomb dans les roches, les sols, les minerais, les produits divers.

La méthode classique comporte, après solubilisation de l'échantillon, l'extraction des dithizonates de plomb, zinc et cuivre, à partir d'un milieu de citrate d'ammonium à *p*H 9 ; le plomb et le zinc sont ensuite séparés du cuivre par extraction de la phase organique à l'acide chlorhydrique 0,02 *N* (voir paragraphe 2.4.1.2). Les dosages simultanés de Pb et Zn sont possibles dans un électrolyte tel que le chlorure de potassium, si ces deux éléments sont à des concentrations analogues ; en présence d'un excès de zinc, les vagues sont mal séparées et le dosage devient difficile, sinon impossible. AUBRY et coll. [9] recommandent l'acétate d'ammonium comme électrolyte de base pour déterminer des traces de plomb dans les minerais, en présence de quantités de zinc 5 à 6 fois supérieures. On peut encore avoir recours à une séparation électrolytique comme indiqué paragraphe 2.4.1.2 page 590.

Le dosage polarographique des traces de plomb dans les sols, après extraction à la diphénylthiocarbazone (dithizone) selon BAJESCU et MOROSOV [10] a été décrit chapitre XXI, paragraphe 4.2.1, relatif à la détermination du cadmium.

Travaux à consulter sur le dosage du plomb dans les sols, roches, minéraux, minerais et produits divers :

BAJESCU et MOROSOV [10], DUCA et STANESCU [45] : dosage dans les sols ; KHALAFALLA et FARAH [80] : dosage dans les calamines ; BORLERA [17] : dosage dans les minerais de fer ; ZAREMBA [186] : dosage dans les sulfures ; CERNATESCU et coll. [25], BOYARD [18], WEISS [170], PLASIL et PRUSA [131] : dosage dans les minerais divers ; MANUELLE et SOSA [99] : dosage dans la lithopone ; FRIEDRICH [53], WILLIAMS et SCHWENKLER [176] : dosage dans le verre ; KUMAR et SINHA [88] : dosage dans les verres et les émaux ; MARPLE et ROGERS [103] étude générale du dosage des traces.

2.4.3. Dosage du plomb dans les métaux et alliages.

Les principales applications concernent le dosage du plomb dans le cuivre, l'aluminium, le zinc, le fer, et les alliages à base de ces métaux.

EVE et VERDIER [46] ont étudié une technique polarographique permettant le dosage de traces de Pb, Sb, Ni, Co, Mn dans le cuivre raffiné, à des teneurs inférieures à 200 p. p. m. La méthode est décrite chapitre XX, paragraphe 7.1.2 relatif au dosage du manganèse.

L'analyse des alliages à base de cuivre est encore étudiée par LINGANE [94] : un échantillon de 0,5 à 1 g est solubilisé dans un milieu d'acide chlorhydrique 0,4 *N* et jaugé à 250 ml comme indiqué au paragraphe 2.3.2, relatif au dosage de l'étain dans le cuivre. Une fraction aliquote de 50 ml est mise dans une fiole jaugée de 100 ml avec 24 ml d'hydroxyde de sodium 5 *N*, 2,5 ml de solution de gélatine à 0,2 % puis diluée au volume. Cette solution est polarographiée à température constante (25 °C $\pm$ 0,2 °C) ; la vague du plomb est au potentiel — 0,76 V. La méthode convient pour les teneurs supérieures à 0,01 %.

L'analyse des alliages à base de zinc est rapportée par COPELAND et GRIFFITH [31] qui déterminent simultanément le cadmium et le plomb (voir chapitre XXI, paragraphe 4.2.3) à des concentrations de 10 p.p.m. ; le dosage des deux métaux dans les minerais de zinc est également rapporté chapitre XXI, paragraphe 4.2.3.

L'analyse des alliages d'aluminium est effectuée selon la technique de JABLONSKI et MORITZ [72] lorsque le plomb est à une concentration de 0,01 à 1 % : un échantillon de 1 g est solubilisé dans 20 ml d'acide chlorhydrique 6 *N* en présence d'une petite quantité de chlorate de potassium pour faciliter la dissolution. On ajoute 10 g d'acide tartrique et l'on verse la solution dans 40 ml d'hydroxyde de sodium 8 *N* ; le mélange est additionné de 0,5 à 1 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et porté à ébullition. Après refroidissement et addition de 1 ml de tylose ou de gélatine à 1 %, la solution est jaugée à 100 ml. Dans le polarogramme enregistré à partir de cette solution, la vague du plomb est à — 0,75 V.

La détermination des traces de plomb dans l'aluminium peut exiger une extraction à la dithizone ; l'échantillon est en solution ammoniacale, en présence d'ions tartriques ou citriques. L'extraction est faite à la dithizone comme indiqué paragraphe 2.4.1.2, p. 590. Le plomb et le zinc sont extraits de la

solution organique des dithizonates par agitation avec de l'acide chlorhydrique dilué ; cet extrait est polarographié dans un électrolyte de base de chlorure de potassium.

Sur le même extrait on peut déterminer également le *zinc* : une fraction aliquote de l'extrait chlorhydrique est neutralisée à *p*H 6,0 avec une solution d'hydroxyde de sodium puis polarographiée.

Le plomb dans les métaux ferreux et les ferro-alliages est déterminé comme suit d'après GANDON [56] : un échantillon de 0,8 g est attaqué par 6 ml d'acide chlorhydrique 6 *N* puis filtré dans une fiole jaugée de 100 ml dans laquelle on ajoute ensuite 20 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine 4 *M* pour réduire le fer Fe (III) à l'état Fe (II) et une quantité convenable d'ammoniaque 0,6 *N* pour amener le *p*H à 3 : s'il se forme un louche, on le fait disparaître par quelques gouttes d'acide chlorhydrique 0,6 *N* ; la solution est ajustée à 100 ml. Une première fraction aliquote sert au dosage du cuivre ; une autre fraction, de 25 ml est mise dans un *Erlenmeyer* de 100 ml et additionnée d'une solution de sulfate de cuivre à 600 µg Cu/ml de manière à voir un rapport Cu/Fe $\geqslant$ 0,005 ; dans le cas contraire, la précipitation du cuivre qui doit suivre risque d'être incomplète. On ajoute ensuite 0,5 ml de sulfocyanure d'ammonium 2 *M*, on chauffe 10 minutes à 80 °C ; si la solution est colorée, on y ajoute un peu d'ammoniaque 0,6 *N* pour achever la réduction et décolorer la solution. Le sulfocyanure de cuivre précipite ; la solution est filtrée dans une fiole de 50 ml ; on ajoute 5 gouttes de gélatine à 1 % et l'on jauge au volume. Le polarogramme est enregistré après barbotage d'azote ; la vague du plomb est à — 0,35 V ; l'étalonnage est effectué par addition de plomb à la solution polarographiée, en utilisant une solution titrée à 3 µg Pb/ml.

Une méthode de dosage du plomb dans la fonte est également décrite dans le présent chapitre paragraphe 3.5.2, relatif au dosage du bismuth.

Travaux à consulter sur le dosage du plomb dans les métaux, alliages et produits chimiques divers.

LINGANE [94], EVE et VERDIER [46], YONEZAKI [181] : dosage dans les métaux antifrictions ; ARIEL et ENOCH [8] : dosage dans les alliages à base d'étain ; MUKHINA et ZHEMCHUZHNAYA [115]: dosage dans les ferro-alliages ; ROONEY [144] : dosage dans la fonte ; AREFYEVA et PATS [6] : dosage dans l'antimoine ; BAYEV et KOVALENKO [12], DOLEZAL et HOFMANN [42, 43], KEMULA et coll. [79], TAYLOR et SMITH [163], SEMPELS et CARLIER [152], TANAKA et KOIZUMI [162], GYORBIRO et coll. [62] : dosage dans le zinc et alliages ; YOKOSUKA [180] : dosage dans le nickel ; MUKHINA et coll. [114]: dosage dans les alliages de cuivre ; SAMBUCETTI et coll. [147] : dosage dans l'uranium et ses composés ; KOLTHOFF et MATSUYAMA [84], WECLEWSKA et PICHEN [168] : dosage dans l'aluminium ; MUROMCEV et RATNIKOVA [117] : dosage dans le platine ; BANE [11]: dosage dans le béryllium ; AREFYEVA et coll. [7]: dosage dans le cadmium ; DOLEZAL [38]: dosage dans l'indium ;

FUNK et SCHAFFER [54] : dosage dans le chlorure de sodium ; SCHMIDT et BRICKER [149] : dosage dans les sels de vanadium.

2.4.4. Dosage du plomb dans l'essence et les l'huiles.

SWANSON et DANIELS [161] donnent la technique suivante de détermination du *plomb tétraéthyle* dans l'essence :

Un échantillon de 20 ml d'essence est extrait par agitation trois fois avec 5 ml de réactif de SCHWARTZ (dissoudre dans 550 ml de HNO_3 concentré, $d = 1{,}42$, 78 g $KClO_3$, ajouter 450 ml d'eau, refroidir et dissoudre 1,5 g NaCl ; la solution se conserve 1 semaine à l'abri de la lumière). Les extraits sont réunis, évaporés à sec, repris par 5 ml de réactif et de nouveau évaporés. Le résidu est dissous dans 10 ml d'eau bouillante et additionné de 5 g d'acétate d'ammonium. La solution est mise dans une fiole jaugée de 50 ml avec 20 ml de solution de fuschine à 0,05 % puis étendue au volume. Cette solution est polarographiée après élimination de l'oxygène, le polarogramme est enregistré entre — 0,3 et — 1,0 V, avec anode de mercure : la vague du plomb est à — 0,55 V l'étalonnage est fait à partir d'échantillons titrés, préparés comme ci-dessus.

Le dosage dans les huiles lubrifiantes est également étudié par SWANSON et DANIELS [161] : une quantité d'échantillon inférieure à 2 g et contenant moins de 5 mg de plomb est attaquée dans un bécher de 250 ml par 8 à 10 ml d'acide sulfurique 36 *N* et 1 à 2 ml d'acide nitrique 16 *N*. Le mélange est chauffé jusqu'à dégagement des fumées blanches : le résidu est oxydé par addition goutte à goutte d'acide nitrique 16 *N*, en chauffant jusqu'à décoloration. Après refroidissement, on ajoute goutte à goutte 15 ml d'acide bromhydrique à 48 % et l'on chauffe jusqu'à apparition de fumées blanches. L'oxydation de la matière organique est achevée par traitement avec 2 puis 5 ml d'acide perchlorique à 60 % en évaporant chaque fois à sec ; le résidu est repris par 10 ml d'acide perchlorique et chauffé jusqu'à dissolution totale des sels. La solution est versée dans un bécher contenant 20 ml d'acide chlorhydrique 6 *N* et 1 ml de chlorure ferrique à 6 %. On y ajoute de l'ammoniaque 14 *N* pour rendre alcalin le milieu, avec un excès de 3 ml. Après 5 minutes, la solution est filtrée, le précipité lavé à l'eau et à l'ammoniaque 1,4 *N* plusieurs fois, puis redissous dans 20 ml d'acide chlorhydrique 6 *N* et de nouveau évaporé juste à sec.

Le résidu est dissous à chaud par 0,3 ml d'acide chlorhydrique 12 *N* et 3 à 5 ml d'eau ; on ajoute 10 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine à 5 % pour réduire le fer en Fe (II) en chauffant légèrement. La solution est refroidie, additionnée de 5 ml de gélatine à 0,02 % et 5 ml d'acide chlorhydrique 12 *N* (versés lentement) puis étendue au volume jaugée de 50 ml. Cette solution est polarographiée après barbotage d'azote pendant 5 minutes. Le polarogramme est enregistré entre — 0,2 et — 0,7 V. L'étalonnage est fait à partir d'échantillons témoins préparés et traités de la même façon.

Travaux à consulter sur les dosages dans l'essence et les produits pétroliers : SWANSON et DANIELS [161], LEVINE [93], MARCONI [101], HUBIS et CLARK [71], HANSEN, PARKS et LYKKEN [66], ZULIANI et ORLANDI [189] ...

3. AZOTE, PHOSPHORE, ARSENIC, ANTIMOINE, BISMUTH

3.1. Azote.

Les *nitrates* et les *nitrites* sont réductibles à l'électrode à gouttes de mercure, dans les solutions de sels alcalins, à des potentiels trop positifs pour être déterminés dans les conditions classiques. En revanche, en présence de cations polyvalents les vagues de NO_3^- et NO_2^- sont situées à des potentiels plus négatifs ; par exemple, en solution de *chlorure de lanthane* $LaCl_3$ 0,1 *M* et de chlorure de baryum $BaCl_2$ 0,1 *M* la réduction de l'ion NO_3^- est à — 1,3 V. Les autres électrolytes qui ont pu être essayés sont les chlorures de calcium, de cérium, d'*uranyle* et de *zirconyle* ; ces deux derniers sont aujourd'hui les plus utilisés dans les méthodes polarographiques de dosage de l'azote nitrique.

KOLTHOFF et coll. [83] ont montré le rôle catalytique des ions uranyles dans la réduction des ions NO_3^- et NO_2^- ; il y a proportionnalité entre la concentration d'azote et le courant de diffusion pour une gamme de 0,1 à 25 µg NO_3^- par ml ; la sensibilité du dosage, de l'ordre de 0,1 µg NO_3 par ml, varie assez peu avec la technique employée. D'une façon générale, cette sensibilité est conforme aux exigences du dosage de l'azote dans les milieux végétaux, animaux et dans les eaux.

La technique au chlorure d'uranyle est la suivante d'après KOLTHOFF, HARRIS et MATSUYAMA [82] :

L'échantillon est mis en solution et amené à un *p*H voisin de 5 avec de l'acide chlorhydrique ou de l'hydroxyde de sodium en présence de rouge de méthyle ; une fraction aliquote de la solution, contenant entre 5 et 400 µg d'ion NO_3^- est mise dans une fiole jaugée de 25 ml avec 5 ml de solution d'électrolyte de base (solution de chlorure d'uranyle UO_2Cl_2 *M*/1 000, chlorure de potassium 0,5 *M*, acide chlorhydrique 0,05 *M*) puis diluée au volume. La polarographie est faite sur cette solution après déplacement de l'oxygène par un courant d'azote ; on mesure le courant de diffusion à — 1,2 V. L'ion uranyle donne, à ce potentiel, un courant de diffusion dont la valeur doit être déduite des mesures faites à partir des échantillons.

La présence de sulfates peut gêner, mais seulement en quantités importantes (cinquante fois supérieures aux nitrates) ; les phosphates précipitent les ions uranyles et doivent être éliminés.

Bien que les ions NO_3 et NO_2 donnent des vagues de réduction au même potentiel : — 1,2 V dans le chlorure d'uranyle, les dosages simultanés de NO_3^- et NO_2^- sont cependant possibles selon KEILIN et EOTVOS [78] : si C_1 et C_2 sont les concentrations millimoléculaires des ions NO_2^- et NO_3^- dans la solu-

tion polarographiée, on a, compte tenu du courant de diffusion de l'électrolyte pur, l'expression suivante de l'équation du courant de diffusion :

$$i_d = m^{2/3}\ t^{1/6}\ (7{,}45\ C_1 + 13{,}8\ C_2)$$

Après oxydation des nitrites en nitrates à l'eau oxygénée et déplacement de l'excès de peroxyde en amenant la solution à *p*H alcalin et en ajoutant un peu de bioxyde de manganèse, on a l'équation du courant de diffusion (i_d) des ions nitrates à la concentration ($C_1 + C_2$) :

$$i_d = 13{,}8\ m^{2/3}\ t^{1/6}\ (C_1 + C_2)$$

Après étalonnage à l'aide de solutions de nitrates connues, ces deux équations permettent de déterminer C_1 et C_2 : la méthode convient lorsque le rapport C_1/C_2 est compris entre 0,1 et 10. RAND et HEUKELEKIAN [141] ont aménagé la méthode de KOLTHOFF et coll. [82] en polarographiant l'échantillon dans un électrolyte de base de chlorure de zirconyle 0,1 *N*, qui tamponne en même temps la solution au *p*H 1,7. Pour éliminer, d'autre part, l'effet des éléments susceptibles d'interférer sur la vague des ions NO_3^- les auteurs suggèrent, après avoir polarographié la solution, de détruire les ions NO_3 par réduction à l'aide de sulfate ferreux et d'effectuer un nouveau polarogramme. La concentration des ions NO_3 est proportionnelle à la différence des courants de diffusion mesurés au potentiel de demi-palier des ions NO_3^-.

Le mode opératoire est le suivant :

L'échantillon est en solution sensiblement neutre. Une fraction aliquote de 10 ml, contenant entre 10 et 400 µg N par ml est placée dans la cellule polarographique avec 1 ml de solution de chlorure de zirconyle 1,1 *N* (17,7 g $ZrOCl_2$, 8 H_2O dans 100 ml d'eau). Après élimination de l'oxygène, le polarogramme est enregistré par rapport à l'électrode au calomel saturée, et le courant de diffusion est mesuré juste après la vague à — 1,2 V, soit i_1 cette valeur. On ajoute alors à la solution polarographiée 0,5 ml de solution de sulfate ferreux *N* (soit 27,8 g de $FeSO_4$, 7 H_2O et 1 ml d'acide sulfurique concentré pour 200 ml) et l'on mélange l'ensemble par barbotage d'azote pendant 5 minutes ; le polarogramme est de nouveau enregistré, soit i_2 le courant de diffusion résultant, au même potentiel que précédemment. Compte tenu de la variation de concentration due à l'apport de sulfate ferreux la différence des courants de diffusion mesurés est ΔI, valeur proportionnelle à la concentration de l'azote sous forme NO_3^-.

Cette méthode est modifiée par LAWRANCE et BRIGGS [90] qui remplacent le sulfate ferreux par du sulfate ferreux ammoniacal, préparé en dissolvant 19,6 g de $FeSO_4$, $(NH_4)_2\ SO_4$, 6 H_2O et 0,5 ml d'acide sulfurique concentré dans 100 ml d'eau et en ajoutant à la solution un petit morceau de fil de fer propre et nettoyé au préalable à l'acide sulfurique. Les polarogrammes sont enregistrés comme précédemment.

L'*ion ammonium*, dans un électrolyte de bromure de tétraméthylammonium, donne une vague située au potentiel — 2,21 V, trop négatif pour être utilisable pour le dosage.

Travaux à consulter sur le dosage de l'azote à l'état de nitrate ou de nitrite :

COLLAT et LINGANE [29] : dosage dans les électrolytes à base de lanthane, cérium, uranyle ; JOHNSON et ROBINSON [75], CHOW et ROBINSON [28] : dosage dans unélectrolyte à base d'ions molybdiques ; HAMM et WITHDROW [65] : dosage des nitrates à l'aide de la vague de réduction observée en présence du complexe chrome (III) - acide amino-acétique ; MUNSCHE [116] : dosage dans les plantes ; SCOTT et BAMBACH [151] : dosage dans le sang, l'urine ; PLETICHA et KRIZOVA [132] : dosage dans les eaux ...

3.2. Phosphore.

Les ions phosphoriques ne sont pas réductibles polarographiquement à l'électrode à gouttes de mercure. On doit faire appel à une méthode indirecte : précipitation d'un phosphate insoluble ($BiPO_4$, KUO_2PO_4) par un ion réductible Bi (III), UO_2 (II), on détermine polarographiquement soit l'excès de réactif, soit l'ion précipité remis en solution.

Une autre méthode assez utilisée consiste à précipiter le *phosphomolybdate d'ammonium* par une quantité connue de réactif *molybdique* et à doser polarographiquement l'excès de molybdate.

STERN [158] donne le mode opératoire suivant pour l'analyse des milieux végétaux et animaux :

Un échantillon sec de 5 à 20 g est calciné à 450 °C ; la silice est insolubilisée et le résidu dissous dans 100 ml. Une fraction aliquote de 5 ml est diluée au volume de 25 ml ; un millilitre de cette solution est traité avec 2 ml d'acide nitrique et 30 ml de nitrate d'ammonium à 40 %. Cette solution est chauffée à 35 °C puis additionnée de 1 ml de molybdate d'ammonium à 3,1 % ; après 15 minutes, la solution est diluée au volume jaugé de 100 ml avec du nitrate d'ammonium 3 *M* puis abandonnée sept heures. Un volume de 10 ml de solution est ensuite polarographié dans les conditions classiques. La vague de l'ion molybdique apparaît à — 0,41 V par rapport à l'électrode au calomel saturée. Le courant de diffusion correspondant est inversement proportionnel à la concentration des phosphates. L'étalonnage est fait avec des solutions de molybdate d'ammonium titrées dans l'électrolyte de base d'*acide nitrique-nitrate d'ammonium* de composition indiquée ci-dessus. La présence d'une concentration trop forte d'acide nitrique peut donner lieu à un maximum dans la courbe de polarisation ; on l'élimine par addition à la solution polarographiée de 0,3 % de méthylcellulose. Il est toutefois préférable de travailler en présence de faibles concentrations d'acide nitrique.

3.3. Arsenic.

A l'état pentavalent, l'arsenic est difficilement réductible à l'électrode à gouttes de mercure ; en revanche, à l'état *trivalent*, il donne plusieurs vagues correspondant à des produits assez mal définis. On opère généralement en milieu acide. L'arsenic donne des vagues vers — 0,40 et — 0,67 V dans l'acide chlorhy-

drique *M*, — 0,7 et — 1,0 dans l'acide nitrique *M* et l'acide sulfurique 0,5 *M* ...

L'arsenic (III) est d'autre part, oxydable à l'état As (V) en milieu alcalin ; la vague est à — 0,26 V dans l'hydroxyde de potassium 0,5 *M*.

Le dosage polarographique de l'arsenic à l'état de traces peut exiger une séparation préalable : la meilleure méthode est la distillation du chlorure $AsCl_3$ ou du bromure $AsBr_3$. On opère en milieu très chlorhydrique, en présence d'ions réducteurs : une prise d'essai de 10 ml est chauffée dans un appareil à distiller avec 2 ml d'acide bromhydrique, 10 ml d'acide chlorhydrique concentré et 0,3 g de sulfate d'hydrazine. La distillation est faite à 106-107 °C sous courant d'azote. Les chlorures d'antimoine $SbCl_3$ et de germanium $GeCl_4$ passent en même temps, les chlorures d'étain (IV) et de bismuth (III) à des températures légèrement supérieures.

On peut encore séparer l'arsenic à l'état d'hydrogène arsénié H_3As, absorbé ensuite par du chlorure mercureux avec formation d'arséniure.

Les applications du dosage polarographique de l'arsenic à l'état de traces sont encore limitées. Les techniques données ci-dessous sont choisies comme exemples typiques d'analyse de milieux complexes.

3.3.1. Dosage de l'arsenic dans les eaux.

Le problème a été étudié par Le Peintre et Olivier [92], Le Peintre [91], Olivier [123]. En milieu chlorhydrique normal l'arsenic (III) donne deux vagues à — 0,36 et — 0,6 V, qui seraient dues respectivement à la formation de As et H_3As. Aux faibles concentrations, 0,1 à 100 µg/ml, la 1re vague est utilisable au dosage de l'arsenic (III) notamment en présence de plomb ; la seconde vague qui donne lieu à un maximum sur la courbe de polarisation ne semble pas proportionnelle à la concentration de l'arsenic.

On détermine l'arsenic (III) jusqu'à une concentration de 0,1 µg/ml sans séparation préalable selon la technique d'Olivier [123] :

L'échantillon d'eau prélevé est rapidement refroidi à 18 °C ; un volume de 50 ml est mis dans une fiole jaugée de 100 ml avec 10 ml d'acide chlorhydrique concentré, deux gouttes de solution de bleu de méthylène à 0,5 %, puis jaugé au volume de 100 ml. Cette solution, après barbotage d'azote pendant 15 minutes, est polarographiée entre — 0,2 V et — 0,7 V par rapport à une électrode de référence au calomel saturée. On mesure le courant située au potentiel — 0,36 V. L'étalonnage est fait par addition d'une quantité connue d'arsenic (III). Il convient de réduire les contacts avec l'air pour éviter l'oxydation de As (III) en As (V).

Le dosage de l'arsenic (V) est effectué de la même façon après réduction de As (V) en As (III) à l'aide de sulfite de sodium : dans une fiole jaugée de 100 ml on place 50 ml d'échantillon d'eau à étudier, 1 g de sulfite de sodium et on acidifie avec 0,7 ml d'acide chlorhydrique puis on abandonne la solution pendant 6 heures à la température ambiante. On ajoute ensuite 10 ml d'acide chlorhydrique concentré et l'on jauge au volume à l'aide d'eau distillée. Cette solution est polarographiée après barbotage, pendant une heure de gaz car-

bonique et 15 minutes d'azote. Cette opération est nécessaire pour chasser totalement l'anhydride sulfureux qui donnerait une vague perturbatrice à — 0,2 V se superposant à celle de l'arsenic (III). Le polarogramme donne la totalité de l'arsenic (III) et (V). Il convient de déduire de cette valeur l'arsenic (III) déterminé au préalable comme indiqué ci-dessus.

3.3.2. Dosage de l'arsenic dans les produits biologiques.

Ce problème essentiel en toxicologie a été récemment étudié par CRISTAU [35]. L'arsenic est séparé du milieu étudié, sous forme d'hydrogène arsénié, par réduction de l'arsenic (V) par l'hydrogène naissant ; l'hydrogène arsénié est recueilli sur un papier imprégné de nitrate d'argent, il y a formation d'acide arsénieux selon la réaction :

$$H_3As + 6\ AgNO_3 + 3\ H_2O \rightarrow H_3AsO_3 + 6\ HNO_3 + 6\ Ag$$

l'acide arsénieux est solubilisé dans une solution d'acides chlorhydrique et tartrique puis polarographié. La technique opératoire est la suivante :

Une quantité convenable d'échantillon contenant entre 1 et 200 µg d'arsenic est minéralisée à l'acide sulfurique, solubilisée dans le volume minimal, puis filtrée. La solution est mise dans un ballon de 125 ml contenant 60 ml d'acide sulfurique à 20 % ; le volume est dilué à l'eau à 75 ml environ. On ajoute une trace de permanganate de potassium pour oxyder l'arsenic à l'état As (V) ; l'excès de permanganate est ensuite détruit par addition d'une petite quantité d'eau oxygénée diluée. On ajoute encore 8 g de zinc en pastilles (qualité exempte d'arsenic) et l'on ferme aussitôt le ballon par un bouchon traversé par un tube de verre coudé deux fois à angle droit. Un tube à essais de 5 mm de diamètre est raccordé par un tube de caoutchouc à l'autre extrémité du tube coudé. Le tube à essais contient une bandelette de papier Arches 304 imprégnée de nitrate d'argent par immersion dans une solution à 5 % et séchage à basse température (à conserver à l'obscurité). Le ballon est abandonné une nuit à 0 °C. A l'extrémité de la bande de papier on obtient une tache noire intense, plus ou moins large, selon la quantité d'arsenic ; cette partie est découpée en morceaux et placée rapidement dans un tube bouché émeri de 10 ml contenant une solution équimoléculaire d'acides chlorhydrique et tartrique : le volume de solution doit être tel que la concentration de l'arsenic soit inférieure à 25 µg/ml. Le tube bouché est placé 10 minutes au bain-marie à 70-80 °C, puis refroidi à 0 °C. La solution est centrifugée et polarographiée après barbotage d'azote. On enregistre la vague de l'arsenic à — 0,40 V. L'étalonnage est réalisé à l'aide d'une solution titrée d'arsenic trivalent (10 à 20 µg/ml) dans l'électrolyte chlorhydrique-tartrique contenant un petit morceau de papier réactif (5 × 5 mm) et traitée en tube bouché comme les extraits dosés.

En fait, l'arsenic ne distille pas quantitativement : on récupère de façon assez constante 75 % ± 4 % d'arsenic à l'état d'hydrogène arsénié. L'erreur sur le dosage polarographique est inférieure à 5 % pour des quantités d'arsenic de quelques µg.

3.3.3. Dosage de l'arsenic en présence d'antimoine.

Dans l'extraction de l'arsenic à l'état d'hydrogène arsénié, on entraîne également l'antimoine présent sous forme d'hydrogène antimonié H_3Sb ; les deux gaz sont fixés sur un gel de silice imprégné de nitrate d'argent avec formation d'arsénite et d'antimonite. Le dosage polarographique de As (III) et Sb (III) est possible d'après HAIGHT [64] dans un électrolyte équimoléculaire d'acides tartrique et chlorhydrique ; la technique est semblable à celle qui précède :

L'échantillon est attaqué par l'acide sulfurique 6 *N* en présence de zinc. Les gaz de dégagement sont reçus dans un tube de verre contenant 1 g de gel de silice imprégné de nitrate d'argent (1 %) ; cette quantité est suffisante pour fixer jusqu'à 20 µg de H_3As et 50 µg de H_3Sb se dégageant par minute et pendant 10 minutes. Le gel de silice est ensuite placé dans un bécher et traité par 3 ml d'une solution d'acides chlorhydrique *M* et tartrique *M*, et laissé 10 à 15 minutes au bain-marie. La solution est séparée et mise dans une fiole jaugée ; deux nouvelles extractions sont faites dans les mêmes conditions mais il est prudent d'ajouter à chaque volume de solution extractive quelques grains de sulfite de sodium pour empêcher l'oxydation de l'arsenic et l'antimoine à l'état pentavalent. On doit alors veiller à éliminer totalement le gaz sulfureux formé qui donnerait une vague polarographique précédant et perturbant celle de l'antimoine. A cet effet, il faut, d'une part chauffer chaque extrait au bain-marie un temps convenable, d'autre part, prolonger de quelques minutes le dégazage classique de l'oxygène dans la cellule polarographique pour entraîner en même temps les traces de gaz sulfureux subsistant.

Le polarogramme est enregistré entre 0 et — 1,0 V ; on obtient successivement la vague de l'antimoine Sb (III) → Sb à — 0,138 V puis celles de l'arsenic As (III) → As et As → As (3^-) à — 0,403 et — 0,668 V, par rapport à l'électrode au calomel saturée.

3.3.4. Applications diverses.

KHALAFALLA et FARAH [80] ont montré la possibilité de déterminer l'antimoine et l'arsenic à des concentrations de 400 et 250 p. p. m. dans les calamines complexes, en présence de fortes quantités de plomb et zinc : un gramme d'échantillon attaqué et solubilisé à l'acide chlorhydrique est ensuite évaporé à sec et repris par une solution 0,1 *M* d'acide nitrique (ou chlorhydrique) et de chlorure de potassium. Le liquide filtré est ensuite polarographié dans les conditions classiques ; on observe successivement la vague du fer à 0 V, celle de l'antimoine à — 0,18 V, la vague du zinc à — 0,4 V, enfin celle de l'arsenic à — 0,65 V.

On peut encore retenir :

COULSON [32] : dosage dans le zinc ; GOTO et IKEDA [61] : dosage dans le plomb ; YANA et coll. [179] : dosage dans le fer et les aciers ; KUMAR et SINHA [87] : dosage dans le verre ; WAN CHEN [167] : dosage dans les minéraux.

3.4. Antimoine.

En milieu fortement acide et en présence d'un excès d'ions chlore ou brome, l'antimoine Sb (v) est réductible à l'électrode à gouttes, au potentiel 0 V avec formation de Sb (III) lui-même réductible vers — 0,3 V. C'est cette seconde vague qui est généralement utilisée pour le dosage ; elle est située à — 0,30 V dans l'acide sulfurique *N*, à — 0,19 V dans l'acide chlorhydrique *N*. On l'observe en milieu tartrique (*p*H 3-4) à — 0,8 V, en milieu tartrate alcalin (*p*H 10-11) à — 1,3 V, et dans l'hydroxyde de sodium *N* à — 1,2 V. En milieu acide la vague de Sb (III) se superpose à celle du plomb ; en revanche, en présence de chlorure alcalin, les vagues sont bien séparées (HOURIGAN et ROBINSON [70], KHALAFALLA et FARAH [80], voir paragraphe 3.3.4).

Le dosage de l'antimoine à l'état de traces est généralement effectué après séparation du chlorure par volatilisation. Les points d'ébullition du trichlorure et du pentachlorure sont respectivement 223 et 140 °C ; on entraîne en même temps de l'arsenic et de l'étain. La séparation de l'antimoine sous forme d'hydrogène antimonié est souvent utilisée ; on procède comme indiqué à propos de l'arsenic aux paragraphes 3.3.2 et 3.3.3.

Le dosage des traces d'antimoine intéresse les milieux biologiques, à propos notamment de certains traitements médicaux.

GOODWIN et PAGE [59] donnent une technique d'analyse de l'*urine* : 5 ml d'urine sont additionnés de 0,05 g de sulfite de sodium et traités à chaud pendant 10 minutes puis acidifiés à l'acide chlorhydrique pour que la concentration soit normale en HCl, une fois la solution jaugée à 5 ml. Le polarogramme est enregistré après élimination du gaz sulfureux et de l'oxygène. Cette méthode exige une concentration d'antimoine supérieure à 1 p.p.m.. Le dosage de traces plus faibles exige une séparation ; la méthode la plus générale consiste à former de l'hydrogène antimonié recueilli ensuite sur un gel de silice imprégné de nitrate d'argent, cette technique due à HAIGHT [64] a été décrite au paragraphe 3.3.3.

KHALAFALLA et FARAH [80] déterminent 400 p.p.m. d'antimoine dans les minerais en présence de zinc et plomb sans séparation spéciale (voir paragraphe 3.3.4).

EVE et VERDIER [46] ont rapporté une méthode complète d'analyse polarographique du *cuivre raffiné*, comportant le dosage de Pb, Sb, Ni, Co, et Mn sur une prise d'essai de 30 g. Le cuivre est séparé électrolytiquement au préalable. Les dosages polarographiques simultanés du plomb et de l'antimoine sont faits en solution nitrique à *p*H 3 ; à un *p*H inférieur les vagues de Pb et Sb sont très voisines et risquent de se superposer ; la technique est décrite chapitre XX, paragraphe 7.1.2.

Le dosage de l'antimoine (de l'ordre de 0,8 %) dans les alliages à base de plomb est donné par HOURIGAN et ROBINSON [70] : 0,25 g d'alliage plomb-antimoine sont dissous dans 15 ml d'acide chlorhydrique concentré, contenant 1 ml de brome liquide. Après dissolution, on ajoute 2,5 ml d'eau oxygénée

à 20 volumes, on porte à ébullition et l'on évapore jusqu'à ce que le chlorure de plomb commence à cristalliser. Après refroidissement, la solution est transvasée dans une fiole jaugée de 25 ml avec 4 ml de chlorure de potassium en solution saturée, 0,5 ml de gélatine en solution à 0,8 g dans 100 ml d'acide chlorhydrique 10 *M*. Le volume est ajusté à 25 ml avec de l'acide chlorhydrique 5 *M*. Un volume convenable de solution décantée est polarographié classiquement entre 0 et — 0,4 V. Le dosage est effectué sur la seconde vague à — 0,15 V, due à la réduction de Sb (III) en Sb. L'étalonnage est fait à partir d'une solution synthétique contenant 0,5 g de plomb dans l'acide chlorhydrique, en présence de brome, et 2 ml de solution d'antimoine à 2 000 µg/ml dans HCl 5 *M* (0,5336 g de tartrate d'antimoine et de potassium dans 100 ml HCl 5 *M*).

L'étain en quantité notable peut interférer et doit être éliminé. Le cuivre Cu (III) donne deux vagues dont la seconde coïncide avec celle de l'antimoine ; l'interférence est éliminée par addition d'*EDTA*. Le bismuth est également gênant et doit être éliminé.

Travaux à consulter :

HOURIGAN et ROBINSON [70] : dosage dans les alliages à base de plomb et d'étain ; YAMAZAKI [178] dosage dans le cuivre ; YONEZAKI [181] : dosage dans les métaux antifrictions ; GOTO et coll. [60] : dosage dans les aciers ; WEISS [171] : dosage dans les minerais ; DOLEZAL et BERAN [39-40] : dosage dans les minerais de cuivre et bismuth ; WILLIAMS et SCHWENKLER [175] : dosage dans le verre ; PAGE et ROBINSON [126] : dosage dans les produits pharmaceutiques.

3.5. Bismuth.

Le bismuth est réductible à l'électrode à gouttes de mercure en milieu fortement acide et en présence d'agents complexants. Le potentiel de demi-palier est à — 0,08 V dans l'acide sulfurique normal, — 0,13 V dans l'acide chlorhydrique, — 0,3 V dans l'acide tartrique *p*H 3-4 et — 1,0 V en solution de tartrate de sodium *p*H 10-11.

Le dosage polarographique des traces de bismuth intéresse les milieux végétaux et animaux, les minerais, les sols, les métaux et alliages.

3.5.1. Dosage du bismuth dans les milieux biologiques, les sols et les minéraux.

L'extraction du bismuth à la *dithizone* est généralement nécessaire.

Un échantillon de 10 à 20 g est minéralisé par attaque nitrique. Après élimination de l'excès d'acide, le résidu est repris par 100 ml d'acide chlorhydrique *N* ; la solution est neutralisée à l'ammoniaque puis additionnée de 5 ml de citrate d'ammonium *N* et extraite en ampoule à décanter par agitation deux ou trois fois avec 10 ml de dithizone en solution à 0,01 % dans le chloroforme. Les phases organiques contenant les métaux Pb, Cu, Cd, Zn, Co,

Ni et Bi sont réunies puis extraites deux ou trois fois par 5 ml d'acide chlorhydrique normal. Les solutions chlorhydriques sont réunies dans une fiole jaugée puis polarographiées classiquement : la vague du bismuth est à — 0,3 V.

L'analyse des végétaux peut être faite après calcination du matériel sec, solubilisation des cendres dans l'acide chlorhydrique et extraction par une solution de dithizone dans le chloroforme comme ci-dessus.

Les milieux minéraux complexes : sols, minerais... exigent une séparation des éléments traces par précipitation à l'oxine ou mieux par extraction à l'oxine, la dithizone, le diéthyldithiocarbamate... (voir Première Partie) ; le bismuth est déterminé polarographiquement dans l'extrait des éléments traces, en présence de cuivre, plomb, cadmium, zinc...

L'extrait, correspondant à 20 g de sol, est amené à sec et dissous à chaud dans 25 ml d'acide tartrique normal ; le *p*H est ensuite ajusté à 3,5-4,5 avec une solution d'hydroxyde de sodium 2 *N* en présence de vert de bromocrésol comme indicateur coloré. La solution est jaugée à 50 ml puis polarographiée. On observe successivement les vagues du cuivre à — 0,3 V, bismuth à — 0,45 V, plomb à — 0,70 V, cadmium à — 0,9 V. La sensibilité de détection du bismuth (2 µg/ml) peut nécessiter une reprise de l'extrait des éléments traces dans un volume d'électrolyte de base plus faible que celui indiqué ci-dessus : la reprise dans 10 ml d'électrolyte permet la détection de 1 p.p.m. de bismuth dans le milieu étudié.

Travaux à consulter.

Brabant et Demey-Ponsart [19] : dosage dans la salive ; Proctor et Oester [139] : dosage dans l'urine ; Ponsart [134] : dosage dans les tissus biologiques ; Page et Robinson [126] : dosage dans les produits pharmaceutiques ; Dolezal et Novak [44] : dosage dans les minéraux.

3.5.2. Dosage du bismuth dans les métaux.

Le dosage des traces de bismuth et de fer dans le *cuivre* raffiné a été étudié par Eve et Verdier [46], Malinek [98] : les métaux Fe et Bi sont séparés à l'état d'hydroxydes puis polarographiés dans un électrolyte de tartrates de sodium et de potassium. La méthode est la suivante :

Un échantillon de 30 g est dissous dans un volume minimal d'acide nitrique au demi ; l'excès d'acide est évaporé et le résidu repris par 100 ml d'eau. On y ajoute une quantité suffisante d'ammoniaque pour précipiter le bismuth et le fer et former un complexe cuivre-ammonium. Après addition de 5 g de carbonate d'ammonium, la solution est abandonnée 12 heures au bain-marie. Le précipité est filtré et lavé avec une solution très diluée d'ammoniaque et carbonate d'ammonium puis séché et calciné à 400 °C pendant 10 minutes. Le résidu est repris par 10 ml d'électrolyte support, de tartrates de sodium et de potassium 0,3 *M* contenant 0,002 % de rouge de méthyle (*p*H 7,6). Après élimination de l'oxygène par barbotage d'azote, le polarogramme est enregistré : la vague du fer apparaît entre — 0,3 et — 0,4 V. Quand le courant

limite du fer est atteint on ajoute de très petites quantités de fluorure de sodium solide pour complexer le fer et réduire à zéro le courant le diffusion dû au fer. L'oxygène est de nouveau chassé et le polarogramme enregistré ; la vague du bismuth est à — 0,5 V. L'étalonnage est fait à l'aide d'une solution préparée à partir d'échantillons titrés.

Le dosage du bismuth et du plomb dans la *fonte* est décrit par ROONEY [44]: le fer est séparé par extraction à l'acétate de butyle ; le bismuth et le plomb sont ensuite extraits au diéthyldithiocarbamate de sodium dans le chloroforme puis polarographiés en milieu tartrique. La méthode est la suivante :

5 g d'échantillon sont attaqués par 35 ml d'acide chlorhydrique concentré et 10 ml d'acide nitrique concentré ; après dissolution, le mélange est évaporé à sec puis redissous dans 20 ml d'acide chlorhydrique et étendu au volume jaugé de 100 ml. La solution est centrifugée à 3 000 tours par minute. Une fraction aliquote de la solution ou la totalité, selon la teneur en plomb, est mise dans une ampoule à décanter avec 150 ml d'acétate d'isobutyle. Après agitation et décantation la phase aqueuse est séparée, évaporée à sec et reprise par 10 gouttes d'acide chlorhydrique et 15 ml d'eau, et chauffée à 80 °C. On ajoute 0,1 g de chlorhydrate d'hydrazine et l'on maintient à 80 °C 3 minutes pour réduire le fer pouvant rester. La solution est ensuite extraite en ampoule à décanter avec 10 ml de tartrate de sodium à 20 % (purifié à la dithizone), 30 ml d'ammoniaque ($d = 0{,}88$), 10 ml de cyanure de potassium à 20 % (purifié au diéthyldithiocarbamate), 10 ml de diéthyldithiocarbamate de sodium à 0,1 % et 15 ml de chloroforme. La solution est agitée puis décantée ; après séparation de la phase organique la couche aqueuse est lavée par 10 puis 5 ml de chloroforme qui sont réunis à l'extrait précédent. Les solutions chloroformiques sont évaporées à sec ; le résidu est traité par 2 ml d'acide nitrique concentré et 2,0 ml d'acide perchlorique, évaporé à sec et finalement dissous dans 1 ml d'acide nitrique à 5 % et 4 ml de tartrate de sodium à 20 %. Le polarogramme est enregistré après barbotage d'azote pendant 3 à 20 minutes selon la teneur en Pb et Bi ; on observe la vague du bismuth à — 0,45 V et celle du plomb à — 0,72 V par rapport à une anode de mercure.

On peut retenir sur le dosage du bismuth dans les *alliages d'étain*, *plomb* et *antimoine*, la méthode de FAUCHERRE et SOUCHAY [49] :

L'alliage est tout d'abord divisé en fines parcelles en versant le métal fondu dans de l'eau froide à travers un entonnoir effilé, puis 2 à 4 g d'échantillon sont attaqués à chaud dans un *Erlenmeyer* de 250 ml par 100 ml d'acide chlorhydrique et 4 ml d'acide nitrique concentrés ; le volume est maintenu sensiblement constant par addition d'acide chlorhydrique, pour éviter la précipitation de chlorure de plomb ; en même temps, la coloration est maintenue jaunâtre par addition de petites quantités d'acide nitrique. L'attaque terminée, la solution est concentrée à 2 ou 3 ml, refroidie et additionnée de 4 à 5 ml d'eau ; la solution est filtrée et le précipité de chlorure de plomb est lavé à l'eau. Le filtrat est évaporé à 2 ml. Si le cuivre est à l'état de traces, le résidu est transvasé dans une fiole jaugée de 50 ml dans laquelle on ajoute 25 ml d'une solution

de citrate tripotassique 1 *M* et de *Trilon B* (acide) (E. D. T. A.) 0,3 *M*, 1 goutte de phtaléine et de l'hydroxyde de potassium en pastilles pour obtenir la coloration rose ; le volume est finalement jaugé à 50 ml avec une solution de carbonate de potassium 1 *M* et de *Trilon B* (acide) 0,3 *M*. Cette solution, après barbotage d'azote, est polarographiée entre — 0,3 et — 1,2 V. On observe successivement la vague de cuivre à — 0,55 V et celle du bismuth à — 0,9 V.

Les dosages simultanés de Cu et Bi sont possibles lorsque l'alliage contient de l'ordre de 0,003 % de Cu et 0,006 % de Bi. Entre 0 et — 0,35 V se trouve la vague du fer qui peut également être dosé à une concentration de l'ordre de 0,008 % à condition d'effectuer le polarogramme à *p*H 5.

Lorsque le cuivre est en quantité importante dans l'alliage (10 %) il doit être éliminé : le filtrat de l'attaque est traité par 10 ml de solution d'hyposulfite de sodium à 50 % ; l'ensemble noircit puis se rassemble au fond du vase en une masse noire spongieuse facile à laver, par décantation, à l'eau ammoniacale. Cette masse est attaquée au bain de sable par 4 ml d'acide chlorhydrique concentré. On ajoute quelques cristaux de chlorate de potassium pour achever l'attaque ; il se forme un début de précipitation de chlorure de plomb. On concentre à 1 ml en présence de quelques cristaux de sulfate d'hydrazine et après refroidissement on reprend par 2 ml de gélatine à 0,2 % et l'on jauge au volume de 25 ml avec une solution d'hypophosphite de sodium à 20 %. Cette solution est polarographiée classiquement : l'étalonnage est fait à partir d'une solution de bismuth pur. Les excès de plomb et antimoine ne gênent pas.

Travaux à consulter.

Yamazaki [178], Zabransky [182] : dosage dans le cuivre et les alliages de cuivre ; Yonezaki [181] : dosage dans les métaux antifrictions ; Dolezal et Novak [44], Mukhina et coll. [115] : dosage dans le fer et les métaux ferreux ; Mukhina et coll. [114] : dosage dans les alliages à base de cuivre ; Cozzi [33], Dolezal [37] : dosage dans le plomb ; de Sesa et coll. [153] : dosage en présence de plomb et cadmium ; Sambucetti et coll. [147] : dosage dans l'uranium et ses composés.

4. SOUFRE, SÉLÉNIUM, TELLURE

4.1. Soufre.

Les *sulfites* en solution acide sont réductibles à l'électrode à gouttes de mercure. A *p*H 0 la vague de réduction de SO_3^{2-} est à — 0,43 V. L'intensité de la vague diminue quand le *p*H augmente et l'on n'observe plus de vague en milieu alcalin.

La détermination polarographique des sulfites est assez peu employées Proter et coll. [140] donnent la méthode suivante de dosage dans les aliments et les produits végétaux séchés :

1 g de produit séché est traité par 48 ml d'eau exempte d'oxygène et 0,5 ml d'hydroxyde de sodium 5 *N*, et abandonné 10 à 30 minutes. La solution résultante est acidifiée avec 1,5 ml d'acide chlorhydrique 5 *N* puis polarographiée à l'abri de l'air. La vague SO_3^{--} est à — 0,4 V. La technique permet le dosage de 0,05 à 0,4 % de SO_3.

Les sulfates ne sont pas réductibles polarographiquement et les méthodes de dosages sont indirectes : précipitation du sulfate de baryum ou de plomb et détermination polarographique de l'excès de l'ion Ba ou Pb.

La méthode au baryum est la suivante : à un volume convenable (5 à 20 ml) de solution de sulfate renfermant entre 200 et 2 000 µg d'ions SO_4^{--}, on ajoute 1 ml d'acide chlorhydrique normal et 0,5 ml de solution de chlorure de baryum à 2 %. On abandonne deux heures au bain-marie et l'on filtre la solution dans une fiole jaugée de 50 ml dans laquelle on ajoute ensuite 10 ml de solution d'iodure de tétraméthylammonium *N*/5, une quantité suffisante d'hydroxyde de potassium pour amener le *p*H à 10 et finalement 1 ml de gélatine à 0,5 %. Le volume est ajusté à 50 ml et la solution polarographiée entre — 1,7 et — 2,2 V, de préférence en polarographie dérivée. On mesure la vague à — 1,95 V due à l'excès de baryum. Les phosphates qui précipitent le baryum sont gênants et peuvent causer des erreurs importantes.

Ohlweiler [121] donne la technique suivante d'analyse des eaux : l'échantillon est filtré sur une colonne d'*Amberlite*-120 qui fixe les cations ; 50 ml d'éluat sont évaporés en présence de 5 ml de nitrate de potassium 0,5 *M*, jusqu'à dégagement des acides volatils. Le résidu est dissous dans une solution d'acide nitrique 0,005 *M* contenant 0,01 % de gélatine ; on ajoute 0,1 g de nitrate de plomb et l'on polarographie la solution après filtration.

Le même auteur [122] indique une autre méthode de dosage indirect des sulfates basés sur l'équilibre

$$SO_4^{2-} + Pb^{2+} \rightleftarrows SO_4Pb$$

Dans des conditions bien définies de force ionique et de température, une solution contenant des sulfates, agitée avec du sulfate de plomb, conduit à un équilibre, si bien que la concentration du plomb dans la solution est fonction de la teneur en sulfate : 100 ml de solution contenant les sulfates à doser sont agités avec 0,2 g de sulfate de plomb à température déterminée, pendant 30 minutes. La solution est filtrée ; 50 ml de filtrat sont additionnés de 2,5 ml d'hydroxyde de sodium *N* contenant 0,5 g de sulfite de sodium et 2 gouttes de rouge de méthyle à 0,1 % ; le mélange est polarographié classiquement. En mesurant la vague du plomb, on peut déterminer 10 µg SO_4 par ml.

4.2. Sélénium.

On détermine polarographiquement le sélénium à l'état SeO_3^{--} sous forme d'acide sélénieux ou de sélénite ; la réaction de réduction :

$$SeO_3^{--} + 6\ e + 3\ H_2O \rightleftarrows Se^{--} + 6\ OH^-$$

se produit en milieu acide de *p*H 0,01 à — 0,5 V et en milieu alcalin de *p*H 8, à — 1,5 V.

Le dosage à l'état de traces exige la séparation préliminaire du sélénium, par exemple par volatilisation de l'oxychlorure à 176 °C ou de l'oxybromure à 217 °C ; on opère en milieu chlorhydrique ou bromhydrique 6 *N*. Le distillat contient également l'arsenic (III), l'antimoine (III), le germanium (IV), et le tellure (IV) et (VI).

Le sélénium est également facile à isoler par réduction de Se (IV) à l'état de sélénium élémentaire qui précipite ; on emploie le gaz sulfureux ou l'hydrazine : la solution de Se (IV) en milieu chlorhydrique 4 *N* est saturée de gaz sulfureux SO_2 à chaud ; le sélénium rouge précipite.

Cervenka et Kobrova [26] donnent la méthode suivante de détermination dans les eaux : le sélénium est réduit à l'état élémentaire puis filtré et redissous dans 10 ml de solution diluée de brome et d'acide bromhydrique ; le brome est ensuite chassé par un courant de gaz carbonique. La solution est polarographiée entre — 0,3 et — 0,65 V. La méthode convient pour déterminer de 5 à 100 µg Se dans 10 ml d'électrolyte. La sensibilité est augmentée en milieu chlorhydrique 2 *N*.

Dolezal et Codek [41] déterminent le sélénium dans les minerais de pyrites : l'échantillon est traité à chaud par une solution de brome et d'acide bromhydrique ; le bromure de sélénium distillé est recueilli. Le sélénium est ensuite séparé à l'état élémentaire, par réduction, puis dissous à l'acide nitrique. La solution est évaporée en présence d'acide sulfurique jusqu'à dégagement de fumées blanches ; la solution résiduelle est neutralisée par addition d'ammoniaque à *p*H 7,5 - 9,5 et jaugée à un volume convenable. Le polarogramme est enregistré entre — 0,8 et — 1,6 V ; la vague du sélénium est à — 1,44 V. A partir d'un échantillon de 5 g de pyrite, on peut détecter et mesurer une teneur de 50 à 500 p. p. m. de sélénium.

On peut encore retenir à titre d'exemple la technique de Kumar et Sinha [86] d'analyse des verres et rubis renfermant 0,05 % de sélénium : un échantillon de 2 g est fondu avec 10 g de carbonate de sodium, le résidu est dissous à l'eau et l'acide chlorhydrique, chauffé à reflux 10 minutes pour réduire Se (VI) en Se (IV). Après refroidissement, la solution est saturée de gaz sulfureux et chauffée pour précipiter le sélénium. Le précipité qui contient également de la silice est filtré, lavé à l'eau puis dissous dans 10 ml de permanganate de potassium à 10 %, versés goutte à goutte. Le milieu est acidifié à l'acide sulfurique puis additionné de 2 ml d'eau oxygénée et 10 ml d'acide chlorhydrique et porté à ébullition à reflux ; après refroidissement, la solution est neutralisée à l'ammoniaque. On ajoute 5 ml de phosphate d'ammonium $H(NH_4)_2PO_4$ à 10 % et une quantité convenable d'ammoniaque pour amener le *p*H à 8,5-9 ; la solution est de nouveau portée à ébullition à reflux 5 minutes puis refroidie et filtrée dans une fiole jaugée de 100 ml. Une fraction aliquote de 20 ml est mise dans une fiole jaugée de 25 ml avec 1 ml de solution de gélatine à 0,1 % et jaugée au volume. Le polarogramme est enregistré entre — 1,0 et — 1,8 V.

La vague du sélénium est à — 1,5 V. L'étalonnage est effectué par addition d'une quantité connue de sélénium, sous forme d'acide sélénieux, à une autre fraction aliquote de 20 ml jaugée également à 25 ml après addition de gélatine.

A consulter : LINGANE et NIEDRACH [95, 96].

4.3. Tellure.

Le tellure Te^{4+} est réductible polarographiquement. On opère en milieu citrique de *p*H 0,4 à 3 ; le polarogramme comporte deux vagues, situées à — 0,35 et — 0,85 V à *p*H 0,4 ; la seconde vague est suivie d'un fort maximum que l'on fait disparaître par addition de gélatine.

En milieu ammoniacal, le tellure Te^{4+} donne une vague polarographique bien définie, correspondant à la réduction en tellure élémentaire : dans un électrolyte de chlorure d'ammonium *M* contenant de l'ammoniaque et 0,003 % de gélatine, le potentiel de demi-palier est — 0,63 V à *p*H 8,4 et — 0,68 V à *p*H 9,4 ; cette vague précède celle du sélénium de 0,8 V, ce qui permet la détermination de traces de tellure en présence de fortes quantités de sélénium.

La séparation du tellure à l'état de traces est faite par distillation, en présence d'acide bromhydrique 6 *N* au-dessus de 100 °C (voir paragraphe 4.2) : le distillat contient également Se, As, Ge, Sb.

En solution chlorhydrique 1,2 *N*, le gaz sulfureux précipite le tellure à l'état élémentaire tandis que le sélénium n'est précipité qu'en milieu chlorhydrique 3,4 *N*.

A consulter: LINGANE et NIEDRACH [95-96], WEST, DEAN et BREDA [173], NORTON et coll. [118], BYROV et GORSHKOVA [22].

5. FLUOR, CHLORE, BROME, IODE

5.1. Fluor.

Le fluor ne peut être déterminé directement par polarographie ; on doit faire appel à des méthodes indirectes.

WILLARD et DEAN [174] remarquent que les fluorures perturbent la vague polarographique du complexe aluminium-pontochrome, utilisé pour le dosage de l'aluminium (voir ci-dessus paragraphe 1.1, p. 579). MCNULTY et coll. [119] montrent que l'effet dépressif du fluor sur l'intensité du courant de diffusion, dû à la réduction du complexe est proportionnel à la concentration de fluor de 0 à 6 µg F/ml dans la solution polarographiée.

Ces auteurs mettent à profit cette observation pour doser le fluor à l'état de traces : 2 ml de solution d'aluminium, à 25 µg/ml dans l'acide perchlorique dilué, sont neutralisés en présence de rouge de méthyle avec de l'hydroxyde de sodium puis traités par 1 ml d'acide perchlorique 5 *N* et 5 ml d'acétate d'ammonium 2 *N* ; cette solution est additionnée de la solution de fluorure (volume inférieur à 15 ml) et de 20 ml de solution de *pontochrome violet* SW

à 0,05 %. Le mélange est chauffé 5 minutes à 70 °C, refroidi puis jaugé à un volume de 50 ml et polarographié. Le polarogramme comporte deux vagues entre — 0,2 et — 0,8 V ; la première est due au pontochrome, la seconde au complexe d'aluminium ; l'intensité de cette dernière est inversement proportionnelle à la concentration des ions F^-. Une courbe d'étalonnage est établie à partir de solutions titrées en fluorure de sodium, préparées comme ci-dessus, de manière à avoir une gamme de concentrations de 0 à 10 µg de fluor par millilitre de solution polarographiée ; la courbe est linéaire de 0 à 6 µg F/ml puis s'incurve aux concentrations supérieures.

SHOEMAKER [155] propose une méthode de dosage des traces de fluor, basée sur la réduction du complexe formé avec l'ion ferrique : l'échantillon étudié est attaqué à l'acide sulfurique à 70 %, et chauffé pendant deux heures à 110 °C dans un appareil à distiller. On recueille le distillat, renfermant le fluor, dans un tube à essai contenant 10 ml de solution 0,1 *N* en nitrate de potassium et 0,01 *N* en acide nitrique et une quantité convenable de fer sous forme de nitrate ferrique ; cette solution est refroidie à 0 °C pendant la distillation. Elle est ensuite polarographiée avec une micro-électrode tournante en platine, entre — 0,2 et — 0,7 V par rapport à une électrode au calomel saturée ; la température est maintenue à 25,1 °C. Les chlorures et les phosphates ne gênent pas. De fortes quantités de borates provoquent une erreur par défaut si bien que l'on doit éviter de laisser l'échantillon inutilement dans l'appareil à distiller en verre. De plus, le tube à essai destiné à recueillir le distillat doit de préférence être en matière plastique. La méthode est sensible à 1 µg de fluor.

A consulter : McNULTY et coll. [119], BEVERIDGE et coll. [13].

5.2. Chlore.

Les chlorures sont dosables par polarographie anodique (oxydation) ou par polarographie cathodique (réduction). Une revue des techniques polarographiques d'analyse des milieux biologiques a été récemment publiée par TELUPILOVA et coll. [164] : l'échantillon solubilisé est dilué 100 fois avec de l'acide sulfurique 0,1 *N*. Le polarogramme est enregistré anodiquement de 0 à + 0,4 V. Pratiquement, le dosage polarographique des chlorures est peu appliqué à l'analyse des traces. L'ion perchlorate n'est pas réductible à l'électrode à gouttes.

A consulter : ZIMMERMAN et LAYTON [187], SCHOENHOLZER [150].

5.3. Brome.

L'ion Br^- donne une vague polarographique à + 0,12 V en solution de nitrate de potassium 0,1 *M*. Le dosage est plutôt effectué à l'aide de la vague de réduction de l'ion BrO_3^- située à — 1,82 V en milieu chlorure de potassium 0,1 *N* et à — 1,57 V en milieu de chlorure de calcium 0,1 *N*.

Les bromures sont au préalable oxydés à l'hypochlorite de sodium.

A consulter : HEMALA [68].

5.4. Iode.

L'iode est déterminé polarographiquement à l'état d'iodate. L'ion IO_3^- est réductible à l'électrode à gouttes de mercure à l'état d'ion I^-. La vague polarographique est située à — 0,95 V dans un électrolyte de sulfite de sodium. Le dosage des iodures comporte, en conséquence, une oxydation préliminaire des iodures en iodates ; les oxydants les plus utilisés sont l'eau de brome, l'ozone ...

Malgré la sensibilité polarographique du dosage (0,1 µg I/ml de solution) une séparation préalable de l'iode est nécessaire dans l'analyse des eaux, des milieux biologiques, des sols. On libère l'iode sous forme I_2, IH, IOH, en minéralisant l'échantillon par attaque sulfurique en présence d'acide chromique ; l'acide iodique formé est réduit par addition d'acide phosphoreux (voir chapitre X, paragraphe 5.2). Les produits volatils distillés sont recueillis dans une solution de carbonate de potassium ; l'iode est oxydé à l'état d'iodate par barbotage d'ozone puis polarographié.

La technique décrite par GODFREY et coll. [58] est applicable à l'analyse des eaux, des sols et des plantes.

Analyse des eaux. Un échantillon de 500 ml d'eau est mis dans la fiole à distillation de l'appareil représenté figure X-3, chapitre X. On ajoute 5 ml d'acide chromique 10 *M* et 50 ml d'acide sulfurique concentré ; la solution est chauffée à l'air libre à 270 °C et maintenue 5 minutes à cette température en agitant de temps en temps pour faciliter la décomposition de l'acide chromique. Après refroidissement à 100 °C, on ajoute 75 ml d'eau et l'on monte le réfrigérant. La fiole est chauffée dans un chauffe-ballon électrique de 500 watts. On verse dans l'entonnoir supérieur 4 ml d'acide phosphoreux 5 *M* et 5 ml de carbonate de potassium 0,015 *M* dans le vase de réception du distillat. Quand les premières gouttes de distillat arrivent à la sortie du réfrigérant, le vase de réception est disposé de manière à ce que l'orifice de sortie plonge dans la solution de carbonate ; en même temps, l'acide phosphoreux est introduit dans la fiole à distillation. Le chauffage est poursuivi jusqu'à ce qu'on recueille environ 50 ml de distillat. Cette solution est alors oxydée par barbotage d'ozone pendant 10 minutes puis concentrée à 2 ou 3 ml sur bain-marie et ensuite évaporée à sec. En opérant ensuite sous atmosphère d'azote, on reprend le résidu par 0,5 ml de solution de sulfite de sodium et gélatine (1,25 g Na_2SO_3 et 2,5 mg de gélatine dans 25 ml d'eau). Cette solution est polarographiée dans une microcellule à anode de mercure. Le polarogramme est enregistré entre — 0,6 et — 1,2 V.

Analyse des sols. — Une quantité de 1 g de sol est mise dans la fiole à distillation et traitée comme précédemment à l'acide sulfurique et l'acide chromique, en agitant fréquemment pendant la distillation, pour faciliter l'attaque. Le mode opératoire est analogue à celui des eaux.

Analyse des végétaux. — Les échantillons végétaux sont calcinés dans un tube à combustion sous courant d'oxygène, les gaz dégagés sont recueillis

dans une solution d'acide chromique qui est ensuite traitée comme indiqué pour les échantillons d'eaux.

Les produits végétaux et animaux peuvent encore être directement traités dans l'appareil à distiller de LACHIVER [89] (voir chapitre X, paragraphe 5.2, figure X-2).

Travaux à consulter.

RYLICH [146], SMITH et TAYLOR [157], ORLEMANN et KOLTHOFF [124-125].

BIBLIOGRAPHIE

[1] AKSELRUD, N. V. et SPIVAKOVSKIY, V. B., Méthode polarographique de détermination de l'indium (russe). *Zhur. Anal. Khim.* **12**, p. 78-82 (1957).

[2] ALIMARIN, I. P. et IVANOV-EMIN, B. N., Réduction des composés du germanium à l'électrode à gouttes de mercure (russe). *J. Appl. Chem. U. S. S. R.* **17**, p. 204 (1944).

[3] ALIMARIN, I. P. et IVANOV-EMIN, B. N., Détermination polarographique de l'étain dans les minerais (russe). *Trudy Vsesoyuz. Konferent Anal. Khim.* **2**, p. 471-492 (1943).

[4] ALMEIDA, de, H., Etude polarographique de l'action des alliages légers de l'aluminium sur les vins de Porto (portugais). *Anais Inst. Vinho Porto* **7**, p. 11-26 (1946).

[5] ANONYME, Méthodes de détermination du plomb dans l'air et les milieux biologiques (anglais). *Ed. Amer. Public Health Assoc. Inc. N. Y.*, pp 69 (1955).

[6] AREFYEVA, T. V. et PATS, R. G., Détermination polarographique de Cu, Cd, Ni, Pb, Zn dans l'antimoine métallique et ses alliages et également dans l'étain et ses alliages (russe). *Sbor. Nauch. Tr. Inst. Tsvet. Metal.* **10**, p. 353-357 (1955).

[7] AREFYEVA, T. V., PATS, R. G. et POZDNYAKOVA, A. A., Détermination polarographique du thallium et du plomb dans le cadmium métallique (russe). *Sbor. Nauch. Tr. Inst. Tsvet. Metal.* **10**, p. 358-362 (1955).

[8] ARIEL, M. et ENOCH, P., Détermination polarographique du plomb dans les alliages à base d'étain (anglais). *Anal. Chim. Acta* **18**, p. 339-344 (1958).

[9] AUBRY, J., TURPIN, G. et LAPLACE, G., Détermination de quelques éléments peu abondants dans les minerais de fer de Lorraine. *Rev. Metal* **69**, p. 737-740 (1952).

[10] BAJESCU, N. et MOROSOV, I., Détermination polarographique de Cu, Pb, Cd, Ni, Co et Zn dans les sols (roumain). *Revista Chim.* **6**, p. 670-673 (1955).

[11] BANE, R. W., Détermination polarographique de Pb dans Be (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1022-1024 (1955).

[12] BAYEV, F. K. et KOVALENKO, P. N., Détermination polarographique simultanée de Pb, Sn, Cd dans le zinc métallique et les bains de zinc (russe). *Zavod. Lab.* **21**, p. 1170-1172 (1955).

[13] BEVERIDGE, J. S., Mc NULTY, B. J., REYNOLDS, G. F. et TERRY, E. A., Détermination polarographique des fluorures (anglais). *Analyst* **79**, p. 267-272)1954).

[14] BISHOP, J. R., Détermination de l'aluminium dans le fer et les aciers à l'aide d'une séparation chromatographique (anglais). *Analyst* **81**, p. 291-294 (1956).

[15] BOLTZ, D. F., De VRIES, T. et MELLON, M. G., Etude polarographique des acides phosphomolybdiques et silicomolybdiques (anglais). *Anal. Chem.* **21**, p. 563-566 (1949).

[16] BONASTRE, J. et POINTEAU, R., Dosage polarographique des cations lourds dans les vins. *Chim. Anal.* **39**, p. 193-196 (1957).

[17] BORLERA, M. L., Analyse polarographique des minerais de fer (italien). *Ricerca Sci.* **27**, p. 1492-1499 (1957).

[18] BOYARD, G., Analyse chimique rapide des minerais de Pb et de Zn par polarographie. *Rev. Ind. Miner.* **54**, p. 1009-1015 (1953).

[19] BRABANT, H. et DEMEY-PONSART, M^me^, Nouvelles recherches polarographiques sur la gencive humaine. *Rev. Stomato. Fr.* **54**, p. 215-220 (1953).

[20] BULOVOVA, M., Polarographie de l'indium (tchèque). *Chem. Listy* **48**, p. 655-662 (1954).

[21] BURIANEK, J. et CIHAL, K., Détermination des traces de plomb dans le sucre raffiné par échange d'ions et polarographie (tchèque). *Listy Cukrover* **71**, p. 95-97 (1955).

[22] BYROV, I. E. et GORSHKOVA, L. S., Dosage polarographique du tellure dans les alliages de cuivre (russe). *Zavod. Lab.* **25**, p. 674-676 (1959).
[23] CARRITT, D. E., Séparation et concentration des métaux traces des eaux naturelles (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1927-1928 (1953).
[24] CARSON, R., Détermination polarographique de Tl, Fe et Cu dans le cadmium métallique de haute pureté (anglais). *Analyst* **83**, p. 472-476 (1958).
[25] CERNATESCU, R., RALEA, R., BURLACU, G., FURNICA, M., BOT, O. et RADU, M., Méthodes d'analyses polarographiques pour Fe, Cu, Pb, Cd, et Zn dans les minerais complexes et les concentrés de Pb, Zn et Cu (roumain). *Bull. Stuntif. Sect. Stun. Teh. Chim.* **6**, p. 185-200 (1954).
[26] CERVENKA, R. et KOBROVA, M., Détermination polarographique du sélénium dans l'eau (tchèque). *Chem. Listy* **49**, p. 1158-1161 (1955).
[27] CHOLAK, J. et BAMBACH, K., Détermination polarographique du plomb dans les milieux biologiques (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **13**, p. 583-586 (1941).
[28] CHOW, D. et ROBINSON, R. J., Détermination polarographique des nitrates (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1493-1496 (1953).
[29] COLLAT, J. et LINGANE, J. J., Polarographie de l'ion nitrique (anglais). *J. Amer. chem. Soc.* **76**, p. 4214-4218 (1954).
[30] COONEY, B. A. et SAYLOR, J. H., Détermination polarographique de Al et Ga en présence l'un de l'autre (anglais). *Anal. Chim. Acta* **21**, p. 276-281 (1959).
[31] COPELAND, L. C. et GRIFFITH, F. S., Polarographe manuel pour les dosages rapides de Pb, Cd dans le zinc (anglais). *Anal. Chem.* **22**, p. 1269-1271.
[32] COULSON, R. E., Dosage polarographique de l'arsenic dans les résidus de fusion du zinc et dans le zinc métallique (anglais). *Analyst.* **82**, p. 161-164 (1957).
[33] COZZI, D., Dosage polarographique des impuretés Fe, Cu, Cd, Zn, Sb, Sn dans le plomb raffiné (allemand). *Anal. Chim. Acta* **4**, p. 204-210 (1950).
[34] COZZI, D. et VIVARELLI, S., Polarographie des métaux rares In, Ce, Zr, Th, Ge et Nb (italien). *Rend. Soc. Mineral Ital.* p. 10-12 (1953).
[35] CRISTAU, B., Microdosage toxicologique de l'arsenic par polarographie. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5**, p. 717-719 (1958).
[36] DESCHREIBER, A. R. et COILLIE (Van), L., Dosage de l'étain dans les conserves alimentaires. *Lab. Central Minist. Aff. Econ. Belgique Publ.* 14 p. (1954).
[37] DOLEZAL, J., Contribution à la détermination du bismuth dans le plomb (tchèque). *Chem. Listy* **48**, p. 1413-1414 (1954).
[38] DOLEZAL, J., Usage des liaisons aminées en polarographie inorganique. Détermination polarographique simultanée de Tl, Cu, Pb et Cd dans l'indium (allemand). *Collection* **23**, p. 253-256 (1958).
[39] DOLEZAL, J. et BERAN, P., Méthode d'analyse rapide des métaux et des minéraux. II. Détermination de l'antimoine dans les minerais et concentrés (tchèque). *Chem. Listy* **50**, p. 1757-1760 (1956).
[40] DOLEZAL, J. et BERAN, P., Méthode rapide d'analyse des métaux et des matières premières minérales. II. Dosage de l'antimoine dans les minerais et les concentrés (allemand). *Coll. Czech. Chem. Comm.* **22**, p. 727-731 (1957).
[41] DOLEZAL, J. et CODEK, J., Détermination des traces de sélénium dans les pyrites et matériaux similaires (tchèque). *Chem. Listy.* **49**, p. 1152-1157 (1955).
[42] DOLEZAL, J. et HOFFMAN, P., Détermination polarographique de Cu, Fe, Cd et Pb dans le zinc (russe). *Collection* **20**, p. 858-862 (1955). idem .....(tchèque). *Chem. Listy.* **45**, p. 47-50 (1955).
[43] DOLEZAL, J., HOFFMAN, P., Usage de la polarographie oscillographique en analyse quantitative. V. Détermination de Pb, Cd, dans le zinc et les sels de zinc (tchèque). *Chem. Listy* **49**, p. 1026-1029 (1955).
[44] DOLEZAL, J. et NOVAK, J., Méthode analytique rapide pour les métaux et les minéraux. Détermination polarographique de Cu et Bi dans les minéraux et dans le fer (tchèque). *Chem. Listy* **52**, p. 36-39 (1958).
[45] DUCA, A. et STANESCU, D., Microdétermination polarographique et photocolorimétrique de Cu, Pb, Ni, Zn, Co et Mn dans le sol (anglais). *Stud. Cercet. Chim. Cluj.* **8**, p. 75-83 (1957).
[46] EVE, D. J. et VERDIER, E. T., Détermination polarographique des traces de Bi, Fe, Pb, Sb, Ni, Co et Mn dans le cuivre raffiné (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 537-538 (1956).

[47] FABRE, R., TRUHAUT, R. et BOUDENE, C., Microdosage polarographique du plomb dans les milieux biologiques. *C. R. Acad. Sci. Paris* **243**, p. 624-627 (1956).
[48] FABRE, R., TRUHAUT, R. et BOUDENE, C., Méthode polarographique de microdosage du plomb dans les milieux biologiques. Résultats de son application à la détermination des taux de plombémie normale. *Chim. Anal. Fr.* **39**, p. 285-288 (1957).
[49] FAUCHERRE, J. et SOUCHAY, P., Dosage polarographique des traces métalliques dans les alliages à toute teneur en Sn, Pb et Sb. *Bull. Soc. Chim.* **16**, p. 722 (1949).
[50] FERRETT, D. J., MILNER, G. W. et SMALES, A. A., Détermination du plomb dans le cacao par polarographie à vague carrée (anglais). *Analyst.* **79**, p. 731-734 (1954).
[51] FRANCESCO, de M., Microdétermination du plomb dans les fluides biologiques par polarographie (italien). *Boll. Lab. Chim. Prov. Bologne* **6**, p. 10-12 (1955).
[52] FRANCESCO, de, M., Détection et microdosage du plomb dans les eaux de source et les eaux usées par extraction à la dithizone et polarographie (italien). *Boll. Lab. Chim. Prov. Bologne* **6**, p. 13-14 (1955).
[53] FRIEDRICH, M., Analyse polarographique du verre. IV. Détermination du plomb dans le verre (tchèque). *Skler. Keramk.* **5**, p. 130-131 (1955).
[54] FUNK, H. et SCHAFFER, H., Détermination polarographique de Pb, Cu et Zn dans les solutions de chlorure de sodium (allemand). *Chem. Technik* **8**, p. 718-725 (1956).
[55] GAGE, D. G., Détermination polarographique de Al et Zn dans les alliages de magnésium (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1773-1774 (1956).
[56] GANDON, C., Méthode polarographique de dosage du plomb dans les produits sidérurgiques (anglais). *Anal. Chem.* **35**, p. 251-252 (1953).
[57] GODAR, E. M. et ALEXANDER, O. R., Détermination polarographique de l'étain dans les aliments et les milieux biologiques (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18**, p. 681 (1946).
[58] GODFREY, P. R., PARKER, H. E., QUACKENBUS, F. W., Détermination polarographique de l'iode dans l'eau, le sol et les plantes (anglais). *Anal. Chem.* **23**, p. 1850-1853 (1951).
[59] GOODWIN, L. G. et PAGE, J. E., Une étude de l'excrétiondes matières organiques antimoniées à l'aide d'un procédé polarographique (anglais). *Biochem. J.* **37**, p. 198-209 (1943).
[60] GOTO, H., IKEDA, S. et WATANABE, S., Détermination polarographique de Sn et Sb dans le fer et l'acier (anglais). *Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ. Ser. A.* **9**, p. 97-106 (1957).
[61] GOTO, H. et IKEDA, S., Détermination polarographique de l'arsenic dans le plomb métallique (anglais). *Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku ; Univ. Ser. A* **9**, p. 91-96 (1957).
[62] GYORBIRO, K., SZEGEDI, R. et MILKOS, I., Dosage polarographique de Cu, Bi, Pb en tant qu'impuretés dans le zinc par emploi de complexon III (roumain). *Magyar Kem. Folyoirat* **64**, p. 348-351 (1958).
[63] HAERTI, W. et MINNIER, D., Microdosage des traces de plomb dans le sang, applicable à divers milieux biologiques. *Trav. Chim. Alim. Hyg. Suisse* **50**, p. 243-257 (1959).
[64] HAIGHT, G. P., Analyse polarographique de As et Sb (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 593-595 (1954).
[65] HAMM, R. E. et WITHDROW, C. D., Détermination polarographique des nitrates (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1913-1915 (1955).
[66] HANSEN, K. A., PARKS, T. D. et LYKKEN, L., Dosage polarographique du plomb tétraéthyle dans l'essence (anglais). *Anal. Chem.* **22**, p. 1232-1233 (1950).
[67] HAUPT, G. et OLBRICH, A., Détermination de Pb et Tl dans le cadmium métallique très pur (anglais). *Z. Anal. Chem.* **132**, p. 161 (1951).
[68] HEMALA, M., Détermination polarographique des bromures (tchèque). *Chem. Listy* **47**, p. 1323-1325 (1953).
[69] HODGSON, H. W. et GLOVER, J. H., Détermination polarographique de Al, Zn, Sn dans l'eau (anglais). *Analyst.* **76**, p. 706 (1951).
[70] HOURIGAN, H. F. et ROBINSON, J. W., Détermination polarographique de l'antimoine dans les alliages Pb, Sn (anglais). *Anal. Chem. Acta* **10**, p. 281-319 (1954).
[71] HUBIS, W. et CLARK, R. O., Détermination polarographique rapide du plomb tétraéthyle dans la gazoline (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1009-1010 (1955).
[72] JABLONSKI, F. et MORITZ, H., Détermination rapide du plomb dans les alliages d'aluminium (anglais). *Aluminium* **26**, p. 245-247 (1944).

[73] JENSEN, R., Microdosage du plomb dans le sang par polarographie (anglais). *Anal. Chem.* **37**, p. 53-55 (1955).
[74] JENTZSCH, D., FROTSCHER, I., SCHWERDTFEGER, G. et SARFER, G., Analyse quantitative de l'indium (allemand). *Z. Anal. Chem.* **144**, p. 8-16 (1955).
[75] JOHNSON, M. G. et ROBINSON, R. J., Applications analytiques de la polarographie du molybdène (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 366-369 (1952).
[76] KAHLE, G. et REIF, E., Détermination de Cu, Pb, Zn dans le plasma sanguin par échange de cations et polarographie (allemand). *Biochem. Z.* **325**, p. 380-388 (1954).
[77] KALLMANN, S., LIU, R. et OBERTHIN, H., Détermination polarographique des traces d'étain (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 485-487 (1958).
[78] KEILIN, B. et EOTVOS, J. W., Détermination polarographique des nitrites et des mélanges nitrites-nitrates (anglais). *Jour. Amer. Chem. Soc.* **68**, p. 2663-2670 (1946).
[79] KEMULA, W., HULANICKI, A. et RUBEL, S., Détermination des traces de Pb, Cd, Sn, Fe dans le zinc (polonais). *Przem. Chem.* **34**, p. 102-106 (1955).
[80] KHALAFALLA, S. et FARAH, M. Y., Analyse polarographique des calamines complexes. Dosage de Fe, Pb, Zn, Mn, As, Sb. *J. Chim. Phys.* **54**, p. 1251-1257 (1957).
[81] KOLIER, I. et RIBAUDO, G., Détermination de Fe, Sn, Mo dans le titane à l'aide de la chromatographie sur papier (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1546-1549 (1954).
[82] KOLTHOFF, I. M., HARRIS, W. E. et MATSUYAMA, G., Nouvelles méthodes de détermination polarographique des nitrates (anglais). *Jour. Amer. Chim. Soc.* **66**, p. 1782-1786 (1944).
[83] KOLTHOFF, I. M. et LINGANE, J. J. « *Polarography* ». Ed. Interscience. N. Y. 2 Vol. (1952).
[84] KOLTHOFF, I. M. et MATSUYAMA, G., Analyse polarographique des alliages d'aluminium : Fe, Cu, Pb, Ni, Zn (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **17**, p. 615-620 (1945).
[85] KRAL, S. et KYSIL, B., Détermination polarographique de l'étain dans les alliages de W, Ta, Nb et dans les aciers (tchèque). *Chem. Listy* **46**, p. 786-769 (1952).
[86] KUMAR, S. et SINHA, B. C., Estimation du sélénium dans le rubis par méthode polarographique (anglais). *Central. Glass. Ceram. Res. Inst. Bull. Indes* **4**, p. 3-6 (1957).
[87] KUMAR, S. et SINHA, B. C., Estimation de l'arsenic dans le verre par méthode polarographique (anglais). *Central Glass. Ceram. Res. Inst. Bull. Indes* **4**, p. 65-70 (1957).
[88] KUMAR, S. et SINHA, B. C., Estimation du plomb dans le verre et les émaux par méthode polarographique (anglais). *Central Glass. Ceram. Res. Inst. Bull. Indes* **4**, p. 140-143 (1957).
[89] LACHIVER, F., Application de la méthode catalytique au microdosage de l'iode dans les milieux biologiques. *Ann. Pharm. Fr.* **14**, p. 41-57 (1956).
[90] LAWRANCE, W. A. et BRIGGS, R. M., Détermination polarographique des nitrates (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 965-966 (1953).
[91] LE PEINTRE, M., Polarographie des faibles quantités de As et Pb dans les eaux. *XXVI^e Cong. Chim. Indus.* (1953).
[92] LE PEINTRE, M. et OLIVIER, H. R., Détermination de la valence de l'arsenic dans les eaux thermales de la Bourboule. *C. R. Acad. Sci. Paris* **234**, p. 352-355 (1952).
[93] LEVINE, W. S., Méthode de détermination du plomb tétraéthyle dans la gazoline (anglais). *Petrol. Eng.* p. 1-4 (1953).
[94] LINGANE, J. J., Analyse polarographique systématique des métaux ; détermination de Sn, Pb, Ni, Zn dans les alliages à base de cuivre (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18**, p. 429-432 (1946).
[95] LINGANE, J. J. et NIEDRACH, L. W., Polarographie du sélénium et du tellure. I. Les états divalents (anglais). *Jour. Amer. Chem. Soc.* **70**, p. 4115-4120 (1948).
[96] LINGANE, J. J. et NIEDRACH, L. W., Polarographie de Se et Te. II. Les états tétravalents (anglais). *Jour. Amer. Chem. Soc.* **71**, p. 196-204 (1949).
[97] LOVE, S. K. et SUN, S. C., Détermination polarographique de l'étain dans les minerais (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1557-1559 (1955).
[98] MALINEK, M., Détermination polarographique du bismuth dans le cuivre (tchèque). *Hutnicke Listy* **10**, p. 582-583 (1955).
[99] MANUELLE, R. J. et SOSA, J., Détermination polarographique de Pb, Zn, Cu, Ni dans les alliages d'aluminium (espagnol). *Anales Assoc. Quim. Argentine* **40**, p. 163-175 (1952).
[100] MARAGHINI, M., Dosage polarographique de l'indium dans les scories provenant de la métallurgie du zinc (italien). *Anal. Chim. Roma* **41**, p. 776-779 (1951).

[101] MARCONI, M., Détermination du plomb dans les huiles minérales contenant des naphtènes et autres sels de plomb (italien). *Chimica* **8**, p. 216 (1953).
[102] MARKLAND, J. et SHENTON, F. C., Détermination polarographique de l'étain dans les aliments (anglais). *Analyst* **82**, p. 43-45 (1957).
[103] MARPLE, T. L. et ROGERS, L. B., Détermination coulométrique et polarographique des traces de plomb (anglais). *Anal. Chim. Acta* **11**, p. 574-585 (1954).
[104] MATOUCHOVA, L., Méthode polarographique de détermination du plomb dans l'urine au moyen des échangeurs d'ions (tchèque). *Prac. Lekar.* **4**, p. 221-234 (1952).
[105] MAYER, F. X. et SCHEWDA, P., Etude sur le dosage du plomb en quantité de l'ordre du microgramme (allemand). *Mikrochim. Acta* **1-3**, p. 485-511 (1956).
[106] MAZZA, L., SCOTTI, E. et BRUNO, B. M., Dosage polarographique du plomb dans le sang (italien). *Anal. Chim. Ital.* **45**, p. 797-804 (1955).
[107] MENIS, O., MANNING, D. L. et BALL, R. G., Détermination de l'étain dans les solutions de sulfate d'uranyle (anglais). *U. S. Atomic Energy Com. O. R. N. L.* **2111**, p. 16 (1956).
[108] MERVILLE, R., DEQUIDT, J. et MASSE, L., Dosage polarographique du thallium avec les applications toxicologiques. *Bull. Soc. Pharm. Lille* p. 27-30 (1952).
[109] MIGEON, J., Dosage de l'étain dans les produits sidérurgiques *Chim. Anal.* **37**, p. 416-421 (1955).
[110] MIKULA, J. J. et CODELL, M., Détermination polarographique de l'aluminium dans les alliages de titane (anglais). *Anal. Chim. Acta* **9**, p. 467-475 (1953).
[111] MILNER, G. W., Détermination de l'indium dans les composés de béryllium (anglais). *Analyst*, **76**, p. 488 (1951).
[112] MOKRANJAC, M. et JOVANOVIC, D., Dosage polarographique du plomb dans l'atmosphère (tchèque). *Acta Pharm. Yougoslavie* **4**, p. 52-61 (1954).
[113] MOKRANJAC, M. et JOVANOVIC, D., Dosage polarographique du plomb dans le sang (tchèque). *Acta Pharm. Yougoslavie* **4**, p. 177-183 (1954).
[114] MUKHINA, Z. S., TIKHONOVA, A. A. et ZHEMCHUZHNAYA, Y. A., Détermination des traces de Pb, Bi, Sn, Cd dans les alliages à base de cuivre (russe). *Zavod. Lab.* **22**, p. 535-537 (1956).
[115] MUKHINA, Z. S. et ZHEMCHUZHNAYA, Y. A., Détermination des composants mineurs, Pb, Sn, Bi, Cu, dans les alliages de fer et les métaux purs (russe). *Zavod Lab.* **20**, p. 409-411 (1954).
[116] MUNSCHE, D., Détermination polarographique des nitrates dans les recherches physiologiques sur les plantes (allemand). *Z. Pflanzenern. Dung.* **62**, p. 229-239 (1953).
[117] MUROMCEV, B. A. et RATNIKOVA, V. D., Dosage polarographique de faibles quantités de métaux communs dans le platine raffiné (russe). *Inst. Obshch. Neorg. Khim. N. S. Kurnakov Jzvest. Sek. Platiny Blagorod Metal* **32**, p. 52-58 (1955).
[118] NORTON, E. R., STOENNER, W. et MEDALIA, A. I., Polarographie du tellure (anglais). *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, p. 1827 (1953).
[119] NULTY, Mc, B. J., REYNOLDS, G. F. et TERRY, E. A., Détermination polarographique des fluorures (anglais). *Analyst.* **79**, p. 190-198 (1954). *Nature* **169**, p. 888-889 (1952).
[120] NYLANDER, A. L. et HOLMQUIST, C. E., Détermination polarographique du plomb dans le sang (anglais). *Amer. Med. Assoc. Arch. Inds. Hyg. Oscup. Med.* **10**, p. 183-191 (1954).
[121] OHLWEILER, O. A., Détermination polarographique indirecte des sulfates. II. Application à l'analyse des eaux. *Anal. Chim. Acta.* **11**, p. 590-593 (1954).
[122] OHLWEILER, O. A., Détermination polarographique indirecte des sulfates. *Anal. Chim. Acta.* **9**, p. 476-488 (1953).
[123] OLIVIER, H. R., Polarographie de l'arsenic dans les eaux minérales de la Bourboule. *Bull. Soc. Chim. Biol. Fr.* **36**, p. 695-703 (1954).
[124] ORLEMANN, E. F. et KOLTHOFF, I. M., La réduction des bromates et des iodates en milieu acide, à l'électrode à gouttes de mercure (anglais). *J. Amer. Chim. Soc.* **64**, p. 1044-1052 (1942).
[125] ORLEMANN, E. F. et KOLTHOFF, I. M., La réduction des bromates et des iodates en milieux neutre et basique, à l'aide de l'électrode à goutte sde mercure, et effets de sels sur les courbes tension-courant (anglais). *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, p. 1970-1977 (1942).
[126] PAGE, J. E. et ROBINSON, F. A., Etudes polarographiques. I. Détermination de Sb et Bi (anglais). *J. Soc. Chem. Ind. Londres* **61**, p. 93-96 (1942).

[127] PERKINS, M. et REYNOLDS, G. F., Détermination polarographique de l'aluminium. Introduction générale. Polarographie du solochrome violet R. S. en présence d'aluminium (anglais). *Anal. Chim. Acta.* **18**, p. 616-624 (1958).

[128] PERKINS, M. et REYNOLDS, G. F., Détermination polarographique de l'aluminium. Détermination de microgrammes de l'aluminium dans le béryllium (anglais). *Anal. Chim. Acta.* **18**, p. 626-631 (1958).

[129] PERKINS, M. et REYNOLDS, G. F., Détermination polarographique de l'aluminium. Etude préliminaire du mécanisme de la réaction Aluminium-solochrome violet R. S. (anglais). *Anal. Chim. Acta.* **19**, p. 54-64 (1958).

[130] PERKINS, M. et REYNOLDS, G. F., Détermination polarographique de l'aluminium. Etude de la réduction de quelques colorants hydroxyazo en relation avec le complexe aluminium-solochrome violet R. S. (anglais). *Anal. Chim. Acta* **19**, p. 194-201 (1958).

[131] PLASIL, Z. et PRUSA, J., Dosage polarographique de Bi et Pb dans les minerais (tchèque). *Rudy.* **4**, p. 215-217 (1956).

[132] PLETICHA, R. et KRIZOUA, E., Dosage polarographique des nitrates et des nitrites dans les eaux (tchèque). *Prumysl. Potravin* **4**, p. 383-386 (1953).

[133] POHL, F. A. et KOKES, Dosage microvolumétrique et polarographique des traces de thallium (allemand). *Mikrochim. Acta.* **3-4**, p. 318-325 (1957).

[134] PONSART, L., Microdosage de Bi et Pb par polarographie dans les milieux biologiques. *Ann. Med. Légale.* **29**, p. 347-351 (1949).

[135] PONSART, L., Toxicologie du thallium. *J. Pharm. Belgique* **5**, p. 232-238 (1950).

[136] POPESCU, G. I. et IOANID, N., Analyse polarographique du plomb dans l'empoisonnement avec le plomb tétraéthyle (roumain). *Farmacia* **4**, p. 23-26 (1953).

[137] POPESCU, G. I. et IOANID, N., Etude polarographique de la distribution du plomb dans les organes et la détermination de dose mortelle de plomb (roumain). *Farmacia* **3**, p. 25-28 (1953).

[138] PORTER, J. T., Dosage polarographique de l'étain dans les alliages de zirconium (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 484-486 (1958).

[139] PROCTOR, C. D. et OESTER, Y. T., Application de la polarographie à l'analyse toxicologique. Détermination polarographique du bismuth dans l'urine (anglais). *J. Forensic. Med.* **5**, p. 89-95 (1958).

[140] PROTER, A. N., JOHNSON, C. M. et POOL, M. F., Dosage du bioxyde de soufre dans les aliments déshydratés (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **16**, p. 153-157 (1944).

[141] RAND, N. C. et HEUKELEKIAN, H., Dosage polarographique des nitrates (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 878-881 (1953).

[142] REYNOLDS, G. F. et SHALGOSKY, H. I., Dosage polarographique de l'indium dans les alliages à base de zinc (anglais). *Anal. Chim. Acta.* **18**, p. 345-349 et 19, p. 190-194 (1958).

[143] RIENACKER, G. et HOSCHEK, E., Dosage polarographique de l'indium en présence d'autres métaux, en particulier le zinc (allemand). *Z. Anor. Chem.* **268**, p. 260-267 (1952).

[144] ROONEY, R. C., Dosage des traces de Pb et Bi dans la fonte (anglais). *Analyst* **83**, p. 83-88 (1958).

[145] ROZBIANSKAYA, A. A., Séparation de l'indium du Cu, Pb, Zn et Sn avec le trilon. polarographique de détermination de petites quantités d'indium dans les minerais de sulfures (russe). *Trudy. Inst. Mineral. Geokhim. Cristall. Redkikh. Elementov.* **1**, p. 171-177 (1957).

[146] RYLICH, A., Etudes polarographiques avec la cathode à goutte de mercure. Electroréduction et détermination des bromates et des iodates (anglais). *Collection. Czech. Chem. Comm.* **7**, p. 288-298 (1935).

[147] SAMBUCETTI, C. J., WITT, E. et CORI, A., Détermination polarographique de Cu, Cd, Zn, Ni, Co, Pb, Bi dans l'uranium et ses composés (anglais). « *Peaceful Uses of Atomic Energy Proc. Inter. Conf. Genève* 1955 ». *Nations Unies N. Y.* **8**, p. 266-270 (1956).

[148] SAMBUCETTI, C. J., WITT, E. et CORI, A., Applications de la technique polarographique au dosage de l'étain dans les composés de l'uranium (anglais). « *Peaceful. Uses of Atomic Energy Proc. Inter. Conf. Genève* 1955 » *Nations Unies N. Y.* **8**, p. 260-265 (1956).

[149] SCHMIDT, W. E. et BRICKER, C. E., Séparation avec électrode de mercure. Détermination de certaines impuretés métalliques dans les sels de vanadium (anglais). *J. Electrochem. Soc. U. S. A.* **102**, p. 623-630 (1955).
[150] SCHOENHOLZER, G., Détermination polarographique de l'ion chlorure (allemand). *Experientia* **1**, p. 158-159 (1945).
[151] SCOTT, E. W. et BAMBACH, K., Détermination polarographique des nitrates dans le sang et l'urine (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **14**, p. 136-137 (1942).
[152] SEMPELS, G. et CARLIER, S., Analyse polarographique de Pb, Cd et Sn dans les alliages de Zn (anglais). C. R. XXVII[e] Cong. Int. Chim. Bruxelles (1954). *Ind. Chim. Belge* **20**, p. 517-520 (1955).
[153] SESA, de, M. A., HUME, D. N., GLAMM, A. C. et DE FORD, D. D., Caractéristiques polarographiques des cations métalliques en milieu acétate (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 983-985 (1953).
[154] SESA, de, M. A. et ROGERS, L. B., Dosages spectrophotométrique et polarographique des silicates solubles (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1278-1284 (1954).
[155] SHOEMAKER, C. E., Dosage polarographique des traces de F et de Fe (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 552-556 (1955).
[156] SIETNIEKS, A. J., Dosage polarographique des petites quantités d'étain dans les alliages de zinc (anglais). *Acta. Chem. Scand.* **6**, p. 1217-1222 (1952).
[157] SMITH, S. W. et TAYLOR, J. K., Dosage polarographique des traces d'iode (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 301-302 (1957).
[158] STERN, A., Dosage polarographique indirect du phosphore dans les milieux biologiques (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **14**, p. 74-77 (1942).
[159] STRICKLAND, J. D. H., Préparations et propriétés de l'acide silicomolybdique (anglais). *J. Am. Chem. Soc.* **74**, p. 862-872 (1952).
[160] SUNDARAM, A. K. et SUNDARESAN, M., Dosage polarographique de la silice soluble dans le nitrate d'uranyle (anglais). *Anal. Chem. Acta* **19**, p. 601-603 (1958).
[161] SWANSON, B. W. et DANIELS, P. H., L'usage du polarographe dans la détermination du plomb dans la gazoline, le fuel industriel, les lubrifiants et les dépôts (anglais). *J. Inst. Petrol. G. B.* **39**, p. 487-497 (1953).
[162] TANAKA, N. et KOIZUMI, T., Dosage polarographique de petites quantités de plomb dans le zinc électrolytique de haute pureté par utilisation de l'électrode tournante à gouttes de mercure (anglais). *Bull. Chem. Soc. Jap.* **30**, p. 303-304 (1957).
[163] TAYLOR, J. K. et SMITH, S. W., Détermination polarographique du plomb à l'aide d'une séparation électrolytique à potentiel contrôlé (anglais). *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **56**, p. 301-303 (1956).
[164] TELUPILOVA, KRESTYNOVA, O. et SANTAVI, F., Sur la question du dosage micropolarographique des chlorures dans les liquides biologiques (allemand). *Mikrochim. Acta.* 1, p. 64-71 (1954).
[165] TRUHAUT, R. et BOUDENE, C., Microdosage du thallium dans les milieux biologiques par enrichissement et polarographie. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **11-12**, p. 1504-1505 (1957).
[166] VANDENBOSH, V., Dosage polarographique de quelques constituants du verre. *Anal. Chim. Acta.* **2**, p. 566-583 (1948).
[167] WAN CHEN, Détermination polarographique des traces d'arsenic dans les minéraux (chinois). *Acta. Sci. Natur. Univ. amoensis.* p. 139-148 (1957).
[168] WECLEWSKA, M. et PICHEN, N., Détermination polarographique des traces de métaux dans l'aluminium pur (polonais). *Chemica. Analit.* **1**, p. 180-183 (1956).
[169] WECLEWSKA, M. et POPANDA, G., Détermination polarographique du germanium dans les cendres de charbon (polonais). *Chem. Anal.* **3**, p. 889-892 (1958).
[170] WEISS, D., Détermination polarographique du plomb dans les minerais (tchèque). *Chem. Listy.* **52**, p. 1814-1815 (1958).
[171] WEISS, D., Détermination polarographique de l'antimoine (tchèque). *Chem. Listy.* **52**, p. 1815-1817 (1958).
[172] WEISS, D., Détermination polarographique de l'étain en présence de plomb dans les minerais (tchèque). *Chem. Listy.* **52**, p. 1817-1819 (1958).
[173] WEST, P. W., DEAN, J. F. et BREDA, E. J., Comportement polarographique des ions en utilisant le fluorure de sodium comme électrolyte support (anglais). *Collection* **13**, p. 1-10 (1948).
[174] WILLARD, H. H. et DEAN, J. A., Dosage polarographique de l'aluminium en utilisant un réactif organique (anglais). *Anal. Chem.* **22**, p. 1264-1267 (1950).

[175] WILLIAMS, J. P. et SCHWENKLER, T. A., Analyse polarographique de l'antimoine dans le verre (anglais). *J. Amer. Ceram. Soc.* **38**, p. 367-369 (1955).
[176] WILLIAMS, J. P. et SCHWENKLER, T. A., Dosage polarographique de Cd, Zn et Pb dans le verre (anglais). *J. Amer. Ceram. Soc.* **38**, p. 119-122 (1955).
[177] WINN, G. S., GODFREY, E. L. et NELSON, K. W., Procédé polarographique pour le thallium dans l'urine (anglais). *Arch. Ind. Hyg. Occup. Med.* **6**, p. 14-19 (1952).
[178] YAMAZAKI, Y., Dosage simultané de Bi et Sb dans le cuivre d'anode (japonais). *Japan Analyst.* **7**, p. 422-426 (1957).
[179] YANA, M., MOCHIZUKI, H., KAJIYAMA, R. et KOYAMA, Y., Détermination polarographique de l'arsenic dans le fer et l'acier (japonais). *Japan Analyst* **5**, p. 160-163 (1956).
[180] YOKOSUKA, S., Etude sur l'analyse du nickel métallique (japonais). *Japan Analyst* **4**, p. 99-103 (1955).
[181] YONEZAKI, S., Etude polarographique sur l'analyse des métaux. Détermination rapide de Cu, Sb, Pb, Cd, Bi, Ni, Zn, Co, Fe dans le métal anti-friction (japonais). *J. Japan Inst. Metals* **16**, p. 582-583 (1952).
[182] ZABRANSKI, Z., Détermination polarographique des traces de bismuth dans le cuivre (tchèque). *Chem. Listy* **48**, p. 617-619 (1954).
[183] ZAGORSKA, I., Les méthodes de détermination polarographique du plomb dans le sang et l'urine (polonais). *Medycyna Pracy* **3**, p. 29-36 (1952).
[184] ZAGORSKA, I. et ZAGORSKI, Z., Détermination du plomb dans l'urine après préconcentration des métaux lourds sur colonne d'extraction à la dithizone (polonais). *Prace. Konf. Polarograh. Varsovie* (1956). *Ed. P. W. N.* p. 535-538 (1957).
[185] ZAGORSKI, Z. et KEMPINSKI, O., Détermination polarographique des traces de thallium dans le cadmium métallique et les alliages Fe-Cd (polonais). *Chemia. Analit* **1**, p. 273-284 (1956).
[186] ZAREMBA, J., Méthode polarographique pour la détermination simultanée de Pb et Zn dans les minerais de sulfures (polonais). *Chem. Anal.* **3**, p. 845-848 (1958).
[187] ZIMMERMAN, W. J. et LAYTON, W. M., Une microméthode pour la détermination des chlorures dans le sang (anglais). *J. Biol. Chem.* **181**, p. 141-147 (1949).
[188] ZITTEL, H. E., Détermination polarographique du gallium (anglais). *Dissert. Abstr.* **14**, p. 1303 (1954).
[189] ZULIANI, G. et ORLANDI, L., Appareil semi-automatique pour le dosage du plomb tétraéthyle dans les carburants (italien). *Ricerca Sci.* **28**, p. 1480-1484 (1958).

CINQUIÈME PARTIE

AUTRES MÉTHODES PHYSICO-CHIMIQUES D'ANALYSE

CHAPITRE XXIII

SPECTROMÉTRIE DE FLUORESCENCE SPECTROMÉTRIE X MÉTHODES RADIOACTIVES ET ISOTOPIQUES

1. SPECTROGRAPHIE ET SPECTROPHOTOMÉTRIE DE FLUORESCENCE

1.1. Définition et principe.

On entend par *fluorescence*, le rayonnement émis par une substance qui revient à son état normal après avoir absorbé de l'énergie sous l'excitation de radiations données. Considérées d'un point de vue général, la source d'excitation ainsi que l'énergie émise peuvent avoir toutes les longueurs d'onde du spectre visible et invisible. D'une façon plus précise, on entend par fluorimétrie la mesure de l'énergie spectrale *visible* émise par une substance soumise à une excitation ultra-violette. La *spectrophotométrie de fluorescence X* est fondée sur le même principe, mais l'énergie d'excitation et le spectre d'émission sont des rayons X ; cette technique est étudiée plus loin.

La fluorimétrie classique est une méthode qui n'exige qu'un appareillage simple comprenant essentiellement un spectrophotomètre et une source ultra-violette d'excitation. Elle est applicable aux échantillons en solution ou à l'état solide.

L'intensité d'une radiation de fluorescence est donnée par la formule :

$$F = A\ I_0 - (1\text{-}10^{-kcl})$$

dans laquelle :

F = intensité de la fluorescence,
I_0 = intensité de la radiation incidente,
A = fraction de radiation absorbée.
k = constante, fonction de la substance, du solvant et de la longueur d'onde,
c = concentration de la substance fluorescente,
l = épaisseur de la solution.

Si le produit kcl est faible, soit inférieur à 0,01, l'expression calculée devient :

$$F = 2{,}3\ A I_0\ kcl$$

Cette relation montre la proportionnalité entre F et c., En fait, aux fortes concentrations, la linéarité n'est plus respectée et la courbe $F = f(c)$ tend à s'incurver vers l'axe des c ; dans certains cas, la courbe peut présenter un maximum, autrement dit, la fluorescence décroît quand c dépasse une certaine valeur.

1.2. Appareillage.

L'appareillage fluorimétrique est très semblable au spectrophotomètre d'absorption classique : la source de rayonnement continu est supprimée et remplacée par une source ultra-violette : lampe de *Wood*, lampe au xénon ou lampe à vapeur de mercure, destinée à envoyer un rayonnement verticalement ou latéralement sur la solution de l'échantillon étudié ; le rayonnement de fluorescence est analysé spectralement dans une région de *longueurs d'onde données* à l'aide d'un appareil à *filtre*, ou, *longueur d'onde par longueur d'onde* à l'aide d'un appareil à *monochromateur*.

La valeur propre de la fluorescence, à une longueur d'onde donnée, est la différence entre l'intensité de la radiation émise par la solution de l'élément et la radiation émise par le solvant ou toute solution témoin « *à blanc* », de composition analogue à l'échantillon étudié à l'exclusion de l'élément fluorescent.

1.3. Applications.

La méthode n'est pas d'application aussi générale que la spectrophotométrie d'absorption ou la colorimétrie, mais elle rend service dans des cas particuliers où ces méthodes sont insuffisantes ; le tableau XXIII-1 indique quelques substances dont la sensibilité du spectre de fluorescence est suffisamment grande pour se prêter à l'analyse de traces.

La lecture de ce tableau montre que la sensibilité de la fluorescence est très différente suivant les éléments : la fluorimétrie est une excellente méthode pour le *fluor*, l'*uranium*, l'*aluminium*, éléments difficilement dosables par les autres méthodes classiques. La quatrième colonne du tableau donne la largeur des bandes de fluorescence, celles-ci atteignant souvent 10 mμ peuvent contribuer à réduire la spécificité de la méthode. Plusieurs méthodes ont été rapportées avec la spectrophotométrie d'absorption.

Outre les applications qui viennent d'être signalées, on peut citer les complexes fluorescents formés par le *morin*, la *quercitine* avec de nombreux ions, en particulier avec Al (III), Th (IV), Be (II), Zr (IV).

Le *flavon* 1 donne également des chélates fluorescents avec Al et Zr ; les *oxinates* de nombreux métaux sont fluorescents en solution chloroformique ou alcoolique ; la fluorescence y est souvent plus intense que dans l'eau. RADLEY et GRANT [157] ont passé en revue et décrit en détail les nombreuses applications de l'analyse par fluorescence en lumière *ultra-violette*.

Une étude générale des applications de la fluorimétrie à l'analyse des élé-

TABLEAU XXIII.1

Réactions fluorimétriques utilisées pour la recherche des éléments traces

Eléments	Réactifs	Sensibilités (μg)	Longueurs d'onde de la fluorescence (mμ)	Références bibliographiques
Al	Pontochrome BBR	0,2	635-700	WEISSLER et WHITE [202]
Al	Morin	0,000 5	525-570	WILLARD et HORTON [205]
Al	8-hydroxyquinoléine	0,1	450-610	HARRIGAN [31]
Al	Acide 3-hydroxy-2-naphtoïque	0,01	—	CHERKESOV [44]
B	Benzoïne	0,2	540-550	PARKER et BARNES [147]
				SOMMER [184]
Be	Quinizarine	1,0	570-640	CUCCI et coll. [54]
Be	8-hydroxyquinoléine	0,004		MOTOJIMA [141]
Be	Morin	0,004	510-615	LAITINIEN et KIVALO [113]
				RILEY [159]
				SILL et WILLIS [169]
				HARLEY [90]
Co	Calcéïne	—	—	WILKINS [204]
Cr	Calcéïne	—	—	WILKINS [204]
Cu	Calcéïne	—	—	WILKINS [204]
F	Alizarine Garnet R	0,1	550-600	POWELL et TAYLOR [153]
Ga	8-hydroxyquinoléine	0,05	—	COLLAT et ROGERS [47]
Ga	Cupferron	0,1	600-650	BRADACS et coll. [26]
Ga	8-hydroxyquinaldine	—	—	ISHIBASHI et coll. [102]
Ge	Benzoïne	2	500-550	RAJU et RAO [158]
Se	Diamino-benzidine	0,02	—	WATKINSON [201]
Sn	Flavonol	0,1	—	COYLE et WHITE [53]
Tl	Solution saturée de ClNa	0,05	450-500	SILL et PETERSON [168]
Tl	Rhodamine B	0,03	600-650	FEIGL et coll. [68]
U	FNa + FLi fondu	0,000 1	540-550	GRIMALDI et coll. [85]
				LE ROUX [120]
Zr	Morin	—	—	GEIGER et SANDELL [75]

ments traces est rapportée par IRVING et ROSSOTTI [101] ; ces auteurs ont étudié la fluorescence des complexes formés par 33 cations avec les réactifs : 8-hydroxyquinoléine, 8-hydroxyquinazoline, 5,8-dihydroxy-2,3-diméthyle quinoxaline.

Une autre application de la spectrophotométrie de fluorescence concerne l'analyse des *terres rares*. POLLARD et coll. [152] emploient l'analyse fluorimétrique après avoir séparé les ions minéraux par chromatographie sur papier ; c'est une méthode sensible mais surtout intéressante en analyse qualitative. Les solutions aqueuses de cérium, praséodyme, samarium, europium, gadolinium, terbium et dysprosium disposées sous une source ultra-violette, émettent un spectre de fluorescence dans l'ultra-violet ou le visible. Ces spectres toutefois sont peu spécifiques et leur sensibilité les rend peu utilisables à l'ana-

lyse de traces (PRINGSHEIM) [154]. Le terbium est l'un des éléments les plus sensibles : le chlorure de terbium présente plusieurs bandes dans le visible, caractéristiques de l'ion terbium ; la plus intense est située entre 530 mμ et 555 mμ, avec maximum à 545 mμ et sensible à 4 μg Tb/ml ; FASSEL et HEIDEL [67] utilisent cette propriété pour détecter 0,005 % de terbium dans les autres terres rares.

SERVIGNE [167] observe, en revanche, une fluorescence très intense des terres rares à l'état solide dans un sel de calcium : l'échantillon est fondu avec du tungstate de calcium, le mélange est déposé en poudre fine sur la paroi interne d'un tube en quartz au centre duquel est disposée une lampe à vapeur de mercure ; le spectrogramme est composé de bandes bien définies, en particulier dans l'*infra-rouge*, et sensibles à des traces infimes de terres rares.

PEATTIE et ROGERS [148] ont étudié une technique analogue permettant de détecter 10^{-3} μg de samarium sur une quantité d'échantillons de 1 μg : le samarium (III) est coprécipité avec du sulfate de calcium, calciné à 750°C et réduit ensuite à l'état Sm (II) qui est seul fluorescent sous la radiation 2 536 Å du mercure.

2. SPECTROGRAPHIE ET SPECTROMÉTRIE X PAR ÉMISSION DIRECTE ET PAR FLUORESCENCE

2.1. Généralités, principe des méthodes.

Le principe de base est l'étude et la mesure du rayonnement X émis par les constituants d'un échantillon, excité par un procédé déterminé. Au niveau des couches profondes de l'atome, il y a alors perte d'un ou plusieurs électrons qui sont ensuite remplacés par des électrons gravitant sur des orbites extérieures avec une perte d'énergie qui réapparaît sous forme de rayonnement, formé d'un *fond continu* plus ou moins intense, et d'un *spectre de raies* caractéristiques de chaque élément et groupées en séries K, L, M ... correspondant aux différentes couches ou orbites électroniques.

On distingue deux procédés classiques d'excitation : 1° la substance étudiée est bombardée par un rayonnement cathodique ayant une énergie supérieure au seuil d'excitation de l'élément étudié : c'est la spectrométrie X par *émission directe* ; 2° la substance est soumise à un rayonnement X d'énergie suffisante pour exciter le spectre X caractéristique de l'élément étudié, c'est la *spectrométrie de fluorescence.*

L'examen spectral d'un rayonnement émis par la substance excitée est fait à l'aide d'un cristal servant à diffracter les radiations suivant la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2\,d \sin \theta$$

λ : longueur d'onde diffractée pour l'angle d'incidence θ ;
d : écart réticulaire du cristal ;
n : numéro d'ordre de la diffraction.

Les différentes radiations vont ainsi être réfléchies séparément et successivement ; elles sont enregistrées à l'aide d'une *émulsion photographique*, d'un *compteur de Geiger-Muller* ou d'un *compteur à scintillation*. L'analyse qualitative est fondée sur le repérage d'une raie par son angle de diffraction. L'analyse quantitative repose sur l'évaluation de l'intensité de la raie.

La méthode d'émission directe est la plus ancienne ; l'échantillon est déposé sur l'anticathode d'un tube à rayons X. Cette technique exige l'emploi d'un tube démontable et présente quelques difficultés d'ordre expérimental. Les récents progrès dans la technique du vide pourraient contribuer au développement de cette méthode, surtout dans ses applications à l'analyse des éléments traces : l'intensité des raies émises est, en effet, 100 à 1 000 fois plus grande en « *émission directe* » qu'en « *émission de fluorescence* ».

Cependant, l'apparition des *compteurs proportionnels* et à *scintillation*, ainsi que les récents progrès de l'électronique ont donné à la spectrométrie de fluorescence X un essor considérable. La spectrométrie de fluorescence, associée à la mesure par compteur à scintillation, est aujourd'hui une méthode analytique dont la sensibilité est comparable à la spectrométrie d'émission X directe avec enregistrement au compteur *Geiger-Muller*.

Le principal avantage de la fluorescence est sa simplicité opératoire puisque l'échantillon est placé à l'extérieur du tube à rayons X ; le développement de la spectrométrie de fluorescence X ces dernières années peut contribuer à faire abandonner peu à peu les méthodes d'émission directe.

L'analyse par spectrométrie X présente un certain nombre d'avantages par rapport aux autres méthodes physico-chimiques et en particulier par rapport à la spectroscopie optique. Le spectre d'émission X d'un élément donné est indépendant de la combinaison chimique de l'élément. Dans l'émission par fluorescence, l'échantillon n'est pas altéré et il est récupérable après l'analyse. La préparation de l'échantillon est possible directement sur le produit étudié sans traitement chimique. Le dosage d'un élément donné est très rapide car la mesure photométrique directe d'une raie et du fond spectral voisin ne demandent que quelques minutes. Le spectre d'émission X obtenu à partir d'un produit complexe est beaucoup plus simple que les spectres d'arc ou d'étincelle, en effet, un spectre X comprend en général moins d'une vingtaine de raies, ce qui rend la photométrie directe beaucoup plus facile en émission X qu'en émission d'arc ou d'étincelle.

On doit, d'autre part, relever les inconvénients suivants : la couche d'échantillon soumise au rayonnement primaire doit être très homogène, car, en raison des effets d'absorption des rayons X par la matière, seuls les éléments de la couche superficielle (0,01 à 0,1 mm) émettront un spectre de fluorescence ; les propriétés physiques de la surface de l'échantillon doivent être rigoureusement reproduites, de manière à rendre constantes les perturbations dues aux effets d'absorption. Si le processus expérimental de l'analyse par fluorescence X est simple, en revanche l'appareillage est à la fois compliqué et coûteux ; son emploi n'est justifié que dans les laboratoires et centres spécialisés dans les

recherches sur les éléments traces. La spectrométrie X, enfin, se prête assez mal à l'analyse qualitative des éléments traces car son domaine d'application ne vise qu'un nombre limité d'éléments.

2.2. Méthode pratique.

2.2.1. Dispositifs d'analyse.

L'équipement d'analyse spectrométrique de fluorescence X comprend, la source de rayons X, le goniomètre, le détecteur de radiations. Plusieurs dispositions géométriques sont utilisables. La figure XXIII-1 représente un mon-

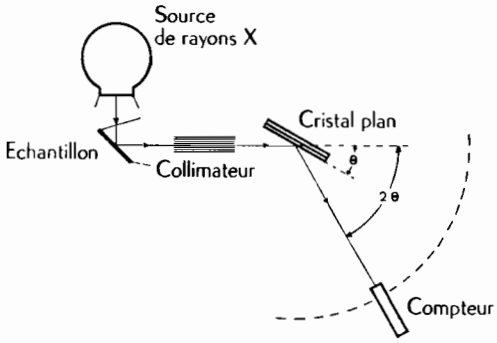


FIG. XXIII-1. — Spectrométrie de fluorescence X avec diffraction par cristal plan.

tage avec diffraction sur un cristal plan : l'échantillon est placé à proximité de la source de rayons X dans un plan à 45° sur l'axe du faisceau. Le rayonnement polychromatique secondaire est reçu dans un collimateur qui laisse passer un faisceau parallèle sur un cristal plan placé au centre du goniomètre. Le rayonnement diffracté est ensuite capté par un compteur de mesure. Lorsque le cristal fait avec le faisceau incident un angle θ, l'angle de diffraction, ou angle des rayons incident et diffracté est égal à $2\,\theta$ et le rayonnement diffracté a pour longueur d'onde, conformément à la loi de BRAGG :

$$n\lambda = 2\,d\sin\,\theta.$$

Dans un autre dispositif classique représenté figure XXIII-2 la réflexion

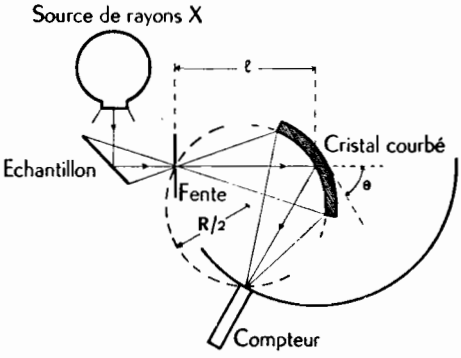


FIG. XXIII-2. — Spectrométrie de fluorescence X avec diffraction par cristal courbé.

est faite sur un cristal courbé : une fente, placée sur le cercle du goniomètre, laisse passer un rayonnement divergent ; lorsque le cristal fait avec l'axe du rayonnement incident l'angle θ, le faisceau diffracté a encore pour longueur d'onde $n\lambda = 2\ d \sin\theta$; la courbure du cristal est telle que le rayonnement diffracté est focalisé sur le cercle goniométrique où se déplace le compteur enregistreur.

Le montage utilisant un cristal plan a l'avantage d'être plus simple et plus facile à réaliser ; il permet en outre l'exploration de tout le spectre, de façon continue ; mais la sensibilité est relativement faible. L'emploi d'un cristal courbé, qui focalise le rayonnement, augmente la sensibilité ; le pouvoir de résolution est également meilleur. L'utilisation d'une plus grande surface d'échantillon permet aussi d'augmenter le rendement. Les cristaux les plus utilisés dans l'analyse spectrale d'un rayonnement de fluorescence sont le quartz, le fluorure et le chlorure de lithium, le mica...

Pour diminuer l'absorption par l'air du rayonnement émis par l'échantillon en particulier lorsque l'étude porte sur des *éléments légers*, l'appareillage doit comporter un dispositif permettant de faire le vide sur le trajet du rayonnement *X* ; l'air, en effet, absorbe à peu près totalement les rayons *X* de longueurs d'onde supérieures à 3 Å environ, si bien que l'on ne peut déceler avec une sensibilité suffisante, dans l'air, que les éléments de numéro atomique supérieur à 19.

2.2.2. Les tubes à rayons X.

Le choix du rayonnement incident est important en spectrométrie de fluorescence *X*. Le tube scellé à anticathode de tungstène est le plus couramment employé ; c'est le fond continu du tungstène qui constitue le rayonnement excitateur. Pour obtenir un rayonnement suffisamment intense, le tube à rayons *X* doit fonctionner à haute puissance, soit 50 kV, 50 mA. Les spectres de fluorescence ainsi obtenus contiennent toujours des raies parasites dues au tungstène ainsi qu'aux impuretés de la cathode.

Griffoul et Rabillon [84] ont montré qu'il était beaucoup plus intéressant de choisir la longueur d'onde du rayonnement excitateur en fonction de la discontinuité d'absorption de l'élément recherché. En effet, la courbe d'absorption du rayonnement *X* par un élément donné montre que l'absorption ne varie pas d'une façon continue en fonction de la longueur d'onde : il se produit des brusques augmentations d'absorption lorsque la longueur d'onde devient légèrement inférieure à certaines valeurs appelées *discontinuités d'absorption K, L, M* ... de l'élément considéré ; ces valeurs correspondent aux énergies de liaisons ($h\nu_K$, $h\nu_L$, $h\nu_M$ ...) des électrons sur les différentes couches électroniques *K*, *L*, *M*... Ainsi, pour que la série *K* des raies de fluorescence d'un élément soit émise avec le maximum de rendement, il faut que le rayonnement incident ait une longueur d'onde λ légèrement inférieure à la discontinuité *K* de l'élément, c'est-à-dire, une énergie légèrement plus grande que

l'énergie de liaison des électrons de la couche K. Cependant, entre ces discontinuités d'absorption, il y a diminution de l'absorption lorsque λ diminue, c'est pourquoi il n'y a pas intérêt à choisir un rayonnement de longueur d'onde trop inférieure à la discontinuité d'absorption. Dans de telles conditions, l'intensité du spectre de fluorescence est deux à dix fois plus forte qu'avec le fond continu du tungstène comme rayonnement incident.

Cette observation tend à réduire l'emploi du « *tube scellé* » au profit du « *tube démontable* » à anticathode interchangeable, mieux adapté aussi bien à l'analyse de routine qu'au travail de recherche.

RABILLON et GRIFFOUL [156] donnent quelques applications pratiques justifiant l'intérêt de la méthode : pour doser le fer dans les scories, les auteurs recommandent comme radiation excitatrice la raie $K\alpha$ du nickel à 1,66 Å, la discontinuité d'absorption K du fer étant à 1,74 Å ; de même, le dosage du manganèse (discontinuité d'absorption $K = 1{,}89$ Å) est réalisée avec un rendement optimum en utilisant la raie $K\alpha$ du cobalt à 1,79 Å ; on dose de même le plomb (discontinuité d'absorption L à 0,95 Å) à l'aide de la raie $K\alpha$ du molybdène à 0,71 Å ; la sensibilité du dosage est 100 p.p.m. Une anticathode d'or est recommandée pour le dosage du baryum (sensibilité 200 p.p.m.) et du zinc (sensibilité 10 p.p.m.) dans les huiles ...

La valeur de la tension à appliquer entre les électrodes du tube à rayons X est un facteur important puisqu'elle est fonction de l'élément à doser ; elle doit, d'autre part, être stabilisée avec soin.

2.2.3. Le cristal analyseur.

Le choix du cristal analyseur dépend de la longueur d'onde du rayonnement que l'on désire étudier. La formule de BRAGG :

$$n\lambda = 2\ d\ \sin\ \theta.$$

montre que, pour un cristal d'écart réticulaire d, la plus grande longueur d'onde qui puisse être diffractée est égale à $2\,d$. En conséquence, pour l'analyse des éléments légers, on peut employer le quartz (plan $10\bar{1}1$) pour lequel $d = 3{,}34$ Å, ou l'éthylène diiododitartrate, $d = 4{,}4$ Å. SUN [190], pour le dosage de l'aluminium et du silicium dans les argiles et les bauxites, emploie l'éthylènediamine ditartrate : $d = 4{,}404$ Å.

Dans le cas des rayonnements de courtes longueurs d'onde des métaux lourds, l'écart réticulaire doit être suffisamment petit pour donner un angle $2\,\theta$ supérieur à 10 ou 15° et avoir ainsi une dispersion suffisante. On emploie le plus souvent le fluorure de lithium (plan 100) dont l'écart réticulaire $d = 2{,}01$ Å, convient tout à fait pour les longueurs d'onde comprises entre 1 et 3 Å. Les autres cristaux les plus couramment employés dans l'étude des métaux lourds sont le mica (plan $33\bar{1}$), $d = 1{,}50$ Å, la topaze (plan 303), $d = 1{,}35$ Å.

2.2.4. Les détecteurs de radiations.

Les compteurs les plus utilisés actuellement sont les *compteurs proportionnels* et les *compteurs à scintillation*. Les premiers, qui sont à atmosphère gazeuse, reposent sur le principe de l'ionisation des gaz par les rayonnements X et radioactifs : un photon, d'énergie donnée, provoque une impulsion dont l'amplitude est proportionnelle à l'énergie du photon. Les seconds sont constitués par un cristal d'iodure de sodium *activé* au *thallium* qui scintille sous l'action des rayonnements X ou radioactifs; une cellule à photomultiplicateur d'électrons transforme les scintillations en impulsions électriques dont l'amplitude est fonction de l'énergie du rayonnement ; ces deux sortes de compteurs ont un « *temps mort* » très faible de l'ordre d'une microseconde. Associés à un *discriminateur de hauteur d'impulsions*, ils permettent de séparer différents rayonnements pour n'enregistrer dans l'appareil de mesure que les impulsions supérieures à un certain niveau d'énergie ; ceci permet en particulier d'éliminer ou d'atténuer le fond spectral dans le diagramme d'enregistrement.

Toutefois, dans l'analyse des éléments légers, les compteurs proportionnels semblent préférables pour des raisons de répartition de sensibilité spectrale. Aux longueurs d'onde supérieures à 3 Å, le rapport *raie/fond continu* est, avec les compteurs proportionnels, supérieur à celui obtenu avec les compteurs à scintillation. C'est d'ailleurs pour les grandes longueurs d'onde que le rendement des compteurs proportionnels est le meilleur : il atteint 80 %. Dans les compteurs scellés, la fenêtre, généralement en béryllium, peut absorber les rayonnements de grande longueur d'onde (métaux légers) aussi est-on amené à utiliser dans ces cas, des compteurs à *flux de gaz*, avec fenêtre en Mylar, matière plastique résistante mécaniquement et transparente aux rayons X. Le compteur à scintillation présente de son côté l'avantage d'une durée de vie illimitée et d'un excellent rendement pour les rayonnements de courte longueur d'onde (0,2 à 3 Å).

2.2.5. Préparation de l'échantillon.

La préparation de l'échantillon étudié joue un rôle essentiel dans l'analyse par fluorescence X. Les constituants du milieu peuvent causer des interférences importantes dues à des phénomènes d'absorption ou de fluorescence secondaire : tout dosage exige un étalonnage approprié, parfaitement mis au point à l'aide d'échantillons synthétiques de composition aussi voisine que possible du milieu étudié. L'emploi d'un élément étalon interne permettant la détermination de la concentration d'un élément par mesure du rapport des raies de l'élément dosé et de l'étalon, souvent recommandé, ne résout par tous les problèmes d'interaction.

Gunn [88] recommande en outre de diluer l'échantillon dans une substance convenable, composée d'éléments de numéros atomiques inférieurs à ceux des éléments recherchés, de manière à réduire les effets d'absorption : un mélange

de carbonate de lithium et d'amidon en quantités égales est un excellent diluant pour les éléments de numéros atomiques 20 à 42 ; l'échantillon est dilué 20 fois dans le support puis comprimé sous une pression constante de l'ordre de 6 000 kg/cm², en forme de pastille de 2,5 cm de diamètre. Il est important de comprimer les échantillons à la même pression de manière à avoir toujours le même état de surface.

L'analyse d'échantillons contenant une quantité importante de produits organiques peut exiger une minéralisation préalable par calcination. LAZAR et BEESON [115] ont cependant montré que le dosage du molybdène dans les végétaux est possible directement sur le produit séché ; le dosage du cuivre est, en revanche, impossible dans ces conditions. La calcination de l'échantillon, en même temps qu'elle élimine les matières organiques, présente l'avantage de concentrer l'élément dans le produit soumis à la fluorescence ; d'une façon générale, il est préférable d'éliminer la matière organique des milieux végétaux et animaux ce qui peut d'ailleurs être fait par destruction acide.

Une intéressante possibilité de la fluorescence *X* est l'analyse directe d'échantillons liquides ou *en solution* ; sur ce principe, l'analyse par fluorescence possède les avantages de toutes les méthodes d'analyse de solutions : homogénéité du milieu étudié, facilité de préparation de produits étalons ... KOKOTAILO [112] dose le *brome* dans les hydrocarbures en irradiant directement le produit liquide et en mesurant le rayonnement secondaire. DWIGGINGS et DUNNING [62] déterminent le *nickel* dans les huiles lubrifiantes, avec une sensibilité de quelques parties par million, en soumettant l'échantillon liquide au rayonnement primaire et en mesurant l'intensité de l'émission secondaire $K\alpha$ du nickel ; le cobalt est utilisé comme étalon interne. SILVERMAN et coll. [170] déterminent l'*uranium* dans les aciers après solubilisation de l'échantillon à l'acide perchlorique, et mesure spectrométrique de la fluorescence *X* de la solution. HOUK et SILVERMAN [96] déterminent le *fer*, le *chrome* et le *nickel* dans les alliages après solubilisation de l'échantillon par attaque acide ; la fluorescence du nickel et du chrome est sensible à 5-10 µg par ml de solution.

La sensibilité des émissions de fluorescence *X* variant de 5 à 500 p.p.m. suivant les éléments et les conditions expérimentales, une concentration chimique des traces devient nécessaire pour atteindre des concentrations aussi faibles que 0,1 p.p.m., fréquemment rencontrées dans les recherches biologiques.

FAGEL et coll. [65] ont étudié l'analyse par fluorescence des précipités *organo-métalliques agglomérés* : après attaque et mise en solution d'une quantité de 10 g d'échantillon, les éléments Cu, Ni, Fe, Mn, Cr sont précipités à l'*hydroxyquinoléine* dans une base hydroxyde d'aluminium (voir chapitre III, paragraphe 2.1) ; le précipité des quinoléates est lavé, séché, broyé au mortier puis comprimé en forme de pastilles de 2,5 cm de diamètre, sous une pression de 500 kg/cm² ; les conditions de préparation des pastilles (valeur et durée de la pression) doivent être constantes pour tous les échantillons de la série étudiée et pour les témoins correspondants.

2.3. Applications de la spectrométrie de fluorescence X au dosage des éléments traces.

Les applications pratiques se sont considérablement développées ces dernières années avec l'apparition des compteurs à scintillation. On trouve aujourd'hui dans la littérature scientifique des techniques de dosage d'éléments traces intéressant les domaines les plus divers dont il est impossible de dresser une liste complète. Quelques-unes de ces applications sont groupées dans les tableaux XXIII-2 à XXIII-5 ; elles intéressent les roches, les minerais, les sols, les milieux végétaux et animaux, les métaux et alliages, les produits pétroliers, les produits chimiques ...

TABLEAU XXIII.2

Applications de la spectrométrie de fluorescence X à l'analyse des roches, minerais, minéraux, sols, eaux

Milieux	Eléments	Concentrations décelables (%)	Références bibliographiques
Roches	Th	0,2	ADLER et AXELROD [2]
Roches	Th	0,01	KING et DUNTON [109]
Minerais	V	0,01	CAMPBELL et CARL [36]
Minerais	Th	0,01	CAMPBELL et CARL [36]
Minerais	Ta	0,03	CAMPBELL et CARL [35,38]
Minerais	Nb	—	MARIÉE [129 *bis*]
Minerais de Pt	Pd	—	MC NEVIN et HAKKILA [125]
Minerais de Pt	Pt	—	MC NEVIN et HAKKILA [125]
Minerais de Pt	Rh	—	MC NEVIN et HAKKILA [125]
Minerais	Y	—	SCHULTZ et coll. [165]
Minerais de W	Mo	—	FAGEL et coll. [66]
Wolframite	Ca	0,1	CAMPBELL et TATCHER [41]
Minéraux	Rb	0,1	AXELROD et ADLER [8]
Minéraux	Cs	0,01	AXELROD et ADLER [8]
Minéraux	Ge*	0,000 5	CAMPBELL et CARL [37-39]
Minéraux	Mn	0,002 5	HOWER et FANCHER [97]
Minéraux	Ni	0,002 5	HOWER et FANCHER [97]
Minéraux	Cu	0,002 5	HOWER et FANCHER [97]
Minéraux	Zn	0,002 5	HOWER et FANCHER [97]
Minéraux	Rb	0,002 5	HOWER et FANCHER [97]
Minéraux	Sr	0,002 5	HOWER et FANCHER [97]
Minéraux	Zr	0,002 5	HOWER et FANCHER [97]
Sédiments	Zn	0,004	LEWIS et GOLDBERG [121]
Sédiments	Ba	0,01	LEWIS et GOLDBERG [121]
Sédiments	Ti	0,01	LEWIS et GOLDBERG [121]
Eaux	U*	10^{-6}	KEHL et RUSSEL [108]
Micas (solution)	K*	—	ZEMANY et coll. [211]
Argiles, bauxites	Al	0,2	SUN [190]
Argiles, bauxites	Si	0,2	SUN [190]
Argiles, bauxites	Fe	0,2	SUN [190]
Sols	divers	—	SALMON [160]

* : avec séparation des éléments traces.

D'excellentes méthodes permettent le dosage direct de Cs, Ge, Nb, Rb, Ta, Th, U ... dans les minéraux et minerais.

Les milieux biologiques, produits végétaux et dérivés, tissus animaux, produits agricoles, alimentaires ... restent encore assez peu explorés : Cu, Fe, Mn, Mo, Sr, Zn sont parfois dosables directement sur l'échantillon réduit à l'état de cendres. Très nombreuses, en revanche, sont les applications à l'analyse des métaux et alliages: dosage de Cu, Cd, Hf, Mo, Nb, Sn, Ta, Th, U, Zn ... dans les alliages à base de fer, cuivre, aluminium... la sensibilité est considérablement augmentée si l'on sépare la majeure partie du constituant de base : CAVANAGH [43] détermine les éléments Hf, Nb, Ta, Th, V à des concentrations de 5 p.p.m. dans le fer après avoir séparé électrolytiquement le métal de base. MARIÉE [129] rapporte une méthode pratique d'analyse des aciers.

Les milieux organiques tels que les pétroles, les huiles lubrifiantes, les hydrocarbures, les essences font l'objet de nombreuses études portant sur les éléments : Be, Br, Ca, Fe, Ni, Pb, S, V, Zn ; le dosage peut parfois être envisagé directe-

TABLEAU XXIII.3

Applications de la spectrométrie de fluorescence X à l'analyse des milieux végétaux, animaux et produits dérivés

Milieux	Eléments	Concentrations décelables (%)	Références bibliographiques
Plantes	Cu	0,000 5	LAZAR et BEESON [115]
Plantes	Mo	0,000 3	LAZAR et BEESON [115]
Plantes	divers	—	SALMON [160]
Papier et jute	Cu	0,002	WRIGHT et STORKS [206]
Papier et jute	Ni	0,001	WRIGHT et STORKS [206]
Papier et jute	Cr	0,015	WRIGHT et STORKS [206]
Végétaux divers	Mn	0,001	BRANDT et LAZAR [28]
Végétaux divers	Zn	0,000 3	BRANDT et LAZAR [28]
Végétaux divers	Mo	0,001	BRANDT et LAZAR [28]
Os	Sr	0,001	CAMPBELL et SHALGORSKY [40]
Sérum sanguin	Ca	0,005	NATELSON [143] NATELSON et BENDER [144]
Sérum sanguin	Cl	0,005	NATELSON [143] NATELSON et BENDER [144]
Sérum sanguin	S	0,005	NATELSON [143] NATELSON et BENDER [144]
Sérum sanguin	K	0,005	NATELSON [143] NATELSON et BENDER [144]
Sérum sanguin	P	0,005	NATELSON [143] NATELSON et BENDER [144]
Tissus normaux et tissus cancéreux	Zn	—	ADDINK et FRANK [1]
Lait	Sr	0,001	CAMPBELL et SHALGORSKY [40]
Produits alimentaires	Zn*	—	GRUBB et ZEMANY [86]
Produits alimentaires	Mn*	—	GRUBB et ZEMANY [86]
Produits alimentaires	Fe*	—	GRUBB et ZEMANY [86]

* : avec séparation des éléments traces.

ment sur l'échantillon liquide n'ayant subi aucun traitement préalable. Cependant, la minéralisation de l'échantillon par calcination permet de doser des traces de l'ordre de 1 p.p.m. On relève encore des applications à l'analyse des poussières, des verres et céramiques, des produits agricoles, des eaux...

L'erreur des dosages par spectrométrie de fluorescence X est généralement inférieure à 10 %, souvent même à 5 %. La précision d'une méthode d'analyse par fluorescence est étudiée par les méthodes statistiques : ZEMANY et coll. [210] (voir chapitre I, paragraphe 7).

Il est difficile d'exprimer par une valeur précise la sensibilité de l'analyse par fluorescence X ; celle-ci varie en effet avec de nombreux facteurs : nature

TABLEAU XXIII.4

Applications de la spectrométrie de fluorescence X à l'analyse des métaux et alliages

Alliages	Eléments	Concentrations décelables (%)	Références bibliographiques
Fer	Hf*	0,000 5	CAVANAGH [43] BIRKS et BROOKS [18]
Fer	Nb*	0,000 5	CAVANAGH [43] BIRKS et BROOKS [18]
Fer	Ta*	0,000 5	CAVANAGH [43] BIRKS et BROOKS [18]
Fer	Th*	0,000 5	CAVANAGH [43] BIRKS et BROOKS [18]
Fer	V*	0,000 5	CAVANAGH [43] BIRKS et BROOKS [18]
Aciers	Mo	0,01	MILLER [134]
Aciers (solution)	Mo	0,2	JONES et ASHLEY [106]
Aciers (solution)	Nb*	0,01	JONES et ASHLEY [106]
Aciers	20 éléments	0,05	MICHAELIS et coll. [132]
Aluminium	Cu	—	TINGLE et POTTER [196]
Aluminium	Zn	—	TINGLE et POTTER [196]
Laitons	Sn	0,01	MILLER [134]
Laitons	Cd	0,003	MILLER [134]
Cuivre et alliages	Sn	—	DRYER [60]
Cuivre et alliages	Ni	—	DRYER [60]
Cuivre et alliages	Zn	—	DRYER [60]
Cuivre et alliages	Fe	—	DRYER [60]
Cuivre et alliages	Mn	—	DRYER [60]
Cuivre et alliages	Te	—	DRYER [60]
Cuivre et alliages	Sb	—	DRYER [60]
Cuivre et alliages	Pb	—	DRYER [60]
Zircaloy	Fe*	0,07	ASHLEY et JONES [5]
Zircaloy	Cr*	0,06	ASHLEY et JONES [5]
Zircaloy	Ni*	0,03	ASHLEY et JONES [5]
Zircaloy	Hf	0,02	ASHLEY et JONES [5]
Zirconium	Hf	0,016	ASHLEY et JONES [5]

* : avec séparation des éléments traces.

TABLEAU XXIII.5

Applications diverses de la spectrométrie de fluorescence X pétroles, huiles, verres, produits chimiques, poussières...

Milieux	Eléments	Concentrations décelables (%)	Références bibliographiques
Huiles, pétroles	V	0,000 1	DAVIS et HOECK [56]
Huiles, pétroles	Ni	0,000 1	DAVIS et HOECK [56]
Huiles, pétroles	Fe	0,001	DAVIS et HOECK [56]
Huiles	S	0,5	BIRKS [17] CLARK et coll. [46]
Huiles	Ba	0,05	DAVIS et VAN NORSTRAND [57]
Huiles	Ca	0,05	DAVIS et VAN NORSTRAND [57]
Huiles	Zn	0,005	DAVIS et VAN NORSTRAND [57]
Essences	Pb	0,02	LAMB et coll. [114]
Essence	Mn	0,002	JONES [105]
Hydrocarbures	Br	0,01	KOKOTAILO et DAMON [112]
Essence	Pb	—	BIRKS et coll. [20]
Essence	Br	—	BIRKS et coll. [20]
Pétrole	S	0,02	YAO [208]
Huiles de pétrole	V	0,000 1	CHIA-CHEN CHU KANG et coll. [45]
Huiles de pétrole	Fe	0,000 1	CHIA-CHEN CHU KANG et coll. [45]
Huiles de pétrole	Ni	0,000 1	CHIA-CHEN CHU KANG et coll. [45]
Pétroles	S,Cl	—	YAO et PORSCHE [209]
Verre	Fe	0,009	BACON et POPOFF [14]
Verre	Ag	0,02	BACON et POPOFF [14]
Verre	Sb	0,1	BACON et POPOFF [14]
Verre	As	0,002	BACON et POPOFF [14]
Verre	Se	0,002	BACON et POPOFF [14]
Verre	Cd	0,01	BACON et POPOFF [14]
Verre	Zn	1,0	BACON et POPOFF [14]
Verre	Ni	14,0	BACON et POPOFF [14]
Verre	Zr	0,005	BACON et POPOFF [14]
Poussières de l'air	Co	—	HIRT et coll. [95]
Poussières de l'air	Cr	—	HIRT et coll. [95]
Poussières de l'air	Fe	—	HIRT et coll. [95]
Poussières de l'air	Pb	—	HIRT et coll. [95]
Poussières de l'air	Hg	—	HIRT et coll. [95]
Poussières de l'air	Ni	—	HIRT et coll. [95]
Poussières de l'air	Pt	—	HIRT et coll. [95]
Poussières de l'air	V	—	HIRT et coll. [95]
Poussières de l'air	Zn	—	HIRT et coll. [95]
Silice-alumine	Fe	0,1	DYROFF et SKIBA [61]
Silice-alumine	Ni	0,02	DYROFF et SKIBA [61]
Silice-alumine	V	0,02	DYROFF et SKIBA [51]
Alumine, catalyseur	Pt	0,6	LINCOLN et DAVIS [122]
Oxydes de terres rares	ter. rares	0,01	LYTLE et HEADY [124]
Mélange terres rares (thorium)	Y	—	HEIDEL et FASSEL [93]
Solutions	U	0,01	PISH et HUFFMAN [150]
Solutions	Th	0,1	PISH et HUFFMAN [150]
Oxinates	Cu	0,025	FAGEL et coll. [65]
Oxinates	Ni	0,05	FAGEL et coll. [65]
Oxinates	Fe	0,05	FAGEL et coll. [65]
Oxinates	Mn	0,005	FAGEL et coll. [65]
Oxinates	Cr	0,012	FAGEL et coll. [65]

et intensité du rayonnement X primaire, surface et nature de l'échantillon étudié, cristal diffractant, sensibilité des détecteurs ... Les auteurs indiquent souvent des valeurs de sensibilité très différentes ; d'une façon générale, on détecte, dans un échantillon solide convenablement préparé, des concentrations de 5 à 100 p.p.m. suivant les éléments. Il est pratiquement impossible de déceler des teneurs inférieures à 5 p.p.m. ; on doit, dans ce cas, avoir recours aux procédés classiques d'enrichissement ; la séparation des éléments traces d'un milieu biologique, par exemple par précipitation globale des oxinates, permet de concentrer plusieurs centaines de fois les éléments traces dans le produit soumis à la fluorescence ; cette possibilité peut contribuer à généraliser et étendre les applications de la spectrométrie de fluorescence X qui, à une sensibilité comparable à celle de la spectrographie optique, permet la mesure directe des radiations avec une meilleure précision.

3. MÉTHODES RADIOMÉTRIQUES ET ISOTOPIQUES D'ANALYSE

3.1. Généralités.

On devait songer à utiliser les propriétés *radioactives* et isotopiques des éléments dans leur recherche qualitative et quantitative ; la détermination de traces infimes parfois indosables par les méthodes classiques, devient possible si ces traces ont été rendues radioactives sous l'action d'un flux de particules, neutrons ou rayons γ... suffisamment rapide. L'élément radioactif émet un rayonnement composé :

1° de *rayons* α constitués par des noyaux d'hélium ${}_2^4\mathrm{He}$ (hélion) ; l'élément formé a une masse atomique inférieure de 4 unités et un N° atomique inférieur de 2 unités :

$$ {}_Z^A\mathrm{X} \rightarrow {}_2^4\mathrm{He} + {}_{Z-2}^{A-4}\mathrm{X}' . $$

2° de *rayons* β, constitués par des électrons provenant vraisemblablement de la transformation d'un neutron en proton :

$$ {}_1^0n \rightarrow {}_1^1\mathrm{H} + {}_{-1}^0e $$

la masse atomique est inchangée et le N° augmente d'une unité :

$$ {}_Z^A\mathrm{X} \rightarrow {}_{Z+1}^A\mathrm{X} + {}_{-1}^0e $$

3° de *rayons* γ, analogues aux rayons X, émis sans modification de masse ni de numéro atomique de l'élément ; ces rayonnements sont absorbés par la matière avec ionisation de celle-ci ; les rayons γ sont les plus pénétrants.

La production d'éléments artificiels est faite à l'aide de noyaux, d'énergie suffisante, selon l'un des processus suivants :

a) avec des *rayons* α et formation de *protons* :

$$ {}_Z^A\mathrm{X} + {}_2^4\mathrm{He} \rightarrow {}_{Z+1}^{A+3}\mathrm{X}' + {}_1^1\mathrm{H} $$

b) avec des *rayons* α et formation de *neutrons* :

$$^{A}_{Z}\mathrm{X} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{A+4}_{Z+2}\mathrm{X}' + {}^{1}_{0}n$$

c) avec des *deutons* ($^{2}_{1}$H) et production de *rayons* α :

$$^{A}_{Z}\mathrm{X} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{A-2}_{Z-1}\mathrm{X}' + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$$

d) avec des *deutons* et formation de *protons* :

$$^{A}_{Z}\mathrm{X} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{A+1}_{Z}\mathrm{X}' + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$$

e) avec des *deutons* et formation de *neutrons* :

$$^{A}_{Z}\mathrm{X} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{A+1}_{Z+1}\mathrm{X}' + {}^{1}_{0}n$$

f) avec des neutrons et formation de l'*isotope* supérieur :

$$^{A}_{Z}\mathrm{X} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{A+1}_{Z}\mathrm{X}'$$

g) avec des *neutrons* et formation de *protons* :

$$^{A}_{Z}\mathrm{X} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{A}_{Z-1}\mathrm{X}' + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$$

h) avec des *neutrons* et formation d'*éléments de fission* :

$$^{A+A'+A''}_{Z+Z'}\mathrm{X} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{A}_{Z}\mathrm{X}' + {}^{A}_{Z'}\mathrm{X}'' + (A'' + 1)\,{}^{1}_{0}n\,.$$

La réaction de ce type la plus caractéristique étant la réaction de fission de l'uranium :

$$^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{84}_{36}\mathrm{Kr} + {}^{138}_{56}\mathrm{Ba} + 14\,{}^{1}_{0}n$$

La formation de neutrons, accompagnée d'une perte de masse de A″ provoque une *réaction en chaîne* libérant une énergie considérable (bombe atomique) : la fission de 1 g d'uranium ^{235}U libère 2.10^{10} calories soit l'équivalent de 2 500 kg de charbon. Dans la pile atomique, la formation des neutrons est ralentie par absorption sur du graphite ou du béryllium ; les neutrons non absorbés sont utilisés pour produire des isotopes selon la réaction (*f*).

Les méthodes radiométriques d'analyses sont basées sur la mesure de la radioactivité des éléments ; les applications sont de plus en plus nombreuses en chimie analytique.

L'addition à un milieu donné d'un isotope radioactif de l'élément étudié (élément *traceur* ou *marqué*) permet de suivre et d'étudier le processus interne d'une réaction chimique ; cette utilisation indirecte de la radioactivité permet le contrôle et la mise au point des opérations telles que extraction, précipitation, distillation, fractionnement par échange d'ions ou chromatographie ... intervenant au cours d'une technique de dosage (Brooksbank et Leddicotte) [30].

Les principales méthodes radiométriques d'analyse sont : la méthode d'*activation par neutrons* et la méthode de *dilution isotopique*. Seuls le principe et les applications de ces techniques à l'analyse des éléments traces sont envisagés

dans les paragraphes qui suivent ; le lecteur pourra se reporter aux ouvrages et mémoires originaux cités en référence. Les mesures de radioactivité sont aujourd'hui, essentiellement faites à l'aide de compteurs à scintillation : ils sont constitués par une couche mince de substance fluorescente (monocristaux d'iodure de sodium, calcium ... activés au thallium) qui émettent une étincelle lumineuse ou scintillation chaque fois qu'une particule α, β ... arrive sur la couche sensible ; il y a transformation de l'énergie nucléaire en énergie lumineuse qui est alors mesurée par une cellule à photomultiplicateurs d'électrons (voir ci-dessus paragraphe 2.2.4),

3.2. Analyse par activation.

3.2.1. Principe, sensibilité.

Lorsqu'un échantillon est soumis à un bombardement de particules de forte énergie telles que les *hélions* obtenus dans un cyclotron ou les *neutrons* formés dans la réaction en chaîne d'une pile atomique, il y a formation de noyaux radioactifs dans l'échantillon. Le nombre dN de noyaux formés à un instant donné dt à partir de l'élément étudié est exprimé par la différence entre la vitesse de formation des noyaux radioactifs et la vitesse de décroissance de la radioactivité des noyaux, soit :

$$\frac{dN}{dt} = N_0 . \sigma f - \lambda N$$

N : nombre de noyaux radioactifs formés à partir de l'élément ;

N_0 : nombre de noyaux soumis au bombardement ·

σ : probabilité de formation d'une réaction nucléaire particulière, ou *section efficace* de la réaction en question ;

f : intensité du flux des particules irradiantes ;

λ : constante de décomposition radioactive de l'élément ;

t : temps du bombardement ;

par intégration on a :

$$N = N_0 \sigma f . [1 - \exp(-\lambda t)]$$

Cette équation montre que si σ, f, λ et t sont connus, N_0 est proportionnel à N, c'est-à-dire à la radioactivité produite. Pratiquement, la détermination d'une concentration s'effectue par référence à un échantillon de composition connue, irradié puis mesuré dans les mêmes conditions.

Une propriété importante des isotopes radioactifs est leur période ou *demi-vie*, temps nécessaire pour que la radioactivité tombe à la moitié de sa valeur initiale. La période de quelques radio-éléments est donnée tableau XXIII-6.

Utilisée comme procédé analytique, une mesure de radioactivité doit être spécifique de l'élément étudié ; si l'échantillon contient plusieurs éléments activables, trois possibilités s'offrent pour achever l'analyse :

1° une séparation chimique convenable permet de mesurer l'activité sur un produit « *radiochimiquement pur* » ;

TABLEAU XXIII.6

Périodes de quelques radio-éléments artificiels

éléments	N° atomiques	Périodes
Antimoine	Sb 122	2,8 j
	Sb 124	61 j
Argent	Ag 110*	253 j
Arsenic	As 76	26 h
Baryum	Ba 131	12 j
	Ba 133	7,2 a
Bismuth	Bi 210	5 j
Brome	Br 80*	4,4 h
	Br 82	36 h
Cadmium	Cd 115	43 j
Calcium	Ca 45	164 j
Césium	Cs 131	9,6 j
	Cs 134	2 a
Chlore	Cl 36	$3{,}1 \cdot 10^5$ a
Chrome	Cr 51	26 j
Cobalt	Co 60	5,2 a
Cuivre	Cu 64	13 h
Etain	Sn 113	119 j
	Sn 121	27 h
Fer	Fe 55	2,6 a
	Fe 59	45 j
Gallium	Ga 72	14 h
Germanium	Ge 71	11 j
Iode	I 131	8,1 j
Manganèse	Mn 56	2,6 h
Mercure	Hg 197*	24 h
	Hg 203	47 j
Molybdène	Mo 99	66 h
Nickel	Ni 63	125 a
	Ni 65	2,6 h
Or	Au 198	2,7 j
	Au 199	3,1 j
Phosphore	P 32	14,3 j
Platine	Pt 197	18 h
Potassium	K 42	12 h
Rhodium	Rh 105	37 h
Rubidium	Rb 86	19 j
Sélénium	Se 175	121 j
Silicium	Si 31	2,6 h
Sodium	Na 24	15 h
Soufre	S 35	87 j
Strontium	Sr 89	51 j
	Sr 90	28 a
Tellure	Te 127	105 j
Thallium	Tl 204	3,6 a
Tungstène	W 185	76 j
	W 187	24 h
Zinc	Zn 65	245 j
	Zn 69	14 h
Zirconium	Zr 95	65 j
	Zr 97	17 h

h : heure, j : jour, a : année.
*** : transmission isomérique.**

2° si les périodes des éléments activés sont suffisamment différentes, il est possible, à l'aide de la courbe de décroissance radioactive de l'échantillon de déterminer la radioactivité propre à chacun des éléments avec le seul usage d'un compteur de mesure ;

3° la détermination de plusieurs radioéléments simultanément présents est possible par *spectrométrie* β ou γ.

TABLEAU XXIII.7

Sensibilités comparées des différentes méthodes physico-chimiques (μg/ml)

Z	Eléments	Radioactivation	Spectroscopie			Colorimétrie
			étincelle	arc	flamme	
11	Na	0,000 35	0,1	20	0,002	—
12	Mg	0,03	0,01	0,1	1	0,06
13	Al	0,000 05	0,1	0,2	20	0,002
14	Si	0,05	0,1	2	—	0,1
15	P	0,001	20	50	—	0,01
19	K	0,004	0,1	—	0,01	—
20	Ca	0,19	0,1	—	0,03	—
23	V	0,000 05	0,05	—	2	0,2
24	Cr	0,01	0,05	2	1	0,02
25	Mn	0,000 03	0,02	0,2	0,1	0,001
26	Fe	0,45	0,5	0,2	2	0,05
27	Co	0,001	0,5	—	10	0,025
28	Ni	0,001 5	0,1	4	10	0,04
29	Cu	0,000 35	—	0,2	0,1	0,03
30	Zn	0,002	2	20	—	0,016
31	Ga	0,000 35	1	—	1	—
33	As	0,000 1	5	10	—	0,1
37	Rb	0,001 5	0,2	—	0,1	—
38	Sr	0,03	0,5	—	0,1	—
40	Zr	0,015	0,1	—	—	0,13
42	Mo	0,005	0,05	—	30	0,1
44	Ru	0,005	—	—	10	0,2
46	Pd	0,000 25	0,5	—	1	0,1
47	Ag	0,005 5	—	0,1	0,5	0,1
48	Cd	0,002 5	2	4	20	0,01
49	In	0,000 005	1	—	1	0,2
50	Sn	0,01	—	0,2	10	—
51	Sb	0,000 2	5	4	—	0,03
52	Te	0,005	0,5	—	100	0,5
55	Cs	0,001 5	0,5	—	1	—
56	Ba	0,002 5	0,1	—	3	—
57	La	0,000 1	0,05	—	5	—
58	Ce	0,005	0,5	—	20	0,25
74	W	0,000 15	0,5	—	—	0,4
78	Pt	0,005	0,02	—	—	0,2
79	Au	0,000 15	0,2	—	200	0,1
80	Hg	0,006 5	5	2	100	0,08
81	Tl	0,03	—	0,2	1	—
82	Pb	0,1	0,05	0,2	20	0,03
83	Bi	0,02	0,2	300	1	300
92	V	0,000 5	1	—	10	0,7

Le plus souvent les méthodes de dosage font appel à plusieurs de ces procédés.

URECH [200], LEDDICOTTE et REYNOLDS [116] ont comparé les sensibilités de la méthode par activation et des méthodes physico-chimiques classiques : spectrographie d'étincelle, spectrographie d'arc, spectrophotométrie de flamme, colorimétrie ou spectrophotométrie d'absorption ; le tableau XXIII-7 donne quelques valeurs de sensibilités comparées exprimées en μg/ml. Les résultats de la méthode par activation sont obtenus à l'aide du réacteur *LITR* d'Oak Ridge ; la spectroscopie d'étincelle emploie des électrodes en cuivre, et la spectroscopie d'arc des électrodes en graphite. Il n'est pas question de donner une valeur absolue à ces chiffres qui peuvent essentiellement varier ; d'une part, le progrès des techniques nucléaires permettra de pousser encore plus loin la sensibilité de la détection des éléments, d'autre part, les techniques spectroscopiques et colorimétriques employées pour chaque élément dans cette étude comparative ne sont peut-être pas toujours adaptées à chaque cas particulier en vue d'obtenir le meilleur rendement de la méthode. Il apparaît cependant clairement que la sensibilité de la méthode d'activation est de 100 à 1 000 fois supérieure à celle des autres méthodes.

3.2.2. Analyse par radioactivation et mesure du rayonnement à l'aide d'un compteur.

On peut citer l'exemple du dosage des traces d'arsenic dans le silicium selon JAMES et RICHARDS [103] : après irradiation de l'échantillon par des neutrons, l'arsenic est isolé du milieu par distillation, avec un rendement de 80 à 90 %. L'interférence du silicium qui a pu être entraîné est facilement éliminée car la période de l'arsenic ^{76}As (26,8 heures) est suffisamment différente de celle du silicium (2,62 h) ; pratiquement, la mesure de radioactivité est faite 3 jours après la fin de l'irradiation ; la limite de détection de l'arsenic est alors 0,0003 p.p.m.

Cette méthode intéresse surtout les milieux simples, c'est-à-dire, comportant peu d'éléments suceptibles d'être activés en même temps que l'élément recherché.

3.2.3. Radioactivation et spectrométrie γ.

La *spectrométrie* β et γ est la séparation et l'évaluation des *énergies* β et γ émises par un mélange de radio-isotopes, de même que la spectrométrie d'émission ultraviolette visible, ou infra-rouge repose sur la dispersion et la mesure des *radiations* d'après leur longueur d'onde. L'enregistrement sélectif des énergies propres à chacun des éléments radioactifs présents dans un milieu, est une simplification importante du processus expérimental de l'analyse par activation qui évite certaines séparations chimiques. Le principe de la spectrométrie γ est décrit par CONNALLY et LEBŒUF [49], CONNALLY [48], KAHN et LYON [107].

La figure XXIII-3 représente schématiquement le principe du spectromètre γ ; l'appareillage comprend un *détecteur*, un *amplificateur*, un *analyseur* d'amplitude et un *enregistreur*.

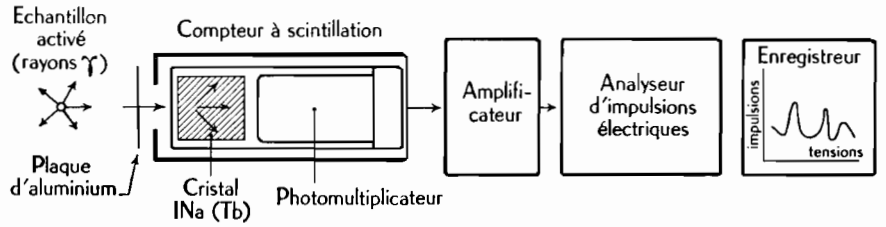


FIG. XXIII-3. — Spectromètre γ

Le détecteur est en général un compteur à scintillation formé d'un cristal d'iodure de sodium activé au thallium et d'un photomultiplicateur ; il est semblable à celui utilisé en spectrographie X (paragraphe 2.2.4). Certains compteurs, munis de puits permettent l'étude des solutions.

Les impulsions reçues par le compteur sont transformées en impulsions électriques qui sont amplifiées avant d'être séparées dans un discriminateur ; c'est un analyseur électronique de *hauteurs d'impulsions* dont le canal, réglable, n'admet que les impulsions d'amplitudes comprises entre deux valeurs données. Les énergies γ incidentes sont ainsi séparées en fonction de leur valeur propre. Cet analyseur permet ainsi de séparer les rayonnements d'énergie différents de plusieurs éléments radioactifs dans un même échantillon.

En déplaçant de façon continue le canal, on peut enregistrer le spectre γ d'une substance complexe radioactive. Différents types de spectromètres sont étudiés par O'KELLEY [145], HINE [94], BORKOWSKI et CLARK [21], BELL [15], KOCH et JOHNSTON [110].

3.2.4. Méthodes pratiques.

La méthode la plus générale comprend les opérations suivantes : *irradiation* de l'échantillon, *séparation* des *éléments traces*, *détermination* au *spectromètre* γ de l'énergie propre à chaque élément.

Dans certains cas, il est possible de mesurer des éléments par spectrométrie γ, aussitôt après l'irradiation, sans séparation chimique. GUINN et WAGNER [87] ont ainsi étudié l'application de la radioactivation à l'analyse de routine : un échantillon de 25 g est irradié dans le flux de 10^8 neutrons par seconde et par cm^2 d'un accélérateur Van de Graaf de 3 MeV. L'analyse de l'échantillon par spectrométrie, aussitôt après l'irradiation, permet de déterminer avec une bonne sensibilité plus d'une vingtaine d'éléments : le tableau XXIII-8 donne la liste des éléments susceptibles d'être ainsi déterminés, avec l'indication de l'isotope formé, des énergies correspondants et de la sensibilité de détection de chacun.

Cette méthode semble intéressante pour la recherche des traces : elle utilise un accélérateur de faible puissance et n'exige aucun traitement chimique de l'échantillon ; elle est appliquée à l'analyse de produits organiques, catalyseurs et craking, huiles lubrifiantes neuves et usées. La méthode, en revanche, peut manquer de sensibilité pour certains éléments et est difficilement applicable à l'analyse de milieux complexes.

TABLEAU XXIII.8

Spectrométrie γ de quelques éléments activés dans un flux de 10^8 *neutrons/s/cm²*

Eléments	Radioisotopes	Demi-vies	Energies gamma (MeV)	Concentrations détectées (ppm)
Aluminium	^{28}Al	2,3 mn	1,78	2,4
Antimoine	^{122*}Sb	3,5 mn	0,061 - 0,075	8,9
Argent	^{108}Ag	2,3 mn	0,63	1,2
Arsenic	^{76}As	27 h	0,56	5,2
Brome	^{80}Br	18 mn	0,51 - 0,62	1,4
Brome	^{82}Br	36 h	0,55 - 0,83	1,4
Chlore	^{38}Cl	37 mn	1,59 - 2,16	6,8
Cobalt	^{60*}Co	10,5 mn	0,059	0,45
Cuivre	^{64}Cu	13,5 h	0,51	4
Cuivre	^{66}Cu	1 mn	0,04	4
Etain	^{123}Sn	40 m	0,15	40
Etain	^{125}Sn	9,5 m	0,33	40
Indium	^{116}In	54 mn	0,41 - 1,09 - 1,27	0,08
Iode	^{128}I	25 mn	0,45	1,0
Magnésium	^{27}Mg	9,5 mn	0,84	82
Manganèse	^{56}Mn	2,6 h	0,84	0,12
Molybdène	^{101}Mo	15 mn	0,19	14
Nickel	^{65}Ni	2,6 h	0,39 - 1,10	180
Or	^{198}Au	2,7 jours	0,41	1,3
Platine	^{199}Pt	30 mn	0,074 - 0,20 - 0,54	17
Potassium	^{42}K	12,5 h	1,53	150
Rhénium	^{188}Re	17 h	0,06 - 0,16	0,5
Sodium	^{24}Na	15 h	1,35 - 2,75	6,4
Titane	^{51}Ti	5,8 mn	0,32	40
Tungstène	^{187}W	24 h	0,07 - 0,13 - 0,48 - 0,69	3,5
Vanadium	^{52}V	3,8 mn	1,44	0,2

* isotope de transition isomérique

La technique générale pratique de dosage d'un élément donné *E* par radioactivation comprend les opérations suivantes :

a) *irradiation* dans des conditions déterminées d'une quantité connue d'échantillon.

b) *mise en solution* du produit irradié et addition à la solution d'une quantité connue de l'élément *E*, sous la même forme chimique et non radioactif, devant servir ensuite d'entraîneur de l'isotope radioactif.

c) *séparation chimique* de la totalité de l'élément E (quantité initiale et ajoutée) sous forme d'un composé chimique défini.

d) détermination du *rendement* de l'opération (*c*) si celle-ci n'est pas quantitative.

e) préparation d'une gamme de *témoins radioactifs* dans les conditions analogues.

f) *détermination* et comparaison des radioactivités des produits inconnus et des témoins.

Dans l'opération notée en (*b*), l'addition d'une quantité connue de l'élément dosé E permet d'effectuer ensuite la séparation (*c*) d'un composé chimique de E en quantité convenable ce qui évite les erreurs importantes généralement commises dans la séparation d'un élément à l'état de traces inférieures ou égales au microgramme ; en outre, il est nécessaire de disposer d'une masse suffisante d'échantillon pour mesurer l'activité du radioélément séparé ; cette addition peut être évitée si l'élément dosé est en quantité suffisante. Les méthodes de précipitation, extraction par solvant conviennent particulièrement pour ce fractionnement.

La chromatographie sur papier est aussi un excellent moyen pour isoler les éléments avant de procéder aux mesures de radioactivité directement sur le chromatogramme.

Les mesures de radioactivité (*f*) sont faites au compteur à scintillation si le produit séparé est « *radiochimiquement* » *pur*, autrement dit, s'il ne contient pas d'autres isotopes radioactifs résultant de l'irradiation. On peut parfois, en tenant compte des périodes de décroissance radioactive, effectuer la mesure d'un élément au bout d'un temps tel que les autres éléments irradiés ne soient pratiquement plus radioactifs.

Cependant, la spectrométrie γ permet le dosage de plusieurs radioéléments simultanément présents dans la substance irradiée, ce qui contribue à simplifier certaines opérations de fractionnement pour se limiter souvent à un enrichissement global des éléments traces recherchés.

Quoique l'analyse par radioactivation soit l'une des méthodes les plus récemment introduites en chimie analytique, les applications sont aujourd'hui fort nombreuses et concernent essentiellement les éléments traces ; la radioactivation est aujourd'hui la méthode analytique la plus sensible, qui peut rendre de plus en plus de services aussi bien dans l'analyse de traces, qu'en microanalyse.

La méthode pratique est décrite par SMALES [171-172], TAYLOR et HAVENS [193], LOVERIDGE et SMALES [123], MORRISON [137]...

3.2.5. Applications analytiques de la radioactivation.

L'application à l'analyse des éléments est rapportée par TAYLOR et HAVENS [193], SALMON [161], GLOVER [79]. Plusieurs revues des applications pratiques sont présentées par PEIRSON [149], COOK [50] et CONNALLY [48].

TABLEAU XXIII.9

Applications analytiques de la radioactivation, détermination des éléments traces dans les roches, sols, minerais, minéraux, eaux

Milieux étudiés	Eléments déterminés	Références bibliographiques
Roches, sédiments, météorites	Ni, Co, Cu	SMALES, MAPPER et WOOD [175]
Roches, minéraux	In	SMALES, SMIT et IRVING [180]
Roches	Pd, Au	VINCENT et SMALES [203]
Roches, sols	U	MAHLMAN et LEDDICOTTE [128]
Sédiments marins	Co, Ni, Cu	SMALES et WISEMAN [182]
Minerais	Ag	MORRIS et KILLICK [135]
Météorites	Cs	GORDON et coll. [80]
Galènes et blendes	Ag	MORRIS et KILLICK [135]
Pyrites	As	GAUTHIER [74]
Météorites	Th	BATE, HUIZENGA et POTRATZ [10]
Météorites ferrifères	Th	BATE, HUIZENGA et POTRATZ [12]
Météorites	Bi, Tl, Hg	EHMANN et HUIZENGA [53]
Minerais et scories	Se	FINEMAN, LJUNGGREN, FORSBERG et ERWALL [70]
Roches et météorites	Ta, W	ATKINS et SMALES [7]
Eau de mer, minéraux	Rb, Cs	SMALES et SALMON [179]
Eau de mer	divers	BARNES [13]
Eau de mer	Sr	HUMMEL et SMALES [98]
Eau de mer	V	STEWART et BENTLEY [189]
Eau de mer	As	SMALES et PATE [177]
Sols	Ba, Sr	BOWEN et DYMOND [25]
Roches, minéraux, minerais	U, Th, Ra	COULOMB et GOLDSZTEIN [52 bis]

TABLEAU XXIII.10

Applications analytiques de la radioactivation, détermination des éléments traces dans les milieux végétaux et animaux

Milieux étudiés	Eléments déterminés	Références bibliographiques
Milieux biologiques divers	Fe, Co, Zn, Na, K, Cu	HALL [89]
Milieux biologiques divers	B	MAYR, BRUNER et BRUCER [130]
Milieux biologiques divers	Ba, Sr	HARRISON et RAYMOND [92]
Milieux biologiques divers	Mn	BOWEN [22]
Milieux biologiques divers	As	SMALES et PATE [178]
Milieux biologiques divers	Co, Sr	BROOKSBANK, LEDDICOTTE, MAHLMAN [32]
Cheveux	As	GRIFFON et BARBAUD [83]
Cheveux	As	LENIHAN et SMITH [118]
Os	As	KOHN-ABREST [111]
Os	As	MICHON [133]
Os	Sr, Ba	SOWDEN et STITCH [185]
Dents	As	GOTTE et HATTEMER [81]
Tissus non squelettiques	Sr, Ba	SOWDEN [186]
Oeil	Sr, Ba	SOWDEN et PIRIE [187]
Sang	Zn	BANKS, TUPPER, WHITE et WORMALL [9]
Milieux biologiques divers	As	SMITH [183]
Milieux biologiques divers	Cu, Zn	BOWEN [23]
Milieux biologiques divers	Ga, Mo	BOWEN [24]
Milieux biologiques divers	Au	GIBBONS [77]
Plantes	Sr, Ba	BOWEN et DYMOND [25]

TABLEAU XXIII.11. — *Applications analytiques de la radioactivation, détermination des éléments traces dans les métaux, alliages et corps purs*

Milieux étudiés	Eléments déterminés	Références bibliographiques
Aluminium	Ag, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Sb, Ti, Zn, Zr	BROOKSBANK, LEDDICOTTE et DEAN [29, 31]
Aluminium	Ga	BROOKSBANK, LEDDICOTTE, MALHMAN [32]
Aluminium	P	FOSTER et GAITANIS [72]
Magnésium	As, Co, Cr, Cu, Fe, K, Na, P, S, Sr	ATCHISON et BEAMER [6]
Tungstène	As, Cr, Cu, Fe, K, Mo, Na, Zn	COSGROVE et MORRISON [52]
Alliages divers	Mn	BROOKSBANK, LEDDICOTTE, MALHMAN [32]
Revêtements d'aluminium des réacteurs	U	MACKINTOSH et JERVIS [127]
Aluminium et germanium	Cd, Cu, Fe, Ga, Mn, Na, Sb, Ta Zn	YAKOVLEV, KULAK, RYABUKHIN et RYCHKOV [207]
Bismuth	As, Cu, Sb, Terres rares	YAKOVLEV, KULAK, RYABUKHIN et RYCHKOV [207]
Germanium	Cu	GOTTFRIED [82]
Platine	Ir	AIROLDI et GERMAGNOLI [3]
Mousse de platine	Ag	MORRIS et KILLICK [136]
Lithium	Na	SMALES et LOVERIDGE [173]
Germanium	Cu	SZEKELY [192]
Germanium	As, Cu, Na, Zn	MORRISON et COSGROVE [139]
Plutonium	Am	BUBERNAK, LEW, et MATLACK [34]
Zirconium	Hf	NAKAI, YAJIMA, FUJII et OKADA [142]
Zirconium	Hf	MACKINTOSH et JERVIS [126]

TABLEAU XXIII.12. — *Applications analytiques de la radioactivation, détermination des éléments traces dans les milieux divers*

Milieux étudiés	Eléments déterminés	Références bibliographiques
Huiles lubrifiantes	V	BROOKSBANK, LEDDICOTTE, MALHMAN [32]
Pétroles	V	BROWNLEE et MEINKE [33]
Verre	Se	PUTMAN et TAYLOR [155]
Sulfure de zinc	Cl	BRANCIE, GRILLOT et coll. [27]
Sulfure de zinc	Cl, Br, I	COSGROVE, BASTIAN et MORRISON [51]
Silicium et semi-conducteurs	As, Cu, Sb	SMALES et coll. [176]
Silicium et semi-conducteurs	B	GILL [78]
Silicium	As, Cd, Cu, Fe, Ga, In, K, Mn, Na, Ni, Ta, Sb, terres rares, Zn	YAKOVLEV et coll. [207]
Silicium	As, Fe, K, Ta, Zn, W	MORRISON et COSGROVE [138]
Silicium	As	JAMES et RICHARDS [103]
Silicium	29 éléments	THOMPSON, STRAUSE, LEBOEUF [194]
Détergents	As	LENIHAN et coll. [119]
Graphite	V	SMALES et MAPPER [174]

Quelques applications pratiques de la radioactivation à l'analyse des éléments traces concernant les roches, minéraux, sols, les eaux, les produits végétaux et animaux, les métaux et produits chimiques... sont rapportées dans les tableaux XXIII-9 à XXIII-12 ; elles font souvent appel à la spectrométrie γ. Elles intéressent les domaines les plus divers : géochimie, pédologie, agronomie, physiologie, médecine, industries chimiques et pharmaceutiques, métallurgie...

On pourra consulter également les revues bibliographiques publiées périodiquement sur les applications de l'analyse par activation et les articles généraux de : MEINKE [131], LOVERIDGE et SMALES [123], JENKINS et SMALES [104], MORRISON [137].

3.3. Méthodes d'analyse par dilution isotopique.

3.3.1. Principe.

Lorsqu'un élément, formé de plusieurs isotopes dans des conditions physico-chimiques identiques, subit diverses transformations ou traitements chimiques, sa composition isotopique reste invariable ; autrement dit, si deux isotopes E_1 et E_2 d'un élément E sont en présence, le rapport des concentrations C_{E1}/C_{E2} est indépendant des traitements chimiques opérés sur l'élément E. Dans une solution contenant P grammes d'élément *inactif* à doser, on ajoute p grammes du même élément « *marqué* », sous la même forme chimique et ayant une activité spécifique S_1 ; l'*activité spécifique* du mélange a la valeur S_2 suivante :

$$S_2 = \frac{S_1 \cdot p}{P + p}$$

d'où

$$P = p\left(\frac{S_1}{S_2} - 1\right)$$

la détermination de P repose sur la mesure d'un rapport d'activité spécifique ; on écrit souvent

$$\frac{S_1}{S_2} = R$$

soit :

$$P = p\,(R - 1)\,.$$

En général, R est très supérieur à l'unité si bien que l'on peut écrire :

$$P \simeq p\,.\,R$$

De façon pratique, on doit, après addition d'une quantité connue d'isotopes dans la solution analysée, séparer une forme chimiquement pure de l'élément étudié ; mais cette séparation ne doit pas être nécessairement quantitative : c'est un des avantages essentiels de la méthode. Une fraction suffisante de composé isotopique doit seulement être isolée en vue de la détermination de

son activité spécifique, celle-ci étant définie par la radioactivité de l'unité de masse du composé donné. Il convient de connaître la quantité totale d'élément séparé, problème généralement facile à résoudre par voie spectrophotométrique par exemple. On peut citer à titre d'exemple les travaux de SALYER et SWEET [162-163] sur la détermination du cobalt dans les aciers et alliages de nickel après électroséparation anodique du cobalt. La méthode de dilution isotopique considérée sous cet aspect n'offre pas les vastes possibilités de l'analyse par activation et reste surtout utilisée dans l'étude des réactions chimiques lors de la mise au point d'une méthode d'analyse particulière. Un autre avantage de la technique de dilution isotopique est de n'utiliser comme équipement qu'un compteur de GEIGER-MULLER.

On pourra consulter les travaux de BILIMOVICH et ALIMARIN [16], GELDHOF, EECKAUT et CORNANT [76] TRENNER [199] INGHRAM [100], sur les possibilités pratiques de la méthode.

3.3.2. Dilution isotopique et spectrométrie de masse.

Cependant, la « *dilution isotopique* » utilisée en corrélation avec la *spectrométrie de masse* permet, tout en simplifiant la technique opératoire, d'étendre les applications pratiques. En effet, on détermine au spectromètre de masse le rapport des concentrations des isotopes de l'élément étudié sans qu'il soit nécessaire d'isoler l'élément sous une forme chimiquement pure. La méthode devient pratiquement applicable pour tous les éléments présentant au moins deux isotopes suffisamment stables.

Le protocole expérimental se résume comme suit :

a) dissoudre l'échantillon dans un solvant approprié,

b) à un volume connu de la solution précédente, ajouter un volume convenable de solution d'un autre isotope de l'élément étudié et homogénéiser le mélange,

c) extraire chimiquement l'élément étudié en vue d'enrichir le produit à analyser ; il n'est pas nécessaire dans cette opération 1° de séparer l'élément à doser sous forme de composé chimiquement pur, 2° de le séparer quantitativement.

Cette opération peut parfois être supprimée.

d) déterminer au spectromètre de masse le rapport des concentrations isotopiques de l'élément à doser, en déduire la concentration initialement présente.

C'est une méthode très sensible qui permet de détecter la plupart des éléments à des concentrations de 10^{-10} à 10^{-12} (INGHRAM) [99].

3.3.3. Autres applications.

SALYER et SWEET [162], dosage du cobalt ; GELDHOF, EECKHAUT et CORNANT [76] : dosage des traces de molybdène ; FREMLIN et coll. [73] : déter-

mination des traces de fluor ; OBRINK et ULFENDAHL [146] : détermination de Cl, Br, I en mélange...

SMALES et WEBSTER [181] : dosage du lithium dans les roches ; TILTON et coll. [195] recherche de Pb, U, Th dans le granite ; SAPETTI [164] : dosage du phosphore dans le sol ; SUZUKI [191] : dosage des traces d'argent dans les plantes ; SALYER et SWEET [163] : dosage du cobalt dans le nickel et les aciers ; STALEY et SVEC [188] dosage de l'azote dans les métaux et alliages, FODOR et VARGA [71] dosage du phosphore dans l'acier ; BATE et coll. [11] dosage du plomb dans l'essence...

3.4. Conclusions.

Ce rapide tour d'horizon des méthodes radiométriques et isotopiques ne permet pas de conclure que les méthodes spectrographiques, spectrophotométriques ou autres doivent être abandonnées au profit des méthodes nucléaires. Celles-ci nécessitent, d'une part une installation d'irradiation dont on ne dispose pas toujours à proximité du laboratoire, d'autre part des instruments de mesure souvent coûteux : spectromètre γ, spectromètre de masse. La radioactivation est actuellement une méthode souvent très longue puisque le temps d'irradiation peut atteindre plusieurs semaines ou plusieurs mois ; des opérations chimiques sont généralement nécessaires entre les opérations d'irradiation et de mesure ; enfin, pour le moment du moins, les techniques d'analyse par activation ou par dilution isotopique se prêtent mal à l'analyse qualitative de routine.

Les méthodes nucléaires, malgré les très nombreuses applications déjà publiées, ne sont pas encore à la portée du laboratoire classique, aussi bien de recherche que de contrôle industriel.

BIBLIOGRAPHIE

[1] ADDINK, N. W. H., FRANK, L. J. P., Remarques à propos de l'analyse d'éléments traces dans les tissus humains (anglais). *Cancer* **12**, p. 544-551 (1959).

[2] ADLER, I. et AXELROD, J. M., Détermination du thorium par spectrométrie de fluorescence aux rayons X (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1002-1003 (1955).

[3] AIROLDI, G. et GERMAGNOLI, E., Détermination quantitative de l'iridium dans le platine (italien). *Energia nucleare* (Milan), **4**, p. 301-306 (1957).

[4] ALFORD, W. C., SHAPIRO, L. et WHITE, C. E., Dosage fluorimétrique du zirconium dans les minéraux (anglais). *Anal. Chem.* **23**, p. 1149-1152 (1951).

[5] ASHLEY, R. W. et JONES, R. W., Application des méthodes de fluorescence X à l'analyse du Zircaloy (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 1632 (1959).

[6] ATCHISON, G. J. et BEAMER, W. H., Détermination des traces d'impuretés dans le magnésium par analyse par activation (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 1812-1815 (1952).

[7] ATKINS, D. H. F. et SMALES, A. A. Détermination du tantale et du tungstène dans les roches et les météorites par activation aux neutrons (anglais). *Anal. Chem. Acta*, **22**, p. 462-479 (1960).

[8] AXELROD, J. M. et ADLER, I., Détermination par spectrographie de rayons X du rubidium et du césium (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 1280-1281 (1957).

[9] BANKS, T. E., TUPPER, R., WHITE, E. M. A. et WORMALL, A., Microdétermination du zinc dans le sang et autres tissus par activation aux neutrons (anglais). *Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes* **4**, p. 221-226 (1959).

[10] BATE, G. L., HUIZENGA, J. R. et POTRATZ, H. A., Le thorium déterminé dans les météorites par activation aux neutrons (anglais). *Geochim. et Cosmochim. Acta* **16**, p. 88-100 (1959).

[11] BATE, G. L., MILLER, D. S. et KULP, J. L., Analyse isotopique du plomb tétraéthyle (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 84-88 (1957).

[12] BATE, G. L., POTRATZ, H. A. et HUIZENGA, J. R., Le thorium dans les météorites ferrifères ; recherche préliminaire (anglais). *Geochim. et Cosmochim. Acta* **14**, p. 118-125 (1958).

[13] BARNES, H., Analyse de l'eau de mer (anglais). *Analyst* **80**, p. 573-592 (1955).

[14] BEACON, J. R. et POPOFF, V., L'analyse quantitative du verre par fluorescence aux rayons X (anglais). *Pittsbourg Conf. Anal. Chem.* (1955).

[15] BELL, P. R., Spectromètre à scintillation à réponse améliorée (anglais). *Science* **120**, p. 625-626 (1954).

[16] BILIMOVICH, G. N. et ALIMARIN, I. P., La technique de dosage par la méthode de dilution isotopique (russe). *Z. Anal. Khim* **12**, p. 685-689 (1957).

[17] BIRKS, L. S., Analyse par fluorescence aux rayons X sous vide d'éléments légers (anglais). *Rev. Sci. Instr.* **22**, p. 891-894 (1951).

[18] BIRKS, L. S. et BROOKS, E. J., Analyse quantitative par fluorescence aux rayons X des systèmes hafnium-zirconium et tantale-niobium (anglais). *Anal. Chem.* **22**, p. 1017-1020 (1950).

[19] BIRKS, L. S. et BROOKS, E. J., Applications des spectromètres à rayons X à cristal courbé (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 437-441 (1955).

[20] BIRKS, L. S., BROOKS, E. J., FRIEDMAN, H. et ROE, J., Analyse par fluorescence aux rayons X de l'éthyle fluide dans l'essence d'avion. *Anal. Chem.* **22**, p. 1258-1261 (1950).

[21] BORKOWSKI, G. J. et CLARK, R. L., Résolution des énergies de rayons γ dans les différents spectromètres à scintillation à INa-ITl (anglais). *Rev. Sci. Instr.* **24**, p. 1046-1050 (1953).

[22] BOWEN, H. J. M., Détermination du manganèse dans les milieux biologiques par analyse par activation (anglais). *J. Nuclear Energy* **3**, p. 18-24 (1956).

[23] BOWEN, H. J. M., Détermination du cuivre et du zinc dans le matériel biologique par activation (anglais). *Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes* **4**, p. 214-220 (1959).

[24] BOWEN, H. J. M., Détermination du gallium et du molybdène dans le matériel biologique par activation (anglais). *Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes* **5**, p. 227-232 (1959).

[25] BOWEN, H. J. M. et DYMOND J. A., Baryum et strontium dans les sols et les plantes (anglais). *Nuclear Sci. Abst.* **10**, p. 5522 (1956).

[26] BRADACS, L. K., FEIGL, F. et HECHT, F., Détermination par fluorométrie de petites quantités de gallium (allemand). *Mikrochim. Acta*, p. 269-276 (1954).

[27] BRANCIE-GRILLOT et GRILLOT, E., Microdosage radiochimique du chlore dans les cristaux de sulfure de zinc luminescents. *C. R. Acad. Sci.* **237**, p. 171 (1953).

[28] BRANDT, C. S. et LAZAR, V. A., Analyse du matériel végétal sec par spectrographie d'émission X (anglais). *J. Agr. Food Chem.* **6**, 306-309 (1958).

[29] BROOKSBANK, W. A., LEDDICOTTE, G. W. et DEAN, J. A., Analyse par activation des alliages à base d'aluminium : une étude de la précision et de l'exactitude (anglais). *Pittsburg Conf. Anal. Chem.* (1958).

[30] BROOKSBANK, W.A. et LEDDICOTTE, G.W., Séparation par échanges d'ions des impuretés à l'état de traces (anglais). *U. S. Atom. Energ. Comm. CF*, **53**, 5, 228, p. 1-18 (1953).

[31] BROOKSBANK, W. A., LEDDICOTTE, G. W. et DEAN, J. A., Analyse par activation aux neutrons d'alliages à base d'aluminium (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 1785-1788 (1958).

[32] BROOKSBANK, W. A., LEDDICOTTE, G. W. et MAHLMAN, H. A., Analyse des impuretés à l'état de traces par activation aux neutrons (anglais). *J. Phys. Chem.* **57**, p. 815-819 (1953).

[33] BROWNLEE, J. L., MEINKE, W. W., Détermination du vanadium dans les jets de pétrole par activation aux neutrons et spectrométrie γ (anglais). *Analytical Division, 135 th Meeting, ACS, Boston, Mass.*, paper **56**, avril 1959.

[34] BUBERNAK, J., LEW, M. S. et MATLACK, G. M., Détermination de l'américium dans le plutonium par « comptage » des rayons γ (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 1759 (1958).

[35] CAMPBELL, W. J. et CARL, H. F., Analyse quantitative du niobium et du tantale par spectroscopie de fluorescence aux rayons X (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 800-805 (1954).

[36] CAMPBELL, W. J. et CARL, H. F., Méthode combinée radiométrique et spectrographique de fluorescence aux rayons X, d'analyse de U et Th (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1884-1886 (1955).

[37] CAMPBELL, W. J. et CARL, H. F., Analyse spectrographique de traces de germanium par fluorescence aux rayons X (anglais). *Pittsburg, Conf. Anal. Chem.* (1956).

[38] CAMPBELL, W. J. et CARL, H. F., Détermination par spectrographie de fluorescence X du tantale dans les oxydes de niobium commerciaux (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 960-962 (1956).

[39] CAMPBELL, W. J. et CARL, H. F., Analyse quantitative par spectrographie de fluorescence X. Détermination du germanium dans le charbon et les cendres de charbon (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 1009-1017 (1957).

[40] CAMPBELL, J. T. et SHALGOSKY, H. I., Détermination du strontium par spectrographie de rayons X (anglais). *Nature* **183**, p. 1481 (1959).

[41] CAMPBELL, W. J. et THATCHER, I. W., Détermination du calcium dans les concentrés de Wolframite pas spectrographie X de fluorescence (anglais). *U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.* **5416**, 18 p. (1958).

[42] CARL, H. F. et CAMPBELL, W. J., Analyse spectrographique des minéraux par fluorescence aux rayons X (anglais). *A. S. T. M., Spe. Tech. Pub.* **157**, p. 63-68 (1953).

[43] CAVANAGH, M. B., L'application de la fluorescence aux rayons X à l'analyse des traces (anglais). *Pittsburg Conf. Anal. Chem.* (1955).

[44] CHERKESOV, A. I., Réaction de fluorescence spécifique et de haute sensibilité pour l'aluminium (russe). *Doklady Akad Nauk S. S. S. R.* **118**, p. 309-311 (1958).

[45] CHIA-CHEN CHU KANG, KEEL, E. W. et SALOMON, E., Détermination des traces de V, Fe, Ni dans les huiles de pétroles par spectrographie d'émission de rayons X (anglais). *Anal. Chem.* **32**, p. 221-222 (1960).

[46] CLARK, G. R., HUNT, R. E. et DANIS, C. M., Détermination du soufre dans les huiles combustibles par spectrographie de fluorescence (anglais). *Pittsburg Conf. Anal. Chem.* (1959).

[47] COLLAT, J. W. et ROGERS, L. B., Dosages fluorimétriques de l'aluminium et du gallium dans le mélange de leurs oxinates (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 961-965 (1955).

[48] CONNALLY, R. E., Méthodes instrumentales de spectrométrie de rayons γ (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1847-1853 (1956).

[49] CONNALLY, R. E. et LEBŒUF, M. B., Analyse de mélanges de radio-éléments (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1095-1100 (1953).

[50] COOK, C. S., Spectrométrie de rayons γ à scintillation (anglais). *Ann. Scientist.* **45**, p. 245-262 (1957).

[51] COSGROVE, J. F., BASTIAN, R. P. et MORRISON, G. H., Détermination des traces d'halogénures mélangés par analyse par activation (anglais). *Pittsburg, Conf. Anal. Chem.* (1958).

[52] COSGROVE, J. F. et MORRISON, G. H., Analyse par activation des traces d'impuretés dans le tungstène par spectrométrie à scintillation (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 1017-1019 (1957).

[52 bis] COULOMB, R. et GOLDSZTEIN, M., Utilisation d'un spectromètre γ à 100 canaux dans quelques problèmes de géologie nucléaire. *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **84**, p. 13-19 (1961).

[53] COYLE, C. F. et WHITE, C. E., Dosage fluorimétrique de l'étain avec le flavanol (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 1486-1488 (1957).

[54] CUCCI, M. W., NEUMAN, N. F. et MULRYAN, B. J., Etude quantitative de la réaction entre le béryllium et l'acide 2-quinizarinesulfonique (anglais). *Anal. Chem.* **21**, p. 1358-1360 (1949).

[55] CUTTITA, F. et DANIELS, G. J., Détermination de l'uranium dans le zircon. (anglais). *Anal. Chim. Acta* **20**, p. 430-434 (1959).

[56] DAVIS, E. N. et HOECK, B. C., Méthode spectrographique aux rayons X pour la détermination de V et Ni dans les fuels résiduels (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1880-1884 (1955).

[57] DAVIS, E. N. et VAN NORSTRAND, R. A., Détermination de Ba, Ca, Zn dans les huiles lubrifiantes par spectroscopie de fluorescence X. *Anal. Chem.* **26**, p. 973-977 (1954).

[58] DESPUJOLS, J., Application de la spectrométrie de rayons X au dosage de faibles teneurs de métaux dans les minerais. *J. Phys. Radium, A*-41 *A*, **13**, p. 31 (1952).

[59] DESPUJOLS, J. et LUMBROSO, D., Détermination de petites quantités d'hafnium dans le zirconium par fluorescence X. *J. Chem. Phys.* **58**, p. 108 (1956).

[60] DRYER, H. T., Analyse aux rayons X des alliages à base de cuivre et des résidus de cuivre pur (anglais). *Pittsburg Conference Anal. Chem.* (1960).

[61] DYROFF, G. V. et SKIBA, P., Détermination des traces de Fe, Ni, V dans les catalyseurs par spectrographie de fluorescence aux rayons X (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1774-1778 (1954).

[62] DWIGGINS, C. W. et DUNNING, H. N., Détermination quantitative du nickel dans les huiles par spectrographie de rayons X (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 1040-1042 (1959).

[63] EHMANN, W. D., HUIZENGA, J. R., Détermination du bismuth, thallium et mercure dans les météorites par activation (anglais). *Geochim. et Cosmochim. Acta* **17**, 125-135 (1959).

[64] EVCIM, N. et REBER, L., Détermination fluorimétrique du cadmium (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 936-937 (1954).

[65] FAGEL, J. E., BALIS, E. W. et BRONK, L. B., Précipités organométalliques et briquettage pour spectrographie aux rayons X (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 1287-1289 (1957).

[66] FAGEL, J. E., Ir. LIEBHAFSKY, H. A., ZEMANY, P. D., Détermination du tungstène ou du molybdène par spectrographie X d'émission (anglais). *Anal. Chem.* **30**, 1918 (1958).

[67] FASSEL, V. A. et HEIDEL, R. H., Détermination par spectrophotométrie de fluorescence du terbium (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1134-1137 (1954).

[68] FEIGL, F., GENTIL, V. et GOLDSTEIN, D., Détection du thallium avec la rhodamine B dans l'analyse de gouttes et dans la recherche des traces (allemand). *Anal. Chim. Acta*, **9**, p. 393-399 (1953).

[69] FINEMANN, I., LJUNGGREN, K., ERWALL, L. G. et WESTERMARKT, T., La spectrométrie à scintillation appliquée à l'analyse, en particulier du cuivre et du manganèse (anglais). *Svensk pappers Tidney*, **60**, p. 132-140 (1957).

[70] FINEMANN, I., LJUNGGREN, K., FORSBERG, H. G., ERWALL, L. G., La détermination par activation du sélénium dans les concentrés de minerais, les scories et les gaz perdus dans l'industrie métallurgique (anglais). *Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes* **5**, p. 280-288 (1959).

[71] FODOR, J., VARGA, C., Détermination rapide de la teneur en phosphore des aciers, pendant la fabrication, par dilution isotopique (anglais). *Proc. Second. Intern. Conf. on Peaceful uses of atomic Energy*, Geneva (1958), n° **2242**, pl-15 (1958).

[72] FOSTER, L. M. et GAITANIS, C. D., Dosage du phosphore dans l'aluminium et l'alumine par analyse par radioactivation (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 1342-1344 (1955).

[73] FREMLIN, J. H., HARDWICK, J. L. et SUTHERS, J., Déterminations de petites quantités de fluorure à l'aide du fluor-18 (anglais). *Nature* **180**, 1179-1181 (1957).

[74] GAUTHIER, P., Détermination des traces d'arsenic dans les pyrites par méthodes radiochimiques. XV^e *Cong. Inter. Chimie pure et app. Lisbone*, V-10 (1956).

[75] GEIGER, R. A. et SANDELL, E. B., Détermination fluorimétrique du zirconium avec le réactif Morin (anglais). *Anal. Chim. Acta* **16**, p. 346-354 (1957).

[76] GELDHOF, M. L., EECHKAUT, J. et CORNAND, P., Détermination du molybdène par dilution isotopique. *Bull. Soc. Chim. Belge* **66**, p. 706-718 (1956).

[77] GIBBONS, D., Détermination de l'or dans les produits biologiques par activation aux neutrons (anglais). *Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes* **4**, 45-49 (1958).

[78] GILL, R. A., L'activation aux protons dans la détermination du bore en quantités inférieures au microgramme dans le silicium (anglais). *United Kingdom Atomic Energy Authority. Rept. AERE. C/R.* **2758**, p. 1-50 (1958).

[79] GLOVER, K. M., Analyse d'impulsions, son importance dans la radiochimie des éléments lourds (anglais). *Bull. Atom. Energ. Res. Estab. AERE-C/R*-**1358**, p. 1-14 (1955).

[80] GORDON, B. M., FRIEDMAN, L. et EDWARDS, G., Le césium dans les météorites (anglais). *Géochim et Cosmochim. Acta* **12**, p. 170-171 (1957).
[81] GOTTE, H. et HATTEMER, J. A., Détermination par analyse radiocative de l'arsenic dans les dents (allemand). *Z. Naturforsch* **106**, p. 343-345 (1955).
[82] GOTTFRIED, J., Estimation du cuivre dans le germanium métallique par activation (anglais). *Chem. Prumysl* **9**, p. 178-182 (1959).
[83] GRIFFON, H. et BARBAUD, J., Utilisation en toxicologie de la radioactivité provoquée de l'arsenic pour la détection et l'étude de la répartition de cet élément dans les cheveux. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **232**, p. 1405-1457 (1951).
[84] GRIFFOUL, R. et RABILLON, R., Nouvelle technique de spectrométrie X. *VII^e Coll. Spec. Inter. Lucerne Rev. Univ. Mines Métal. Méca.* **15**, p. 533-535 (1959).
[85] GRIMALDI, F. S., MAY, I. et FLETCHER, M. H., Méthodes d'analyse fluorimétrique de l'uranium utilisées par le service géologique des Etats-Unis (anglais). *U. S. Géol. Survey Circ.* **20** p. (1952).
[86] GRUBB, W. T. et ZEMANY, P. D., La spectrographie d'émission de rayons X utilisant les membranes d'échange d'ions (anglais). *Nature* **176**, p. 221 (1955).
[87] GUINN, V. P. et WAGNER, C. D., Analyse instrumentale d'activation aux neutrons (anglais). *Anal. Chem.* **32**, p. 317-323 (1960).
[88] GUNN, E. L., Analyse spectrale par fluorescence aux rayons X des solides en poudre par dilution dans une matrice (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 184-189 (1957).
[89] HALL, T. A., Analyse chimique des éléments des mélanges radio actifs dans le matériel biologique (anglais). *Nucleonics* **12**, n° 3, p. 34-35 (1954).
[90] HARLEY, J. H., Détermination du béryllium dans les milieux biologiques (anglais). *U. S. Atom. Energ. Com. Rept WASH-***736**, p. 22-36 (1957).
[91] HARRIGAN, M. C., Essai qualitatif sur le fluor (anglais). *Jour. A. O. A. C.* **37**, p. 381-382 (1954).
[92] HARRISON, G. E. et RAYMOND, W. H. A., Estimation de straces de baryum et de strontium dans le matériel biologique par analyse par activation (anglais). *J. Nuclear Energy* **1**, p. 290-298 (1955).
[93] HEIDEL, R. H. et FASSEL, V. A., Détermination par spectrométrie de fluorescence X de l'yttrium dans les mélanges de « terres rares » (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 176-179 (1958).
[94] HINE, G. J., Spectrométrie à rayons γ à scintillation, simple et rapide (anglais). *Nucleonics* **11**, p. 68-69 (1953).
[95] HIRT, R. C., DOUGHMAN et GISCLAR, J. B., Application de la spectrographie d'émission de rayons X à l'étude des poussières de l'air en hygiène industrielle (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1649 (1956).
[96] HOUK, W. W. et SILVERMAN, L., Détermination de Fe, Cr, Ni par rayons X de fluoreseence. Méthode d'analyse sur solutions (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 1069-1072 (1959).
[97] HOWER, J. et FANCHER, T. W., Analyse des éléments traces dans un granit et une diabase étalon (anglais). *Science* **125**, p. 498 (1957).
[98] HUMMEL, R. W. et SMALES, A. A., Détermination du strontium dans l'eau de mer à l'aide à la fois d'isotopes stables et radioactifs (anglais). *Analyst* **81**, p. 110-113 (1956).
[99] INGHRAM, M. G., Détermination des éléments traces par spectrométrie de masse (anglais). *J. Physique Chem.* **57**, p. 809-814 (1953).
[100] INGHRAM, M. G., La dilution isotopique stable comme moyen analytique (anglais). *Ann. Rev. Nuclear Sci.* **4**, p. 81-92 (1954).
[101] IRVING, H. M. et ROSSOTTI, H. S., Bases théoriques et essais de sensibilité de quelques réactifs organiques potentiels des métaux et leurs applications (anglais). *Analyst* **80**, p. 245-260 (1955).
[102] ISHIBASHI, M., SHIGEMATSU, T. et NISHIKAWA, Y., Analyse fluorimétrique. Détermination du gallium à l'aide de 8-hydroxyquinoléïne (japonais). *Nippon Kagaku Zasshi*, **78**, p. 1139-1146 (1957).
[103] JAMES, J. A. et RICHARDS, D. H., Analyse par radioactivation de l'arsenic dans le silicium (anglais). *Nature* **175**, p. 769-770 (1955).
[104] JENKINGS, E. N. et SMALES, A. A., Analyse par radioactivation (anglais). *Quant. Rev. Chem. Soc. London* **10**, p. 83-107 (1956).
[105] JONES, R. A., Détermination du manganèse dans la gazoline par spectrographie d'émission X (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 1341-1344 (1959).

[106] JONES, R. W., ASHLEY, R. W., Analyse par fluorescence X des aciers inoxydables en solutions aqueuses (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 1629 (1959).
[107] KAHN, B. et LYON, W. S., Utilisation d'un spectromètre à scintillation dans les analyses radiochimiques (anglais). *Nucleonics* **11**, n° 11, p. 61-63 (1953).
[108] KEHL, W. L. et RUSSELL, R. G., Détermination par spectrographie de fluorescence X de l'uranium dans les eaux et les saumures (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1350-1351 (1956).
[109] KING, A. G. et DUNTON, P., Analyse quantitative du thorium par fluorescence aux rayons X (anglais). *Science* **122**, p. 72 (1955).
[110] KOCH, H. W. et JOHNSTON, R. W., Analyseurs de hauteurs d'impulsions à multicanaux (anglais). *U. S. Atom. Energ. Comm. NP* **6313** (1956).
[111] KOHN-ABREST, M. E., Détermination de l'arsenic dans les os par radioactivation. *Ann. fals. et fraudes* **49**, p. 407-408 (1956).
[112] KOKOTAILO, G. T. et DAMON, G. F., Détermination du brome dans les liquides par spectroscopie de fluorescence (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 1185-1187 (1953).
[113] LAITINIEN, H. A. et KIVALO, P., Dosages de traces de béryllium par mesures de fluorescence (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 1467-1471, n° 9 (1952).
[114] LAMB, F. W., NIEBYLSKI, L. M. et KIEFER, E. W., Détermination du plomb tétraéthyle dans l'essence par fluorescence aux rayons X (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 129-132 (1955).
[115] LAZAR, V. A. et BEESON, K. C., Détermination du cuivre et du molybdène dans les plantes par spectrographie aux rayons X (anglais). *Jour. A. O. AC.* **41**, p. 416-419 (1958).
[116] LEDDICOTTE, G. N. et REYNOLDS, S. A., L'analyse par activation aux neutrons : une méthode analytique utile pour l'analyse des éléments traces (anglais). *U. S. Atomic Energ. Can. A. E. C. D.* **3489** (1953).
[117] LELLAERT, G., HOSTE, J. et EECKHAUT, Dosage par radioactivation du vanadium dans les aciers fortement alliés en utilisant le manganèse comme élément de référence interne (anglais). *Anal. Chem. Acta* **19**, p. 100-107.
[118] LENIHAN, J. M. A. et SMITH, H., Applications chimiques de l'analyse par activation (anglais). *Proc. Second. Intern. Conf. on Peacful uses of Atomic Energy, Geneva, paper* **69** (1958).
[119] LENIHAN, J. M. A., SMITH, H. et CHALMERS, J. G., L'arsenic dans les détergents (anglais). *Nature* **181**, p. 1463-1464 (1958).
[120] LE ROUX, H., Nature de la fluorescence de l'uranium dans le fluorure de sodium fondu (anglais). *Nature* **183**, p. 1180-1181 (1959).
[121] LEWIS, G. J. et GOLDBERG, E. D., Détermination par fluorescence X de Ba, Ti, Zn dans les sédiments (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 1282-1285 (1956).
[122] LINCOLN, A. J. et DAVIS, E. N., Détermination quantitative du platine dans les catalyseurs de régénération à base d'alumine par la spectroscopie de rayons X (anglais). *Anal. Chem.* **31**, 1317 (1959).
[123] LOVERIDGE, B. A. et SMALES, A. A., L'analyse par activation et ses applications en biochimie (anglais). Dans le livre « *Methods of biochemical analysis* », Vol. **5**, p. 225-272, Ed. Interscience New-York (1957).
[124] LYTLE, F. W. et HEADY, H. H., Analyse par émission spectrographique de rayons X des oxydes de terres rares de haute pureté (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 809-811 (1959).
[125] Mc NEVIN, W. M. et HAKKILA, E. A., Estimation spectroscopique par fluorescence X de Pd, Pt, Rh, Ir (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 1019-1022 (1957).
[126] MACKINTOSH, W. D. et JERVIS, R. E., Détermination de petites concentrations d'hafnium dans le zirconium utilisé dans les réacteurs, et dans les alliages de zirconium par activation aux neutrons (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 1180-1182 (1958).
[127] MACKINTOSH, W. D. et JERVIS, R. E., Détermination de traces d'uranium dans les revêtements d'aluminium des réacteurs par activation aux neutrons (anglais). *Canadian Atomic Energy Rept AECL*, **481**, p. 1-25 (Avril 1957).
[128] MAHLMAN, H. A. et LEDDICOTTE, G. W., Détermination des traces d'uranium inférieures au µg par activation aux neutrons (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 823-825 (1955).
[129] MARIÉE, M., Analyse des aciers par fluorescence aux rayons X. *Chim. Ind.* **72**, p. 156, n° 3 bis (1954).

[129 bis] MARIÉE, Pratique dà l'analyse qualitative par fluorescence de rayons X. Recherche du niobium dans les minerais complexes. *VII^e Colt. Inter Spec.* Lucerne (1959). *Rev. Univ. Min. Métal. Méca.* **15** p. 555-559 (1959).

[130] MAYR, G., BRUNER, H. D. et BRUCER, M., Détection du bore dans les tissus en utilisant la réaction (n, α) (anglais). *Nucleonics* **11**, p. 21-75 (1953).

[131] MEINKE, W. N., Méthodes nucléaires (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 736-756 (1956). *Anal. Chem.* **30**, p. 686-738 (1958). *Anal. Chem.* **32**, p. 104-136 (1960).

[132] MICHAELIS, R. E., ALVAREZ, R. et KILDAY, R. et KILDAY, B. A., Détermination des constituants mineurs dans les aciers par rayons X de fluorescence (anglais). *Pittsburg Conference Anal. Chem.* (1960).

[133] MICHON, R., Détermination de l'arsenic dans les échantillons d'os par radioactivation. *Anal. fals. et fraudes* **49**, p. 284-288 (1956).

[134] MILLER, D. C., 4 *th Annual* X *ray Symposium, Denver Res. Inst.* (1955).

[135] MORRIS, D. F. C. et KILLICK, R. A., La détermination de l'argent dans la galène et la blende par radioactivation (anglais). *Anal. Chem. Acta* **20**, p. 587-594 (1959).

[136] MORRIS, D. F. C. et KILLICK, R. A., Détermination d'ultramicroquantités d'argent dans la mousse de platine par analyse par activation aux neutrons (anglais). *Talanda* **3**, p. 34-40 (1959).

[137] MORRISON, G. H., L'analyse des éléments traces par activation aux neutrons (anglais). *Appl. Spectroscopy* **10**, p. 71-75 (1956).

[138] MORRISON, G. H. et COSGROVE, J. F., Analyse par activation des impuretés à l'état de traces dans le silicium par spectrométrie à scintillation (anglais). *Anal. Chem.* **27**, p. 810 (1955).

[139] MORRISON, G. H. et COSGROVE, J. F., Analyse par activation des traces d'impuretés dans le germanium par spectrométrie à scintillation (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 320-323 (1956).

[140] MORTIMORE, D. M. et ROMANS, P. A., Spectroscopie X comme méthode de contrôle de la production de Zr et Hg (anglais). *J. Opt. Soc. Amer.* **42**, p. 673-677, n° 9 (1952).

[141] MOTOJIMA, K., Chimie analytique du béryllium (japonais). *Bull. Chem. Soc. Japan* **29**, p. 71-75 n° 1 (1956).

[142] NAKAI, T., YAJIMA, S., FUJII, I. et OKADA, M., Analyse par activation aux noyaux de courte période. Détermination du hafnium dans le zirconium à l'aide de ^{179m}Hf (japonais). *J. Chem. Soc. Japan* **80**, 49-52 (1959).

[143] NATELSON, S., La microanalyse dans le laboratoire analytique moderne de chimie clinique (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 17, A (1959).

[144] NATELSON, S. et BENDER, S. L., La fluorescence de rayons X comme instrument d'analyse de quantités inférieures au microgramme d'éléments dans les milieux biologiques (anglais). *Microchem. J.* **3**, p. 19 (1959).

[145] O'KELLEY, G. D., Spectromètre à scintillation à usage de routine (anglais). *U. S. Atomic Energy Com. MYA* **31** (1952).

[146] OBRINK, K. J. et ULFENDAHL, M., Analyse de mélanges d'halogénures par microdiffusion en combinaison avec la méthode de dilution isotopique (suédois). *Acta Soc. med. Upsaliensis* **64**, 384-391 (1959).

[147] PARKER, C. A. et BARNES, W. J., Spectrofluorimétres et filtres de fluorimètre (anglais). *Analyst* **82**, p. 606-618 (1957).

[148] PEATTIE, C. G. et ROGERS, L. B., Etudes analytiques de la fluorescence du samarium dans le sulfate de calcium (anglais). *Spectrochim. Acta* **9**, p. 307-322 (1957).

[149] PEIRSON, D. H., Analyse radiochimique par spectrométrie de rayons γ (anglais). *Atomics* **7**, p. 316-322 (1956).

[150] PISH, G. et HUFFMANN, A. A., Détermination quantitative de Th et U dans les solutions par spectrométrie de fluorescence aux rayons X (anglais). *Anal. Chem.* **27**, 1875-1878 (1955).

[151] PICKETT, E. F. et HANKINGS, B. E., Précipitation par entraînement des éléments traces. Estimation de l'efficacité de la technique au moyen des radioisotopes (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 47-50 (1958).

[152] POLLARD, F. H., Mc OMIE, J. F. W. et STEVENS, H. M., Les analyses des composés organiques par chromatographie sur papier. Séparation et détection des lanthanides (anglais). *J. Chem. Soc. London*, 3435-3440 (1954).

[153] POWELL, W. A. et SAYLOR, J. H., Dosage fluorimétrique de petites quantités de fluorure (anglais). *Anal. Chem.* **25**, p. 960-964 (1953).

[154] Pringsheim, P., Fluorescence and Phosphorescence. *Interscience Pub. New-York* (1949).
[155] Putman, J. L. et Taylor, W. H., Détermination du sélénium dans le verre par une méthode de radio-activation (anglais). *J. Soc. Glass Technal.* **42**, p. 84-96 (1958).
[156] Rabillon, R. et Griffoul, R., Application de la spectrométrie X. *VII^e Coll. Spec. Inter.* Lucerne. *Rev. Univer. Mines Metal. Meca.* **15**, p. 536-538 (1959).
[157] Radley, J. A. et Grant. J., *Fluorescence Analysis in ultra-violet light* (anglais). Ed. Nostrand C° 4^e Ed. New-York (1954).
[158] Raju, N. A. et Rao, G. G., Détection fluorimétrique et estimation du germanium (anglais). *Nature* **174**, p. 400 (1954).
[159] Rilley, J. M., Une méthode rapide pour le dosage fluorimétrique du béryllium (anglais). *U. S. Bur. Mines Rep. Invest.* n° **5282**, 9 p. (1956).
[160] Salmon, M. L., Analyse géochimique des traces dans les sols, les eaux et les plantes par spectrographie de fluorescence aux rayons X (anglais). *Pittsburg. Conf. Anal. Chem.* (1958).
[161] Salmon, L., Aspects analytiques de la spectroscopie γ (anglais). *Bull. Atomic Energy Res. Estab. AERE C/M*, **206** (1954).
[162] Salyer, D. et Sweet, T. R., Détermination du cobalt par électrodéposition anodique. Utilisation de la méthode de dilution isotopique (anglais). *Anal. Chem.* **28**, p. 61-63 (1956).
[163] Salyer, D. et Sweet, T. R., Détermination des petites quantités de cobalt dans les aciers et les alliages de nickel par dilution isotopique et déposition anodique (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 2-4 (1957).
[164] Sapetti, C., Détermination des phosphates du sol par dilution isotopique à l'aide du phosphore ^{32}P (italien). *Ann. Sper. Aquar. (Rome)* **13**, p. 99-106 (1959).
[165] Schultz, C. G., Freeman, R. R. et Whitehead, A. D., Dosage de l'yttrium dans les minerais par fluorescence aux rayons X (anglais). *Pittsburg. Conf. Anal. Chem.* (1958).
[166] Scott, R. K., L'analyse des argiles, bauxites et autres silicates par spectrographie (anglais). *Pittsburg Conf. Anal. Chem.* (1957).
[167] Servigne, M., Nouvelles remarques sur les émissions infrarouges de luminescence des éléments rares applications à l'analyse. *C. R. Acad. Sci., Paris*, **209**, p. 210 (1939).
[168] Sill, C. W. et Peterson, H. E., Essai de fluorescence pour le thallium dans les solutions aqueuses (anglais). *Anal. Chem.* **21**, p. 1266-1268 (1949).
[169] Sill, C. W. et Willis, C. P., Détermination fluorimétrique de quantités de béryllium inférieures au microgramme (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 598-608 (1959).
[170] Silverman, L., Houk, W. W. et Moudy, L., Dosage du bioxyde d'uranium dans l'acier inoxydable par spectrographie de fluorescence X en milieu liquide (anglais). *Anal. Chem.* **29**, p. 1762-1764 (1957).
[171] Smales, A. A., Enregistrement des analyses par radioactivation (anglais). *Atomics* **4**, p. 55-63 (1953).
[172] Smales, A. A., Analyse par activation aux neutrons (anglais). Dans le livre de Yoe et Koch « *Trace analysis* » Ed. Wiley & Sons, New-York, p. 518-545 (1957).
[173] Smales, A. A. et Loveridge, B. A., Dosage des quantités inférieures au microgramme de sodium dans le lithium (métal) par radioactivation (anglais). *Anal. Chim. Acta* **13**, p. 566-573 (1955).
[174] Smales, A. A. et Mapper, D., La détermination de certaines impuretés à l'état de traces dans le graphite par radioactivation. I. Vanadium (anglais). *Atomic Energy Research Estab.* (*G. B.*) C/R **2392**, 16 pp (1957).
[175] Smales, A. A., Mapper, D. et Wood, A. J., Détermination par radioactivation des petites quantités de Ni, Co, Cu dans les roches, les sédiments marins et les météorites (anglais). *Analyst* **82**, p. 75-88.
[176] Smales, A. A., Mapper, D., Wood, A. J. et Salmon, L., Détermination par radioactivation de traces d'arsenic, antimoine et cuivre dans le silicium pur (anglais). *Atomic Energy Research Estab.* (*Gt. Bret.*) *C/R.* **2254**, 26 pp. (1957).
[177] Smales, A. A. et Pate, B. D., Dosage de quantités inférieures au microgramme d'arsenic par radio-activation II. Dosage de l'arsenic dans l'eau de mer (anglais). *Analyst* **77**, p. 188-195 (1952).
[178] Smales, A. A. et Pate, B. D., Dosage de l'arsenic dans le matériel biologique (anglais). *Analyst*, **77**, p. 196-202 (1952).

[179] SMALES, A. A. et SALMON, L., Détermination par radio activation de petites quantités de rubidium et césium dans l'eau de mer et les matériaux dérivés, d'intérêt géochimique (anglais). *Analyst* **80**, p. 37-50 (1955).

[180] SMALES, A. A., SMIT, J. Van R. et IRVING, H., Détermination de l'indium dans les roches et les minéraux par radio-activation (anglais). *Analyst* **82**, p. 539-549 (1957).

[181] SMALES, A. A. et WEBSTER, R. K., Dosage du lithium dans les roches par la technique de dilution isotopique (anglais). *Anal. Chim. Acta* **18**, p. 587-596 (1958).

[182] SMALES, A. A. et WISEMAN, J. D. H., L'origine du nickel dans les sédiments du fond de la mer (anglais). *Nature* **175** (1955).

[183] SMITH, H., Estimation de l'arsenic dans les tissus biologiques par activation (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 1361-1363 (1959)

[184] SOMMER, L., Détection et détermination fluorimétrique de l'acide borique (allemand). *Collection* **24**, p. 99-104 (1959).

[185] SOWDEN, E. M. et STITCH, S. R., Eléments traces dans les tissus humains. Estimation des concentrations de strontium stable et de baryium dans les os humains (anglais). *Biochem. J.* **67**, 104-109 (1957).

[186] SOWDEN, E. M., Eléments traces dans les tissus humains. Méthode modifiée pour la détermination du strontium et du baryum dans les tissus non squelettiques (anglais). *Biochem. J.* **70**, p. 712-715 (1958).

[187] SOWDEN, E. M. et PIRIE, A., Concentrations de baryum et strontium dans les tissus de l'œil (anglais). *Biochem. J.* **70**, p. 716-717 (1958).

[188] STALEY, H. G. et SVEC, H. J., Dosage de l'azote dans les métaux par dilution isotopique (anglais). *Anal. Chem. Acta* **21**, p. 289-295 (1959).

[189] STEWART, D. C. et BENTLEY, W. C. Détermination de l'uranium dans l'eau de mer (anglais). *Science* **120**, p. 50-51 (1954).

[190] SUN, S. C., Estimation par spectrométrie de fluorescence X de l'aluminium, du silicium et du fer dans les produits de flottation des argiles et bauxites (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 1322 (1959).

[191] SUZUKI, N., Analyse des éléments traces dans les milieux vivants. Analyse quantitative par dilution isotopique. Détermination de l'argent dans l'analyse des plantes (japonais). *J. Chem. Soc. Japan* **80**, 370-372 (1959).

[192] SZEKELY, G., Détermination des traces de cuivre dans le germanium par analyse par activation (anglais). *Anal. Chem.* **26**, p. 1500-1502 (1954).

[193] TAYLOR, T. I. et HAVENS, W. W., Activation par les neutrons (anglais). Dans le livre de BERL « *Physical Methods in chemical Analysis* » V. 3, p. 539-601, Ed. Academic Press New-York (1956).

[194] THOMPSON, B. A., STRAUSE, B. M. et LEBŒUF, M. B., Analyse par spectrométrie γ et analyse radiochimique des impuretés dans du silicium extra pur (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 1023-1027 (1958).

[195] TILTON, G. R., PATTERSON, C., BROWN, H., INGHRAM, M., HAYDEN, R., HESS, D. et LARSEN, E., Composition isotopique et distribution de Pb, U, Th dans un granite précambrien (anglais). *Bull. Géol. Soc. Am.* **66**, p. 1131-1148 (1955).

[196] TINGLE, W. H. et POTTER, T. R., Analyse du cuivre et du zinc dans les alliages d'aluminium par fluorescence aux rayons X (anglais). *Pittsburg Conf. Anal. Chem.* (1955).

[197] TOURNAY, M., Méthodes de dosage quantitatif du niobium et du tantale par spectrographie X d'émission. *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.* **76**, p. 10-12 (1953).

[198] TOURNAY, M., Dosage quantitatif du niobium et du tantale par spectrographie d'émission. *Bull. Soc. Fr. Min. Christ.* **77**, p. 725 (1954).

[199] TRENNER, N. R., Rôle de la dilution isotopique en chimie analytique (anglais). *Anat. Div. ACS* Cincinnati n° **25** (1955).

[200] URECH, P., Le problème de l'analyse des traces (allemand). *Mitt. Gebiete Lebensmitt. u. Hyg.* **49**, p. 442-447 (1958).

[201] WATKINSON, J. H., Détermination fluorimétrique des traces de sélénium (anglais). *Anal. Chem.* **32**, p. 981-983 (1960).

[202 WEISSLER, A. et WHITE, C. E., Dosage fluorimétrique de l'aluminium dans les aciers les bronzes et les minéraux (anglais). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18**, p. 530-534 (1946).

[203] VINCENT, E. A. et SMALES, A. A., Détermination de Pd et Au dans les roches ignées par analyse par radioactivation (anglais). *Geochim. Cosmochim. Acta* **9**, p. 154-160 (1956).

[204] WILKINS, D. H., Détermination du chrome, cobalt (III) et cuivre avec un indicateur « métal fluorchromique » (calcéine) (anglais). *Anal. Chim. Acta* **20**, p. 324-325 (1959).
[205] WILLARD, H. H. et HORTON, C. A., Dosage fluorimétrique des traces de fluorures (anglais). *Anal. Chem.* **24**, p. 862-865 n° 5 (1952).
[206] WRIGHT, J. P. et STORKS, K. H., Détermination du chrome, nickel et cuivre dans le jute et le papier par les méthodes de fluorescence aux rayons X (anglais). *Pittsburg Conf. Anal. Chem.* (1956).
[207] YAKOVLEV, Yu. V., KULAK, A. I., RYABUKHIN, V. A. et RYCHKOV, R. S., Détermination des traces d'impuretés dans les matériels purs par l'analyse par radioactivation (anglais). *Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, Geneva*, 1958, **28**, p. 946-505 (1959).
[208] YAO, T. C., Détermination du soufre dans le pétrole par fluorescence aux rayons X (anglais). *Pittsburg Conf. Anal. Chem.* (1958).
[209] YAO, T. C.,et PORSCHE, F. W., Détermination de S et Cl dans les pétroles par fluorescence X (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 2010-2012 (1959).
[210] ZEMANY, P. D., PFEIFFER, H. G. et LIEBHAFSKY, H. A., La précision en spectrographie d'émission de rayons X (anglais). *Anal. Chem.* **31**, p. 1776 (1959).
[211] ZEMANY, P. D., WELBON, W. W. et GAINES, G. L., Détermination de quantités de potassium de l'ordre du microgramme par spectrographie d'émission X utilisant les membranes d'échanges d'ions (anglais). *Anal. Chem.* **30**, p. 199 (1958).

TABLES DE CONSTANTES ET DE CALCUL

TABLE 1.

Colorants indicateurs de pH

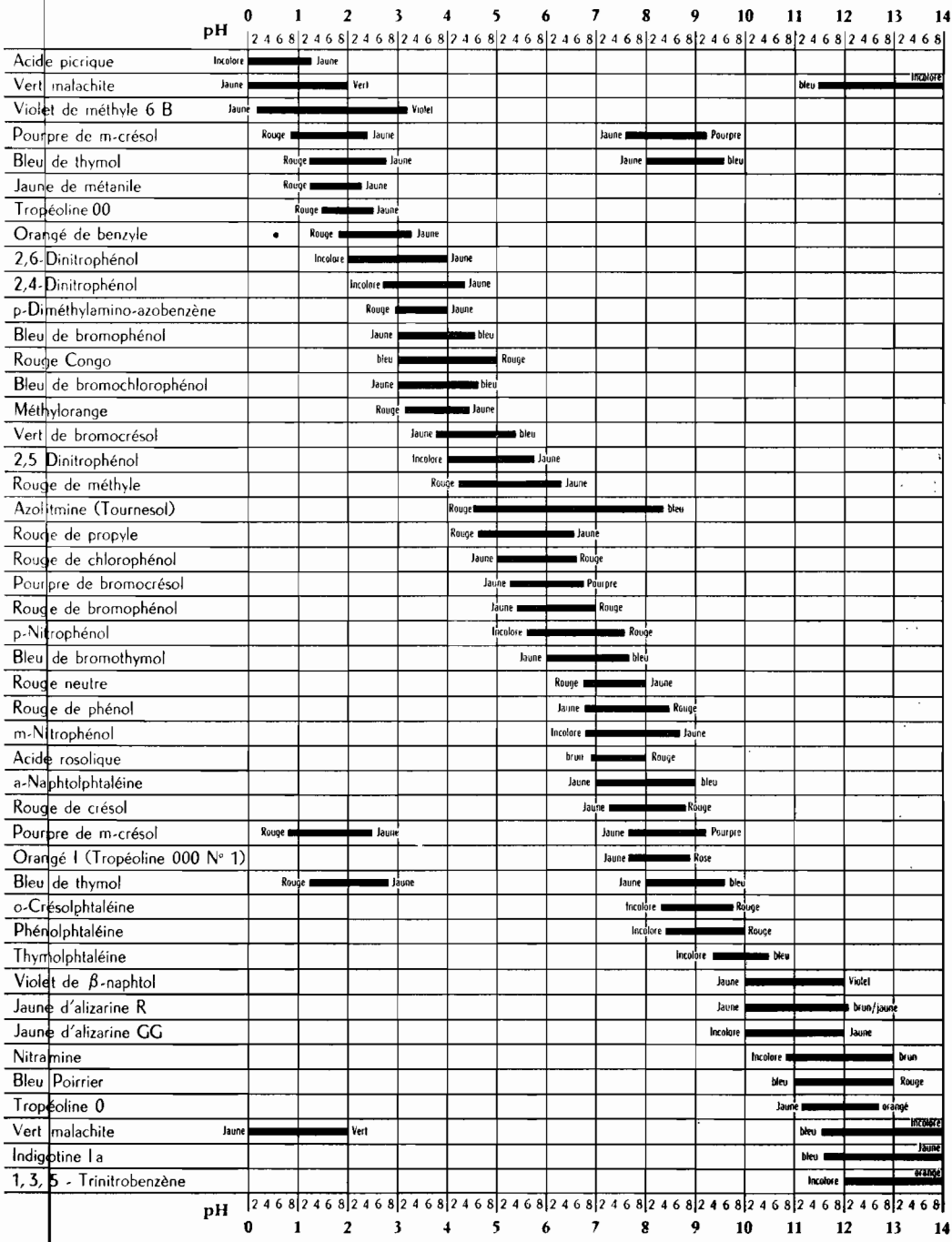


TABLE 2 *

Chromatographie. Valeurs de *Rf* des ions

	Ethanol 90 cm³ HCl 5 *N* 10 cm³	Alcool amylique saturé de HCl 2 *N*	Mélange de butanol et alcool amylique (1 : 1) saturé de HCl 1 *N*	Butanol 45 cm³ isopropanol 45 cm³ HCl 5 *N* 10 cm³	Isopropanol 45 cm³ éthanol 45 cm³ HCl 5 *N* 10 cm³	Collidine saturée d'eau	Collidine saturée d'HNO_3 0,4 *N*	Pyridine	Butanol contenant du dibenzoyl-méthane	Butanol contenant de l'acétyl-acétone	Butanol contenant de l'acéto-acétate d'éthyle	Butanol contenant de l'antipyrine	Dioxane contenant de l'antipyrine
Ag^{+}	0,02	0,0	0,01	0,02	0,02	0,90	0,78	0,88	0,18	0,15	0,18	0,19	0,08
Hg^{+}	0,8T						0,0	0,86	0,23	0,43	0,50	0	0,43
Pb^{++}	0,16	0,0	0	0,03	0,03	0,10	0,0		0,11	0,09	0,09	0,10	0,15
Hg^{++}	1,0	0,55		0,85	0,82		0,0	0,86	0,23	0,43	0,50	0	0,42
Bi^{++}	0,94	0,22	0,30	0,65	0,67	0,0	0,0	0	0,15	0,23	0,20	0,20	0,63
Cu^{++}	0,47	0,02	0,03	0,12	0,26	0,68	0,77	0,85	0,13	0,12	0,15	0,17	0,24
Cd^{++}	1,0	0,23	0,22	0,73	0,75	0,76	0,77	0,87	0,13	0,12	0,15	0,23	0,18
As^{+++}	0,50	0,41	0,41	0,44	0,43	0,68	0,66	0,75	0,42	0,43	0,45	0,50	0,18
Sb^{+++}	0,85			0,76	0,77	0	0,38	0,72	0	0,02	0	0	0,65
Sn^{++}	0,97	0,52	0,42	0,81	0,83	0	0,0	0	0,73	0,82	0,70	0,73	0,77
Sn^{++++}						0,0	0,0	0	0,65	0,81	0,65	0,68	0,58
Al^{+++}	0,37		0	0,08	0,25	0,0	0,0	0	0,13	0,09	0,10	0,09	0,03
Cr^{+++}	0,47		0	0,07	0,18	0,0	0,0	0	0,13	0,09	0,10	0,09	0,01
Fe^{+++}	0,56	0,02	0,02	0,11	0,42	0,0	0,0	0	0,20	0,43	0,13	0,14	0,10
Zn^{++}	0,93		0,31	0,80	0,90		0,76	0,86	0,14	0,10	0,12	0,10	0,08
Mn^{++}	0,36		0,01	0,08	0,21	0,28	0,72	0,87	0,16	0,11	0,13	0,12	0,09
Co^{++}	0,32	0,03	0,01	0,08	0,15	0,50	0,75	0,88	0,13	0,10	0,12	0,11	0,05
Ni^{++}	0,34	0,0	0,01	0,08	0,15	0,58	0,78	0,87	0,13	0,09	0,12	0,09	0,05
Ca^{++}							0,55		0,11	0,08	0,12	0,09	0,10
Sr^{++}	0,11		0	0,04	0,02		0,40		0,08	0,07	0,08	0,05	0,04
Ba^{++}	0,04		0	0,04	0,05		0,27		0,06	0,09	0,06	0,04	0,02
Mg^{++}	0,33						0,65	0,85	0,11	0,10	0,13	0,10	0,04
Na^{+}							0,34		0,10	0,10	0,11	0,06	0,04
K^{+}	0,08						0,42		0,10	0,10	0,11	0,06	0,03
Rb^{+}													
Cs^{+}	0,05												

* d'après LEDERER, M. *Progrès récents de la chromatographie.* Ed. Hermann, Paris, 1952.

TABLE 2 (*suite*)

	Butanol/HCl 1 *N* (*)	Butanol/HCl 3 *N*	Butanol/HBr 10 %	Butanol/HNO_3 10 %	Butanol/HNO_3 1 *N*, 2 *N* et 3 *N*			Butanol/HCH_3COO 20 %	Butanol 50 acide acétique 10, acéto-acétate d'éthyle 5 et eau 35	Butanol HNO_3 0,1 *N* et benzoyl-acétone 0,5 %	Butanol saturé d'eau contenant tartrate d'NH_4 1 % borate d'NH_4 1 % et mannitol 0,5 %	Butanol saturé de NH_4OH 1,5 *N* avec 2 % diméthyl-glyoxime	Isopropanol contenant 10 % HCl 5 *N*	Isopropanol 180 cm³ H_2O 10 cm³ HNO_3 15 *N* 20 cm³
Ag^+	0,0		0,03	0,23	0,12	0,13	0,19	0,3		0,10	0,10	0,0T.	0,06	0,24
Hg^+									0,09	0,25	0,13	0,0T.	0,05	0,30
Pb^{++}	0,0T**	0,27	0,41	0,15	0,07	0,08	0,15		0,18	0,03	0		0,03	0,07
Hg^{++}	1,05	0,81	1,25	T.					0,84	0,32	0,21	0,0	1,0	0,45
Bi^{+++}	0,65	0,59	0,95	0,27	0,18	0,19	0,25	0,36	0,34	0,02	0,0	0,0	0,84	0,39
Cu^{++}	0,10	0,20	0,15	0,17	0,10	0,11	0,15	0,48	0,65	0,24	0,0	0,54	0,28	0,20
Cd^{++}	0,60	0,77	0,95	0,19	0,10	0,11	0,15	0,42	0,29	0,06	0,05	0,03	0,84	0,22
As^{+++}	0,70		0,77		0,45	0,45	0,48	0,42	0,17	0,44	0,44		0,66	0,45
Sb^{+++}	0,8T.	0,78	T.**						0,16	0,0	0,0		0,77	
Sn^{++}	0,95				0,74	0,76	0,84		0,16	0,58	0,18		0,88	
Sn^{++++}					0,65	0,68	0,75		0,18	0,55	0,20			
Al^{+++}	0,07		0,14	0,11	0,05	0,05	0,12		0,17	0,03	0,0		0,35	
Cr^{+++}	0,07			0,15	0,06	0,06	0,16		0,64	0,03	0,0		0,28	0,19
Fe^{+++}	0,12		0,07	0,18	0,06	0,06	0,15		0,73	0,95	0,0	0,0	0,35	0,35
Zn^{++}	0,76		0,56	0,15	0,05	0,06	0,15		0,30	0,05	0,04		0,87	
Mn^{++}	0,09		0,10	0,16	0,08	0,09	0,16		0,23	0,07	0,10	0,0	0,37	
Co^{++}	0,07		0,08	0,17	0,08	0,09	0,16		0,22	0,05	0,06	0,02	0,27	0,2
Ni^{++}	0,07		0,07	0,17	0,05	0,06	0,15		0,22	0,04	0,06	0,01	0,23	0,18
Ca^{++}	0,03				0,06	0,06	0,14		0,20	0,05	0,06			
Sr^{++}	0,0			0,08	0,05	0,05	0,14		0,18	0,03	0,05		0,11	0,09
Ba^{++}	0,0			0,08	0,05	0,06	0,13		0,16	0,01	0,05		0,05	0,04
Mg^{++}	0,11				0,07	0,09	0,18		0,20	0,06	0,08		0,23	
Na^+	0,07				0,06	0,07	0,15		0,23	0,05	0,04			
K^+	0,08				0,06	0,07	0,15		0,25	0,06	0,05		0,15	
Rb^+	0,08			0,13									0,13	
Cs^+	0,08			0,13									0,13	

(*) Butanol/HCl *1 N* signifie : butanol agité jusqu'à saturation avec HCl *1 N*
(**) T signifie : Comète.

TABLE 2 (*suite*)

	Butanol/HCl *N*	Butanol/HCl 3 *N*	Butanol/HBr 10 %	Butanol/HNO_3 10 %	Butanol/HCH_3COO 20 %	Butanol saturé de 1,5 *N* NH_4OH avec 2 % diméthyl-glyoxime	Isopropanol contenant 10 % HCl 5 *N*	Isopropanol 180 cm³ H_2O 10 cm³ HNO_3 15 *N* 20 cm³	Ethanol 90 cm³ HCl 5 *N* 10 cm³	Alcool amylique/HCl 2 *N*	Mélange de butanol et alcool amylique 1 : 1 saturé de HCl 1*N*	Butanol 45 cm³ isopropanol 45 cm³ HCl 5 *N* 10 cm³	Isopropanol 45cm³ éthanol 45 cm³ HCl 5*N* 10 cm³
UO_2^{++}	0,20	0,26	0,15	0,40	0,56		0,36	0,6	0,57		0,05	0,14	0,30
U^{++++}	0,0												
Tl^{+}	0,0		0,02	0,16	0,35		0	0,09	0	0			
Tl^{+++}	1,11		1,18				1,0		1,0	0,75	0,75	0,94	0,98
MoO_4^{--}	0,5	0,53					0,28	0,23	0,37		0,2	0,23	0,20
Be^{++}	0,30		0,39				0,62		0,70				
In^{+++}	0,33		0,37				0,44		0,65				
Ce^{+++}	0,03						0,06		0,07				
Y^{+++}	0,03												
Nd^{+++}	0,03						0,07		0,11				
Pr^{+++}	0,03						0,07		0,11				
Er^{+++}	0,05												
Ti^{++++}	0,07						0,33		0,50	0,02	0,01	0,04	0,32
Zr^{++++}	0,0						0,02	0,07	0,0				
Th^{++++}	0,03			0,10			0,14		0,12				
V^{+++++}	0,17T	0,18					0,30	0,28	0,38	0,05			
Au^{+++}	1,1					0,0	1,0		0,95	0,36T	0,61	0,89	0,96
Pt^{++++}	0,76					0,0	0,95		0,90	0,30	0,36	0,77	0,70
Pd^{++}	0,60					0,03	0,85		0,90	0,26		0,67	0,73
Rh^{+++}	0,07												
La^{+++}	0,02												

TABLE 3

Mélanges tampons de *p*H 1,0 à 12

(solutions aqueuses)

*p*H 1,0 à 2,2

*p*H	ml de chlorure de potassium 0,2 *M*	ml d'acide chlorhydrique 0,2 *M*	diluer à (ml)
1,0	0,00	59,50	100
1,1	2,72	47,28	100
1,2	12,45	37,55	100
1,3	20,16	29,84	100
1,4	26,30	23,70	100
1,5	31,18	18,82	100
1,6	35,03	14,95	100
1,7	38,12	11,88	100
1,8	40,57	9,43	100
1,9	42,51	7,49	100
2,0	44,05	5,95	100
2,1	45,27	4,73	100
2,2	46,24	3,76	100

TABLE 3 (*suite*)

*p*H 2,2 à 3,8

*p*H	ml de phtalate acide de K 0,2 *M*	ml d'acide chlorhydrique 0,2 *M*	diluer à (ml)
2,2	50	46,60	200
2,4	50	39,60	200
2,6	50	33,00	200
2,8	50	26,50	200
3,0	50	20,40	200
3,2	50	14,80	200
3,4	50	9,95	200
3,6	50	6,00	200
3,8	50	2,65	200

*p*H 2,2 à 8,0

*p*H	ml de phosphate disodique 0,2 *M*	ml d'acide citrique 0,1 *M*
2,2	0,40	19,60
2,4	1,24	18,76
2,6	2,18	17,82
2,8	3,17	16,83
3,0	4,11	15,89
3,2	4,94	15,06
3,4	5,70	14,30
3,6	6,44	13,56
3,8	7,10	12,90
4,0	7,71	12,29
4,2	8,28	11,72
4,4	8,82	11,18
4,6	9,35	10,65
4,8	9,86	10,14
5,0	10,30	9,70
5,2	10,72	9,28
5,4	11,15	8,85
5,6	11,60	8,40
5,8	12,09	7,91
6,0	12,63	7,37
6,2	13,22	6,78
6,4	13,85	6,15
6,6	14,55	5,45
6,8	15,45	4,55
7,0	16,47	3,53
7,2	17,39	2,61
7,4	18,17	1,83
7,6	18,73	1,27
7,8	19,15	0,85
8,0	19,45	0,55

TABLE 3 (*suite*)

*p*H 4,0 à 6,2

*p*H	ml de phtalate acide de K 0,2 *M*	ml d'hydroxyde de sodium 0,2 *M*	diluer à (ml)
4,0	50	0,40	200
4,2	50	3,65	200
4,4	50	7,35	200
4,6	50	12,00	200
4,8	50	17,50	200
5,0	50	23,65	200
5,2	50	29,75	200
5,4	50	35,25	200
5,6	50	39,70	200
5,8	50	43,10	200
6,0	50	45,40	200
6,2	50	47,00	200

*p*H 5,8 à 8,0

*p*H	ml de phosphate monopotassique 0,2 *M*	ml d'hydroxyde de sodium 0,2 *M*	diluer à (ml)
5,8	50	3,66	200
6,0	50	5,64	200
6,2	50	8,55	200
6,4	50	12,60	200
6,6	50	17,74	200
6,8	50	23,60	200
7,0	50	29,54	200
7,2	50	34,90	200
7,4	50	39,34	200
7,6	50	42,74	200
7,8	50	45,17	200
8,0	50	46,85	200

*p*H 7,8 à 10,0

*p*H	ml d'acide borique 0,2 *M* chlorure de potassium 0,2 *M*	ml d'hydroxyde de sodium 0,2 *M*	diluer à (ml)
7,8	50	2,65	200
8,0	50	4,00	200
8,2	50	5,90	200
8,4	50	8,55	200
8,6	50	12,00	200
8,8	50	16,40	200
9,0	50	21,40	200
9,2	50	26,70	200
9,4	50	32,00	200
9,6	50	36,85	200
9,8	50	40,80	200
10,0	50	43,90	200

TABLE 3 (*suite*)

*p*H 9,2 à 11,0

*p*H	ml de carbonate de sodium 0,05 *M*	ml de borate 0,05 *M*
9,2	0,00	100,00
9,4	35,70	64,30
9,6	55,50	44,50
9,8	66,70	33,30
10,0	75,40	24,60
10,2	82,15	17,85
10,4	86,90	13,10
10,6	91,50	8,50
10,8	94,75	5,25
11,0	97,30	2,70

*p*H 11,0 à 12,0

*p*H	ml de phosphate disodique 0,1 *M*	ml d'hydroxyde de sodium 0,1 *M*	diluer à (ml)
11,0	25	4,13	50
11,2	25	6,00	50
11,4	25	8,67	50
11,6	25	12,25	50
11,8	25	16,65	50
12,0	25	21,60	50

TABLE 4

Spectrographie

1° *Raies ullimes ou raies persistantes des éléments (Classées par éléments)*

Les éléments sont classés par ordre alphabétique de leur symbole chimique ; seules, les raies les plus sensibles figurent dans cette table ; pour une liste plus complète des raies ultimes, on consultera les tables classiques de longueurs d'ondes.

Dans la première colonne, figurent les symboles des éléments avec le type de raie : raie d'*alome normal* : I, ou raie d'*alome ionisé* une fois : II.

Laseconde colonne comporte les longueurs d'ondes.

La troisième, leur intensité relative et l'indication des raies de résonance ou de renversement : (*R*) raie large et (r) raie étroite.

Enfin, dans la dernière colonne, figurent les principales raies pouvant interférer sur chaque raie ultime en raison de leur sensibilité et de leur longueur d'onde à ± 0,5 Å ; pour chaque raie ultime les raies interférentes les plus sensibles sont notées en italique.

Les valeurs de longueurs d'onde et d'intensités relatives sont empruntées à HARRISON, BRODE, AHRENS.

* : raie sensible mais non ultime.

Eléments	Longueurs d'onde (Å)	intensités relatives	Interférences
Ag I	3 382,89	1 000 R	Nd : 3 382,81
Ag I	3 280,68	2 000 R	Mn : 3 280,76 – Rh : 3 280,55 – Fe : 3 280,26
(Argent)			
Al I	3 961,52	3 000	Zr : 3 961,58
Al I	3 944,03	2 000	
Al I	3 092,71	1 000	V : 3 093,11 – 3092,72 – Mg : 3092,99 – Fe : 3092,78 – Na : 3 092,73
Al I	3 082,15	800	Co : 3 082,62 – Re : 3082,43 – N : 3082,11 – Mn : 3 082,05
(Aluminium)			
Au I	2 675,95	250 R	Ta : 2 675,9
Au I	2 427,95	400 R	Pt : 2 428,20 – 2 428,03 – Ta : 2427,64
(Or)			
B I	2 497,73	500	
B I	2 496,78	300	Cr : 2 496,31
(Bore)			
Ba I	5 535,55	1 000 R	Fe : 5 535,41
Ba II	4 934,08	400	Yb : 4 935,50 – La : 4934,82
Ba II	4 554,04	1 000 R	Ru : *4 554,51* – Ta : 4 553,69
(Baryum)			
Be I	3 321,34	1 000 r	
Be II	3 131,07	200	Os : 3 131,11 – Eu : 3 130,74
Be II	3 130,41	200	Ta : 3 130,58 – V : 3 130,27
Be I	2 348,61	2 000 R	Ru : 2 348,33
(Béryllium)			
Bi I	4 722,55	1 000	Ta : 4 722,88 – Ti : 4 722,62 – Zn : 4 722,16
Bi I	3 067,71	3 000 R	Fe : 3 068,18 – 3 067,24
Bi I	2 897,97	500 R	Fe : 2 898,35 – Pt : 2897,87
(Bismuth)			

Eléments	Longueurs d'onde (Å)	intensités relatives	Interférences
Ca I	4 226,73	500 R	Cr : 4 226,76 – Ge : 4 226,57 – Fe : 4 226,43
Ca II	3 968,46	500 R	Zr : 3 968,26 – Ag : 3 968,22
Ca II	3 933,66	600 R	V : 3 934,01 – Co : 3 933,91 – 3 933,65 – Ag : 3 933,62 – Fe : 3 933,60
(Calcium)			
Cd I	3 466,20	1 000	Fe : *3 465,86* – Co : *3 465,80*
Cd I	3 261,06	300	Co : 3 260,82
Cd I	2 288,02	1 500 R	As : 2 288,12
(Cadmium)			
Co I	3 453,50	3 000 R	
Co I	3 405,12	2 000 R	
(Cobalt)			
Cr I	4 289,72	3 000 R	Ti : 4 289,07
Cr I	4 274,80	4 000 R	Cu : 4 275,13 – Ti : 4 274,58
Cr I	4 254,34	5 000 R	
(Chrome)			
Cs I	8 943,50	2 000 R	
Cs I	8 521,10	5 000 R	Ti : 8 518,32
Cs I	4 593,18	1 000 R	Fe : 4 592,65
Cs I	4 555,35	2 000 R	Ti : 4 555,49
(Cesium)			
Cu I	3 273,96	3 000 R	Fe : 3 274,45
Cu I	3 274,54	5 000 R	Mn : 3 247,54 – C0 : 3 247,18
(Cuivre)			
Fe I	3 719,93	1 000 R	Ti : 3 720,38 – Os : 3 720,13 – 3 719,52
Fe I	3 581,19	1 000 R	Re : 3 580,96 – V : 3 580,82
Fe I	3 020,64*	1 000 R	Fe : 3 021,07 – Cr : 3 020,67 – Co : 3 029,64
(Fer)			Fe : 3 020,49
Ga I	4 172,06	2 000 R	Ir : 4 172,56 – Fe : 4 172,13 – Cr : 4 171,67
Ga I	4 032,98	1 000 R	Mn : 4 033,07 – Ta : 4 033,07 – Fe : 4032,63
Ga I	2 943,64	110	Ru : 2 943,92 – Ni : 2 943,91
(Gallium)			
Ge I	3 269,49	300 R	Os : 3 269,21 – Ta : 3 269,14
Ge I	3 039,06	1 000	In : *3 039,36*
Ge I	2 651,18	400	Fe : 2 651,71 – Ta : 2 651,48 – Ru : 2 651,29
(Germanium)			Pt : *2 650,86*
Hg I	4 358,35	3 000	Re : 4 358,69 – Fe : 4 358,50
Hg I	2 536,52	2 000 R	Pt : 2 536,49 – Ta : 2 536,23
(Mercure)			
In I	4 511,32	5 000 R	Ta : 4 511,50 – Sn : 4 511,30 – Ta : 4 510,98
In I	3 256,09	1 500 R	Mn : 3 256,14
(Indium)			
Ir I	3 220,78	100	Pb : 3 220,54
Ir I	3 133,32*	40	V : 3 133,33 – Cd : 3 133,17 – Ru : 3 132,88
Ir I	2 543,97	200	Co : 2 544,25 – Ru : 2 544,22 – Fe : 2 543,65
(Iridium)			
K I	7 698,98	5 000 R	Yb : 7 699,49
K I	7 664,91	9 000 R	
K I	4 047,20	400	
K I	4 044,14	800	Fe : 4 044,61
(Potassium)			

Eléments	Longueurs d'onde (Å)	Intensités relatives	Interférences
Li I	6 707,84	3 000 R	Co : 6 707,86 – Mo : 6 707,85
Li I	6 103,64	2 000 R	
Li I	4 602,86	800	Fe : 4 602,94
Li I	3 232,61	1 000 R	Fe : 3 233,05 – Ni : 3 232,96 – Co : 3 232,87
(Lithium)			Ru : 3 232,75 – Os : 3 232,54 – Sb : 3 232,50
Mg I	5 183,62	500	La : 5 183,42
Mg I	3 838,26	300	
Mg I	2 852,13	300 R	Na : 2 852,83 – Fe : 2 852,13 – 2 851,80
(Magnésium)			
Mn I	4 034,49	250 r	Ti : 4 033,91
Mn I	4 033,07	400 r	Ta : 4 033,07 – Ga : *4 032,98* – Fe : 4 032,63
Mn I	4 030,75	500 r	Cr : 4 030,68 – Ti : 4 030,51 – Fe : 4 030,49
Mn II	2 576,10	300 R	Fe : 2 575,74 – Mn : 2 575,51
(Manganèse)			
Mo I	3 902,96	1 000 R	Fe : 3 902,95 – Cr : 3 902,91
Mo I	3 798,25	1 000 R	Fe : 3 798,51
Mo I	3 170,35*	1 000 R	Ta : 3 170,29 – Dy : 3 169,98
(Molybdène)			
Na I	5 895,93	5 000 R	
Na I	5 889,95	9 000 R	Mo : 5 889,98
Na I	3 302,99	300 R	La : 3 303,11 – Zn : *3 302,94 – 3 302,59*
			Bi : 3 302,55
Na I	3 302,32	600 R	Cr : 3 302,19 – Pd : 3 302,13 – Pt : 3 301,86
(Sodium)			Sr : 3 301,73
Ni I	3 524,54	1 000 R	Fe : 3 524,24 – Cu : 3 524,24 – Fe : 3 524,07
Ni I	3 492,96	1 000 R	Fe : 3 493,47
Ni I	3 414,76	1 000 R	Co : 3 414,74 – Ru : 3 414,64
(Nickel)			
Os I	3 058,66	500 R	Fe : *3 059,09* – Re : 3 058,78 – Ta : 3 058,64
Os I	2 909,06	500 R	Fe : 2 909,50 – Cr : 2 909,05 – Ta : 2 908,91
(Osmium)			Fe : 2 908,86 – V : 2 908,82
Pb I	4 057,82	2 000 R	Fe : 4 058,23 – Co : 4 058,19 – Ti : 4 058,14
			Mn : 4 057,95 – In : 4 057,87 – Zn : 4 057,71
			Ti : 4 057,62
Pb I	3 683,47	300	Fe : 3 684,11 – V : 3 683,13 – Fe : 3 683,06
			Co : 3 683,05
Pb I	2 833,07	500 R	Ta : 2 833,64
(Plomb)			
Pd I	3 421,24	2 000 R	Cr : 3 421,21 – Co : 3 420,79
Pd I	3 404,58	2 000 R	Re : 3 404,72 – Fe : 3 404,36
(Palladium)			
Pt I	3 064,71	2 000 R	Ru : 3 064,83 – Ni : 3 064,62 – Co : 3 064,37
			Mo : 3 064,28
Pt I	2 659,45	2 000 R	Ru : 2 659,61
(Platine)			
Rb I	7 947,60	5 000 R	Sm : 7 948,12
Rb I	7 800,23	9 000 R	
Rb I	4 215,56	1 000 R	Sr : 4 215,52 – Fe : 4 215,42 – Gd : 4 215,02
Rb I	4 201,85	2 000 R	Os : 4 202,06 – Fe : *4 202,03* – Mn : 4 201,76
(Rubidium)			Zr : 4 201,45

Eléments	Longueurs d'onde (Å)	Intensités relatives	Interférences
Re I	4 889,17	2 000	Cr : 4 888,53
Re I	3 460,47	1 000	Pd : 3 460,77 – Cr : 3 460,43 – Mn : 3 460,33
(Rhénium)			
Rh I	3 692,36	500	Mn : 3 692,81 – V : *3 692,22* – Sm : 3 692,22
Rh	3 434,89	1 000 r	Ru : 3 435,19 – Mo : 3 434,79
(Rhodium)			
Ru I	3 498,94	500 R	Rh : *3 498,73* – Os : 3 498,54
Ru I	3 436,74	300 R	Ni : *3 437,28* – Fe : 3 437,05
(Ruthénium)			
Sc II	4 246,83*	80	Fe : 4 247,43 – Gd : 4 246,55
Sc I	4 023,69	100	La : 4 023,59 – Co : 4 023,40
Sc I	3 911,81	150	V : 3 912,21 – Cr : 3 912,00
(Scandium)			
Si I	2 881,58	500	Cd : 2 881,23
Si I	2 516,12	500	Re : 2 516,12 – Zn : 2 515,81 – Rh : 2 515,75
(Silicium)			Bi : 2 515,69
Sn I	3 262,33	400	Os : 3 262,75 – *3 262,29* – Fe : 3 262,28
Sn I	3 175,02	500	Fe : 3 175,45 – Co : 3 174,90
Sn I	2 839,99	300 R	Fe : 2 840,42
(Etain)			
Sr I	4 607,33	1 000 R	Fe : 4 607,65 – Mn : 4 607,62
Sr II	4 077,71	400 r	Dy : 4 077,97 – Hg : 4 077,81 – Co : 4 077,41
(Strontium)			La : *4 077,34*
Ta	3 311,16	300	Os : 3 310,91
Ta	2 714,67*	200	Rh : 2 715,04 – Fe : 2 714,87 – Os : 2 714,64
			Fe : *2 714,41*
(Tantale)			Rh : 2 714,41 – V : 2 714,20
Te I	2 385,76	600	Rh : 2 386,14
Te I	2 383,25	500	Sb : 2 383,63 – Rh : 2 383,40 – 2 382,89
Te I	2 142,75	600	
(Tellure)			
Th II	4 019,14	8	Co : 4 019,30 – Tb : 4 019,12
Th	2 837,30*	15	Ce : 2 837,29 – Zr : 2 837,23 – Co : 2 837,15
(Thorium)			In : 2 836,92 – Cd : 2 836,91
Ti I	4 981,73	300	Fe : *4 982,51*
Ti I	3 998,64*	150	Os : 3 998,93 – V : 3 998,73
Ti I	3 653,50	500	Cr : 3 653,91
Ti II	3 349,41*	100	Cr : 3 349,32 – Cu : 3 349,29 – Cr : 3 349,07
			Ti : 3 349,03
Ti I, II	3 341,87*	100	Re : 3 342,26 – La : 3 342,22 – Fe : 3 342,21
			Cb : 3 341,97
(Titane)			Fe : 3 341,90 – Ce : 3 341,87 – Ru : 3 341,66
			Hg : 3 341,48
Tl I	5 350,46	5 000 R	Ti : 5 351,08 – Cb : 5 350,74
Tl I	3 775,72	3 000	V : 3 776,16 – 3 775,72 – Ni : *3 775,57*
Tl I	3 519,24	2 000 R	Ni : *3 519,77* – Ru : 3 519,63 – Zr : 3 519,60
(Thallium)			
U	4 241,67	40	Zr : 4 241,69 – 4 241,20
(Uranium)			

Eléments	Longueurs d'onde (Å)	Intensités relatives	Interférences
V I	4 379,24	200 R	Pr : 4 379,33 – Ta : 4 378,82
V I	3 185,39	500 R	Rh : 3 185,59 – Re : 3 185,56 – Os : 3 185,33
(Vanadium)			Fe : 3 184,90
W I	4 302,11	60	Ca : 4 302,53 – Fe : 4 302,19
W I	4 294,61	50	Fe : *4 294,13* – Ti : 4 294,12
W I	4 008,75	45	Ti : 4 008,93 – Pr : 4 008,71
(Tungstène)			
Y II	4 374,93*	150	Sm : 4 374,97 – Mn : 4 374,95 – Er : 4 374,93
			Rh : *4 374,80* – Sc : 4 374,45
Y II	3 710,29	80	Ti : 3 709,96
Y II	3 242,28	60	Pd : *3 242,70* – Ru : 3 242,16 – Ta : 3 242,05
(Yttrium)			Ti : 3 241,99
Zn I	4 810,53	400	Mo : 4 811,06 – Cb : 4 810,60
Zn I	3 345,02	800	Zn : *3 345,57* – Ru : 3 345,32 – Ce : 3 344,76
			Mo : 3 344,75
			La : 3 344,56 – Ca : 3 344,51
Zn I	2 138,56	800 R	
(Zinc)			
Zr I	4 687,80	125	Eu : 4 688,2
Zr II	3 438,23	250	Co : 3 438,71 – Ru : 3 438,37
Zr II	3 391,97	300	Fe : 3 392,31 – Ru : 3 391,89
(Zirconium)			

TABLE 4 *(suite)*

Spectrographie

2. *Raies ultimes des éléments* (Classées par longueurs d'onde)

Longueurs d'ondes (Å)	Eléments	Intensités relatives	Longueurs d'ondes (Å)	Eléments	Intensités relatives
2 138,56	Zn I	800 R	3 302,32	Na I	600 R
2 142,75	Te I	600	3 302,99	Na I	300 R
2 288,02	Cd I	1 500 R	3 311,16	Ta	300
			3 321,34	Be I	1 000 R
2 348,61	Be I	2 000 R	3 341,87*	Ti I, II	100
2 383,25	Te I	600			
2 385,76	Te I	600	3 345,02	Zn I	800
			3 349,41*	Ti II	100
2 427,95	Au I	400 R	3 382,89	Ag	1 000 R
2 496,78	B I	300	3 391,97	Zr II	300
2 497,73	B I	500			
			3 404,58	Pd I	2 000 R
2 516,12	Si I	500	3 405,12	Co I	2 000 R
2 536,52	Hg I	2 000 R	3 414,76	Ni I	1 000 R
2 543,97	Ir I	200	3 421,24	Pd I	2 000 R
2 576,10	Mn II	300 R	3 434,89	Rh	1 000 r
			3 436,74	Ru I	300 R
2 651,18	Ge I	400	3 438,23	Zr II	250
2 659,45	Pt I	2 000 R	3 453,50	Co I	3 000 R
2 675,95	Au I	250 R	3 460,47	Re I	1 000
			3 466,20	Cd I	1 000 R
2 714,67*	Ta	200	3 492,96	Ni I	1 000 R
			3 498,94	Ru I	500 R
2 833,07	Pb I	500 R			
2 837,30*	Th	15	3 519,24	Tl I	2 000 R
2 839,99	Sn I	300 R	3 524,54	Ni I	1 000 R
2 852,13	Mg I	300 R	3 581,19	Fe I	1 000 R
2 881,58	Si I	500			
2 897,97	Bi I	500 R	3 653,50	Ti I	500
			3 683,47	Pb I	300
2 909,06	Os I	500 R	3 692,36	Rh I	500
2 943,64	Ga I	10			
			3 710,29	Y II	80
3 020,64*	Fe I	1 000 R	3 719,93	Fe I	1 000 R
3 039,06	Ge I	1 000	3 775,72	Tl I	3 000
3 058,66	Os I	500 R	3 798,25	Mo I	1 000 R
3 064,71	Pt I	2 000 R			
3 067,72	Bi I	3 000 R	3 838,26	Mg I	300
3 082,15	Al I	800			
3 092,71	Al I	1 000	3 902,96	Mo I	1 000 R
			3 911,81	Sc I	150
3 130,41	Be II	200	3 933,66	Ca II	600 R
3 131,07	Be II	200	3 944,03	Al I	2 000
3 133,32*	Ir I	40	3 961,52	Al I	3 000
3 170,35*	Mo	1 000 R	3 968,46	Ca I	500 R
3 175,04	Sn I	500	3 998,64*	Ti I	150
3 185,39	V I	500 R			
			4 008,75	W I	45
3 220,78	Ir I	100	4 019,14	Th II	8
3 232,61	Li I	1 000 R	4 023,69	Sc I	100
3 242,28	Y II	60	4 030,75	Mn I	500 r
3 247,54	Cu I	5 000 R	4 032,98	Ga I	1 000 R
3 256,09	In I	1 500 R	4 033,07	Mn I	400 r
3 261,06	Cd I	300	4 034,49	Mn I	250 r
3 262,33	Sn I	400	4 044,14	K I	800
3 269,49	Ge I	300 R	4 047,20	K I	400
3 273,96	Cu I	3 000 R	4 057,82	Pb I	2 000 R
3 280,68	Ag	2 000 R	4 077,71	Sr II	400 r

* raie sensible mais non ultime.

Longueurs d'ondes (Å)	Eléments	Intensités relatives	Longueurs d'ondes (Å)	Eléments	Intensités relatives
4 172,06	Ga I	2 000 R	4 810,53	Zn I	400
			4 889,17	Re I	2 000
4 201,85	Rb I	2 000 R			
4 215,56	Rb I	1 000 R	4 934,08	Ba II	400 h
4 226,73	Ca I	500 R	4 981,73	Ti I	300
4 241,67	U	40			
4 246,83*	Sc II	80	5 183,62	Mg I	500
4 254,34	Cr I	5 000 R			
4 274,80	Cr I	4 000 R	5 350,46	Tl I	5 000 R
4 289,72	Cr I	3 000 R	5 535,55	Ba I	1 000 R
4 294,61	W I	50			
			5 889,95	Na I	9 000 R
4 302,11	W I	60	5 895,93	Na I	5 000 R
4 358,35	Hg I	3 000			
4 374,93*	Y II	150	6 103,64	Li I	2 000 R
4 379,24	V I	200 R			
			6 707,84	Li I	3 000 R
4 511,32	In I	5 000 R			
4 554,04	Ba II	1 000 R	7 664,91	K I	9 000 R
4 555,35	Cs I	2 000 R	7 698,98	K I	5 000 R
4 593,18	Cs I	1 000 R			
			7 800,23	Rb I	9 000 R
4 602,86	Li I	800			
4 607,33	Sr I	1 000 R	7 947,60	Rb I	5 000 R
4 687,80	Zr I	125			
			8 521,10	Cs I	5 000 R
4 722,55	Bi I	1 000			
			8 943,50	Cs I	2 000 R

* : raie sensible mais non ultime.

TABLE 5

Spectrographie

Valeurs de $\log(i_0/i)$ *pour* $i_0 = 50$

i	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	∞	2,699	2,398	2,222	2,097	2,000	1,921	1,854	1,796	1,745
1	1,699	1,659	1,620	1,585	1,553	1,523	1,495	1,469	1,444	1,420
2	1,398	1,377	1,357	1,337	1,319	1,301	1,284	1,268	1,251	1,236
3	1,222	1,208	1,194	1,181	1,168	1,155	1,143	1,131	1,119	1,108
4	1,097	1,086	1,076	1,066	1,056	1,046	1,036	1,027	1,018	1,009
5	1,000	0,991	0,982	0,975	0,967	0,959	0,951	0,943	0,936	0,928
6	0,921	0,914	0,907	0,900	0,890	0,886	0,880	0,873	0,867	0,860
7	0,854	0,848	0,842	0,836	0,830	0,824	0,818	0,813	0,807	0,801
8	0,796	0,791	0,785	0,780	0,775	0,770	0,765	0,760	0,755	0,750
9	0,745	0,740	0,735	0,730	0,726	0,721	0,717	0,713	0,708	0,703
10	0,699	0,695	0,690	0,686	0,682	0,678	0,674	0,670	0,666	0,662
11	0,659	0,654	0,650	0,646	0,642	0,638	0,635	0,631	0,627	0,624
12	0,620	0,616	0,613	0,609	0,606	0,602	0,599	0,595	0,592	0,588
13	0,585	0,582	0,579	0,575	0,572	0,569	0,566	0,562	0,559	0,556
14	0,553	0,550	0,547	0,544	0,541	0,538	0,535	0,532	0,529	0,526
15	0,523	0,520	0,517	0,514	0,512	0,509	0,506	0,503	0,500	0,498
16	0,495	0,492	0,490	0,487	0,484	0,482	0,479	0,476	0,474	0,471
17	0,469	0,466	0,463	0,461	0,459	0,456	0,454	0,451	0,449	0,447
18	0,444	0,441	0,439	0,437	0,434	0,432	0,430	0,428	0,424	0,423
19	0,420	0,418	0,416	0,413	0,411	0,409	0,407	0,405	0,403	0,400
20	0,398	0,396	0,394	0,392	0,389	0,387	0,385	0,383	0,381	0,379
21	0,377	0,375	0,373	0,371	0,369	0,367	0,365	0,363	0,361	0,359
22	0,357	0,355	0,353	0,351	0,349	0,347	0,345	0,343	0,341	0,339
23	0,337	0,335	0,334	0,332	0,330	0,328	0,326	0,324	0,322	0,321
24	0,319	0,317	0,315	0,313	0,312	0,310	0,308	0,306	0,305	0,303
25	0,301	0,299	0,298	0,296	0,294	0,293	0,291	0,289	0,287	0,286
26	0,284	0,282	0,281	0,279	0,277	0,276	0,274	0,273	0,271	0,269
27	0,268	0,266	0,264	0,263	0,261	0,260	0,258	0,257	0,255	0,253
28	0,251	0,250	0,249	0,247	0,246	0,244	0,243	0,241	0,240	0,238
29	0,236	0,235	0,234	0,232	0,231	0,229	0,228	0,226	0,225	0,223
30	0,222	0,220	0,219	0,218	0,216	0,215	0,213	0,212	0,210	0,209
31	0,208	0,206	0,205	0,204	0,202	0,201	0,199	0,198	0,197	0,196
32	0,194	0,193	0,191	0,190	0,189	0,187	0,186	0,185	0,183	0,182
33	0,181	0,179	0,178	0,177	0,175	0,174	0,173	0,171	0,170	0,169
34	0,168	0,166	0,165	0,164	0,162	0,161	0,160	0,159	0,157	0,156
35	0,155	0,154	0,153	0,151	0,150	0,149	0,148	0,146	0,145	0,144
36	0,143	0,142	0,140	0,139	0,138	0,137	0,136	0,134	0,133	0,132
37	0,131	0,130	0,129	0,127	0,126	0,125	0,124	0,123	0,122	0,120
38	0,119	0,118	0,117	0,115	0,114	0,113	0,112	0,111	0,110	0,109
39	0,108	0,107	0,106	0,105	0,103	0,102	0,101	0,100	0,099	0,098
40	0,097	0,096	0,095	0,094	0,093	0,091	0,090	0,089	0,088	0,087
41	0,086	0,085	0,084	0,083	0,082	0,081	0,080	0,079	0,078	0,077
42	0,076	0,075	0,074	0,073	0,072	0,071	0,070	0,069	0,068	0,067
43	0,066	0,064	0,063	0,062	0,061	0,060	0,059	0,058	0,057	0,057
44	0,056	0,055	0,054	0,053	0,052	0,051	0,050	0,049	0,048	0,047
45	0,046	0,045	0,044	0,043	0,042	0,041	0,040	0,039	0,038	0,037
46	0,036	0,035	0,034	0,033	0,032	0,031	0,031	0,030	0,029	0,028
47	0,027	0,026	0,025	0,024	0,023	0,022	0,021	0,020	0,020	0,019
48	0,018	0,017	0,016	0,015	0,014	0,013	0,012	0,011	0,011	0,010
49	0,009	0,008	0,007	0,006	0,005	0,004	0,003	0,003	0,002	0,001

D'après MITCHELL, R. L. SCOTT, R. O. Table de logarithmes utilisée en analyse spectrographique quantitative (anglais). *Macaulay Institute for Soil Research, Annual Report,* (1942-1943).

TABLE 6

Spectrographie

Valeurs de $(\delta\text{-}\gamma)$ *en fonction de* δ

δ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,00	6,000	3,363	3,664	3,841	3,966	2,064	2,143	2,211	2,269	2,321
0,01	2,367	2,409	2,447	2,483	2,513	2,546	2,574	2,601	2,627	2,651
0,02	2,673	2,695	2,716	2,735	2,754	2,773	2,790	2,807	2,823	2,839
0,03	2,854	2,869	2,883	2,897	2,911	2,924	2,937	2,949	2,961	2,973
0,04	2,985	2,996	1,007	1,017	1,028	1,038	1,048	1,058	1,068	1,077
0,05	1,086	1,096	1,104	1,113	1,122	1,130	1,139	1,147	1,155	1,163
0,06	1,171	1,178	1,186	1,193	1,201	1,208	1,215	1,222	1,229	1,236
0,07	1,243	1,250	1,256	1,263	1,269	1,275	1,282	1,288	1,294	1,300
0,08	1,306	1,312	1,318	1,323	1,329	1,335	1,340	1,346	1,351	1,357
0,09	1,362	1,368	1,373	1,378	1,383	1,388	1,393	1,398	1,403	1,408
0,10	1,413	1,418	1,423	1,429	1,432	1,437	1,442	1,446	1,451	1,455
0,11	1,460	1,464	1,469	1,473	1,477	1,482	1,486	1,490	1,494	1,499
0,12	1,503	1,507	1,511	1,515	1,519	1,523	1,527	1,531	1,535	1,539
0,13	1,543	1,547	1,550	1,554	1,558	1,562	1,566	1,569	1,573	1,577
0,14	1,580	1,584	1,587	1,591	1,595	1,598	1,602	1,605	1,609	1,612
0,15	1,615	1,619	1,622	1,625	1,629	1,632	1,636	1,639	1,642	1,646
0,16	1,649	1,652	1,655	1,658	1,662	1,665	1,668	1,671	1,674	1,677
0,17	1,680	1,684	1,687	1,690	1,693	1,696	1,699	1,702	1,705	1,708
0,18	1,711	1,714	1,716	1,719	1,722	1,725	1,728	1,731	1,734	1,737
0,19	1,740	1,742	1,745	1,748	1,750	1,753	1,756	1,759	1,762	1,764
0,20	1,767	1,770	1,772	1,775	1,778	1,781	1,783	1,786	1,788	1,791
0,21	1,794	1,796	1,799	1,801	1,804	1,807	1,809	1,812	1,814	1,817
0,22	1,820	1,822	1,824	1,827	1,829	1,832	1,834	1,837	1,839	1,842
0,23	1,844	1,847	1,849	1,851	1,854	1,856	1,858	1,861	1,863	1,866
0,24	1,868	1,870	1,873	1,875	1,877	1,880	1,882	1,884	1,887	1,889
0,25	1,892	1,894	1,896	1,898	1,900	1,902	1,905	1,907	1,909	1,911
0,26	1,914	1,916	1.918	1,920	1,923	1,925	1,927	1,929	1,931	1,933
0,27	1,935	1,938	1,940	1,942	1,944	1,946	1,948	1,951	1,953	1,955
0,28	1,957	1,959	1,961	1,963	1,965	1,967	1,970	1,972	1,974	1,976
0,29	1,978	1,980	1,982	1,983	1,985	1,987	1,989	1,992	1,994	1,996
0,30	1,998	0,000	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010	0,012	0,014	0,016
0,31	0,018	0,020	0,022	0,024	0,026	0,028	0,030	0,031	0,033	0,035
0,32	0,037	0,039	0,041	0,043	0,045	0,047	0,049	0,050	0,052	0,054
0,33	0,056	0,058	0,060	0,062	0,064	0,066	0,067	0,069	0,071	0,073
0,34	0,075	0,077	0,078	0,080	0,082	0,084	0,086	0,088	0,089	0,091
0,35	0,093	0,095	0,097	0,098	0,100	0,102	0,104	0,106	0,107	0,109
0,36	0,111	0,113	0,114	0,116	0,118	0,120	0,122	0,123	0,125	0,127
0,37	0,128	0,130	0,131	0,133	0,135	0,136	0,138	0,140	0,142	0,144
0,38	0,146	0,148	0,149	0,151	0,153	0,154	0,156	0,158	0,159	0,161
0,39	0,163	0,165	0,166	0,168	0,170	0,171	0,173	0,175	0,176	0,178
0,40	0,180	0,181	0,183	0,185	0,186	0,188	0,190	0,191	0,193	0,195
0,41	0,196	0,198	0,200	0,201	0,203	0,204	0,206	0,208	0,209	0,211
0,42	0,213	0,214	0,216	0,217	0,219	0,221	0,222	0,224	0,225	0,227
0,43	0,229	0,230	0,232	0,233	0,235	0,236	0,238	0,240	0,241	0,243
0,44	0,244	0,246	0,248	0,249	0,251	0,252	0,254	0,255	0,257	0,258
0,45	0,260	0,261	0,263	0,265	0,266	0,268	0,269	0,271	0,272	0,274
0,46	0,275	0,277	0,278	0,280	0,281	0,283	0,284	0,286	0,287	0,289
0,47	0,291	0,292	0,294	0,295	0,297	0,298	0,300	0,301	0,303	0,304
0,48	0,306	0,307	0,309	0,310	0,312	0,313	0,314	0,316	0,317	0,319
0,49	0,320	0,322	0,323	0,325	0,326	0,328	0,329	0,331	0,332	0,334
0,50	0,335	0,336	0,338	0,339	0,341	0,342	0,344	0,345	0,347	0,348
0,51	0,349	0,351	0,352	0,354	0,355	0,357	0,358	0,360	0,361	0,362
0,52	0,364	0,365	0,367	0,368	0,370	0,371	0,372	0,374	0,375	0,377
0,53	0,378	0,380	0,381	0,382	0,384	0,385	0,387	0,388	0,389	0,391
0,54	0,392	0,394	0,395	0,396	0,398	0,399	0,401	0,402	0,403	0,405
0,55	0,406	0,408	0,409	0,410	0,412	0,413	0,415	0,416	0,417	0,419

δ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,56	0,420	0,421	0,423	0,424	0,426	0,427	0,428	0,430	0,431	0,432
0,57	0,434	0,435	0,437	0,438	0,439	0,441	0,442	0,443	0,445	0,446
0,58	0,447	0,449	0,450	0,452	0,453	0,454	0,456	0,457	0,458	0,460
0,59	0,461	0,462	0,464	0,465	0,466	0,468	0,469	0,470	0,472	0,473
0,60	0,474	0,476	0,477	0,478	0,480	0,481	0,482	0,484	0,485	0,486
0,61	0,488	0,489	0,490	0,492	0,493	0,494	0,496	0,497	0,498	0,500
0,62	0,501	0,502	0,504	0,505	0,506	0,507	0,509	0,510	0,511	0,513
0,63	0,514	0,515	0,517	0,518	0,519	0,521	0,522	0,523	0,524	0,526
0,64	0,527	0,528	0,530	0,531	0,532	0,533	0,535	0,536	0,537	0,539
0,65	0,540	0,541	0,543	0,544	0,545	0,546	0,548	0,549	0,550	0,551
0,66	0,553	0,554	0,555	0,557	0,558	0,559	0,560	0,562	0,563	0,564
0,67	0,566	0,567	0,568	0,569	0,571	0,572	0,573	0,574	0,576	0,577
0,68	0,578	0,579	0,581	0,582	0,583	0,585	0,586	0,587	0,588	0,590
0,69	0,591	0,592	0,593	0,595	0,596	0,597	0,598	0,600	0,601	0,602
0,70	0,603	0,605	0,606	0,607	0,608	0,610	0,611	0,612	0,613	0,615
0,71	0,616	0,617	0,618	0,620	0,621	0,622	0,623	0,624	0,626	0,627
0,72	0,628	0,629	0,631	0,632	0,633	0,634	0,636	0,637	0,638	0,639
0,73	0,641	0,642	0,643	0,644	0,645	0,647	0,648	0,649	0,650	0,652
0,74	0,653	0,654	0,655	0,656	0,658	0,659	0,660	0,661	0,663	0,664
0,75	0,665	0,666	0,667	0,669	0,670	0,671	0,672	0,673	0,675	0,676
0,76	0,677	0,678	0,680	0,681	0,682	0,683	0,684	0,686	0,687	0,688
0,77	0,689	0,690	0,692	0,693	0,694	0,695	0,696	0,698	0,699	0,700
0,78	0,701	0,702	0,704	0,705	0,706	0,707	0,708	0,710	0,711	0,712
0,79	0,713	0,714	0,716	0,717	0,718	0,719	0,720	0,721	0,723	0,724
0,80	0,725	0,726	0,727	0,729	0,730	0,731	0,732	0,733	0,735	0,736
0,81	0,737	0,738	0,739	0,740	0,742	0,743	0,744	0,745	0,746	0,748
0,82	0,749	0,750	0,751	0,752	0,753	0,755	0,756	0,757	0,758	0,759
0,83	0,760	0,762	0,763	0,764	0,765	0,766	0,768	0,769	0,770	0,771
0,84	0,772	0,773	0,775	0,776	0,777	0,778	0,779	0,780	0,782	0,783
0,85	0,784	0,785	0,786	0,787	0,789	0,790	0,791	0,792	0,793	0,794
0,86	0,795	0,797	0,798	0,799	0,800	0,801	0,802	0,804	0,805	0,806
0,87	0,807	0,808	0,809	0,811	0,812	0,813	0,814	0,815	0,816	0,817
0,88	0,819	0,820	0,821	0,822	0,823	0,824	0,826	0,827	0,828	0,829
0,89	0,830	0,831	0,832	0,834	0,835	0,836	0,837	0,838	0,839	0,840
0,90	0,842	0,843	0,844	0,845	0,846	0,847	0,848	0,850	0,851	0,852
0.91	0,853	0,854	0,855	0,856	0,858	0,859	0,860	0,861	0,862	0,863
0,92	0,864	0,866	0,867	0,868	0,869	0,870	0,871	0,872	0,873	0,875
0,93	0,876	0,877	0,878	0,879	0,880	0,881	0,883	0,884	0,885	0,886
0,94	0,887	0,888	0,889	0,890	0,892	0,893	0,894	0,895	0,896	0,897
0,95	0,898	0,899	0,901	0,902	0,903	0,904	0,905	0,906	0,907	0,908
0,96	0,910	0,911	0,912	0,913	0,914	0,915	0,916	0,917	0,919	0,920
0,97	0,921	0,922	0,923	0,924	0,925	0,926	0,927	0,929	0,930	0,931
0,98	0,932	0,933	0,934	0,935	0,936	0,938	0,939	0,940	0,941	0,942
0,99	0,943	0,944	0,945	0,946	0,948	0,949	0,950	0,951	0,952	0,953
1,00	0,954	0,955	0,956	0,958	0,959	0,960	0,961	0,962	0,963	0,964
1,0	0,954	0,965	0,976	0,987	0,998	1,009	1,020	1,031	1,042	1,053
1,1	1,064	1,075	1,086	1,097	1,107	1,118	1,129	1,140	1,151	1,161
1,2	1,172	1,182	1,193	1,204	1,214	1,225	1,236	1,246	1,257	1,267
1,3	1,278	1,288	1,299	1,309	1,320	1,330	1,341	1,351	1,362	1,372
1,4	1,382	1,393	1,403	1,414	1,424	1,434	1,445	1,455	1,465	1,476
1,5	1,486	1,496	1,507	1,517	1,527	1,538	1,548	1,558	1,568	1,579
1,6	1,589	1,599	1,609	1,620	1,630	1,640	1,650	1,661	1,671	1,681
1,7	1,691	1,701	1,712	1,722	1,732	1,742	1,752	1,763	1,773	1,783
1,8	1,793	1,803	1,813	1,824	1,834	1,844	1,854	1,864	1,874	1,884
1,9	1,895	1,905	1,915	1,925	1,935	1,945	1,955	1,965	1,975	1,986
2,0	1,996	2,006	2,016	2,026	2,036	2,046	2,056	2,066	2,076	2,086
2,1	2,097	2,107	2,117	2,127	2,137	2,147	2,157	2,167	2,177	2,187
2,2	2,197	2,207	2,217	2,227	2,237	2,248	2,258	2,268	2,278	2,288
2,3	2,298	2,308	2,318	2,328	2,338	2,348	2,358	2,368	2,378	2,388
2,4	2,398	2,408	2,418	2,428	2,438	2,448	2,458	2,469	2,479	2,489
2,5	2,499	2,509	2,519	2,529	2,539	2,549	2,559	2,569	2,579	2,589

D'après MITCHELL, R. L. SCOTT, R. O. et FARMER, V. C. Table de logarithmes utilisée en analyse spectrographique quantitative (anglais). *Macaulay Institute for Soil Research Ann. Report* (1943-1944).

TABLE 7

Polarographie

Analyse des éléments, électrolytes, potentiels de demi-palier
(en volts, par rapport à l'électrode à calomel saturée).

Eléments	Electrolytes supports	$E_{1/2}$	Observations
Aluminium	$BaCl_2$ 0,05 *N* ou KCl	— 1,75	
Antimoine	Sb^{III} dans HCl *N*	— 0,15	$Sb^{III} \rightarrow Sb$
	Sb^{III} dans NaOH *N*	— 1,26	
	Ion antimonyl tartrate dans K_2SO_4 0,1 *M* + NaOH 0,002 *N* sans excès de tartrate	— 0,94	Vraisemblablement $Sb^{III} \rightarrow Sb$
Argent	Ag^+ dans les nitrates et les perchlorates alcalins		Début de vague à f. e. m. appliquée zéro
	$KAg(CN)_2$ sans excès de cyanure ou d'autres électrolytes supports	— 0,3	
Arsenic	As^{III} dans HCl *N*	— 0,4	$As^{III} \rightarrow As$ (?)
		— 0,6	$As \rightarrow AsH_3$ (?)
	As^{III} dans NaOH 0,1 *N* ou KOH	NR	
	As^{III} en solution tartrique neutre ou légèrement alcaline	NR	
	As^{III} en milieu tartrique 0,1 *M* + HCl 0,01 *N*	— 1,1	
	As^V en milieu acide, neutre ou alcalin	NR	
Azote	NO_3^- ou NO_2^- dans LiCl 0,1 *N* ou $N(CH_3)_4Cl$	— 2,1	NO_3^- ou $NO_2^- \rightarrow NH_3$
	NO_3^- ou NO_2^- dans $CaCl_2$ 0,1 *N*, $MgCl_2$ ou $SrCl_2$	— 1,8	
	NO_3^- ou NO_2^- dans $LaCl_3$ 0,1 *N* ou $CeCl_3$	— 1,2	
	NO dans HCl dilué	— 0,77	$NO \rightarrow NH_4^+$
	CNS^- 0,001 *N* dans KNO_3 0,1 *N*	+ 0,18	$2CNS^- + Hg \rightarrow Hg(CNS)_2 + 2e$
	CN^- 0,001 *N* dans NaOH 0,1*N*	— 0,45	$2CN^- + Hg \rightarrow Hg(CN)_2 + 2e$
Baryum	LiCl 0,1 *N*, $N(CH_3)_4Cl$, ou $MgCl_2$	— 1,90	
Béryllium	$BaCl_2$ ou $BeSO_4$ sans électrolyte support	— 1,8	Précédé par la vague de l'hydrogène.
Bismuth	Bi^{III} dans H_2SO_4 0,1 *N*	— 0,04	Probablement $Bi^{III} \rightarrow Bi$
	Bi^{III} dans HNO_3 *N*	— 0,01	
	Bi^{III} dans HCl *N*	— 0,08	
	Bi^{III} dans tartrate 0,3 *M* (*p*H 4,5)	— 0,29	
	$Bi(OH)_3$ en solution saturée dans KOH *N*	— 0,6	
Brome	BrO_3^- dans KCl 0,1 *N*	— 1,65	$BrO_3^- \rightarrow Br^-$
	BrO_3^- dans NH_4Cl 0,1 *N*	— 1,52	
	BrO_3^- dans $CaCl_2$ 0,1 *N*, $BaCl_2$ ou $SrCl_2$	— 1,32	
	BrO_3^- dans $LaCl_3$ 0,01 *N*	— 0,63	
	BrO_3^- dans H_2SO_4 0,1 *N*	+ 0,13	
	Br^- 0,001 *N* dans KNO_3 0,1 *N*	+ 0,1	Vague anodique de la réaction $2Hg + 2Br^- \rightarrow Hg_2Br_2 + 2e$

NR : non réductible.

Eléments	Electrolytes supports	$E_{1/2}$	Observations
Cadmium	KNO_3, HNO_3 ou H_2SO_4 *N*.....	— 0,586	
	KCl *N*, ou HCl.....	— 0,642	
	KCl 0,1 *N* ou HCl.....	— 0,599	
	KI *N*	— 0,74	
	Solution tartrique 0,5 *M* (*p*H 4-8)....	— 0,64	
	KCN *N*	— 1,18	
	NH_4OH *N* + NH_4Cl *N*.....	— 0,81	
Calcium	En solution dans les sels de tétraméthylammonium.....	— 2,2	
Césium	$N(CH_3)_4Cl$ 0,1 *N* ou $N(CH_3)_4OH$.....	— 2,10	
Chlore	ClO_3^- et ClO_4^-	NR	
	Cl^- 0,001 *N* dans KNO_3 0,1 *N*.....	+ 0,25	Vague anodique de la réaction $2Hg + 2Cl \rightarrow Hg_2Cl_2 + 2e$
Chrome	Cr^{III} dans KCl 0,1 *N* ou NH_4ClO_4.....	— 0,91	$Cr^{III} \rightarrow Cr^{II}$
		— 1,47	$Cr^{II} \rightarrow Cr$
	Cr^{III} en solution saturée d'acide tartrique	— 1,0	Probablement $Cr^{III} \rightarrow Cr^{II}$
	Cr^{III} dans pyridine 0,1 *M* + Chlorure de pyridine 0,1 *N*.....	— 0,95	
	CrO_4^- dans NaOH *N*.....	— 0,85	$Cr^{VI} \rightarrow Cr^{III}$
	CrO_4^- dans KCl 0,1 *N*.....	— 0,3	
		— 1,0	$Cr^{VI} \rightarrow Cr^{III}$
		— 1,5	$Cr^{III} \rightarrow Cr^{II}$
		— 1,7	$Cr^{II} \rightarrow Cr$
	CrO_4^- dans NH_4Cl 0,1 *N* + NH_4OH...	— 0,35	$Cr^{VI} \rightarrow Cr^{III}$
	à *p*H 8 à 9.....	— 1,7	$Cr^{III} \rightarrow Cr$
Cobalt	Co^{II} dans KCl 0,1 *N* ou NaCl.....	— 1,20	$Co^{II} \rightarrow Co$
	Co^{II} dans NH_4OH *N* + NH_4^+ *N*.....	— 1,30	
	Co^{III} dans NH_4OH *N* + NH_4^+*N*	— 0,5	$Co^{III} \rightarrow Co^{II}$
		— 1,3	$Co^{II} \rightarrow Co$
	Co^{II} dans pyridine 0,1 *M* + chlorure de pyridine 0,1 *M*	— 1,07	
	Co^{II} dans KCNS *N*.....	— 1,03	
	Co^{III} dans KCN *N*.....	— 1,30	$Co^{III} \rightarrow Co^{II}$
	Co^{II} en solution tartrique *M*.....	— 1,6	
Cuivre	KNO_3 0,1 *N* ou NH_4ClO_4.....	+ 0,02	$Cu^{II} \rightarrow Cu$
	NH_4OH *N* + NH_4Cl *N*.....	— 0,24	$Cu^{II} \rightarrow Cu^{I}$
		— 0,50	$Cu^{I} \rightarrow Cu$
	KCNS 0,1 *N*.....	— 0,02	$Cu^{II} \rightarrow Cu^{I}$
		— 0,39	$Cu^{I} \rightarrow Cu$
	Pyridine 0,1 *M* + chlorure de pyridine 0,1 *M*.....	+ 0,05	$Cu^{II} \rightarrow Cu^{I}$
		— 0,25	$Cu^{I} \rightarrow Cu$
	Cu^{II} dans KCN.....	NR	décomposition; pas de vague
	Cu^{II} dans tartrate 0,5 *M* neutre.....	— 0,10	
Eau oxygénée	En solutions tampons de *p*H 2 à 10, et dans KCl 0,1 *N*.....	— 0,94	Vague très plate

NR : non réductible.

Eléments	Electrolytes supports	$E_{1/2}$	Observations
Etain	Sn^{II} dans $HClO_4$ 2 *N*	NR	Pas de réduction avant l'évolution de l'hydrogène
	Sn^{II} dans $HClO_4$ 2 *N* + NaCl 0,5 *N* (HCl)	— 0,35	$Sn^{II} \rightarrow Sn$
	Sn^{IV} dans $HClO_4$ 2 *N*	NR	Pas de réduction avant l'évolution de l'hydrogène
	Sn^{IV} dans $HClO_4$ 2 *N* + NaCl 0,5 *N* (HCl)	— 0,47	$Sn^{IV} \rightarrow Sn$
	Sn^{IV} dans NaOH *N*	— 1,2	$Sn^{IV} \rightarrow Sn^{II}$
	Sn^{II} dans NaOH *N*	— 1,55	$Sn^{II} \rightarrow Sn$
	Sn^{II} en solution alcaline de citrate	— 0,8	La solution se décompose pour donner Sn^{IV}
	Sn^{II} en solution saturée d'acide tartrique	— 0,05	vague anodique : $Sn^{II} \rightarrow Sn^{IV}$
Europium	$Eu_2(SO_4)_3$ 0,01 *M* sans électrolyte support	— 0,67	$Eu^{III} \rightarrow Eu^{II}$
		— 2,47	$Eu^{II} \rightarrow Eu$ (?)
Fer	Fe^{III} dans KCl, HCl, $HClO_4$, etc.		Le courant de diffusion de $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$ est obtenu pour une f. e. m. appliquée de zéro.
	Fe^{II} dans KCl 0,1 *N* ou $BaCl_2$	— 1,3	$Fe^{II} \rightarrow Fe$
	Fe^{II} dans NH_4ClO_4 *N*	— 1,45	$Fe^{II} \rightarrow Fe$
	Fe^{III} et (ou) Fe^{II} dans l'oxalate de potassium *M*	— 0,24	$Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$ réversible
	Fe^{III} dans KF *N*	— 1,36	$Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$
	Fe^{III} dans citrate de sodium 0,5 *M*	— 0,35	$Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$
	Fe^{III} et (ou) Fe^{II} en solution tartrique alcaline	— 0,9	$Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$
	Fe^{III} dans $(NH_4)_2CO_3$ *M*	— 0,44	$Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$
		— 1,52	$Fe^{II} \rightarrow Fe$
	Fe^{III} dans KOH *N* + 8 % mannitol	— 0,9	$Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$
		— 1,5	$Fe^{II} \rightarrow Fe$
	$Fe(OH)_2$ solution saturée dans NaOH *N*	— 1,46	$Fe^{II} \rightarrow Fe$
	$Fe(CN)_6^{--}$ dans KCl 0,1 *N*	+ 0,2	$Fe(CN)_6^{-3} \rightarrow Fe(CN)_6^{-4}$
Gallium	Ga^{III} dans HCl 0,001 *N*	— 1,1	
	Ga^{III} en milieu ammoniacal	— 1,5	
	Ga^{III} dans NaOH *N*	NR	
Hydrogène	HCl 0,001 *N* dans KCl 0,1 *N*	— 1,58	Déplacement du demi-palier de + 0,028 V par augmentation de 10 fois de la concentration en H^+
Indium	$HClO_4$ 0,1 *N*	— 0,95	$In^{III} \rightarrow In$
	KCl 0,1 *N* ou HCl	— 0,561	
	KCl *N*	— 0,597	
	KCl 0,1 *N*	— 0,53	
Iode	IO_3^- dans KCl 0,1 *N*	— 1,05	$IO_3^- \rightarrow I^-$
	IO_3^- dans $HClO_4$ 0,1 *N*	— 0,042	

NR : non réductible.

Eléments	Electrolytes supports	$E_{1/2}$	Observations
	IO_3^- dans KCl 0,1 N + tampon biphtalate 0,1 M (pH 3,2)	— 0,305	
	IO_3^- dans KCl 0,1 N + tampon acétique 0,1 M (pH 4,9)	— 0,500	
	IO_3^- dans citrate de sodium 0,1 M (pH = 5,95)	— 0,65	
	IO_3^- dans phosphate de sodium 0,2 M (pH 7,1)	— 1,05	
	IO_3^- dans KCl 0,1 N + borax 0,05 M (pH 9,2)	— 1,20	
	IO_3^- dans $CaCl_2$, $BaCl_2$ ou $SrCl_2$ 0,1 N	— 0,85	
	IO_3^- dans $LaCl_3$ 0,01 N	— 0,40	
	I^- 0,001 N dans KNO_3 0,1 N	— 0,05	Vague anodique de la réaction $2Hg + 2I^- \rightarrow Hg_2I_2 + 2e$
Lithium	$N(CH_3)_4Cl$ 0,1 N ou $N(CH_3)_4OH$	— 2,27	
Magnésium	$N(CH_3)_4Cl$ 0,1 N	— 2,2	
Manganèse	Mn^{II} dans KCl N	— 1,51	$Mn^{II} \rightarrow Mn$
	Mn^{II} dans NH_4OH 1 M + NH_4Cl N	— 1,65	
	Mn^{II} dans KCNS 0,2 N	— 1,55	
	Mn^{II} dans KCN 1,5 N	— 1,33	A des concentrations plus faibles en CN^- une 2e vague apparaît à — 1,8 V
	Mn^{II} dans tartrate 0,2 M + NaOH 2N	— 0,4	Vague anodique de la réaction $Mn^{II} \rightarrow Mn^{III}$
		— 1,7	Vague cathodique, apparemment $Mn^{II} \rightarrow Mn$
	MnO_4^- dans solution neutre $BaCl_2$	< 0,0	Début de vague à f.e.m. zéro
		— 1,5	Forme réduite inconnue
Mercure	Hg^{II} ou Hg_2^{II} dans HNO_3, $HClO_4$, KCl ou HCl		Début de vague à f. e. m. zéro
Molybdène	Mo^{VI} dans H_2SO_4 18 N	— 0,26	Forme réduite inconnue
	Mo^{VI} dans HNO_3 dilué + acides lactique et oxalique	— 0,35 — 0,5	Forme réduite inconnue
	MoO_4^- en solution neutre ou alcaline	NR	
	Mo^{VI} dans HCl dilué		Vague mal définie débutant à f. e. m. appliquée nulle.
Nickel	KCl N	— 1,1	
	NH_4OH M + NH_4Cl 0,2 N	— 1,06	
	KCNS N	— 0,70	
	Pyridine 0,5 M + chlorure de pyridine 0,5 M	— 0,78	
	KCN N	— 1,40	$Ni^{II} \rightarrow Ni$
	Tartrate neutre M ou plus	NR	

NR : non réductible.

Eléments	Electrolyte support	$E_{1/2}$	Observations
Niobium	Nb^{V} dans HNO_3 *N*	— 0,8	$Nb^{V} \rightarrow Nb^{III}$
	Nb^{V} dans HCl ou NaOH	NR	
Or	Au^{III} dans KOH 2 *N*	— 0,2	Le complexe Au^{III} se décompose lentement
		— 0,4	
		— 1,1	
	Au^{III} dans KCN 0,1 *N*	< 0,0	$Au^{III} \rightarrow Au^{I}$
		— 1,4	$Au^{I} \rightarrow Au$
Oxygène	O_2 dans KCl, HCl, ou NaOH 0,1 *N*	— 0,1	$O_2 \rightarrow H_2O_2$
		— 0,9	$H_2O_2 \rightarrow H_2O$
Plomb	KNO_3 ou HNO_3	— 0,405	
	KCl *N* ou HCl	— 0,435	
	KCl 0,1 *N* ou HCl	— 0,396	
	$HPbO_2^-$ dans NaOH *N*	— 0,755	
	Solution tartrique 0,5 *M* à *p*H 9	— 0,50	
	KCN *N*	— 0,72	
Potassium	$N(CH_3)_4Cl$ 0,1 *N* ou N $(CH_3)_4OH$	— 2,13	
Radium	Ra^{++} dans KCl 0,1 *N* ou LiCl	— 1,84	
Rhénium	ReO_4^- dans KCl 0,1 *N*	— 1,4	$Re^{II} \rightarrow Re^{IV}$ (?)
	ReO_4^- dans tampon phosphate 0,1 *M* (*p*H 7,2)	— 1,45	
	ReO_4^- dans HCl *N*	— 0,3	
Rubidium	$N(CH_3)_4Cl$ 0,1 *N* ou $N(CH_3)_4OH$	— 2,03	
Samarium	$Sm_2(SO_4)_3$ 0,01 *M* sans électrolyte support	(— 1,68)	$Sm^{III} \rightarrow Sm^{II}$
		(— 1,97)	$Sm^{II} \rightarrow Sm$ (?)
Scandium	Sc^{+++} dans KCl 0,1 *N* ou LiCl	— 1,80	$Sc^{III} \rightarrow Sc^{II}$ (?)
Sélénium	$H_2Se\ O_3$ dans HCl *N*	— 0,12	$Se^{IV} \rightarrow Se^{II}$ (?)
		— 0,4	$Se^{II} \rightarrow Se$ (?)
		— 0,55	$Se \rightarrow H_2Se$ (?)
	SeO_3^{--} dans NH_4OH 0,1 *M* + NH_4Cl 0,1 *N*	— 1,5	$Se^{IV} \rightarrow Se$
Sodium	$N(CH_3)_4Cl$ 0,1 *N* ou $N(CH_3)_4OH$	— 2,11	
Soufre	SO_3^{--} en solution neutre ou alcaline	NR	
		— 0,02	Vague anodique : $2\ SO_3^{--} + Hg \rightarrow Hg(SO_3)_2^{--} + 2e$
	H_2SO_3 dans HNO_3 0,1 *N*	— 0,38	$SO_2 \rightarrow H_2SO_2$
	H_2SO_3 en tampon phosphate (*p*H 6)	— 0,67	$HSO_3^{--} \rightarrow S_2O_4^{--}$
		— 1,23	$S_2O_4^{--} \rightarrow S_2O_3^{--}$

NR : non réductible.

Eléments	Electrolytes supports	$E_{1/2}$	Observations
	S^{--} 0,1 *M* dans NaOH 0,1 *N*	— 0,76	Vague anodique : $Hg + S^{--} \rightarrow HgS + 2e$
	$S_2O_3^{--}$ en solution neutre ou alcaline ..	— 0,25	Vague anodique : $2\,S_2O_3^{--} + Hg \rightarrow Hg(S_2O_3)_2^{---} + 2e$
Strontium	LiCl 0,1 *N*	— 2,10	
Tantale	Ta^V dans HCl dilué ou NaOH.....	NR	
Tellure	TeO_3^{--} dans NH_4OH 0,3 *M* + NH_4Cl 0,1 *N*	— 0,7	$TeO_3^{--} \rightarrow Te$
Thallium	Tl^I dans KCl *N*, KNO_3, HCl, NaOH..	— 0,475	
	Tl^I dans KCl 0,1 *N*, KNO_3, HCl, NaOH	— 0,460	
Titane	Ti^{IV} dans HCl 0,1 *N*.....	— 0,81	$Ti^{IV} \rightarrow Ti^{III}$
	Ti^{IV} dans NaOH dilué.....	NR	
	Ti^{III} dans HCl 0,1 *N*.....	— 0,14	Vague anodique : $Ti^{III} \rightarrow Ti^{IV}$
	Ti^{IV} et (ou) Ti^{III} en solution tartrique acidifiée	— 0,44	$Ti^{IV} \rightarrow Ti^{III}$ (réversible)
Tungstène	W^{VI} en milieu alcalin ou neutre.....	NR	
	W^{VI} dans HCl 10 *N*.....	— 0,62	Etat réduit inconnu
Uranium	UO_2^{II} dans KCl 0,1 *N*.....	— 0,15	$U^{VI} \rightarrow U^V$ (?)
		— 0,8	$U^V \rightarrow U^{IV}$ (?)
		— 1,0	$U^{IV} \rightarrow U^{III}$ (?)
	UO_2^{II} dans $(NH_4)_2CO_3$ environ 2 *M* ..	— 0,80	$U^{VI} \rightarrow U^{IV}$ (?)
		— 1,41	$U^{IV} \rightarrow U^{II}$ (?)
	UO_2^{II} dans $(NH_2OH)HCl$ 2 *N*.....	— 0,24	Etat réduit non encore déterminé
Vanadium	V^{III} dans HCl 0,01 *N* + KCl 0,1 *N*...	— 0,85	$V^{III} \rightarrow V^{II}$
	V^V (NH_4VO_3) dans HCl 0,1 *N*.....	0,0	$V^V \rightarrow V^{IV}$
		— 0,9	$V^{IV} \rightarrow V^{II}$
	VO_3^- dans LiOH 0,1 *N*.....	— 1,7	
	VO_3^- dans NH_4OH 6 *N* + NH_4Cl 0,2 *N*	— 1,6	$V^V \rightarrow V^{II}$ (?)
Ytterbium	$Yb_2(SO_4)_3$ 0,01 *M* sans électrolyte support	— 1,4	$Yb^{III} \rightarrow Yb^{II}$
		— 2,0	$Yb^{II} \rightarrow Yb$ (?)
Zinc	KNO_3 *N*	— 1,012	
	KCl *N*	— 1,022	
	KCl 0,1 *N* ou KNO_3.....	— 0,995	
	ZnO_2^{--} dans NaOH *N*	— 1,53	
	$(NH_4)_2C_2O_4$ 0,3 *M*	— 1,3	
	NH_4OH 2 *M* + NH_4Cl 2 *N*.....	— 1,43	
	KCNS 0,1 *M*	— 1,01	
Zirconium	$ZrOCl_2$ 0,001 *M* dans KCl 0,1 *N* + HCl 0,001 *N* ($pH = 3$).....	— 1,65	Précédé par la vague de l'hydrogène $Zr^{IV} \rightarrow Zr$ (?)

NR : non réductible.

D'après KOLTHOFF, I. M. et LINGANE, J. J. *Polarography*, New-York.

INDEX ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS CITÉS

A

Abbott, D. C., 200, 215.
Abou-Eluaga, M. A., 120, 121.
Abrahamczik, E., 257, 262.
Ackeman, H. H., 238, 262.
Adam, J., 541, 544.
Adams, D. F., 529, 543, 545.
Adams, J. A. S., 173, 174, 178.
Adams, P. B., 340, 368.
Adams, S. L., 334, 365.
Addink, N. W. H., 380, 391, 413, 420, 430, 439, 632, 648.
Adelstein, S. J., 395, 423.
Adler, I., 426, 448, 631, 648.
Aepli, O. T., 437, 440.
Aguas da silva, M. T., 538, 543.
Agrinier, H., 117, 118, 120, 121.
Agusauwa, S., 193, 221.
Ahrens, L. H., 55, 60, 281, 282, 302, 372, 380, 391, 405, 410, 411, 416, 420, 425, 439, 440.
Aidarov, T. K., 433, 440.
Airoldi, G., 645, 648.
Akselrud, N. V., 581, 611.
Alekseeva, B. N., 288, 303, 426, 440.
Aleskovsky, V. B., 105, 121.
Alexander, G. V., 343, 361.
Alexander, L. T., 53, 62.
Alexander, O. R., 584, 585, 613.
Alford, W. C., 648.
Alimarin, I. P., 583, 585, 611, 647, 649.
Allan, J. E., 358, 360, 361, 362.
Almassy, G., 171, 178.
Almeida, de, H., 580, 611.
Almond, H., 192, 193, 215, 241, 249, 262.
Altarovici, J., 190, 217.
Alteanu, I., 270.
Alten, F., 148, 154.
Alvarez, R., 654.
Amdur, M. O., 245, 262.
Amy, L. M., 119, 122.
Anders, H. K., 166, 183, 546.
Andersen, B. R., 254, 267.
Andradedias, B., 120, 121.
Andrus, S., 200, 204, 215.
Annell, C. S., 63, 380, 381, 393.
Apt, L., 221.
Archimard, P., 199, 214, 221.
Arefyeva, T. V., 555, 561, 568, 572, 573, 582, 593, 611.
Ariel, M., 593, 611.
Arkley, T. H., 170, 180.
Arnfet, A. L., 121.
Arregheni, E., 468, 469.
Artaud, J., 415, 420, 438, 440.
Ashley, R. W., 633, 648, 653.
Asmus, E., 252, 253, 262.
Asperger, S., 89, 98, 214, 215, 221.
Aspinal, M. L., 190, 217.
Astaf'ev, N. V., 425, 440.
Asuncion-Omarrenteria, M. C., 362.
Atchison, G. J., 645, 648.
Athavale, V. T., 237, 262.
Atkins, D. H. F., 644, 648.
Attini, E., 188, 190, 220.
Aubert, H., 348, 366.
Aubry, J., 200, 215, 564, 573, 591, 611.
Audubert, R., 88, 96.
Ault, R. G., 249, 263.
Austerweil, G. V., 101, 121.
Axelrod, J. M., 631, 648.
Axley. J. H., 47, 55, 60, 170, 179.
Ayres, G. H., 196, 215.

B

Baadsgaard, H., 247, 263.
Babaev, A. Z., 204, 215.
Babaiev, A. V., 437, 440, 468 469.
Babina, M. D., 439, 441.
Babler, B. J., 150, 154.
Bacckmann, A., 184.
Bacelo, J., 188, 189, 215.
Bacon, A., 263, 634.
Badoz-Lambling, 523.
Baer, W, K., 386, 392.
Bagott, E. R., 107, 121, 211, 215.
Bagshawe, B., 90, 96, 97, 173, 178.
Bailey, R. E., 219.
Baird, G. B., 55, 60.
Baistsocchi, R., 288, 302.
Bajescu, N., 552, 555, 557, 564, 569, 573, 591, 592, 611.

Baker, M. R., 329, 368.
Baker, S. C., 487, 491.
Baldi, F., 306, 309, 322.
Balis, E. W., 651.
Ball, R. G., 615.
Ballard, J. W., 418, 422, 439, 447.
Ballinger, J. C., 468, 471.
Bambach, K., 90, 97, 590, 597, 612, 617.
Bandemer, S. L., 249, 265.
Bane, R. W., 593, 611.
Bankovsky, Y. A., 204, 215.
Banks, C. V., 144, 155, 161, 178, 181, 220, 240, 264, 532, 546.
Banks, T. E., 649.
Bannerjee, D. K., 51, 60, 234, 235, 263.
Bannerjee, N. N., 164, 176, 178, 240, 263.
Banyard, W. H., 449.
Baranska, H., 340, 362.
Barbaud, J., 644, 652.
Barbier, G., 227, 231, 263.
Bardocz, A., 287, 288, 289, 290, 302.
Barker, F. B., 174, 183.
Barker, G. C., 520, 521, 523.
Barney, J. E., 400, 404, 414, 417, 420, 435, 436, 440.
Barnes, H., 623, 644, 649.
Barnes, W. J., 654.
Baron, H., 50, 60, 69, 85, 170, 176, 178, 189, 192, 193, 200, 204, 215, 231, 263,
Barrett, F., 108, 121, 214, 215.
Barros, M. Y., 425, 440.
Barrows, H. L., 566, 573,
Barry, W. H., 482, 491.
Barshad, I., 54, 60.
Bartholomay, 329, 368.
Bartlet, J. C., 223, 429, 440.
Bartley, W., 177, 178, 211.
Barton, C. J., 235, 263.
Basset, M., 231, 263.
Bassin, M., 146, 154.
Bastian, R. P., 645, 650.
Bastings, L., 264.
Bate, G. L., 644, 648, 649.
Bats, J., 45, 57, 60, 217.
Bauer, H. H., 519, 523.
Baumann, E., 3, 10.
Bayev, F. K., 572, 573, 588, 593, 611.
Beacon, I. R., 649.
Beale, H. J., 434, 440.
Beale, P. T., 449.
Beamer, W. H., 645, 648.
Beamish, F. E., 196, 197, 215, 217, 224.
Bean, L., 343, 362.
Bear, F. E., 45, 49, 54, 60, 62, 75, 86.
Beck, B., 347, 366.
Beck, G., 151, 154, 162, 169, 178.
Beck, H., 47, 62, 80, 86, 182.
Beckwith, R. S., 53, 60, 170, 182.
Bedi, R. D., 98.
Beeson, K. C., 200, 215, 630, 653.
Beeston, J. M., 177, 178.
Beintema, J., 397, 420.
Belayev, Y. I., 423.
Beley, J., 58, 60.
Belic, H. J., 433, 449.
Beljaev, J. I., 427, 429, 440.
Bell, P. R., 641, 649.
Bellack, E., 257, 263.
Benavente, E. F., 425, 446.
Bender, S. L., 632, 654.
Benesch, R., 572, 573.
Benesch, R. E., 572, 573.
Benko, I., 426, 440.
Benne, E. J., 169, 178, 210, 211, 215, 218.
Bennett, W. J., 434, 440.
Bentley, W. C., 644, 656.
Beran, P., 602, 612.
Berg, H., 508, 523.
Berger, K. C., 48, 54, 55, 60, 61, 227, 228, 231, 263, 265.
Bergman, G., 436, 445.
Bergstrand, H., 340, 365.
Berk, A. A., 164, 180.
Berkhout, H. W., 247, 249, 263.
Bernam, E. C., 184.
Bernard, C., 2, 3, 10.
Berneking, A. D., 352, 362.
Berta, R., 433, 440.
Bertrand, D., 53, 60, 164, 178, 429, 440, 451, 469.
Bertrand, G., 3, 10, 429, 440.
Bessman, S. P., 245, 263.
Besson, J., 532, 543.
Beszedes, S. G., 452, 469.
Betremieux, R., 45, 47, 60.
Betz, L. D., 200, 221.
Beveridge, J. S., 609, 611.
Beverly, M. L., 179.
Bewick, H. A., 233, 235, 240, 267.
Beyer, K. W., 437, 440.
Bézier, D., 37, 43, 66, 74, 85, 88, 97, 128, 137, 141, 522, 524.
Bhaduri, B. N., 309, 322.
Bickford, C. F., 173, 178.
Bien, G. S., 55, 60, 549, 573.
Biggs, D. A., 227, 269.
Bighi, G., 52, 60, 176, 178, 200, 204, 216.
Bilimovich, G. N., 647, 649.
Bird, E. J., 367.
Birks, F. T., 438, 440.
Birks, L. S., 633, 634, 649.
Birmancevic, M., 206, 221.
Bishof, J. R., 580, 611.
Biswas, T. D., 52, 60.
Bittel, R., 52, 60, 176, 178.
Black, I. A., 309, 310, 322.
Black, R. A., 173, 174, 184.
Black, R. H., 489, 492.
Black, W. A,. 428, 441.
Blades, R. T., 445.

Bladshaw, G., 189, 220.
Blair, A. J., 204, 215.
Blanquet, P., 165, 178.
Blasius, S., 240, 263.
Blazek, A., 533, 545.
Blazevic, K., 204, 222.
Bloch, L., 256, 263.
Block, L. C., 429, 441.
Block, R. J., 108, 121.
Bobtelsky, M., 200, 216.
Bock, R., 151, 154.
Bode, H., 254, 263, 334, 348, 362.
Bodunkov, B. F., 340, 367.
Boeschoten, F., 483, 492.
Boettner, E. A., 419, 420.
Bohuon, C., 204, 216.
Bois, du, E., 473, 492.
Boiteux, H., 283, 284, 285, 302, 324, 327, 366.
Bolin, D. W., 122.
Bolkh, I. M., 448.
Bollier, M. E., 202, 204, 221.
Boltz, D. F., 160, 162, 181, 183, 213, 215, 220, 251, 268, 583, 611.
Boltz, G., 221, 247, 269.
Bonastre, J., 245, 263, 542, 544, 559, 566, 573, 590, 591, 611.
Bonig, G., 51, 52, 60, 115, 121, 193, 204, 210, 211, 216, 252, 253.
Bonsack, J. P., 142, 155.
Borchardt, L. G., 203, 204, 216.
Boretskaya, V. A., 552, 573.
Borisenok, L. A., 425, 441.
Borkowski, G. J., 641, 649.
Borlera, M. L., 543, 544, 565, 568, 573, 592, 611.
Borovik-Romanona, T. F., 427, 441.
Borrowdale, J., 231, 263.
Borsov, V. P., 436, 441.
Boruff, C. S., 148, 154.
Bory, J., 190, 217.
Bot, O., 573, 612.
Bothwell, T. H., 189, 190, 215.
Bottini, E., 27, 43, 45, 51, 60.
Boucherle, A., 190, 215.
Boudene, C., 581, 613, 617.
Bouhorst, C. W., 254, 263.
Boulin, R., 240, 263.
Bouman, J., 257, 263.
Bouza, A. P., 169, 181.
Bovay, E., 348, 362.
Bove, C., 338, 366.
Bowen, H. J. M., 644, 649.
Boyard, G., 573, 592, 611.
Boyd, B. R., 436, 443, 468, 470.
Boyd, J. R., 175, 177, 178.
Boyden, R., 4, 10.
Boylan, D. R., 263.
Boyle, A. J., 220, 367.
Brabant, H., 559, 566, 573, 585, 591, 603, 611.
Bradacs, L. K., 623, 649.
Bradbury, W. C., 266.
Bradfield, E. G., 177, 178.
Bradford, G. R., 56, 63, 75, 87, 203, 204, 211, 222, 406, 416, 423, 428, 450.
Brammel, W. S., 210, 211, 215.
Brancie-Grillot, 645, 649.
Brandt, C. S., 632, 649.
Brandt, W. W., 159, 164, 178, 183.
Brantley, J. C., 153, 155.
Brantner, H., 207, 222.
Brash, M. P., 439, 441.
Braun, H. E., 400, 414, 420, 428, 441.
Bray, R. H., 51, 60, 200, 219, 264.
Breckpott, R., 90, 97, 482, 492.
Breda, E. J., 608, 617.
Brehm, R. K., 483, 492.
Brewer, F. M., 425, 426, 446.
Breyer, B., 526, 544.
Brezina, M., 522, 523, 556, 573.
Bricker, C. E., 95, 97, 98, 161, 165, 171, 178, 183, 344, 348, 363, 550, 561, 572, 577, 594, 617.
Bridges, C. L., 247, 263.
Briggs, R. M., 596, 614.
Bright, H. A., 106, 122, 167, 181.
Brimley, R. C., 108, 121.
Briner, G. P., 119, 122.
Brito, A. C., 390, 391, 392.
Brode, W. R., 260, 261, 262, 268, 282, 302, 432, 441.
Broderick, E. J., 340, 362.
Bronk, L. B., 651.
Brooks, E. J., 633, 649.
Brooks, L. S., 433, 448.
Brooksbank, W. A., 636, 644, 645, 649.
Brookshier, R. K., 166, 178.
Brownlee, J. L., 456, 650.
Brown, E. D., 106, 122, 218.
Brown, E. G., 188, 215, 254, 263.
Brown, H., 656.
Brown, J. G., 105, 122.
Brown, R. S., 227, 231, 263.
Brownell, P., 361, 362.
Brucelle, C., 432, 441.
Brucer, M., 644, 654.
Bruckel, K. W., 431, 441.
Bruckl, A., 527, 545.
Brumbauch, R. J., 340, 362.
Brunel, A., 45, 47, 58, 60.
Bruner, H. D., 644, 654.
Bruno, B. M., 615.
Brustier, V., 430, 441.
Bryan, F. R., 433, 435, 448.
Bryan, H. A., 350, 362.
Bryant, W. A., 466, 471.
Bubernak, J., 645, 650.
Buchanon, M. L., 122.
Buckert, H., 289, 290, 302, 487, 488, 492.
Bucklow, I. A., 538, 544.
Budenz, R., 532, 543.

Buell, B. E., 348, 362.
Buffoni-Nardini, 214, 215.
Bulovova, M., 581, 611.
Burcar, P., 220.
Burdett, 211, 220.
Burger, J. C., 345, 363.
Burger, J. L., 190, 217.
Burianek, J., 591, 611.
Burkey, R. E., 216, 245, 264.
Burlacu, G., 573, 612.
Burnet, H. M., 204, 223.
Burriel-Marti, F., 46, 60. 69, 85, 192, 193, 215, 230, 231, 264, 285, 302, 324, 338, 345, 346, 347, 362, 398, 420.
Butler, J. P., 203, 204, 215.
Butler, J. R., 426, 441.
Butler, T. A. 156.
Butt, E. M., 430, 441.
Butts, P. G., 532, 544, 571, 573.
Byerly, W. M., 183.
Byers, D. H., 439, 444.
Byers, H. G., 4, 10.
Bykhovskaya, M. S., 439, 441.
Byrd, C. H., 161, 178, 181, 220.
Byrn, B. J., 152, 155.
Byrov, I. E., 608, 612.

C

Cadiou, P., 340, 362, 420, 427, 441.
Cahnmann, H. J., 180.
Cain, C., 350, 363.
Caldas, A., 188, 189, 217.
Caldecourt, V. J., 473, 481, 493.
Calkins, R. C , 231, 264.
Callicoat, D. L., 230, 264.
Calvery, H. O., 4, 10.
Calvez, J., 45, 52, 57, 60, 217.
Camerer, L., 402, 413, 417, 422, 428, 449.
Campbell, C. S., 427, 441.
Campbell, J. T., 632, 650.
Campbell, M. E., 146, 148, 155, 202, 220, 236, 237, 240, 249, 251, 268.
Campbell, W. J., 631, 650.
Campen, W. A. C., 192, 193, 216.
Candura, F., 210, 211, 223.
Capelle, R., 202, 216.
Carl, H. F., 631, 650.
Carlier, S., 572, 577, 588, 593, 617.
Carlson, A. B., 240, 264.
Carlsson, C. G., 487, 492.
Carlton, J. K., 266.
Carobbi, G., 428, 441.
Carpenter, R. O., 473, 492.
Carrigan, R. A., 45, 60, 69, 85, 427, 441.
Carritt, D. E., 121, 551, 559, 566, 570, 573, 591, 612.
Carron, M. K., 447.
Carruthers, C., 526, 544.
Carson, R., 550, 573, 582, 612.
Cassidy, M., 108, 121.
Castagnou, R., 249, 264.
Cavanagh, M. B., 632, 633, 650.
Cave, G. C. B., 561, 573.
Cavell, A. J., 247, 264.
Cernatescu, R., 549, 557, 564, 569, 573, 592, 612.
Cervenka, R., 607, 612.
Chabannes, J., 227, 231, 263.
Chaika, M. P., 423.
Chakrabartty, M. M., 120, 123, 147, 148, 154.
Challis, H. J. G., 147, 148, 154.
Chalmers, J. G., 653.
Chambers, W. E., 359, 361, 365.
Chandler, A. B., 343, 363.
Chapman, C. A., 425, 441.
Chapman, F. W., 159, 164, 182, 190, 195, 202, 204, 223, 245, 270.
Charlot, G., 37, 43, 66, 74, 85, 88, 97, 128, 137, 141, 165, 178.
Chase, D. L., 443.
Chatagnon, C., 200, 204, 216.
Chatagnon, P., 200, 204, 216.
Chatellus, G., 164, 178.
Chaudron, G., 4.
Cheftel, H., 242, 264.
Chen, P. S., 246, 264.
Chenery, E. M., 234, 264.
Cheng, K. L., 174, 175, 178, 179, 196, 216, 252, 254, 264.
Cherkesov, A. I., 623, 650.
Chia-Chen-Chu Kang, 634, 650.
Chichilo, P., 75, 85, 399, 414, 416, 420, 437, 441.
Chierego, W., 200, 204, 216.
Childs, E. B., 382, 392, 398, 404, 416, 420, 436, 441.
Chilton, J. M., 192, 195, 216.
Chirkinyants, G., 433, 441.
Cholak, J., 25, 43, 90, 97, 211, 212, 214, 216, 234, 235, 245, 264, 326, 343, 344, 345, 362, 569, 573, 590, 612.
Chow, D., 239, 597, 612.
Chow, T. J., 342, 343, 362.
Christiansen, G. G., 341, 366.
Christie, A. A., 176, 179, 190, 204, 211, 216, 245, 264.
Chundela, B., 249, 250, 264.
Cihal, K., 591, 611.
Cipriani, C., 428, 441.
Cirilli, V., 173, 179, 540, 544.
Cittanova, J., 438, 440.
Claassen, R. I., 148, 154.
Claessen, A., 161, 179, 233, 235, 264.
Clark, G. R., 634, 650.
Clark, L. J., 47, 55, 60, 179, 192, 193, 215.
Clark, R. L., 641, 649.
Clark, R. O., 249, 268, 595, 613.

Clark, R. T., 170, 172, 179, 184, 204, 224.
Clarke, B. L., 96, 97.
Clemency, C., 264.
Clinch, J., 162, 179.
Clippeleir, M. C., 482, 492.
Cluett, M. L., 195, 216.
Codek, J., 607, 612.
Codell, M., 172, 181, 231, 240, 247, 264, 532, 536, 543, 544, 545, 553, 555, 560, 576, 580, 615.
Coe, R. R., 254, 257, 266.
Coffin, A. N., 449.
Cogbill, E., 226, 231, 264.
Cohen, A. J., 236, 238, 269.
Cohn, G., 526, 544.
Cohn, W. E., 103, 124.
Coillie, L., 585, 612.
Coindet, J. F., 3, 10.
Coleman, C. H., 247, 265.
Colgate, S. O., 195, 224.
Coll, H., 271.
Collat, J., 597, 612, 623.
Collat, J. W., 236, 264, 650.
Collier, H. E., 327, 362.
Colliss, B. A., 164, 178, 240, 263.
Compaan, H., 164, 179.
Conciero da Costa, 256, 264.
Connally, R. E., 640, 650.
Connor, J., 45, 62, 75, 398, 422, 427, 428, 445, 448.
Connor, R. T., 410, 411, 417, 420, 428, 441.
Conrad, A. L., 340, 343, 363, 436, 450.
Conway, J. B., 327, 328, 363, 368.
Cook, C. S., 650.
Cooke, D., 533, 544.
Cooke, W. D., 88, 97.
Cooley, E., 380, 393.
Cooney, B. A., 580, 612.
Coons, M. C., 439, 445.
Coop, J. A., 195, 223.
Cooper, M. D., 175, 177, 179, 195, 217.
Cooper, W. C., 557, 563, 564, 573.
Copeland, L. C., 571, 573, 592, 612.
Copeman, P. R., 176, 179.
Coppenet, M., 46, 52, 57, 60, 201, 204, 217.
Coppins, W. C., 251, 264.
Corey, R. B., 189, 190, 217, 235, 265.
Cori, A., 616.
Coriou, H., 89, 97.
Cornand, P., 647, 651.
Cornec, P. 441.
Cornil, J., 239, 240, 268.
Cornish, P. E., 245, 265.
Cornu, M., 420, 436, 441, 465, 466, 468, 469.
Cortes, I. M., 559, 573.
Cosgrove, J. F., 645, 650, 654.
Cossy, A., 348, 362.
Coulomb, R., 644, 650.
Coulson, R. E., 600, 612.
Coursier, J., 229, 231, 265.
Covington, L. C., 146, 154.
Cowling, H., 210, 217.
Coyle, C. F., 623, 650.
Cozzi, D., 529, 531, 544, 567, 573, 581, 605, 612.
Craft, C. H., 217, 234, 235, 265.
Cramer, F., 108, 121.
Cranston, H. A., 103, 121, 558, 573.
Crawley, R. H. A., 148, 155, 187, 190, 217, 219, 550, 561, 574.
Cristau, B., 249, 265, 566, 577, 599, 612.
Cristow, S., 150.
Cross, J. T., 340, 363.
Crouthamel, C. E., 159, 165, 170, 172, 174, 179.
Cucci, M. W., 144, 154, 623, 650.
Cuker, E., 540, 546.
Culkin, F., 236, 265.
Cullen, N. A., 54, 60.
Cummings, R. W., 559, 576.
Currah, J. E., 196, 217.
Currier, E. W., 437, 447.
Curry, D. R., 568, 574.
Curtis, G. W., 260, 261, 262, 268.
Custot, F., 242, 264.
Cuttita, F., 256, 257, 266, 650.
Cypres, R., 230, 265.
Czekay, A., 240, 263.

D

Dakshinamurti, C., 427, 446.
Damon, G. F., 634.
Daniels, G. J., 650.
Daniels, P. H., 594, 595, 617.
Daniels, R. C., 555, 577.
Danielsson, L., 487, 492.
Danilova, V. I., 417, 420.
Danis, C. M., 650.
Datsenko, O. V., 104, 124.
David, D. J., 361, 363.
Davidson, A. M., 191, 217, 396, 411, 421.
Davidson, J., 254, 265.
Davies, E. B., 54, 61.
Davis, E. N., 634, 651, 653.
Davis, G. K., 203, 204, 211, 220.
Dawson, J. E., 55, 60.
Deal, S. B., 433, 441, 568, 572, 574.
Dean, J., 522, 524.
Dean, J. A., 179, 217, 285, 302, 324, 345, 347, 349, 350, 352, 362, 363, 366, 424, 432, 450, 579, 608, 617, 645, 649.
Dean, J. F., 608, 617.
Dean, L. A., 51, 61, 62, 190, 210, 223.
Debras-Guedon, J., 189, 190, 217, 334, 335, 340, 343, 347, 363.
Dedie, G. A., 437, 445.
Degenhardt, H., 161, 179.

Deinum, H. W., 290, 302, 372, 392.
Dekhrikjan, S. A., 241, 265.
Delassus, G., 560, 567, 568, 572, 574.
Delmarco, A., 531, 546.
Delonay, J. C., 470.
Deloney, J. B., 577.
Demey-Ponsart, 559, 566, 573, 585, 591, 603, 611.
Demidov, A., 438, 441.
Demmel, H., 192, 193, 221.
Dequidt, J., 562, 576, 615.
Derby, S., 443.
Derderian, S. K., 426, 444.
Deschamps, P., 89, 97.
Deschreiber, A. R., 585, 612.
Despaul, J. E., 247, 265.
Despujols, J., 651.
Deterding, H. C., 148, 154.
De Vries, T., 583, 611.
Diamond, J. J., 343, 363.
Dible, W. T., 49, 61, 228, 231, 265.
Dickenmann, R. C., 190, 217.
Didio, S. L., 441.
Diggins, F. W., 149, 154.
Dikhoff, J. A. M., 420.
Dinius, R. H., 27, 43, 50, 62, 86.
Dinusson, W. E., 122.
Dippel, W. A., 344, 348, 363.
Dirian, J., 97.
Diskant, E. M., 340, 363.
Dmytruk, 104, 122.
Dobritzkaja, J. U. I., 169, 179.
Dobrovolskiv, M, F., 566, 574.
Dockalova, L., 543, 545.
Doiwa, A., 338, 363.
Dolezal, J., 527, 541, 544, 550, 553, 555, 557, 561, 572, 574, 582, 593, 602, 603, 605, 607, 612.
Dorfman, S. I., 430, 441.
Doughman, 652.
Douris, R. G., 190, 217.
Downarowicz, J., 434, 442.
Doyle, D. M., 343, 363.
Dozinel, C., 235, 265.
Dreyer, H., 214, 217.
Drosdoff, M., 573.
Druschel, M. L., 546.
Dryer, H. T., 633, 651.
Dubravcic, M., 262, 265, 270.
Dubru, L., 105, 122, 567, 574.
Duca, A., 543, 544, 552, 555, 557, 564, 574, 592, 612.
Ducet, G., 45, 57, 60, 217.
Ducret, L., 228, 265.
Duffendack, O. S., 288, 302, 419, 421, 473, 492.
Duhayon, M. R., 159, 179.
Dumoulin, H., 192, 193, 216.
Duncan, G. D., 262, 265.
Dunning, H. N., 630, 651.
Dunton, P., 631, 653.
Durrum, E. L., 121.
Dussard, C., 227, 231, 268.
Dutoit, P., 10.
Duval, C., 146, 151, 154, 173, 179, 196, 217.
Dvorak, M., 468, 470.
Dwiggins, C. W., 630, 651.
Dyfverman, A., 214, 224.
Dymond, J. A., 644, 649.
Dyroff, G. V., 436, 442, 634, 651.

E

Eagleson, D. A., 469.
Easterday, C. L., 488, 492.
Eastoe, B., 249, 265.
Eastoe, J. E., 265.
Eberhardt, W., 54, 62, 170.
Eberius, E., 244, 265.
Eberle, A. R., 151, 154.
Eccleston, B., 330, 368.
Eckhard, S., 433, 442, 487, 492.
Edgecombe, L. J., 249, 265.
Edginton, G., 54, 62.
Edwards, C. F., 447.
Edwards, C., 652.
Eeckhout, J., 201, 204, 219, 437, 443, 647, 651, 653.
Efendiev, F. M., 420, 421, 425, 426, 442.
Ehmann, W. D., 644, 651.
Eichoff, H. J., 430, 442.
Eikrem, L. O., 483, 492.
Eisfelder, H. W., 429, 442.
Elbeih, I. I., 120, 121.
Elledge, B. E., 326, 364.
Ellestad, R. B., 340, 363.
Ellis, G. H., 262, 265.
Elmquist, R., 151, 155.
Elverjem, C. A., 10.
Elving, P. J., 519, 523, 529, 531, 544.
Engelbrecht, A., 327, 368.
English, F. L., 574.
Enoch, P., 593, 611.
Eotvos, J, W., 595, 614.
Erder, A., 165, 179.
Erdey, L., 179, 433, 442.
Erwall, L. G., 651.
Erwin, T. C., 45, 60, 69, 85, 427, 441.
Eshelman, H. C., 351, 363.
Essen, A. I., 391, 393, 443, 447.
Este, (d'), A., 95, 98, 468, 471, 567, 577.
Ettori, J., 158, 181.
Evans, E. G., 220.
Evans, H., 211, 217.
Evans, R. J., 214, 249, 265.
Evcim, N., 213, 217, 651.
Eve, D. J., 45, 57, 63, 69, 87, 95, 97, 223, 490, 493, 542, 544, 549, 553, 555, 564, 565, 574, 577, 592, 593, 601, 603, 612.
Evstafiev, O. N., 437, 440, 468, 469.
Exler, H., 80, 86.

F

FABIAN, H., 334, 348, 362.
FABRE, R., 589, 591, 613.
FAGEL, J. E., 630, 631, 634, 651.
FAIN, E. E., 421.
FAIRBAIRN, H. W., 322.
FAIRMAN, W.D., 86.
FALCHI, G., 559, 574.
FAL'KOVA, O. B., 424, 432, 445.
FALOON, S. W., 367.
FANCHER, T. W., 631, 652.
FARAG, A., 122, 160, 170, 181, 545.
FARAH, M. Y., 543, 545, 550, 568, 575, 592, 600, 601, 614.
FARMER, V. C., 56, 61, 312, 323, 398, 399, 404, 409, 410, 411, 421, 428, 442.
FARMILO, C. G., 429, 440.
FARNSWORTH, 242, 244, 265.
FARRELL, R. F., 438, 442.
FARREN, A., 123.
FASSEL, V. A., 298, 302, 348, 363, 438, 442, 444, 483, 492, 624, 634, 651, 652.
FAUCHERRE, J., 604, 613.
FAURE, J., 249, 264.
FEATHERS, R. E., 220.
FEIBUSH, A. M., 152, 154.
FEIGL, F., 188, 189, 217, 623, 649, 651.
FELDMAN, C., 437, 442, 460, 469.
FELTHAM, R., 183.
FENOGLIO, M., 390, 392.
FERGUSON, W. S., 4, 10.
FERREIRA, I., 176, 179.
FERRETT, D. J., 591, 613.
FERRETTI, R. J., 174, 182.
FIELDES, M., 45, 61.
FIERSON, W. J., 117, 121, 195, 217.
FILATOVA, V. Y., 143, 155.
FILIPOVA, N. A., 104, 123.
FILMER, 3, 10.
FINEMAN, I., 644, 651.
FINK, A., 52, 61, 334, 363.
FINNEGAN, J. J., 287, 303.
FIORENTINI, A. B., 112, 122.
FISCHEL, A., 217.
FISCHER, 37, 43.
FISCHER, D. J., 506, 523.
FISCHER. D. W., 202, 204, 224.
FISCHER, H., 46, 61, 145, 154, 205, 212, 217.
FISCHER, J., 338, 363, 364.
FISCHER, S., 107, 121.
FISCHER, W., 145, 151, 154.
FLETCHER, L. F., 437, 448.
FLETCHER, M. H., 161, 162, 179, 180, 652.
FLICKINGER, L. C., 433, 442, 456, 469, 487, 492.
FLOTOW, E., 253, 265.
FLYNN, R. M., 246, 265.
FODOR, J., 648, 651.
FONG, J., 270.
FOOTE, P. D., 436, 442.
FORD (de), D. D., 617.
FOREJT, J., 518, 523.
FORNWALT, D. E., 438, 442.
FORRESTER, J. S., 215.
FORSBERG, H. G., 644, 651.
FORSTER, W. A., 200, 217, 651.
FOSTER, L. M., 644.
FOSTERLUE, J. A. C., 426, 442.
FOUCART, C., 164, 179.
FOURNIER, R., 120, 121.
FOWLER, C. A., 469, 471.
FRANCESCO, (de), F., 559, 574.
FRANCESCO, (de), M., 591, 613.
FRANK, L. J. P., 632, 648.
FRANKE, K. W., 4, 10.
FREDIANI, H. A., 150, 154, 187, 223.
FREEDMAN, A. J., 152, 154.
FREEMAN, R. R., 655.
FREMLIN, J. H., 647, 651.
FREN, D. W., 182.
FRETZDORFF, A. M., 566, 577.
FREUND, H., 166, 178.
FRICK, C., 433, 442.
FRIEDEBERG, H., 69, 85.
FRIEDMAN, H., 649, 652.
FRIEDRICH, M., 568, 574, 592, 613.
FRISQUE, A. J., 398, 400, 405, 417, 421, 432, 442.
FROTSCHER, I., 614.
FRY, D. L., 398, 421, 436, 442, 468, 469.
FUGIMOTO, M., 105, 108, 121, 122, 167, 179, 191, 194, 195, 204, 217, 218, 252, 266.
FUGINAGA, T.. 95, 97.
FUGITA, S. 493.
FUJII, Y., 645, 654.
FUKADA, H., 269.
FUKUSHIMA, S., 338, 364.
FULMER, E. I., 156.
FULTON, J. W., 202, 204, 218.
FUMIJO, G., 53, 61.
FUNK, H., 561, 568, 574, 594, 613.
FUNNEL, H. S., 249, 269.
FURMAN, N. H., 89, 97, 348, 363.
FURNICA, M., 573, 612.
FUWA, K., 256, 257, 266, 328, 329, 364, 368.

G

GADDIS, S., 106, 122.
GAGE, D. G., 567, 568, 574, 580, 613.
GAGE, T. B., 155.
GAGLIARDO, F., 564, 577.
GAHLER, A. R., 195, 202, 204, 218.
GAINES, G. L., 657.
GAITANIS, C. D., 644, 651.
GAL, I., 540, 546.
GALLEGO, R., 46, 60, 69, 85, 192, 193, 216, 262, 266.

GALLETA, F. A., 442, 469, 487, 492.
GAMBLE, L. W., 398, 399, 417, 421, 435, 436, 442.
GAMMON, N., 54, 61.
GAMSJAGER, H., 340, 364.
GANCHOFF, J. G., 86.
GANDON, C., 572, 574, 613.
GARCIA-PORRATA, 181.
GARDINER, K. W., 339, 364.
GARNER, A. V., 449.
GATEHOUSE, B. M., 26, 27, 43, 55, 62, 81, 86, 361, 364, 550, 554, 556, 557, 563, 564, 569, 577.
GATES, O. R., 246, 266.
GAUME-MAHN, F., 124, 156, 368.
GAUTHIER, P., 644, 651.
GAYDON, A. G., 327, 364.
GAZZI, I., 288, 302.
GAZZI, V., 452, 469.
GEDDA, O., 188, 190, 218.
GEGECHKORI, N. M., 434, 442.
GEHRKE, C. W., 431, 442.
GEIGER, R. A., 161, 180, 623, 651.
GEIL, H., 430, 442.
GEILMANN, W., 196, 217.
GELDHOF, M. L., 647, 651.
GENT, L. L., 400, 404, 417, 421, 436, 442.
GENTIL, V., 651.
GENTRY, C. H., 233, 266.
GERBER, L., 148, 154.
GERHOLD, M., 174, 180.
GERLACH, W., 279, 302.
GERMAGNOLI, E., 645, 648.
GEROSA, G., 214, 218.
GETCHELL, G., 188, 190, 219.
GHE, A. M., 111, 112, 117, 120, 122, 124.
GIBB, T. R. P., 128, 141.
GIBBONS, D., 644, 651.
GIEFER, L., 254, 269.
GIERST, L., 105, 122, 567, 574.
GIESEN, K., 189, 218.
GILBERT, P. T., 328, 332, 347, 348, 364.
GILL, R. A., 645, 651.
GILL, R. F., 147, 156.
GILLETTE, J. M., 436, 443.
GILLIS, J. 195, 201, 204, 218, 219, 254, 266, 437, 443.
GILMOUR, T. C., 441.
GING, N. S., 247, 266.
GIORDANI, M., 96, 97.
GIOVANNIELLO, T. J .,221.
GIRSCHIG, R., 322.
GISCLAR, J. B., 652.
GLADROW, E. M., 156.
GLAGOLEV, Y. S., 437, 443.
GLAMM, A. C., 617.
GLASS, J. J., 447.
GLASS, J. R., 221, 545.
GLEMSER, O., 189, 218, 224.
GLENDENING, B. L., 340, 364.
GLOVER, J. H., 580, 585, 613.
GLOVER, K. M., 643, 651.
GOBUSH, M., 156.
GODAR, E. M., 584, 585, 613.
GODFREY, E. L., 618.
GODFREY, P. R., 260, 266, 610, 613.
GOLD, H. K., 249, 265.
GOLDBACH, H. J., 120, 123.
GOLDBERG, C., 187, 218.
GOLDBERG, E. D., 55, 60, 549, 573, 631, 653.
GOLDBLUM, R. W., 430, 443.
GOLDSMIDT, V. M., 3, 4, 10.
GOLDSTEIN, D., 651.
GOLDSTEIN, E., 171, 180, 195, 218.
GOLDSTEIN, M. 644, 650.
GOLEB, J. A. 468, 469.
GOLLAND, J. D., 429, 448.
GOLLING, E., 380, 391, 392, 438, 443.
GOLOB, H. R., 306, 319, 323, 380, 392.
GOLOVINA, V. A., 219, 575.
GOODWIN, L. G., 601, 613.
GORBACH, G., 429, 443.
GORBOUNOV, L. B., 438, 441.
GORDON, B. E., 438, 439, 443.
GORDON, B. M., 652.
GORDON, L., 106, 124, 152, 154, 244, 271.
GORDON, N. E., 443.
GORFINKEL, E., 54, 59, 61, 229, 231, 266.
GORHAN, L. W., 447.
GORI, A., 98, 577.
GORODSKIV, V. I., 555, 559, 566, 571, 574.
GORSHKOVA, L. S., 608, 612.
GORT, P. W., 425, 449.
GOS'DVASSER, L., 441.
GOSH-MAZUMDAR, A. S., 88, 95, 97.
GOTO, H., 160, 180, 235, 251, 266, 588, 600, 602, 613.
GOTO, K., 266.
GOTTE, H., 644, 652.
GOTTFRIED, J., 645, 652.
GOTTLIEB, A., 188, 218.
GOUDIE, A. J., 270.
GRAHAM, R. P., 528, 544.
GRAIG, P., 367.
GRAMONT, de, A., 279, 302.
GRAN, G., 202, 218, 230, 231.
GRANFELD, A. L., 434, 449.
GRANT, J., 622, 655.
GRAT-CABANAC, M., 189, 204, 218.
GRAY, D. J. S., 214, 218.
GREAB, J. W., 170, 182.
GREEN, D. E., 160, 180.
GREEN, M., 161, 306, 323.
GREENBERG, P., 173, 180.
GREENBLAN, M., 245, 266.
GREENLEAF, C., 199, 218.
GREGUS, E., 433, 442.
GREMM, W., 96, 98.
GRIFFING, M. E., 245, 266, 652.
GRIFFINI, A. M., 214, 218.
GRIFFITH, F. S., 571, 573, 592, 612.
GRIFFON, H., 644, 652.

GRIFFOUL, R., 627, 628, 652, 655.
GRIGG, J. L., 46, 54, 61, 168, 180.
GRIGGS, M. A., 326, 345, 364.
GRILLOT, E., 649.
GRIMALDI, F. S., 161, 165, 174, 180, 235, 256 257, 266, 623, 652.
GRIMES, W. S., 415, 422.
GRIMMIN, W. R. C., 214, 220.
GRJAZNOVA, E. A., 223.
GROB, R. L., 231, 266.
GROGAN, C. H., 166, 180.
GROOT, T., 420,
GROPP, H. A., 573.
GROSSE, A. V., 327, 328, 363, 364, 365, 368.
GROVE, E. L., 181.
GROWE, H. C., 252, 253, 262, 271.
GRUBB, W. T., 632, 652.
GUBELI, S. O., 160, 180.
GUELBENZU, M. D., 427, 429, 443, 445, 448.
GUERIN, B. D., 193, 218.
GUERIN de MONTGAREUIL, P., 137, 141, 337, 364.
GUEST, R. J., 173, 180.
GUINN, V. P., 641, 652.
GULLSTROM, D. K., 249, 266.
GUNN, E. L., 436, 444, 468, 470, 629, 652.
GUTKINE, R. I., 434, 443.
GWIRTSMAN, J., 254, 257, 266.
GYORBIRO, K., 561, 574, 593, 613.
GYSLING, H., 149, 156.

H

HAERTI, W., 591, 613.
HAGUE, J. L., 106, 122, 218.
HAIGHT, G. P., 600, 601, 613.
HAISSINSKY, M., 88, 95, 97.
HAKKILA, E. A., 631, 653.
HALBROOK, N. J., 557, 568, 575.
HALEY, T. J., 146, 154.
HALL, A. J., 192, 218.
HALL, H. T., 426, 445.
HALL, R. H., 443.
HALL, T. A., 644, 652.
HALLAS, D. G., 124.
HAM, A. J., 436, 443, 470.
HAMAGUCHI, H., 425, 443.
HAMAGUCHI, T., 493.
HAMES, G. E., 361, 365.
HAMM, R., 105, 122, 188, 218.
HAMM, R. E., 521, 523, 597, 613.
HANDROSS, V. O., 483, 493.
HANKINGS, B. E., 654.
HANNICK, A. 492.
HANOFER, E. 173, 174, 180.
HANS, M. A. 485, 487, 492.
HANS, A. M., 424, 432, 443.
HANSEN, J. 436, 442, 443, 491, 492.
HANSEN, K. A., 595, 613.
HANSON, M. W., 254, 266.
HARA, S., 206, 218.
HARDWICK, J. L., 651.
HARLEY, J. H., 257, 270, 522, 523, 623, 652.
HARRIGAN, M. C., 623, 652.
HARRIS, W. E., 595, 614.
HARRISON, G. E., 644, 652.
HARRISON, G. R., 282, 302, 380, 392, 432, 443.
HART, P. C., 575.
HARTER, G. J., 438, 442.
HARTKAMP, H., 102, 124, 195, 223, 235, 270, 271.
HARVEY, A. E., 148, 149, 154.
HARVEY, C. E., 380, 390, 392.
HARVEY, H. W., 247, 266.
HASLER, M. F., 468, 470, 473, 485, 492.
HASTINGS, J., 202, 204, 218.
HATTEMER, J. A., 644, 652.
HAUPT, G., 582, 613.
HAVELKA, B., 424, 432, 443.
HAVENS, W. W., 643, 656.
HAWKINGS, R. C., 560, 575.
HAWLEY, D., 160, 161, 183.
HAWLEY, J. E., 425, 426, 437, 443, 445.
HAYAKAWA, H. 506, 522, 523.
HAYDEN, R., 656.
HAYES, J. R., 109, 124, 264.
HAYES T. J., 188, 216.
HEADY, H. H., 653.
HEALY, M. K., 438, 442.
HECHT, F., 107, 122, 123, 173, 174, 180, 181, 207, 222, 539, 544, 545, 649.
HEE, A., 425, 448.
HEFFELFINGER, R. E., 432, 443.
HEGEMANN, F., 334, 364, 372, 393, 425, 426, 443, 466, 470.
HEGGEN, G. E., 75, 85, 400, 404, 413, 421, 425, 428, 444, 447.
HEIDEL, R. H., 624, 634, 651, 652.
HEIGENER, H., 51, 52, 60, 115, 121, 193, 204, 210, 211, 216.
HEIMBUCH, A., 222.
HEINEN, E. J., 210, 211, 218.
HEINZELMAN, D. C., 410, 411, 417, 420, 428, 441.
HELRICH, K., 104, 122.
HEMALA, M., 609, 613.
HENCL, V., 574.
HENDERSON, S. R., 266.
HENRICKSON, R. B., 169, 180, 200, 204, 218.
HENRY, W. M., 443.
HERMANN, J., 24, 43, 46, 561, 575.
HERRMANN, R., 62, 285, 302, 324, 346, 364.
HERMON, S. E., 161, 181, 200, 221, 468, 470, 532, 545, 555, 576.
HEROS, M. E., 119, 122.
HERT, W., 334, 364.
HESS, D. 141, 656.
HESSE, G., 128, 141.
HETTEL, H. J., 444.
HEUKELEKIAN, H. 596, 616.

Hewaidy, I. F., 544, 575.
Hewitt, E. J., 10.
Heyes, J., 473, 493.
Heyndryckx, P., 119, 123, 219.
Heyrovsky, J., 498, 502, 518, 522, 523.
Hibbard, R. P., 417, 421.
Hickling, A., 95, 97.
Higashiro, T. 256, 266.
Higgons, D. J., 54, 59, 61, 227, 231, 266.
Hiiro, K., 229, 231, 269.
Hilger, A., 356, 364, 444, 491, 492.
Hill, U. T., 235, 240, 266.
Hillerand, W. F., 522, 523.
Hine, G. J., 641, 652.
Hines, E., 160, 180.
Hinsvark, O. N., 341, 364, 565, 566, 575.
Hintzsche, E., 214, 218.
Hirt, R. C., 634, 652.
Hitchcock, R. D., 428, 444, 452, 467, 470.
Hjelte, B. E., 165, 179.
Hoar, T. P., 538, 544.
Hodge, E. S., 306, 319, 323, 337, 366, 380, 386, 392.
Hodgkins, C. R., 436, 442, 443, 491, 492.
Hodgkiss, W. S., 52, 62.
Hodgson, H. W., 580, 585, 613.
Hoeck, B. C., 634.
Hoens, M. F., 395, 410, 421, 483, 492.
Hoff, D. J., 53, 61.
Hoffmann, J. I., 47, 61, 167, 177, 180, 181, 237, 269.
Hoffmann, W. S., 148, 154.
Hofmann, P. 550, 555, 561, 572, 574, 593, 612.
Hoggan, G. D., 464, 468, 470.
Ho-I-Djen, 419, 421.
Holmes, D. G., 80, 86, 187, 189, 190, 219.
Holmes, R. S., 45, 61, 188, 199, 210, 219, 245, 266.
Holmquist, C. E., 591, 615.
Holt, P. F., 267.
Hoogland, P. L., 372, 392.
Hope, R. P., 169, 180.
Hopps, G. L., 164, 180.
Hormann, H., 322, 323.
Horn, G., 508, 523.
Horton, A. D., 161, 180, 234, 256, 267.
Horton, C. A., 107, 122, 623, 657.
Hortsman, E. L., 340, 363, 364.
Hoschek, E., 581, 616.
Hoste, J., 201, 204, 218, 219, 254, 267, 653.
Houff, W. H., 575.
Houk, W. W., 630, 651, 652, 655.
Hourigan, H. F., 601, 602, 613.
Hourlier, P., 482, 484, 491, 492.
House, H. P., 348, 366.
Hovork, A. F., 471.
Hower, J., 631, 652.
Howling, H. L., 340, 364.
Hubbard, D. M., 25, 43, 212, 214, 216, 234, 235, 245, 252, 264, 267, 326, 343, 344, 345, 362, 558, 569, 573, 575.
Hubis, W., 595, 613.
Huffmann, A. A., 634, 654.
Huizenga, J. R., 644, 649, 651.
Hulanicki, A. 550, 572, 575, 614.
Hume, D. N., 152, 154, 561, 573, 617.
Hummel, R. W., 644, 652.
Humphries, E. C., 339, 364.
Hunt, D. J., 435, 437, 444.
Hunt, R. E., 650.
Hunter, G., 267.
Hunter, L. E., 363.
Hure, J., 97, 152, 154, 265.
Husson, C. 390, 393.
Hu-Yen-Hwa, 529, 544.
Hynek, R. J., 90, 97, 231, 233, 235, 267.

I

Ievins, A. F., 204, 215.
Iida, C., 425, 444.
Iijima, H., 433, 444.
Ikeda, N., 427, 444.
Ikeda, S., 343, 345, 346, 364, 365, 600, 613.
Il'ina, E. V., 436, 441.
Ilkovic, D., 502, 523.
Inagaki, M., 426, 444.
Inczedy, J., 179.
Indichenko, L. N., 390, 392.
Ingamells, L. O., 247, 267.
Ingham, M. G., 256, 277, 647, 652, 656.
Ingram, B., 266.
Ioanid, N., 591, 616.
Ippoliti, P., 96, 97.
Irving, H., 623, 644, 652.
Iseri, L. T., 367.
Isermeyer, H., 147, 156.
Iserwood, H., 146, 156.
Ishibashi, M., 97, 623, 652.
Ishida, R., 345, 365.
Ishihara, Y., 181, 540, 544.
Ishikawa, T., 181.
Israel, Y., 555, 561, 568, 572, 575.
Issa, I. M., 544, 575.
Issa, R. M., 543, 544, 575.
Ito, I. 181.
Ivanov-Emin, B. N., 583, 585, 611.
Ivantscheff, 86.

J

Jablonski, F., 592, 613.
Jackson, B. K., 105, 122.
Jackson, H., 188, 219.
Jackson, M. C., 57, 61, 69, 86, 556, 557, 563, 564, 566, 576.
Jackson, M. L., 190, 217, 235, 265.

JACOB, A., 160, 180.
JACOBS, R. M., 438, 442, 443.
JACOBSON, S.D., 367.
JACQUIN, P., 226, 227, 231.
JAKOVLEVA, S. A., 440.
JAKUSHINA, S. I., 176, 180.
JAMES, J. A., 640, 645, 652.
JANSEN, E., 192, 193, 219.
JAUDON, E., 164, 182, 572, 574.
JAVILLIER, M., 148, 154.
JAYCOX, E. K., 434, 444.
JEAN, M., 240, 250, 251, 267.
JEFFERY, P. G., 170, 173, 180.
JENKINS, E. N., 263, 646, 652.
JENKINS, I. L., 520, 521, 523.
JENSEN, R., 589, 614.
JENTZSCH, D., 581, 614.
JEROME, H., 201, 204, 219.
JERRIM, D. M., 169, 178.
JERVIS, R. E., 645, 653.
JIMENEZ-GOMEZ, S., 264, 398, 420.
JOHANSSON, A., 214, 219.
JOHNSON, C. E., 165, 170, 172, 174, 179.
JOHNSON, C. M., 169, 180, 616.
JOHNSON, C. R., 149, 156.
JOHNSON, E., 107, 122.
JOHNSON, E. A., 227, 267.
JOHNSON, M. G., 533, 544, 597, 614.
JOHNSON, R. A., 254, 267.
JOHNSON, W. C., 341, 343, 363.
JOHNSTIN, R., 326, 364.
JOHNSTONE, B. W., 641, 653.
JOHNSTONE, B. M., 119, 122.
JONES, B., 426, 445.
JONES, G. B., 89, 97, 180, 523, 530, 534, 541, 544, 557, 564, 565, 566, 575.
JONES, L. H., 235, 267.
JONES, L. H. P., 52, 61.
JONES, M. E., 265.
JONES, R. A., 634, 652.
JONES, R. W. 633, 648, 653.
JONES, W. H., 398, 417, 421, 435, 442.
JONES, W. S., 163, 178.
JONGEN, G. H., 263.
JORDAN, J. H., 346, 348, 365.
JOSEPHS, H. W., 187, 190, 219.
JOTURA, R., 555, 561, 572, 575.
JOVANOVIC, D., 591, 615.
JUDAY, C., 235, 265.
JUDEL, G. K., 26, 43, 46, 60, 398, 402, 414, 416, 417, 422, 427, 428, 430, 448.
JUFFLY, B. L., 215.
JULIARD, A. L., 436, 446.
JUNG, J. 26, 43.
JUNGBLUT, F., 192, 193, 219.
JUNGFLEISH, 183.
JURAK, J. G., 86.

K

KAHANE, E., 57, 61.
KAHLE, G., 559, 566, 575, 591, 614.
KAHN, B. 640, 653.
KAISER, H. 306, 323.
KAJIYAMA, R., 618.
KAKIHAMA, H., 107, 122.
KAKITA, Y., 160, 180.
KALB, E., 438, 442.
KALDOVA, R., 518, 522, 523.
KALININ, S. K., 396, 421.
KALITEEVSKII, N. I., 423.
KALLMANN, S., 585, 614.
KANAMORI, S., 271.
KANEHANN, J. A., 382, 392, 398, 404, 416, 420, 436, 441, 444.
KAPORSKII, L. N., 434, 449.
KARCHMER, J. H., 436, 444.
KARL, H. L., 345, 365.
KASHIMA, J., 433, 444.
KASHLINSKAJA, S. E., 426, 445.
KASLINE, C. T., 152, 155.
KASSNER, J. L., 165, 181.
KATCHENKOV, S. M., 425, 444.
KATHEN, H., 188, 190, 219.
KATO, I. 364.
KAUFMAN, D., 426, 444.
KAUFMAN, N., 471.
KAYSER, H., 37, 43, 309, 319, 323.
KECK, P. H., 415, 421.
KEDDY, R. J., 429, 449.
KEEL, E. W., 650.
KEENAN, R. G., 308, 421, 430, 439, 444.
KEENE, J. S., 178.
KEHL, W. L., 631, 653.
KEHRES, P. W., 466, 469, 470.
KEILIN, B., 595, 614.
KELLEY, M. T., 506, 523.
KEMBE, N. P., 120, 122.
KEMP, J. W., 473, 492.
KEMPINSKI, O., 582, 618.
KEMULA, W., 550, 572, 575, 588, 593, 614.
KENDALL, K. K., 338, 365.
KENIGSBERG, M., 195, 219.
KENNEDY, J. H., 529, 545.
KENNEDY, W. R., 433, 444.
KENYON, O. A., 147, 155, 233, 235, 240, 267.
KEPRT, E., 424, 432, 443.
KERLINGER, H., 553, 555, 560, 575.
KERR, J. R. W., 179, 216, 264.
KERR, L. M. H., 189, 219.
KESSLER, E. M., 534, 545.
KESSLER, M. F., 543, 545.
KEY, C. W., 464, 468, 470.
KHALAFALLA, S., 543, 545, 550, 568, 575, 592, 600, 601, 614.
KHALIFA, H., 161, 171, 181, 204, 219, 253, 267.
KHAN, M. D., 166, 181.
KHARKEVICH, A. A., 424, 432, 444.
KHYM, J. X., 103, 124.
KICK, H., 343, 345, 365.
KIDSON, E. B., 47, 54, 61.
KIEFER, E. W., 653.

KILDAY, B. A., 654.
KILDAY, R., 654.
KILLICK, R. A., 644, 645, 654.
KING, A. G., 631, 653.
KING, E. J., 240, 267.
KING, R. P., 110, 120, 122.
KING-COX, J. T., 568, 574.
KINGSLEY, G. R., 190, 219, 249, 267.
KINNER, T. D., 471.
KINNUNEN, J., 249, 267.
KINSER, 245, 270.
KIRBY, K. W., 148, 155, 187, 190, 219.
KIRCHNER, J. R., 221, 545.
KIRK, P. L., 271.
KIRKLAND, J. J., 196, 197, 224.
KIRSCHENBAUM, A. D., 327, 328, 364, 365.
KIRTCHIK, K. H., 459, 470.
KITCHEN, H., 309, 323.
KITSON, R. E., 437, 446.
KIVALO, P. 146, 155, 623, 653.
KIVZNETSOV, V. J., 143, 155.
KLECAK, G. L., 434, 438, 446, 448.
KLEIN, A. K., 212, 214, 219.
KLEIN, E., 262, 267.
KLEIN, L., 428, 444.
KLEMENT, 104, 122.
KLIMECKI, W., 432, 444.
KLING, C. E., 436, 442.
KLINGER, P., 535, 542, 546.
KNAUER, H. E., 363.
KNICKMANN, E., 45, 62.
KNIGHT, S. B., 196, 219.
KNISELEY, R. N., 298, 302.
KNOWLES, G., 179, 216, 264.
KNUDSON, H. W., 235, 267.
KO, R., 444.
KOBROVA, M., 607, 612.
KOCH, E. J., 390, 393, 398, 414, 422, 427, 428, 429, 449.
KOCH, H. W., 641, 653.
KOCH, J. H., 445.
KOCH, O. G., 435, 437, 438, 444, 445.
KOCH, W., 433, 442, 535, 546.
KOCSIS, E., 433, 442.
KOEHMSTEDT, P. L., 204, 220.
KOGAN, I. B., 543, 545.
KOHN-ABREST, M. E., 644, 653.
KOIZUMI, T., 593, 617.
KOKES, 582, 616.
KOKOTAILO, G. T., 630, 634, 653.
KOLIER, I., 120, 122, 536, 545, 550, 575, 588, 614.
KOLTHOFF, I. M., 37, 43, 88, 91, 97, 151, 155, 501, 502, 522, 523, 526, 544, 549, 555, 559, 572, 575, 583, 593, 595, 596, 611, 614, 615.
KOMARMY, J. M., 154.
KOMAROVSHIJ, A. G., 432, 445.
KOMINAMI, B., 181, 540, 544.
KOMOTA, T., 205, 219.
KONOMENKO, L. I., 366.
KOPP, J. F., 430, 444.
KORKISCH, J., 107, 122, 123, 160, 173, 181, 540, 541, 544, 545.
KORNILOV, A. V., 448.
KOROLEV, V. V., 441.
KOROLEVA, V. I., 574.
KOSTA, L., 175, 181.
KOSTROMINA, N. A., 527, 545.
KOSTROVA, Z. P., 448.
KOSTYRA, H., 426, 443.
KOVALENKO, P. N., 572, 573, 588, 593, 611.
KOVALEV, M. M., 391, 392, 431, 445.
KOVARIK, M., 204, 219.
KOYAMA, Y., 618.
KOZARENKO, T. N., 574.
KRAL, S., 565, 568, 575, 588, 614.
KRATH, E., 535, 542, 546.
KRAUS, K. A., 106, 123.
KREJMER, S. E., 193, 219, 572, 575.
KRESS, K. E., 211, 219.
KRESTINOVA, O., 617.
KRIEGE, O. H., 196, 197, 220.
KRIZOVA, 597, 616.
KROTZ, L., 438, 442.
KRZECZKOWSKA, I., 120, 123.
KUANG LU CHENG, 200, 219.
KUBAL, J., 468, 470.
KUEMMEL, D. P., 184.
KUEMMEL, J. F., 345, 365.
KUHN, H., 227, 231, 270.
KULAK, A. I., 645, 657.
KULP, J. L., 425, 449, 649.
KUMAR, S., 592, 600, 607, 614.
KEMLER, K., 430, 445.
KUNIN, R., 103, 107, 121, 123.
KUNISZ, M. D., 319, 323.
KURAMA, H., 173, 174, 181.
KURMIES, B., 148, 154.
KUROBE, T., 340, 368.
KURODA, R., 425, 443, 445.
KURTZ, L. T., 46, 51, 63.
KUTSENKO, Y. I., 441.
KVACEK, J., 562, 575.
KWAN, F. P., 254, 267.
KYSIL, B., 565, 568, 575, 588, 614.

L

LABALADE, M., 239, 268.
LABLANCHETAIS, H., 124, 156, 368.
LACHIVER, F., 257, 262, 267, 611, 614.
LACOSTE, R. J., 192, 219.
LACOURT, A., 119, 120, 123, 219.
LACROIX, S., 236, 237, 239, 268.
LADENBAUER, I. M., 241, 268.
LADY, J. H., 349, 363.
LAGRANGE, R., 391, 392.
LAI, J. R., 191, 223.
LAITINIEN, H. A., 146, 155, 623, 653.
LAKIN, H. W., 250, 271.
LALLEMAND, A., 480, 492.

Lamb, F. W., 634, 653.
Lamm, G. G., 120, 123.
Landergren, S., 418, 421, 425, 445.
Landis, F. P., 439, 445.
Landolt, P. E., 340, 364.
Landon, D. O., 384, 390, 392.
Lang, E. P., 252, 268.
Lange, B., 128, 141.
Langmuir, I., 327, 365.
Langmyhr, F. J., 165, 181.
Lapin, L. N., 199, 204, 219, 220.
Laplace, G., 200, 215, 573.
Lappi, L., 406, 417, 421, 427, 445.
Laroche, R., 37, 43.
Larsen, 656.
Lasiewiez, K., 557, 564, 575.
Lassieur, A., 88, 97.
Lauer, G. S., 366.
Lauer, K. F., 433, 442.
Laurent, A., 421, 432, 445.
Lavolley, J., 148, 154, 155.
Lavrov, V. V., 430, 445.
Lawrance, W. A., 596, 614.
Layne, E. C., 245, 263.
Layton, W. M., 609, 618.
Lazar, V. A., 630, 632, 649, 653.
Lazarev, A. I., 170, 181.
Lazareva, I., 170, 181.
Leach, H., 214, 220.
Lear, J. B., 195, 219.
Lebedeva, N. V., 269.
Leboeuf, M. B., 640, 645, 650, 656.
Leddicotte, G. W., 636, 640, 644, 645, 649, 653.
Lederer, H., 101, 123.
Lederer, M., 101, 108, 123.
Leeper, G. W., 52, 61.
Legge, D. I., 112, 123, 539, 545.
Leherter, R., 230, 265.
Leiderman, T. A., 366.
Leidt, S. C., 219.
Lellaert, G., 653.
Lemieux, P. E., 489, 492.
Lenard, L., 227, 231, 268.
Lenihan, J. M. A., 644, 645, 653.
Lentz, C. F., 438, 442.
Leonard, C. D., 54, 62.
Leopoldi, G., 46, 61, 205, 212, 217.
Le Peintre, M., 149, 155, 526, 546, 598, 614
Lerner, M. W., 151, 154, 443.
Leroux, H., 623, 653.
Lessing, W., 449.
Lessmann, O., 214, 217.
Letheco, E., 180.
Leutwein, F., 426, 445.
Leveque, M. P., 505, 523.
Levine, H., 235, 266.
Levine, W. S., 595, 614.
Lew, M. S., 645, 650.
Lewin, S. Z., 150, 155.
Lewis, A. H., 4, 10, 631.
Lewis, C. L., 437, 445.
Lewis, G. J., 653.
Lewis, J., 429, 441.
Lewis, J. R., 177, 178.
Leybold, 426, 443.
Lheureux, M., 239, 240, 268.
Liberman, A., 107, 123.
Liddell, W. J., 328, 363.
Lidell, H. F., 256, 268.
Lieber, M., 187, 220.
Liebhafsky, H. A., 651, 657.
Liebig, 428, 450.
Lincoln, A. J., 634, 653.
Lindhurst, R. W., 473, 492.
Lindsey, A. J., 95, 98.
Lindstrom, O., 347, 365.
Lines, E. W., 3, 10, 222.
Lingane, J. J., 88, 90, 94, 97, 501, 502, 522, 523, 528, 529, 530, 545, 547, 549, 553, 555, 560, 568, 575, 583, 586, 592, 593, 597, 608, 612, 614.
Lingard, A. L., 425, 445.
Linhart, F., 562, 575.
Links, E., 206.
Linnard, R. E., 436, 445.
Linnig, F. J., 37, 43.
Lipis, L. V., 423.
Lipmann, F., 265.
Lisiki, N. M., 251, 252, 268.
Li Shih Cho, 421.
Liu, R., 614.
Livshic, D. M., 426, 445.
Ljunggren, K., 644, 651.
Lockyer, R., 361, 365.
Lomonosova, L. S., 424, 432, 435, 445.
Loofbourow, J., 432, 443.
Lopez de Ascona, J. M., 430, 445, 448.
Lord, R., 432, 443.
Loriers, J., 124, 156, 368.
Lortie, Y., 137, 141.
Lothe, J. J., 256, 268.
Lott, P. F., 174, 179.
Lounamaa, K., 200, 220, 249, 268.
Lounamaa, N., 380, 391, 392.
Love, D. L., 538, 545.
Love, S. K., 385, 614.
Lovell, H. L., 179, 264, 426, 443.
Loveridge, B. A., 643, 645, 646, 653, 655.
Lowden, G. F., 179, 216, 264.
Lucchesi, P., 150, 155.
Lueck, C. H., 247, 268.
Luke, C. L., 96, 97, 146, 148, 155, 202, 220, 228, 231, 236, 237, 240, 241, 243, 244, 249, 251, 254, 268.
Lumbroso, D., 651.
Lundegardh, H., 285, 302, 324, 326, 330, 340, 343, 365.
Lundell, G. E. F., 167, 177, 180, 181, 522, 523.
Lunden, L., 106, 124.
Lupan, S., 96, 98.

Lur'e, Y. Y., 104, 123.
Luscher, E., 483, 492.
Luther, H., 436, 445.
Lykken, L., 595, 613.
Lyman, C., 51, 61.
Lyon, W. S., 640, 653.
Lytle, F. W., 653.

M

Machin, K. E., 367.
Mack, D. J., 366.
Mackintosh, W. D., 645, 653.
Maczkowski, E., 106, 122.
McAllister, R. A., 148, 155.
McAloren, J. T., 164, 181.
McBryde, W. A. E., 196, 207, 215, 217, 220, 245, 269.
McCann. D. S., 204, 220.
McColl, J. T., 203, 204, 211, 220.
McCord, W. M., 145, 269.
McCoy, W. J., 341, 366.
McDonald, A. L., 421.
McDonald, G., 425, 426, 443.
McDonall, J. C., 61.
McDougall, D., 227, 269.
McDowell, B. L., 195, 220.
McDuffieb, J., 97.
McEvoy, J. E., 436, 446.
McFarland, D., 343, 366.
McGravey, F. X., 123.
McHargue, J. S., 45, 52, 62, 200, 223.
McKay, E. S., 105, 123.
McKenzie, H. A., 522, 523.
McLure, J. H., 437, 446.
McMahan, E. L., 319, 323.
McMichael, R. E., 202, 204, 224.
McNevin, M., 105, 123, 196, 197.
McNevin, W. M., 631, 653.
McNulty, B. J., 207, 220, 250, 269, 608, 609, 611, 615.
McOmie, J. F. W., 108, 124, 654.
McPhillips, J., 526, 544.
Maeck, W. J., 173, 174, 178.
Maes, M., 231, 268.
Mahlman, H. A., 644, 645, 649, 653.
Maillard, L., 159, 181.
Majumdar, A. K., 120, 123.
Makarucha, Z., 432, 444.
Makepeace, E. B., 234, 235, 265.
Makhover, S. L., 543, 545.
Makitie, O., 406, 417, 421, 427, 445.
Maleki, 434, 442.
Maliner, M., 603, 614.
Malissa, H., 80, 86, 160, 182.
Mallet, B., 189, 190, 216.
Malmstad, H. V., 359, 361, 365.
Mandel, J., 37, 43.
Mandelshtam, S. L., 414, 421.
Mann, C. K., 148, 155.
Manna, L., 334, 346, 365.
Manning, D. L., 160, 181, 615.
Mannkopff, R., 286, 302, 396, 411, 421.
Manterfield, D., 418, 420, 422.
Manuelle, R. J., 555, 561, 569, 572, 575, 576, 592, 614.
Mapper, D., 644, 645, 655.
Maraghini, M., 581, 614.
Maranovski, N. C., 249, 268.
Marconi, M., 595, 615.
Marcy, V. M., 210, 211, 221.
Marczenko, Z., 69, 86, 427, 445.
Maren, T. H., 250, 268.
Margerum, D. W., 161, 181, 220.
Margoshes, M., 326, 337, 338, 339, 365, 368.
Margraf, H. W., 368.
Mariée, M., 631, 653, 654.
Marinkovic, M. D., 393, 447.
Marinkovic, S. N., 393, 447.
Markey, S. N., 263.
Markland, J., 584, 615.
Markle, G. E., 215, 220.
Marks, G. W., 426, 445, 446.
Marotz, R., 147, 155.
Marple, T. L., 210, 211, 220, 615.
Marranzino, A. P., 165, 183.
Martin, A. E., 564, 576.
Martin, E. L., 98, 183.
Martin, G., 227, 231, 263, 268.
Martin, J. V., 148, 155.
Martin, R. L., 181.
Martinez, F. B., 169, 181.
Martius, C. O. V., 439. 446.
Marzuvanov, V. L., 421.
Masi, O., 319, 323.
Mason, A. C., 345, 366.
Masse, L., 615.
Massey, H. F., 352, 366.
Matelli, G., 188, 190, 220, 229, 231, 268.
Mathers, A. F., 340, 343, 367.
Matheson, L. A., 518, 523.
Mathieu, F. C., 479, 485, 492.
Mathis, W. T., 453, 467, 470.
Matlack, G. M., 645, 650.
Matocha, C. K., 488, 493.
Matouchova, L., 591, 615.
Matsumoto, C., 434, 446, 493.
Matsuyuma, G., 211, 220, 539, 555, 559, 575, 593, 595, 614.
Mattern, P. J., 557, 563, 564, 573.
Matthews, N. L., 260, 261, 262, 268.
Mattice, J. J., 254, 263.
Mauvernay, R. Y., 417, 418, 421, 430, 431, 446, 466, 470.
Mavrodineanu, R., 254, 255, 266, 283, 284, 285, 302, 324, 327, 339, 366.
Maxwell, J., 95, 97.
Maxwell, J. A., 528, 544.
May, I., 180, 237, 269, 652.
Mayer, A., 189, 220.

MAYER, F. X., 433, 439, 446, 591, 615.
MAYNES, A. D., 245, 269.
MAYR, G., 644, 654.
MAZZA, L., 591, 615.
MEDALIA, A., 152, 155, 615.
MEDERSKI, H. J., 53, 61.
MEEK, H. V., 144, 155.
MEEKER, R. F., 436, 446.
MEGREDIAN, S., 256, 269.
MEHLIG, J. P., 204, 220.
MEHTA, S. C., 427, 446.
MEINKE, W. N., 645, 646, 650, 654.
MEITES, L., 95, 97, 98, 514, 523, 530, 536, 545, 547, 549, 552, 555, 566, 568, 576.
MELAMED, S. G., 391, 392, 435, 446.
MELLICHAMP, J. W., 287, 303, 391, 392, 421, 437, 446.
MELLON, M. G., 128, 141, 152, 155, 162, 184, 195, 218, 220, 249, 266, 532, 544, 571, 573, 583, 611.
MELOCHE, V. W., 177, 181, 235, 267, 347, 366.
MELSTED, S. W., 51, 56, 60, 62, 264, 453, 467, 470.
MENG, N., 372, 392.
MENIS, O., 196, 220, 348, 352, 363, 366, 588, 615.
MENZEL, R. G., 57, 61, 69, 86, 556, 557, 563, 564, 566, 576.
MERCADIER, A. L., 425, 446.
MERKEMAN, M. J., 469, 471.
MERRITT, L. L., 94, 98, 211, 220, 424, 432, 450, 522, 524.
MERVILLE, R., 562, 576, 582, 615.
MERZ, W., 257, 262.
MESCHIA, E., 245, 271.
MEYER, A., 152, 156.
MEYER, A. S., 220.
MICHAELIS, R. E., 633, 654.
MICHEL, G., 572, 576.
MICHEL, P., 282, 303, 432, 446.
MICHON, R., 644, 654.
MIDDLETON, G., 192, 221.
MIGEON, J., 90, 98, 211, 221, 567, 568, 576, 587, 615.
MIKAILOV, P. M., 434, 446.
MIKULA, J. J., 247, 264, 532, 543, 544, 545, 553, 555, 560, 576, 580, 615.
MILAN, B., 337, 366.
MILBOURN, M., 449.
MILES, M. J., 146, 154.
MILKEY, R, G., 162, 179.
MILKOS, I., 574, 613.
MILLER, A. D., 121.
MILLER, C. P., 436, 442.
MILLER, C. S., 572, 575.
MILLER, D. C., 633, 654.
MILLER, D. M., 519, 523.
MILLER, D, S., 649.
MILLER, E J., 210, 217.
MILLER, F. J., 256, 267.
MILLER, V. L., 214, 221.
MILLER, W. L., 4, 10.
MILLES, C. P., 161, 181, 200, 221, 417, 421, 442.
MILLIKEN, T. H., 436, 446.
MILLIMAN, S., 459, 470.
MILLS, E. C., 468, 470, 532, 545, 555, 576.
MILNER, G. W., 245, 269, 522, 523, 524, 581 613, 615.
MILNER, O. I., 158, 181, 188, 190, 221, 531, 545.
MILTON, R., 240, 269.
MINAMI, S., 493.
MINGUZZI, C., 426, 446.
MINNIER, D., 591, 613.
MIRONE, P., 427, 446.
MITCHELL, A. M., 191, 218.
MITCHELL, R. L., 38, 42, 43, 50, 54, 56, 57, 59, 61, 72, 75, 86, 217, 282, 286, 297, 302, 303, 312, 315, 323, 343, 366, 372, 373, 377, 380, 390, 392, 396, 398, 400, 402, 411, 417, 421, 425, 428, 441, 446, 457, 461, 466, 467, 470.
MITTELDORF, A. J., 384, 390, 392.
MIURA, Y. 550, 561, 568, 576.
MIYADE, E., 269.
MIYAHARA, S., 552, 576.
MIZGALSKI, W., 120, 124, 430, 437, 449.
MOCHIZUKI, H., 618.
MOELLER, T., 153, 155, 236, 238, 269.
MOHAN, P. V., 398, 421.
MOKRANJAC, M. S., 206, 221, 591, 615.
MONACELLI, R., 413, 417, 421, 430, 446.
MONAGNAN, P. H., 223, 270.
MONKMAN, J., 507, 524.
MONNIER, M., 182.
MONNOT, G., 282, 303, 385, 392, 425, 430, 432, 446.
MONTAGNE, P., 340, 362.
MOORE, C. E., 343, 366.
MOORE, F. L., 79, 86.
MOORE, G. E., 123.
MORGAN, R. R., 202, 204, 224.
MORITZ, H., 418, 422, 432, 446, 467, 470, 592, 613.
MOROSHKINA, T. M., 426, 446.
MOROSOV, I., 552, 555, 557, 564, 569, 573, 591, 592, 611.
MORRIS, D. F. C., 425, 426, 446, 644, 645, 654.
MORRIS, Q, L., 146, 155.
MORRIS, R. J., 182.
MORRIS, W. E., 473, 492.
MORRISSON, G. H., 434, 438, 446, 448, 643, 645, 646, 650, 654.
MOSER, J. H., 149, 156.
MOTOJIMA, K., 623, 654.
MOUDY, L., 183, 655.
MOXON, A. L., 4, 10.
MOYER, F. J., 181.
MOZAI, T., 221.

Mozgovaya, T. A., 438, 447, 448.
Muehlberger, F. H., 235, 271.
Mukherjee, L. K., 167, 181.
Mukhina, Z. S., 529, 531, 538, 545, 561, 572, 576, 588, 593, 607, 615.
Mullin, 415, 422.
Mulryan, B. J., 154, 650.
Munk, H., 57, 62, 69, 86, 211, 222, 565, 566, 568, 577.
Munsch, M., 492.
Munsche, D., 597, 615.
Muntz, J. H., 56, 62, 453, 467, 470.
Muraca, R. F., 142, 155.
Muraki, I., 229, 231, 269.
Murata, H., 430, 447.
Murata, K. J., 425, 426, 447.
Murati, I., 214, 215.
Muromcev, B. A., 550, 555, 561, 576, 593, 615.
Murt, E. M., 438, 447.
Musha, S., 256, 266.
Music, W. R., 437, 442.
Muto, S., 105, 123.
Mutte, A., 182.
Myers, A. T., 380, 393.
Myers, G. B., 367.

N

Nagata, M., 429, 447.
Nagata, S., 205, 219.
Naito, H., 164, 181, 183.
Nakai, T., 654.
Nakao, N., 493.
Nall, W. R., 245, 269.
Namiki, M., 160, 180.
Naravovich, L. D., 573.
Natelson, S., 149, 155, 632, 654.
Nawley, D. W., 183.
Nazarenko, V. A., 143, 155, 241, 269.
Nazarevich, E. S., 391, 393.
Neeb, R., 196, 218.
Neff, N. M., 470.
Nelson, B. N., 37, 43.
Nelson, F., 123.
Nelson, J. L., 51, 62.
Nelson, K. W., 618.
Nelson, R., 106, 123.
Nelson, R. A., 367.
Neposhenvalenko, M. V., 432, 449.
Neuman, F., 245, 269.
Neuman, N. F., 650.
Neuman, W. F., 154.
Neumann, R., 550, 561, 576.
Neunhoeffer, O., 160, 181.
Newman, K. J., 340, 343, 345, 346, 367.
Nicholas, D., 441.
Nicholas, D. J. D., 10.
Nicholls, G. D., 398, 413, 416, 422, 425, 427, 448.
Nichols, M. L., 25, 43, 533, 545.
Nichols, N., 518, 523.
Niebuhr, J., 434, 447.
Niebylski, L. M., 653.
Niedrach, L. W., 608, 614.
Nielsch, W., 213, 221, 253, 254, 269, 468, 470.
Nikonova, M. P., 366.
Nischikawa, Y., 652.
Noar, J., 436, 443, 447, 468, 470.
Nobbs, J. M., 449.
Noddack, W., 527, 545.
Noll, C. A., 200, 221.
Nommik, H., 257, 269.
Nordberg, M. E., 340, 367.
Norris, J. A., 447.
Norris, J. M., 469, 470.
North, A. A., 170, 173, 181.
North, J. C., 448.
Norton, E. R., 608, 615.
Norwitz, G., 172, 181, 187, 221, 231, 264.
Norwitz, I., 187, 221, 544.
Notton, B.M., 178.
Novak, J., 527, 544, 550, 553, 557, 561, 574, 603, 605, 612.
Nowak, M., 242, 264.
Nuciari, T., 433, 447.
Nusbaum, R. E., 341, 343, 361.
Nylander, A. L., 591, 615.

O

Oberlander, H., 437, 447.
Oberthin, H., 614.
Obrink, K. J., 654.
Ochlmarn, F., 201, 221.
Oda, U., 380, 393.
Odum, H. T., 343, 366.
Oeschlager, W., 229, 231, 235, 262, 269.
Oester, Y. T., 603, 616.
Ogu, E., 37, 43.
Ohlweiler, O. A., 606, 615.
Oka, Y., 193, 221.
Okada, M., 645, 654.
O'Kelley, G. D., 641, 654.
Okinaka, S., 204, 221.
Olbrich, A., 582, 613.
Oldfield, A., 309, 323.
Oldfield, J. M., 433, 447, 486, 492.
Oliver, W. T., 247, 269.
Olivier, H. R., 598, 614, 615.
Olivier, S. 262, 266.
Olsen, C., 10,
Olson, E. C., 529, 531, 544.
Olson, K. B., 431, 447.
O'Neil, R. L., 396, 406, 414, 422, 426, 447.
Onishi, H., 236, 242, 244, 249, 269.
Oplinder, G., 147, 155, 309, 323.
Orlandi, L., 595, 618.

Orlemann, E. F., 611, 615.
Ornig, H., 364.
Orsag, J., 479, 487, 493.
Oshry, H. I., 418, 422, 439, 447.
Oto, Y., 434, 446, 488, 493.
Otozai, K., 364.
Ott, W. L., 437, 445.
Otterson, D. A., 171, 182.
Ovenston, T., 262, 269.
Overholser, L. G., 196, 221.
Owen, C. E., 469, 470.

P

Pack, A., 487, 493.
Paddick, M. E., 189, 221.
Page, J. E., 601, 602, 603, 613, 615.
Pagliassotti, J. P., 462, 465, 466, 467, 470.
Paige, H. H., 341, 343, 368.
Paley, P. N., 174, 175, 182.
Paliska, A., 433, 440.
Palmby, A. K., 367.
Pamm, J., 183.
Panebianco, B., 488, 493.
Pantony, D. A., 204, 215.
Pariaus, J. L., 199, 214, 221.
Parker, C. A., 623, 654.
Parker, H. E., 260, 266, 613.
Parkhurst, R. M., 105, 123, 535, 545.
Parks, K. L., 219.
Parks, R. Q., 420, 422.
Parks, T. D., 595, 613.
Parrish, D. B., 340, 364.
Parry, P., 536, 545.
Pascual, I. N., 192, 221.
Pasquini, S., 214, 216.
Pate, B. D., 644, 655.
Paterson, J. E., 415, 422, 433, 447, 468, 470.
Pats, R. G., 555, 561, 568, 573, 593, 611.
Patterson, C., 656.
Patzak, R., 122, 544.
Paulenko, L. I., 427, 429, 440.
Pavlovic, D., 89, 98, 214, 215, 221.
Peattie, C. G., 624, 654.
Pecsok, R. L., 105, 123, 535, 545.
Pedrero, R., 546.
Peirson, D. H., 643, 654.
Pekola, J., 242, 244.
Pennec, L., 161, 182.
Pennial, R., 149, 155.
Pennsalt, 327, 366.
Perez, R. A., 427, 447.
Perkins, M., 580, 616.
Perkins, O., 184.
Perman, I., 347, 366.
Perrin, G., 331, 446.
Perry, M. A., 183.
Pesic, D. S., 391, 393, 438, 447.
Peters, C., 286, 302, 396, 411, 421.
Peters, T., 188, 190, 221.
Peterson, E. W., 473, 481, 493.
Peterson, G. E., 437, 447.
Peterson, H. E., 623, 655.
Peterson, M. J., 468, 470.
Peterson, N. K., 48, 54, 55, 57, 62, 168, 182.
Peterson, R. E., 188, 190, 202, 204, 221, 223.
Petit, M. R., 493.
Pfeiffer, H. G., 657.
Pfeil, E., 120, 123.
Pfeilsticker, K., 430, 447.
Pflumacher, A., 47, 62, 80, 86, 169, 182.
Pfundt, H., 488, 493.
Philip, T. V., 366.
Philymonov, L. N., 391, 393, 432, 433, 434, 447, 483, 493.
Pichen, N., 550, 561, 568, 577, 593, 617.
Pickering, W. F., 160, 182.
Pickett, E. E., 27, 43, 62, 86, 442.
Pickett, E. F., 50, 75, 654.
Pickler, D., 267.
Pickup, R., 165, 182.
Pienaar, W. J., 417, 422, 428, 447.
Pieruccini, R., 425, 447.
Pietri, N., 224.
Pilar-Villagran, M., 200, 204, 224.
Pink, E. X., 469, 470.
Pinta, M., 75, 86, 137, 141, 151, 155, 284, 285, 303, 309, 323, 326, 330, 337, 338, 348, 366, 400, 422.
Pinto-Coelho, F., 121.
Piper, C. S., 56, 58, 61, 170, 182.
Pirie, A., 644, 656.
Pirs, M., 161, 182.
Pisarev, V. D., 434, 448.
Pish, G., 435, 437, 444, 634, 654.
Pitt, G. J., 437, 448.
Pitulescu, G., 230, 269.
Pitwell, L. R., 432, 433, 448.
Plasil, Z., 569, 576, 592, 616.
Platte, J. A., 210, 211, 221.
Platzer, R., 265.
Pleticha, R., 597, 616.
Podkolzina, L. A., 223.
Poehlman, W. J., 466, 469, 470.
Pohl, F. A., 77, 79, 86, 192, 193, 221, 454, 455, 466, 467, 470, 471, 582, 616.
Pohl, M., 46, 55, 62, 162, 182, 249, 269.
Pointeau, R., 542, 544, 566, 573, 590, 591, 611.
Polesello, A., 27, 43, 45, 51, 60.
Polhill, R. D. A., 107, 122, 200, 215.
Pollard, A. G., 54, 59, 61, 229, 231, 266.
Pollard, F. H., 108, 124, 148, 155, 623, 654.
Pollard, W. B., 206, 221.
Polley, D., 214, 221, 469.
Polley, E. W., 442, 487, 492.

Pollock, J. B., 172, 182.
Poluektov, N. S., 340, 343, 366.
Polyakov, P. N., 434, 437, 448.
Pomatti, R. C., 417, 421, 436, 442, 448.
Ponsart, L., 582, 603, 616.
Pontet, M., 192, 193, 222.
Pool, M. F., 616.
Popanda, G., 583, 617.
Popescu, G. I., 591, 616.
Popescu, M., 270.
Popoff, V., 634, 649.
Popper, E., 250, 270.
Porsche, F. W., 462, 470, 634, 657.
Porter, J. T., 588, 616.
Porter, P., 338, 366.
Porter, P. E., 156.
Portnova, V. V., 434, 448.
Possidoni de Albinati, J. F., 200, 228, 270.
Potmann C., 434, 447.
Potratz, H. A., 644, 649.
Potter, E. V., 426, 445, 446.
Potter, G. V., 240, 270.
Potter, T. R., 633, 656.
Potter, V. R., 10.
Powell, J. E., 156.
Powell, R., A. 245, 270.
Powell, W. A., 257, 270, 623, 654.
Pozdnyakova, A. A., 611.
Pratt, P. F., 203, 204, 211, 222.
Preiser, A. E., 159, 178.
Prescott, B. E., 434, 444.
Preuss, E., 411, 422.
Pribil, R., 533, 545.
Price, C. R., 174, 182.
Price, J. W., 251, 265, 433, 448.
Price, M. J., 256, 270.
Price, R. H., 449.
Priev, I. G., 199, 204, 220.
Prince, A. L., 45, 49, 54, 62, 75, 96, 398, 422, 427, 428, 448.
Pringsheim, P., 624, 655.
Pristera, F., 450.
Pro, M. J., 340, 343, 367.
Proctor, C. D., 603, 616.
Proctor, K. L., 158, 181.
Prokofiev, V. K., 426, 446.
Proter, A. N., 605, 616.
Provotova, L. L., 110, 124.
Prusa, J., 592, 616.
Pungor, E., 340, 343, 367.
Purushottam, H., 161, 182.
Purvis, E. R., 48, 54, 55, 57, 62, 168, 182.
Putman, I. L., 655.
Przybylski, E., 566, 576.

Q

Quackenbush, F. W., 260, 266, 613.
Quinhan, K. P., 247, 270.
Quinney, B., 438, 442.
Quintin, M., 88, 96.

R

Raal, F. A., 426, 448.
Rabillon, R., 627, 628, 652, 655.
Radley, J. A., 622, 655.
Radmacher, W., 531, 543, 545, 552, 555, 557, 568, 576.
Radu, M., 557, 565, 573, 576, 612.
Rafailoff, R., 200, 216.
Raghawarao, B. S. V., 151, 156.
Rains, T. C., 196, 220, 348, 352, 363, 366.
Raisig, R., 391, 393.
Raju, N. A., 623, 655.
Ralea, R., 557, 565, 573, 576, 612.
Ramachandran, T. P., 262.
Ramirez-Munoz, J., 285, 302, 324, 338, 362.
Ramsay, J. A., 348, 367.
Ramsay, V. B., 366.
Ramsay, W. N. M., 189, 190, 222.
Rand, N. C., 596, 616.
Rao, G. G., 623, 655.
Rathje, A. O., 346, 367.
Ratnikova, V. D., 550, 555, 561, 576, 593, 615.
Rauef, E., 189, 218.
Ravickaja, R. V., 269.
Raymond, W. H. A., 644, 652.
Rearick, D. A., 121, 217.
Reber, L., 651.
Reber, L. A., 213, 217.
Reed, J. F., 249, 270, 559, 576.
Reed, S. A., 181, 220.
Rees, W. T., 262, 269.
Reese, E. F., 450.
Reeve, E., 54, 62.
Rehak, B., 543, 545, 549, 577.
Reichen, L. E., 538, 545.
Reif, E., 559, 566, 575, 591, 614.
Rengstorff, G. W. P., 443.
Resnicky, J. W., 390, 393, 398, 414, 422, 427, 428, 449, 580, 581.
Ressler, N., 204, 222.
Revinson, 257, 270.
Reynolds, G. F., 164, 181, 543, 545, 561, 577, 611, 615, 616.
Reynolds, J. G., 436, 443, 468, 470.
Reynolds, S. A., 107, 124, 640, 653.
Rhodes, D. N., 247, 270.
Ribaudo, C., 120, 122, 536, 545, 550, 575, 588, 614.
Rice, E. W., 196, 222.
Rich, C. I., 345, 367.
Richards, D. H., 640, 645, 652.
Richardson, J. P., 61.
Riches, J. P., 103, 124.

Rieman, W., 104, 122.
Rienacker, G., 581, 616.
Rigault, G., 390, 392.
Riha, J., 522, 524.
Riley, J. P., 190, 201, 204, 222, 236, 265.
Rilley, J. M., 623, 655.
Rimsate, Y., 426, 443.
Rinehart, R. W., 153, 155.
Ringboom, A., 206, 222.
Roberts, K., 183.
Robinson, A. R., 340, 343, 345, 346, 347, 367.
Robinson, F. A., 602, 603, 615.
Robinson, J. W., 601, 602, 613.
Robinson, R. J., 239, 240, 271, 533, 544, 597, 612, 614.
Robinson, W. O., 48, 53, 54, 55, 62, 182.
Rockhold, W. T., 164, 182.
Rodden, C. J., 538, 546.
Rodriguez de la Pena, M., 264.
Rodriguez Pasquez, R. H., 270.
Roe, J., 649.
Rogers, L. B., 236, 239, 264, 265, 582, 615, 617, 623, 624, 650, 654.
Rogers, L. H., 25, 43, 533, 545.
Rogina, B., 262, 270.
Rohrer, K. L., 195, 222.
Rolfe, A. C., 214, 222.
Rollwagen, W., 424, 432, 448.
Romano, E., 187, 222.
Romans, P. A., 654.
Rooney, R. C., 192, 222, 580, 593, 604, 616.
Rose, H. J., 447.
Rosler, H. J., 426, 445.
Rosotte, R., 90, 98, 164, 182.
Ross, J. F., 221.
Rossi, G., 427, 446.
Rossoti, H. S., 623, 652.
Rostovstseva, O. N., 574.
Roth, F. J., 214, 222, 505, 523.
Rothermel, D. L., 340, 367.
Rouir, E. V., 437, 448, 469, 471.
Roux, E., 390, 393.
Roy, N., 343, 367.
Rozbianskaya, A. A., 581, 616.
Rozek, A., 266.
Rozsa, J. T., 429, 448.
Rubel, S., 575, 614.
Rubinovich, R. S., 440.
Runge, E. F., 433, 435, 448.
Runyon, C. V., 442.
Rupp, R. L., 434, 438, 446, 448.
Rusanov, A. K., 288, 303, 340, 367, 426, 434, 440, 448.
Rush, R. M., 203, 211, 222.
Rushton, B. J., 398, 399, 413, 416, 422, 425, 448.
Russeland, S., 353, 367.
Russel, B. J., 356, 367.
Russel, E. R. W., 222.
Russell, R. G., 631, 653.
Russmann, H. H., 372, 393, 463, 471.
Ruthardt, K., 432, 448.
Ruzdic, I., 204, 222.
Ryabukhin, V. A., 645, 657.
Rychkov, R. S., 645, 657.
Rylich, A., 611, 616.

S

Saillard, N., 427, 448.
Saito, K., 289, 303.
Saint James Schonberg, R., 152, 154.
Salmon, L., 643, 644, 655, 656.
Salmon, M. L., 631, 632, 655.
Salomon, E., 650.
Saltzman, B. E., 192, 193, 212, 222.
Salyer, D., 647, 648, 655.
Sambucetti, C. J., 88, 98, 553, 555, 561, 568, 572, 577, 588, 593, 605, 616.
Samuelson, O., 78, 104, 106, 124.
Sanchis, J. M., 256, 257, 270.
Sandell, E. B., 37, 43, 47, 62, 66, 68, 86, 88, 91, 97, 143, 145, 155, 161, 163, 169, 172, 176, 180, 182, 196, 199, 206, 210, 222, 223, 236, 241, 242, 244, 247, 249, 263, 269, 270, 623, 651.
Sano, H., 160, 182.
Santavi, F., 617.
Santon, R. E., 166, 184.
Santosruiz, A., 429, 445, 448.
Sanzh, 543, 546.
Sapetti, C., 648, 655.
Sarfer, G., 614.
Sarma, T. P., 151, 156.
Sattler, L., 198, 222.
Sauderson, J. B., 473, 481, 493.
Sauerbeck, D., 47, 62, 167, 168, 182.
Sauerbrumm, R. D., 196, 222.
Saulnier, J., 165, 178.
Savidan, L., 108, 124.
Saylor, J. H., 257, 270, 580, 612, 654.
Sawyer, R. R., 361, 367.
Scacciati, G., 95, 98, 468, 471, 567, 577.
Scaife, J. F., 167, 182.
Scalise, M., 433, 434, 448, 488, 493.
Scarano, E., 97.
Schachtschabel, P., 53, 62, 147, 156, 176, 182, 334, 367.
Schaffer, F. L., 247, 270.
Schaffer, H., 561, 568, 574, 594, 613.
Schaffert, R. R., 249, 267.
Scharrer, K., 26, 43, 46, 54, 57, 62, 69, 86, 170, 182, 199, 200, 204, 211, 222, 227, 231, 270, 398, 399, 402, 414, 416, 417, 422, 427, 428, 430, 448, 565, 566, 568, 577.
Scharrnebeck, C., 227, 231, 270.
Schatz, F. V., 433, 448.
Schaumloffel, 200, 204, 222.

Schelbing, G., 425, 448.
Scheltinga, H., 50, 62.
Schewda, P., 591, 615.
Schilt, A. A., 188, 190, 222.
Schinkel, H., 337, 367.
Schipper, C., 420.
Schirley, H. T., 309, 323.
Schmauch, G. E., 327, 367.
Schmidt, R., 372, 393.
Schmidt, W. E., 96, 98, 550, 561, 572, 577, 594, 617.
Schmitt, H., 201, 204, 219.
Schmitz, W., 531, 543, 545, 552, 555, 557, 568, 576.
Scheinder, W. A. S., 241, 270.
Schneiderhohm, P., 418, 422.
Schnopper, I., 426, 448.
Schoeb, E. J., 340, 343, 345, 346, 367.
Schoenholzer, G., 609, 617.
Schoffmann, C., 160, 182.
Schoffmann, E., 80, 86.
Schontag, A., 439, 448, 452, 469.
Schouboe, R. J., 257, 263.
Schramm, K., 106, 124.
Schreiber, T. P., 430, 445.
Schremer, H., 207, 222.
Schrenk, H. H., 218, 422, 439, 447.
Schrenk, W. G., 340, 352, 362, 364.
Schuffelen, A. C., 306, 323.
Schuhknecht, W., 337, 367.
Schuller, H., 51, 62, 80, 86, 464, 466, 467, 671.
Schultz, C. G., 631, 655.
Schwart, D. M., 448.
Schwartz, S., 174, 182.
Schwartz-Berykampf, E., 364.
Schwarzenbach, G., 105, 124, 149, 156.
Schweitzer, E., 279, 302.
Schweitzer, G., 425, 441.
Schwenkle, T. A., 568, 572, 577, 592, 602, 618.
Schwerdtfeger, G., 614.
Schwertmann, V., 334, 367.
Scott, 149, 156.
Scott, E. W., 597, 617.
Scott, R. K., 655.
Scott, R. O., 57, 59, 61, 72, 75, 86, 312, 315, 323, 410, 422, 461, 466, 467, 470, 490, 493.
Scotti, E., 615.
Scribner, B. F., 415, 422, 468, 471.
Seguin, P., 228, 265.
Seim, H. J., 173, 174, 182.
Seiser, H., 186, 223.
Seith, W., 96, 98.
Sell, H. N., 341, 364, 575.
Semerano, G., 564, 577.
Sempels, G., 572, 577, 588, 593, 617.
Sendroy, I., 149, 156.
Serak, L., 522, 524.
Serfass, E. J., 327, 362, 367.
Sergeev, E. A., 121.
Servigne, M., 137, 141, 624, 655.
Sesa, de, M. A., 239, 247, 265, 270, 582, 605, 617.
Seven, M. J., 188, 190, 223.
Shalgosky, H. I., 543, 545, 561, 577, 581, 616, 632, 650.
Shanahan, E. A., 263.
Shapiro, L., 648,
Shaw, E., 51, 62, 210, 223.
Shaw, D. M., 256, 257, 270, 395, 422.
Shell, H. R., 188, 223.
Shelton, J. P., 356, 367.
Shemyakin, F. M., 152, 156.
Shenton, F. C., 584, 615.
Sherman, G. D., 45, 52, 53, 61, 62, 200, 223.
Shermann, R. E., 146, 156.
Sherrington, L. G., 233, 266.
Sherwood, R. M., 159, 164, 186, 190, 202, 204, 223, 245, 270.
Shields, D. O., 245, 265.
Shigematsu, T., 652.
Shigemoto, M., 364.
Shimp, N. F., 45, 62, 75, 86, 398, 399, 403, 417, 418, 422, 427, 428, 430, 445, 448.
Shinagawa, M., 522, 524.
Shinkarenko, A. L., 200, 221, 223.
Shipicyn, S. A., 430, 441.
Shipman, W. H., 191, 221, 223.
Shoemaker, C. E., 617.
Short, H. G., 170, 173, 182.
Showell, D. W. O., 195, 223.
Shtutman, M. N., 432, 449.
Shurkus, A. A., 436, 443.
Shvangiradze, R. R., 438, 448.
Shvarts, D. M., 434, 449.
Sideris, C. P., 147, 156.
Sietnieks, A. J., 588, 617.
Sill, C. W., 623, 655.
Silverman, L., 160, 161, 175, 183, 212, 223, 228, 231, 245, 270, 630, 652, 655.
Silverston, J. N., 230, 231, 270.
Silverstone, N. M., 195, 223.
Silvestri, U., 430, 449.
Simmler, J. R., 160, 183.
Simon, W., 221, 574.
Simons, L. H., 188, 223, 235, 270.
Simonsen, S. H., 204, 223.
Sinha, 592, 600, 607, 614.
Sinhaseni, P., 201, 204, 222.
Skiba, P., 634, 651.
Slagel, M. E., 466, 471.
Slama, O., 241, 268.
Slee, L. J., 522, 524.
Smales, A. A., 343, 367, 438, 449, 613, 643, 644, 645, 646, 648, 652, 653, 655, 656.
Smart, R. C., 438, 449.
Smit, A., 75, 86, 398, 399, 411, 422, 428, 449.

Smit, H., 395, 410, 421, 449.
Smit, J. (Van) R., 75, 86, 398, 399, 411, 422, 428, 449, 644, 656.
Smith, A. C., 436, 449.
Smith, A. J., 148, 156.
Smith, D. M., 124, 393.
Smith, E. R., 445.
Smith, G. F., 82, 86, 188, 202, 203, 222, 223, 224.
Smith, G. W., 107, 109, 124, 345, 348, 367.
Smith, H., 644, 653, 656.
Smith, I. L., 467, 471.
Smith, R. G., 345, 367.
Smith, S. W., 593, 611, 617.
Smith, W. F. R., 328, 363.
Smith, W. C., 230, 231, 270.
Smockiewicz, A., 120, 124.
Smoczkiewiczowa, A., 430, 437, 449.
Smythe, L. E., 26, 27, 43, 55, 62, 81, 86, 550, 554, 556, 557, 563, 564, 569, 577.
Snell, C. A., 141.
Snell, C. T., 128, 141.
Snell, F. D., 128, 141.
Snyder, L. J., 266.
Snyder, R. E., 249, 268.
Sommer, A. L., 51, 63.
Sommer, L., 96, 98, 623, 656.
Sommereyns, G., 120, 123.
Songa, T., 468, 469.
Sosa, J., 530, 546, 561, 569, 576, 592, 614.
Souchay, P., 526, 546, 604, 613.
Soudain, G., 439, 449.
Soudain, Y., 526, 546.
Sowden, E. M., 656.
Spalenka, N., 522, 524, 559, 567, 577.
Specht, A. W., 75, 85, 392, 393, 398, 399, 414, 417, 420, 422, 427, 428, 437, 441, 449.
Specker, H., 37, 43, 80, 86, 102, 124, 195, 223, 235, 270, 271.
Spector, J., 337, 367.
Spedding, F. H., 153, 156.
Spettel, E. C., 223, 558, 575.
Spivakovskiy, V., B. 581, 611.
Stackelberg, M., 535, 537, 542, 546.
Stacy, B. D., 267.
Stage, D. V., 532, 546.
Staley, H., G. 648, 656.
Stammer, W. C., 188, 223.
Stanescu, D., 529, 543, 544, 546, 552, 555, 557, 564, 574, 592, 612.
Stanton, R. E., 195, 223.
Starr, W. L., 428, 444, 452, 467, 470.
Stearns, T. W., 203, 204, 211, 220.
Steinberg, R. H., 433, 449.
Stenger, V. A., 231, 264.
Stern, A., 597, 617.
Sterner, J., 473, 492.
Stetter, A., 80, 86.
Stevens, H. M., 124, 654.
Stewart, D. C., 644.
Stewart, J., 54, 62.
Stewart, J. A., 211, 223.
Steyn, W. J. A., 45, 57, 63, 69, 87, 210, 211, 223, 564, 565, 577.
Stitch, S. R., 644, 656.
Stoenner, W., 615.
Stone, H., 395, 422.
Stone, I., 195, 219.
Stoner, G. A., 196, 223.
Storks, K. H., 632, 657.
Story, R. V., 234, 235, 264.
Strafford, M., 234, 243, 271.
Strange, E. E., 340, 367.
Strasheim, A., 372, 393, 402, 413, 417, 422, 428, 429, 449, 490, 493.
Strause, B. M., 645, 656.
Streng, A. G., 327, 328, 368.
Strickland, J. D. H., 583, 617.
Strock, C. W., 75, 85, 404, 413, 421, 425, 428, 444.
Strock, L. W., 404, 411, 422, 426, 449.
Stromberg, A. G., 373.
Stross, G., 192, 223.
Stross, W., 192, 223.
Strunk, D. H., 334, 365.
Stuckey, R. E., 192, 221.
Sturm, van, F., 508, 524.
Suchy, K., 552, 577.
Suciu, G., 270.
Sudd, E., 253, 271.
Suenaga, S., 205, 219.
Sugawara, K., 164, 181, 183, 249, 271.
Suhr, N. H., 396, 406, 414, 422, 426, 447.
Sulcek, Z., 531, 546.
Sun, S. C., 585, 614, 628, 631, 656.
Sundaram, A. K., 583, 617.
Sundaresan, M., 583, 617.
Surasti, C., 196, 223.
Susic, M. V., 540, 541, 546.
Suthers, J., 651.
Suvorava, V., 441.
Suzuki, N., 648, 656.
Suzuki, S., 251, 266.
Svec, H. J., 648, 656.
Swanberg, F., 214, 221.
Swanson, B. W., 594, 595, 617.
Sweet, R., 189, 224.
Sweet, T. R., 149, 156, 647, 648, 655.
Swindale, L. D., 61.
Sykes, P. W., 340, 368.
Sykes, W. S., 418, 420, 422.
Szaakacs, O., 437, 449.
Szadeczky-Kardoss, G., 426, 440.
Szalkowski, C. R., 187, 223.
Szegedi, R., 574, 613.
Szekely, G., 645, 656.
Szurman, J., 543, 546, 555, 559, 566, 577.
Szyszko, E., 566, 576.

T

Taggart, M. S., 223, 270.
Takei, C., 426, 449.
Talvitie, N. A., 164, 182, 183.
Tanaka, H., 417, 421, 430, 446.
Tanaka, N., 164, 183, 271, 593, 617.
Taubel, L., 46, 62.
Taudien, A. G., 467, 469, 471.
Tavernier, J., 226, 227, 231, 271.
Taylor, A. R., 341, 343, 368.
Taylor, J. K., 593, 611, 617.
Taylor, R., 434, 449.
Taylor, R. G., 148, 154.
Taylor, T. I., 623, 643, 656.
Taylor, W. H., 645, 655.
Teerie, A. E., 149, 156.
Teicher, H., 106, 124, 244, 271.
Telep, G., 162, 183.
Telluri, I., 426, 446.
Telupilova, 609, 617.
Terry, E. A., 611, 615.
Thaler, H., 235, 271.
Thanheiser, G., 473, 493.
Thatcher, I. W., 631, 650.
Thatcher, L. L., 174, 183.
Thiard, A., 122, 123, 181, 544, 545.
Thiers, R. E., 38, 43, 298, 303, 328, 329, 364, 368, 395, 422, 430, 449.
Thode, H. G., 575.
Thomason, P. F., 107, 122, 143, 156, 161, 183, 234, 256, 267.
Thomat, F., 396, 423.
Thompson, B. A., 645, 656.
Thompson, B. K., 288, 302.
Thompson, C., 342, 347, 363.
Thompson, C. E., 262.
Thompson, J., 103, 121, 187, 223, 558, 573.
Thompson, T. G., 343, 362.
Threlkeld, C. B., 445.
Thun, R., 45, 62.
Thurmann, D. A., 235, 267.
Thyas, R. H., 468, 471.
Tikhonova, A. A., 531, 538, 545, 575, 615.
Tillu, M. M., 262.
Tilton, G. R., 648, 656.
Tingle, W. H., 488, 493, 633, 656.
Titcomb, J., 180.
Tlape, C. J., 391, 393.
Tomiyama, T., 430, 449.
Tompkins, R. E., 103, 124.
Tompsett, S. L., 245, 271.
Tongeren, W., van, 380, 393.
Toogood, M. J., 227, 267.
Toribara, T. Y., 146, 156, 246, 264.
Torok, T., 437, 449.
Tosi, L., 522, 524.
Tournay, M., 656.
Toyata, M., 221.
Trabenelli, G., 52, 60, 176, 178, 200, 204, 216.
Trakas, A. P., 221.
Trego, K., 212, 223, 228, 231, 270.
Tremillon, B., 523.
Trenner, N. R., 647, 656.
Tribalat, S., 177, 183.
Triché, H., 280, 303, 396, 423, 441.
Trinder, P., 190, 223.
Trombe, F., 104, 124, 151, 153, 156, 348, 368
Truhaut, R., 581, 613, 617.
Truman, R. J., 173, 178.
Truog, E., 49, 54, 55, 60, 61, 227, 228, 231, 263, 265.
Tschanun, G. B., 90, 98.
Tucker, E. A., 95, 98.
Tucker, T. C., 46, 51, 63.
Tufts, C. S., 419, 420.
Tung-Whei-chon, D., 239, 240, 271.
Tupper, R., 644, 649.
Turkian, K. K., 425, 449.
Turpin, G., 573, 611.
Tuthil, S. M., 183.
Tuzhilina, N. V., 219, 575.
Twyman, F., 432, 449.
Tyabina, R. A., 575.

U

Uchastkina, Z. V., 429, 449.
Uhrnell, H., 214, 219.
Ulfendahl, L., 654.
Umberger, C. J., 431, 439, 450.
Underwood, E. J., 3, 10.
Unsold, A., 353, 368.
Urbain, P., 391, 392.
Urech, P., 640, 656.
Urone, P. F., 166, 183.
Urone, P. J., 532, 546.
Usatenko, Y. I., 104, 124.
Uslar (Von), 205.

V

Vacher, M. T., 137, 141.
Vaidya, G. M., 262.
Valic, F., 540, 546.
Vallee, B. L., 211, 223, 326, 328, 329, 337, 338, 339, 364, 365, 368, 395, 422, 423.
Valori, P., 340, 343, 368.
Vanbokestal, A. M., 437, 448.
Vance, J. E., 150, 155.
Vandall, C., 164, 179.
Vandenbosch, V., 528, 545, 546, 580, 617.
Van der Merwe, A. J., 166, 183.
Van der Walt, C. F. J., 166, 183.
Van der Westhuyen, J. P., 245, 266.
Van Langermeersch, M., 459, 468, 471.
Van Leeuven, P. H., 566, 575.
Van Moffaert, Y., 218.

Van Norstrand, R. A., 634, 651.
Vanselov, A., 56, 63, 75, 87, 399, 406, 416, 423, 428, 450.
Varga, G., 648, 651.
Varney, P. L., 368.
Velasco, F. V., 432, 450.
Velichko, O. C., 434, 446.
Ventura, S., 189, 190, 200, 204, 210, 211, 223.
Venturello, G., 111, 117, 120, 124.
Verbeek, F., 553, 577.
Verdier, E. T., 45, 57, 63, 69, 87, 95, 97, 210, 211, 223, 502, 522, 524, 542, 544, 549, 553, 555, 564, 565, 574, 577, 592, 593, 601, 603, 612.
Verhaegue, A., 576.
Veselaya, I. V., 555, 574.
Vessereau, 37, 43.
Vial de Sachy, H., 249, 271.
Vigler, M. S., 436, 450.
Vignoli, L., 566, 577.
Vigyari, M., 170, 178.
Vincent, E. A., 644, 656.
Vinci, F. A., 144, 156.
Vins, V., 204, 219.
Vioque, A., 188, 200, 204, 224, 429, 443.
Viro, de, P. J., 52, 63.
Visser, J., 264.
Vivarelli, S., 512, 529, 531, 544, 581.
Vogel, A. I., 522, 524.
Voinar, O. I., 431, 450.
Voinovitch, J. A., 189, 190, 217, 334, 335, 347, 363.
Volkova, V. A., 152, 156.
Von Sybel, C., 425, 426, 443, 466, 470.
Von Uslar, H., 217.
Vorel, F., 249, 250, 264.
Vorsatz, B., 433, 450.
Vukanovic, V. M., 393, 447.

W

Wael, de, J., 430, 450.
Wagner, C. D., 652.
Wagner, F., 561, 577.
Wahlin, E., 548, 554, 558, 566, 571, 577.
Wakamatsu, K., 164, 183.
Walker, O. J., 256, 270.
Wallas, O., 4, 10, 526, 546.
Wallace, T., 10.
Walsh, A., 353, 355, 356, 361, 364, 367, 368.
Wan Chen, 600, 617.
Wang Thang Soo, 421.
Wanntorp, H., 214, 224.
Ward, F. N., 49, 55, 63, 165, 167, 169, 183, 250, 252, 253, 271.
Waring, C. L., 55, 63, 380, 381, 393, 425, 450.
Wark, W. J., 68, 87, 398, 399, 405, 417, 423, 425, 450.
Warner, 246, 264.
Wasilko, E. G., 346, 348, 368.
Watanabe, S., 613.
Waterbury, G. R., 161, 165, 171, 183.
Watkinson, J. H., 163, 180, 183, 623, 656.
Watson, S. J., 4, 10.
Watts, 492.
Wear, J. I., 51, 63.
Webb, D. J., 480, 493.
Webb, S. W., 438, 449.
Webb, R. A., 115, 124.
Webb, W. H., 181.
Weber, O. A., 540, 546.
Webster, R. K., 648, 656.
Weclewska, M., 550, 561, 568, 577, 583, 593, 617.
Weichseldbaum, T. E., 345, 368.
Weiland, H. 148, 154.
Weinberg, S., 158, 181.
Weisberger, S., 432, 450.
Weiss, D., 569, 576, 585, 592, 602, 617.
Weissler, A., 158, 183, 623, 656.
Weitzel, G., 566, 577.
Welbon, W. W., 657.
Welcher, 74, 87.
Wells, N., 427, 429, 450.
Wells, R. A., 120, 122.
Wender, S. H., 155.
Wengert, G. B., 161, 183.
Wennerstrand, B., 249, 267.
Werkheiser, W. C., 178.
Werner, O., 431, 439, 450.
Wernet, J., 145, 154.
West, P. W., 253, 271, 608, 617.
Westerhoff, H., 80, 87, 200, 224.
Westermarkt, T., 651.
Westland, A. D., 197, 224.
Westwood, W., 152, 156.
Wetlesen, C. V., 204, 224.
Whealy, R. O., 195, 224.
Whistman, M., 330, 368.
White, C. E., 161, 180, 236, 271, 398, 421, 623, 644, 648, 650, 656.
White, E. M. A., 649.
White, J. C., 160, 181, 189, 190, 200, 204, 220, 223.
Whitehead, A. D., 655.
Whitehouse, A. G. R., 249, 263.
Whittaker, C. W., 75, 85, 414, 420, 437, 441.
Wiberley, S. E., 219, 522, 523.
Wickremasinghe, O., 422.
Wiedmann, H., 160, 183.
Wildy, P. C., 340, 368.
Wiley, J. T., 568, 577.
Wilkins, D. H., 188, 202, 203, 223, 224, 623, 657.
Wilkinson, M. T., 222.
Will, F., 170, 173, 174, 183, 184.
Willard, H. H., 164, 183, 424, 432, 450, 522, 524, 579, 608, 617, 623, 657.

Willcocks, R. G. W., 107, 121, 211, 215.
Williams, J. F., 430, 449.
Williams, J. P., 340, 368, 568, 572, 577, 592, 602, 618.
Williams, L. H., 219.
Williams, M. B., 149, 156.
Williams, T., 108, 124.
Williams, T. R., 202, 204, 224.
Willis, C. P., 623, 655.
Willis, J. B., 361, 368, 555, 577.
Wilska, S., 460, 466, 471.
Willson, A. E., 148, 156.
Wilson, M. F., 420, 423.
Wilson, R., 555, 577.
Wilson, R. H., 327, 328, 363, 368.
Winn, G. S., 582, 618.
Winstead, R. L., 577.
Winterstein, C., 170, 183.
Wise, W. M., 164, 184.
Wiseman, J. D. H., 644, 656.
Withdrow, C. D., 597, 613.
Witt, E., 577, 615, 616.
Wittmer, A., 420.
Wittwer, S. H., 341, 364, 575.
Wolfe, R. A., 419, 421.
Wolfhard, H. G., 327, 364.
Wolk, H., 240, 271.
Wolszon, J. D., 230, 264.
Wood, A. J., 644, 655.
Wood, C. H., 146, 156.
Wood, D. F., 147, 148, 154, 172, 174, 204, 224.
Wood, G. A., 166, 184.
Wooley, J. F., 238, 271.
Woollard, L. D., 207, 220, 250, 269.
Wooten, L. A., 96, 97.
Wormall, A. 649.
Worting, H., 425, 450.
Wrangell, L. J., 90, 97, 170, 184, 231, 233, 235, 267.
Wright, E. R., 162, 184.
Wright, J. M., 156.
Wright, J. P., 632, 657.
Wyatt, G. M., 154.
Wyatt, P. F., 234, 244, 249, 271.
Wyld, G., 338, 366.
Wyndaele, R., 553, 577.

Y

Yajima, S., 645, 654.
Yakovlev, Y. V., 645, 657.
Yakubik, M. G., 536, 545.
Yakubsen, S. I., 527, 545.
Yamagata, N., 340, 368, 427, 450.
Yamamoto, K., 542, 543, 546, 549, 559, 566, 577.
Yamazaki, K., 425, 444.
Yamazaki, Y., 602, 605, 618.
Yana, M., 600, 618.
Yang Chin Ching, 529, 544.
Yao, T. C., 634, 657.
Yasuda, K., 433, 444.
Yates, D. M., 267.
Yeager, E., 471.
Yip, C., 422.
Yoe, J. H., 121, 148, 155, 171, 173, 174, 183, 184, 195, 196, 197, 203, 207, 211, 216, 217, 220, 221, 222, 224, 226, 230, 231, 264, 266, 417, 421, 430, 446, 449.
Yokosuka, C. S., 147, 156.
Yokosuka, S., 534, 546, 561, 578, 593, 618.
Yonezaki, S., 550, 553, 555, 557, 561, 568, 572, 578, 593, 602, 605, 618.
Yoshikawa, M., 221.
Yoshinaga, H., 486, 493.
Yoshinaka, T., 493.
Young, A., 149, 156.
Young, H. Y., 147, 156.
Young, R. S., 192, 196, 218.
Yurick, A. N., 221, 545.

Z

Zabranski, Z., 605, 618.
Zack, P. G., 340, 362.
Zagorska, I., 591, 618.
Zagorski, A., 522, 524, 543, 546, 582, 591, 618.
Zaidel, A. N., 414, 423.
Zaikovskij, F. V., 169, 184.
Zak, B., 204, 217, 222.
Zakha-Rova, Z. A., 447.
Zaki, M. R., 123, 161, 181.
Zall, D. M., 202, 204, 224.
Zapp, E. E., 340, 343, 367.
Zaremba, J., 565, 578, 592, 618.
Zaus, G., 188, 190, 224.
Zawadzka, H., 564, 575.
Zbinden, C., 3, 10.
Zehner, J. M., 189, 224.
Zemany, P. D., 631, 632, 633, 651, 652, 657.
Zemp, J. W., 245, 269.
Zhemchuzhnaya, I. A., 576, 588, 593, 615.
Ziegler, M., 160, 184, 189, 204, 224.
Zimmerman, 173, 180.
Zimmerman, W., 609, 618.
Zinoffsky, 3, 10.
Zischka, B., 487, 493.
Zittel, H. E., 580, 618.
Zobian, D., 123.
Zoellner, H., 425, 443.
Zolher, A., 147, 155.
Zotov, G., 469, 471.
Zuliani, G., 595, 618.
Zuliani, S., 531, 546.
Zuman, P., 522, 523, 556, 573.
Zurlo, N., 245, 271.
Zweig, G., 121.

INDEX ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

A

Absorption atomique, 21, 277, 279, 352.
— optique, 18, 127.
Acétylacétonate : emploi en spectroscopie de flamme, 349.
Acétylène-air (flamme), 327, 329.
— oxygène (flamme), 327.
Aciers, (analyse des—), 59, 111, 157, 163, 169, 177, 432, 467, 484, (*Voir Index Eléments*).
Activation (analyse par—), 637, 640.
Adsorbant minéral, 109.
— organique, 111.
Adsorption, 108.
— (chromatographie par—), 108.
Affinité, 100.
Alimentaires (analyse des produits—), 431. (*Voir « Index Eléments »*).
Alizarine, 115, 117, 118, 149, 151, 153.
— (dosage de F à l'—), 256.
— rouge S (dosage de Zr), 160.
Alliages (analyse des—), 59, 94, 95, 111, 400, 433, 467, 484. (*Voir « Index Eléments »*).
Alternatif (arc), 288, 418.
Aluminon (dosage de Al), 233.
Analyseur d'amplitudes, 629, 641.
Animaux (analyse des milieux—), 56, 75, 85, 110, 114, 399, 429, 464, 467. (*Voir « Index Eléments »*).
Anodique (arc), 286, 376, 413.
Ascendante (chromatographie —), 113.
Assimilables (éléments —), 49, 115.
Atmosphère contrôlée (arc en —), 394.
Attaque acide, 45, 57.
— alcaline, 47, 55.
Aurinetricarboxylate (*Voir « aluminon »*).
Azo-hydroxybenzène-sulfonate de sodium, (dosage de Mg), 148.

B

Balmer (série de), 276.
Bathocuproïne, (dosage de Cu), 202.
Bathophenanthroline, (dosage de Fe), 188.
Beer (loi de —), 128.
Benzohydroxamique (dosage de V à l'acide —), 163.
— , (extraction de V), 163.
Benzoïnoxime, 83.
— , (séparation de Mo), 533, 534.
Bipyridine, (dosage de Fe), 189.
Biquinoline, (*voir « cuproïne »*).
Biscyclohexanone ou cuprizone, (dosage de Cu), 201.
Bleu de Molybdène, (dosage de Si), 239.
— (— Ge), 240.
— (— P), 246.
— (— As), 248.
— (— Sn), 242.
Bragg (loi de), 624, 628.

C

Calcination, 44, 56.
Caractéristiques d'une émulsion, 305.
— d'une raie, 297, 308, 388.
Carbone (électrodes de —), 287, 372, 412, 457.
Catalytique, (méthode — de dosage de I), 261.
— (vague), 503, 533, 534, 540.
— (rôle — des oligo-éléments), 3, 595.
Cathode creuse (tube à —), 356, 357, 358.
Cathodique (arc), 286, 413.
Cellule (polarographique), 507.
Chloranilique (acide), 149, 150.
— (dosage polarographique de Ca à l'acide —), 526.
Chlorure stanneux, (dosage de Au), 206.
— (— Pt), 197.
Chromatographie de partage, 112.
— séparation des éléments traces dans les minéraux, 117.
— — — — dans les sols et les plantes, 114, 115.
— séparation et dosage de Co, Cu, Ni, V, 118.
— — — — de Mn dans les aciers, 119.
— — — — de Mo, 536.
Chromatographie sur colonne, 108.
— séparation des traces de Co dans les végétaux, 110.

— — — — Co, Cr, Mn, Ni, V, dans les aciers, 111.
— séparation de Cd, Co, Mn, Pb, Zn dans les eaux, 111, 570.
— — — Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Zn dans les alliages d'aluminium, 111.
— séparation de Cu, Zn, dans les végétaux, 109.
— — de Ni dans les tissus, 110.
— — de U dans les minerais, 539.
Chromotrope, 230.
Chromotropique (acide —), 159.
Circulaire (chromatographie —), 114.
Colorants indicateurs de *p*H, 661.
Colorimétrie, 18, 130.
Combustibles (analyse des —), 435, 468. (*Voir* « *Index Eléments* »).
Comparateur de spectres, 299.
Compteurs proportionnels, 625.
— à scintillations, 625.
Contamination des échantillons, 37.
Continu (arc), 286.
Contraste d'une émulsion, 306.
Couche cathodique (excitation spectrale à —), 286, 296, 371, 375, 408.
Courants de diffusion, 498, 506.
— résiduels, 506.
Courbes de fréquence, 30.
Criminologie (analyses des traces en —), 439. (*Voir* « *Index Eléments* »).
Cupferron, (séparation des éléments traces), 82.
— (— de Fe et Cu dans les plantes), 541.
— (— de Ti), 159.
Cuprizone (*Voir* « *cyclohexanone* »).
Cuproïne, (dosage de Cu), 200.
— (extraction de Cu), 201.
Cupron (*Voir* « *benzoïnoxime* »).
Curcumin, (dosage de B), 228.
Cyanogène (flamme au —), 327, 328, 332.

D

Demi-vie des radio-éléments, (*Voir* « *Période* »).
Densité Optique, 300.
Densitomètre, 300.
Dérivée (polarographie), 502.
Diaminobenzidine, (dosage de Se), 253.
Diaminochrysazine, (dosage de B), 230.
Dianthrimide, (dosage de B), 229.
Dibenzoylméthane, (dosage de U), 174.
— (extraction de U), 174.
Diffusion des ions, 498, 499, 506.
Dilution isotopique, 646, 647.
Diméthylglyoxime, 83.
— (dosage de Ni), 115, 194.
— (extraction de Ni), 110, 115, 194.
Diphénylcarbazide, (dosage de Cr), 165.
Discontinuité d'absorption, 627.
Dispersion des spectographes, 292.
Distillation, (séparation de As), 248, 598, 599.
— (— B), 225.
— (— F), 255.
— (— I), 258, 260, 610.
— (— Sb), 249, 601.
— (— Se), 253, 607.
— (— Sn), 242, 586, 587.
— (— Te), 254, 608.
Dithiocarbamate, 76, 109.
— (dosage de Bi au —), 252.
— (— Cu), 199.
— (séparation des éléments), 76, 77.
— (— de Bi), 252.
— (— de Cu), 199.
— (— de Mn et Zn), 541.
— (— de Ti), 530.
— (— de V), 530.
— (utilisation en spectrophotométrie de flamme), 350, 352.
Dithiocarbamate de pyrrolidine, 79.
— — (séparation de V), 163.
Dithiol (dosage de Mo), 115, 170.
— (— Sn), 242.
— (— W), 172.
— (séparation des éléments traces), 85.
Dithiooxamide (*Voir acide* « *rubéanique* »).
Dithizone, 65, 67, 109, 111, 115, 117.
— (dosage de Ag), 205.
— (— Bi), 251.
— (— Cd), 212, 569.
— (— Cu), 198.
— (— Hg), 213.
— (— In), 237.
— (— Pb), 244.
— (— Zn), 209, 557.
— (extraction des éléments traces), 64, 77.
— (— de Ag), 205.
— (— Bi), 251, 602.
— (— Cd), 212, 569.
— (— Co), 68.
— (— Cu), 68, 198, 556, 558, 590.
— (— Hg), 213.
— (— In), 237.
— (— Pb), 244, 569, 590.
— (— Sn), 242.
— (— Ti), 237.
— (— Zn), 68, 69, 208, 556, 563, 565, 590.
— (utilisation en spectrophotométrie de flamme), 350.

E

Eau oxygénée (dosage de Ce), 152.
— (— Ti), 157.
— (— V), 162.
Eaux (analyse des), 77, 85, 111, 175, 427, 454. (*Voir* « *Index Eléments* »).

Ecart quadratique moyen ou écart type, 30.
Echange d'ions, (séparation de B), 105.
— (— Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Zn), 103.
— (— Cu), 103, 558.
— (— Fe), 104, 106.
— (— Hg, Sn, Sb, As, Cu, Pb, Bi, Cd), 106.
— (— Mo), 104, 535.
— (— V), 104.
— (— U), 107, 540.
— (— Zn), 107, 210, 567.
— (— des ions bivalents et trivalents), 104.
— (— des ions phosphoriques), 104.
E. D. T. A. (ou trilon), 552, 605.
Electrodes au calomel, 94, 507.
— à gouttes de mercure, 498, 501, 507.
— impolarisables, 509.
— de platine, 508.
— poreuses, 457, 459.
— (préparation des), 372.
— tournantes, 418, 462.
Electrolyse, (séparation de Al, Ti, V, Zr), 90.
— (— Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Pb), 88.
— (— Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Zn), 89, 94.
— (— Cu), 96, 530, 542, 566, 567, 587.
— (— Fe), 163, 530, 580.
— (— Fe, Cr, Cu), 528.
— (— Fe, Cu, Cr, Zn), 530.
— (— Hg), 89.
— (— Pb), 590.
— (— Pb, Sn, Ni, Zn), 94.
— (— Ti), 157.
Electrolyte de base, 498, 514, 678.
Eléments traceurs ou marqués, 636.
Emission (spectrométrie X d'), 624.
— (spectrographie d'), 19, 21, 22, 275.
Energie nucléaire (analyse des matériaux utilisés en —), 103, 437. (*Voir* « *Index Eléments* »).
Engrais, (analyse des), 437. (*Voir* « *Index Eléments* »).
Erreur (détermination de l' —), 33, 321, 479.
Eriochrome cyanine R, (dosage de Al), 234.
Essence (analyse de l' —), 399, 435. (*Voir* « *Index Eléments* »).
Etalon interne
— (technique générale), 280, 306, 316, 401, 404, 406, 453.
— (en spectrométrie), 475.
Ether, (séparation du fer), 78, 186.
Etincelle électrique, 289, 451.
Extraction des éléments traces, 11.
— des éléments assimilables et des oligo-éléments, 49.

F

Feussner (générateur), 290.
Fluor-Hydrogène (flamme au), 327.
Fluorescence, 624.
— (Spectrométrie de fluorescence ultra-violette (*Voir* « *fluorimétrie* »).
— (Spectrométrie X de —), 624.
— analyse directe des solutions, 630.
— applications diverses, 634.
— analyse des métaux et alliages, 633.
— — des milieux végétaux et animaux, 632.
— — des pétroles, huiles, verres, produits chimiques, 634.
— analyse des roches, minéraux, sols, eaux, 631.
— (sensibilité de la —), 631, 632, 633, 634.
Fluorimétrie ultra violette, 128, 621.
— (dosage de Be), 145.
— (— Ga), 236.
— (— U), 173.
— réactions fluorimétriques, 623.
— (sensibilité en), 623.
Fluorure de perchloryle (flamme au —), 327.
Fond spectral, 133, 134.
Fontes, (analyse des), (*Voir* « *Index Eléments* »).
Formaldoxime, (dosage de Mn), 177.
Fréquence (courbe de —), 30.
Furildioxime (dosage de Ni), 195.

G

Gamma d'une émulsion, 306.
Graisses (analyse des —), (*Voir* « *Index Eléments* »).
Gouttes (électrode à —), 498.
Graphite (électrodes de —), 287, 372, 397, 412, 452, 457.

H

Hartman (diaphragme de —), 375.
Hématoxyline, 151.
Heyrovsky-Ilkovic (équation de —), 500.
Huiles (analyse des), 399, 435, 468, 491. (*Voir* « *Index Eléments* »).
Hydrogène atomique (flamme à —), 327.
— oxygène (flamme à —), 327, 329, 357.
Hydroxyquinaldine, (extraction de Al), 232.
Hydroxyquinoleine, (*Voir* « *oxine* »).

I

Ilkovic (équation de), 498, 500.
Insolubilisation de la silice, 56.
Intégrateurs (spectromètre), 477.
Intermittent (arc), 288, 417.
Intermittence (effet d' —), 298.
Intervalle de confiance, 32.
Iodobismuthite, (dosage de Bi), 251.
— (extraction de Bi), 251.
Isotopique (dilution), 646, 647.

J

Jaune thiazol, (dosage de Mg), 146.
Jaune titane, (dosage de Mg), 146.

L

Lambert (loi de), 128.
Luminosité des spectrographes, 293.
Limite de sensibilité (*Voir « sensibilité »*).
Littrow (spectrographes de —), 294, 295.

M

Matrice (effet de —), 371, 386.
Maximum polarographique, 502.
Mercaptoacétique (*Voir « thioglycolique »*).
Mesures des raies, 304, 381.
— — en spectrométrie, 475, 476.
Méthylpentanone, 350, 351, 352.
Microphotométrie (*Voir « densitomètre »*).
Migration des ions, 498.
— — (coefficient de —), 112.
Minerais (analyse des —) (*Voir* aussi « *roches* », « *Index Eléments* »).
Minéralisation par calcination, 44, 56.
— par attaque acide, 45, 57.
— par attaque alcaline, 47.
Minéraux (analyse des —), 55, 79, 117, 399, 425, 464, 466, 468. (*Voir aussi « Roches »* et « *Index Eléments* »).
Morin, (séparation des éléments), 85.
— (dosage de Be), 145.

N

Néocuproïne, (dosage de Cu), 202.
Néphélométrie, 127.
Nernst (équation de —), 92.
Neutrons (radioactivation aux —), 637, 640.
Nitroso-naphtol, 84, 116.
— (dosage de Co), 192.
— (extraction de Co), 193, 552.
Nitroso-R, 105, 110.
— (dosage de Co au sel —), 190.

O

Oligo-éléments, 2, 49.
Oscillographique (polarographie), 518.
Oximes, (séparation des éléments), 83.
Oxine (ou 8-hydroxyquinoléine), 70, 75, 76, 109, 147.
— (dosage de Al), 232.
— (— Ga), 237.
— (— In), 237.
— (— Mg), 147, 526.
— (— Sn), 243.
— (séparation des éléments traces), 70, 72, 74, 77.
— (— de Al), 232.
— (— de In), 237.
— (— de Sn), 243.
— (— de V), 163.
— (utilisation en spectrophotométrie de flamme), 335, 347, 352.
Oxygène-hygrogène (flamme), 327, 329, 357.
Ozone-oxygène (flamme), 327.
— hydrogène (flamme), 327.

P

Papier (chromatographie sur —), 112.
Partage (chromatographie de —), 112.
— (coefficient de —), 112.
Périodes des isotopes radioactifs, 637, 638, 642.
Pétroles (analyses des —), 399, 435, 468, 491. (*Voir « Index Eléments »*).
Phénanthroline, (dosage de Cu), 202.
— (— Fe), 187.
Phénylfluorone, (dosage de Ge), 241.
— (— Sn), 243.
— (extraction de Ge), 241.
— (— Sn), 243.
Phosphomolybdate, (dosage de Sn), 242.
Phosphotungstène, (dosage de V), 162.
Photométrie des raies spectrales, 304.
— (densitométrie en —), 300.
— (erreur dans la —), 321.
— méthode des caractéristiques, 306, 309, 311, 314.
— — de comparaison, 319, 382.
— — de correction de fond spectral, 311.
— secteur à échelons, 297, 306.
— secteur logarithmique, 381.
Photomultiplicateurs d'électrons, 336, 359, 473, 629, 641.
Planck (constante de), 275.
Plantes (analyse des). (*Voir « Végétaux »* et « *Index Eléments* »).
Plaques photographiques, 335.
Polarisation (courbes de), 497, 501.
— des ions, 497, 501.
Polarographie, 503, 504.
Polarographie alternative, 519.
— dérivée, 502.
— directe, 22, 497.
— à ondes carrées, 520.
— oscillographique, 518.
Pollution atmosphérique (dosage des traces dans la), 439, 469. (*Voir « Index Eléments »*).
Pontochrome violet (complexe Al —), 579, 608.
Poreuse (électrode), 457, 459.
Potentiel contrôlé, 90.
— de décharge des ions, 91, 93.
— de demi-palier, 498, 512, 678.

— d'excitation, 277.
— d'ionisation, 277.
Pouvoir de résolution, 292.
— séparateur, 292.
Projecteur de spectres, 299.

Q

Quantomètre, 482.
Quinalizarine, 118, 144, 151.
— (dosage de Be), 144.
— (dosage de bore), 226.
Quinoléine (*Voir « oxine »*).
Quantomètre, 482.

R

Radioactivation aux neutrons, 637, 640.
— analyse des métaux et alliages, 645.
— — des milieux animaux, 644.
— — — divers, 645.
— — — minéraux, 644.
— — — végétaux, 644.
— (applications), 643.
— (sensibilité), 639, 642.
Raies (mesures des —), 304.
— ultimes, 279, 369, 379, 668, 673.
Réciprocité (loi de), 298.
Renversement des raies, 355, 668.
Résiduels (courants), 506.
Résines échangeuses d'ions, 99, 103.
R. f., 112, 662.
Rhodamine B, (dosage de Sb), 250.
Rhodanine, 118.
— (dosage de Ag), 205.
— (dosage de Au), 206.
Roches (analyse des —), 55, 79, 81, 117, 400, 402, 466, 488. (*Voir « Index Eléments »*).
Rosaniline, (dosage de Br), 257.
Rotative (électrode), 418, 462.
Rubéanique (acide), séparation des éléments traces, 80, 115, 118.
— — de Cd, Co, Cu, Ni, 81, 551.
Rydberg (constante de), 276.

S

Salicylaldoxime, 83.
Sang (analyse du —), 149, 430. (*Voir « Index Eléments »*).
Secteur à échelons, 297, 307.
— logarithmique, 381.
Seidel « densité », 309, 388.
Self-Absorption, 278, 279. (*Voir aussi « Absorption atomique »* et *« Renversement des raies»*).
Semi-Conducteurs (analyse des —), 438, 469. (*Voir « Index Eléments »*).
Sensibilité en absorption atomique, 356, 357.
— en émission d'arc, 373, 374, 639.
— — — d'étincelle, 458, 461, 639.
— — — de flamme, 329, 330, 331, 332, 333, 357, 639.
— — fluorimétrie, 623.
— — fluorescence X, 631, 632, 633, 634.
— — polarographie, 515.
— — radioactivation, 639, 642.
— — spectrométrie à lecture directe, 485.
— — spectrophotométrie d'absorption et colorimétrie, 137, 639.
Séparation des éléments traces
— — — — par chromatographie, 16, 108, 112.
— — — — — échanges d'ions, 16, 99.
— — — — — électro-séparation, 15,88.
— — — — — électrolyse interne, 95.
— — — — — électrolyse à potentiel contrôlé, 90.
— — — — — solvants organiques, 15, 64.
Silicium (analyse du), 469.
Solochrome violet R S, (*voir « pontochrome »*).
Sols (analyse des —), 44, 79, 114, 115, 399, 402, 426, 454, 466, 490. (*Voir « Index Eléments »*).
Solubilisation par attaque acide, 45.
— — calcination, 44.
— — fusion alcaline, 47.
Solvants organiques, emploi en spectrophotométrie de flamme, 334, 348.
— — extraction des éléments, 64.
Spectromètres à balayage, 475.
— à intégration, 477.
— de masse, 647.
— à mesure instantanée, 476.
— monocellulaires, 483.
— multicanaux, 475.
— à profilage, 482.
— à rayons X, 626.
— à rayons γ, 640.
Statistique (analyse), 29.
Sulfocyanure, (dosage de Co), 192.
— (— Fe), 186.
— (— Mo), 167.
— (— Ti), 159.
— (— W), 172.
— (extraction et séparation de Fe),78,186.
— (— — Co), 192.
— (— — Mo), 167.
— (— — Sc), 151.
— (— — Ti), 159.
— (— — W), 172.

T

Tampon spectral, 317, 371, 397, 405, 453.
Tampons de pH, 664.
Tannique (acide), (séparation des éléments), 70, 74, 75, 118.

Tension de décomposition des électrolytes, 90.
Tétraéthylammonium, électrolyte de base, 517, 525.
Thénoyltrifluoroacétone, 79, 352.
Thiocyanate, (*Voir « sulfocyanure »*).
Thiazol (jaune), (dosage de Mg), 146.
Thioglycolique (acide), (dosage de Fe), 188.
Thionalide, séparation des éléments traces, 70, 73, 74, 75.
Thorin ou thoron (dosage de Li), 143.
— — (— Th), 161.
Tiron, (dosage de Ti), 159.
Tissus (analyse des —), (*Voir « Animaux* et « *Index Eléments* »).
Tournante (électrode), 418, 462.
Toxicologie (analyse des traces en —), 439, 469. (*Voir « Index Eléments »*).
Transparence des spectroscopes, 293.
Trilon, (*voir* E. D. T. A.).
Turbidimétrie, 127.
Tyndall (effet), 127.

V

Vagues catalytiques, 503, 533, 534, 540, 595.
Végétaux (analyse des —), 56, 77, 103, 109, 110, 114, 116, 399, 402, 428, 454, 464, 467, 490. (*Voir « Index Elémenls »*).
Violet de méthyle, (dosage de Sb), 250.
— (séparation de Sb), 250.
Violurique (acide), 142.
Volatilisation des éléments, 281, 282.

W

Waxoline, (dosage de B), 227.

Z

Zincon, (dosage de Cu), 202.
— (— de Zn), 202, 208.

INDEX ALPHABÉTIQUE DES ÉLÉMENTS

Aluminium,
Fluorimétrie, 623.
Polarographie, 579.
— dosage dans les aciers, 580.
— — les minerais, 580.
Séparation : extraction à l'oxine, 232.
Spectroabsorption, 231.
— dosage dans les végétaux, 234.
— méthode à l'aluminon, 233.
— — à l'ériochrome cyanine R, 234.
— — à l'oxine, 232.
— méthodes diverses, 235.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 402, 409.
— la chaux, 399.
— les engrais, 399.
— les métaux, 399, 402, 405, 417.
— les minéraux, 399, 402.
— les pétroles, 399, 402, 405.
— les réfractaires, 399, 402, 405.
— le silicium, 415.
— les scories, 402.
— les végétaux, 399, 402, 403, 409.
Etincelle,
dosage dans les animaux, 453, 461.
— l'eau de mer, 455.
— les eaux, 455.
— les métaux, 467.
— les minéraux, 455.
— les végétaux, 453, 455, 461.
Flamme,
dosage dans les minéraux siliceux, les verres, 351.
— les métaux et alliages, 351.
Lecture directe,
dosage dans les métaux, 485, 488.
— les végétaux, 490.

Antimoine,
Polarographie, 601
dosage dans les alliages Pb, 601.
— les calamines, 601.
— le cuivre, 601.
— l'urine, 601.
Radioactivation, 645.
Séparation,
distillation de $SbCl_3$, 249, 601.
extraction au violet de méthyle, 250.
Spectroabsorption, 249.
méthode à la rhodamine B, 250.
— au violet de méthyle, 250.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 402.
— les minéraux, 416.
— les végétaux, 399, 416.
Etincelle,
dosage dans les métaux, 468.
Lecture directe,
dosage dans les métaux, 485, 486.

Argent,
Polarographie, 561.
Radioactivation, 644, 645.
Séparation : extraction à la dithizone, 205.
Sprectroabsorption, 205.
dosage dans les végétaux, animaux, minerais, métaux et alliages, 205.
méthode à la dithizone, 205,
— à la rhodanine, 205.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 399, 418.
— les minéraux, 399, 416.
— les pétroles, 399.
— les végétaux, 399, 416.
Etincelle,
dosage dans l'eau de mer, 466.
— les métaux, 467.
— les minéraux, 466.
— les pétroles, 465.
— les végétaux, 467.
Flamme, 343, 346.
Lecture directe,
dosage dans les métaux, 486, 488.

Arsenic,
Polarographie, 597.
dosage dans les eaux, 598.
— dans les calamines, 600.
— dans les produits biologiques 599.
— en présence Sb, 600.
Radioactivation, 644, 645.
dosage dans le silicium, 640.

Séparation : distillation de $AsCl_3$, 248, 598.
— de AsH_3, 248, 599.
Spectroabsorption, 247.
dosage dans les roches, sols, produits biologiques et alimentaires, 248.
méthode au bleu de Mo, 248.
méthode à l'arsénomolybdovanadate, 249.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 405.
— les lignites, 407.
— les minéraux, 405.
Etincelle,
dosage dans les métaux, 468.
Lecture directe,
dosage dans les métaux, 485, 486, 488.

Azote,

Polarographie, 595.
dosage des ions nitrites et nitrates en présence d'ions uranyles, 595.

Baryum,

Polarographie, 526.
Radioactivation, 644, 645.
Spectroabsorption, 149.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 406.
— les lignites, 407.
— les métaux, 405.
— les pétroles, 399, 405.
— les réfractaires, 399, 405.
— les végétaux, 399, 404.
Etincelle,
dosage dans les animaux, végétaux, 457.
— l'eau de mer, 466.
— les eaux, 466.
— les minéraux, 457, 466.
— les pétroles, 468.
Flamme, 341.
Spectrométrie à lecture directe, 485, 486.
dosage dans les minéraux, 489.
— les pétroles, 491.
Fluorescence X, 632.
Fluorimétrie, 145, 623.
Polarographie, 525.
Spectroabsorption, 144.
dosage dans les roches silicatées, 145.
méthode à la quinalizarine, 144.
— au morin (fluorimétrie), 145.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, végétaux, 400.
— les lignites, 407.
— les minéraux, 406.
Etincelle,
dosage dans les animaux, végétaux, 457.
— les minéraux, 457, 466.
— les poussières et fumées, 469.
Lecture directe,
dosage dans les métaux, 486, 488.
— les minéraux, 488.

Bismuth,

Polarographie, 602.
dosage dans les alliages Sn, Pb, Sb, 604
— le cuivre, 603.
— la fonte, 604.
— les milieux biologiques, 602.
— les minéraux, 602.
Séparation : extraction à la dithizone, 251, 602.
— au dithiocarbamate, 252, 604.
— de l'iodobismuthite, 251.
Spectroabsorption, 251.
dosage dans les animaux, 251.
— les sols, 251.
— les végétaux, 251.
méthode au dithiocarbamate, 252.
— à la dithizone, 251.
— à l'iodure, 251.
méthodes diverses, 252.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 399, 403.
— les minéraux, 399, 403.
— les pétroles, 399.
— les réfractaires, 405.
— les végétaux, 403.
Etincelle,
dosage dans les métaux, 468.
— les pétroles, 465.
Lecture directe,
dosage dans les métaux, 486, 488.
— les minéraux, 489.

Bore,

Extraction dans les sols, 49, 54.
— — les milieux végétaux et animaux, 59.
Fluorimétrie, 623.
Radioactivation, 644.
Séparation par distillation, 225.
Spectroabsorption, 225.
dosage dans les animaux, 228.
— les roches et les sols, 227, 228, 229.
— les végétaux, 226, 227, 228, 229.
méthode à l'acide carminique, 229.
— au curcumin, 228.
— à la 1,1'-dianthrimide, 229.
— à la quinalizarine, 226.
— à la waxoline pourpre AS, 227.
méthodes diverses, 230.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 405.
— les métaux, 399, 405.
— les minéraux, 399, 416.
— les pétroles, 399, 405.

— les réfractaires, 399, 405.
— les végétaux, 399, 405, 416.
Etincelle,
dosage dans les animaux, 453, 461, 464.
— les métaux, 467.
— les minéraux, 464, 465.
— les végétaux, 453, 456, 461, 465.
Flamme, 347.
Lecture directe,
dosage dans les métaux, 485, 486.
— les végétaux, 490.

Brome,

Fluorescence X, 630, 634.
Polarographie, 609.
Radioactivation, 645.
Spectroabsorption, 257.
dosage dans les substances biologiques, 257.

Cadmium,

Fluorescence X, 632, 633, 634.
Polarographie, 568.
dosage dans les alliages Zn, 571.
— les eaux, 569.
— les milieux organiques, 569.
— les minéraux, 569, 571.
Radioactivation, 645.
Séparation,
chromatographie, 570.
extraction à la dithizone 212, 570.
précipitation à l'acide rubéanique, 81.
Spectroabsorption, 211.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 399, 405.
— les minéraux, 399, 416, 419.
— les végétaux, 399, 405, 416.
— divers, 419.
Etincelle,
dosage dans l'aluminium, 468.
— les animaux, 457, 467.
— les eaux, 466.
— les métaux, 468.
— les minéraux, 457, 466.
— les végétaux, 457, 467.
Flamme, 347.
Lecture directe,
dosage dans les métaux, 486.

Calcium,

Fluorescence X, 631, 632, 634.
Polarographie, 526.
dosage dans les eaux, 526.
— les milieux biologiques, 526.
Radioactivation, 644.
Spectroabsorption, 149.
dosage dans le sang, 249.
— le sérum sanguin, 149.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 418.
— les métaux, 399, 405.
— les minéraux, 399, 419.
— les pétroles, 399, 405.
— les réfractaires, 399, 405.
— les végétaux, 399.
Etincelle,
dosage dans les animaux, 453.
— l'eau de mer, 466.
— les huiles combustibles, 464, 465.
— les métaux, 468.
— les pétroles, 465.
— les végétaux, 453.
Flamme, 341.
Lecture directe.
dosage dans les minéraux, 488.
— les pétroles, 491.

Cérium,

Polarographie, 527.
Séparation, 151.
Spectroabsorption, 151.
absorption de l'ion cérique, 151.
méthode à l'hydroxyquinoléine (méthode directe), 151.
méthodes indirectes, 151,
Spectroémission,
Arc.
dosage dans les minéraux, 416.
— les végétaux, 399, 416.
Flamme, 347.

Césium,

Polarographie, 525.
Radioactivation, 644.
Spectroabsorption, 144.
Spectroémission,
Arc.
dosage dans les milieux biologiques, 405.
Flamme, 339.

Chlore,

Polarographie, 609.
Radioactivation, 645.
Spectroabsorption, 257.
Spectroémission,
Flamme,
dosage indirect des ions Cl, 348.

Chrome,

Fluorescence X, 630, 632, 633, 634.
Polarographie, 531.
dosage dans les aciers, 532.
— les eaux, 532.
— les sols, 532.
— les végétaux, 532.
Radioactivation, 645.
Séparation : par électrolyse, 530.
Spectroabsorption, 165.
dosage dans les alliages, 166.
— les animaux, 166.
— les minéraux, 165.

— les végétaux, 166.
— sous forme d'ion chromique, 166.
méthode à la diphénylcarbazide, 165.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 399, 403, 405, 413.
— les lignites, 407.
— les métaux, 399, 405, 417.
— les pétroles, 399, 405.
— les réfractaires, 399, 405.
— les végétaux et minéraux, 399, 403, 405, 416.
Etincelle,
dosage dans les eaux, 466.
— les métaux, 465.
— les minéraux, 460, 464, 466.
— les végétaux et animaux, 461, 467, 468.
Flamme,
dosage dans les alliages et minéraux, 346, 350.
Lecture directe,
dosage dans les métaux, 485, 486, 488.

Cobalt,
Dilution isotopique,
dosage dans les aciers et alliages de Ni, 647.
Extraction dans les sols, 51.
Polarographie, 550.
dosage dans les aciers, 553.
— les alliages Cu, 553.
— les alliages Ti, 553.
— les eaux, 550.
— les minéraux, végétaux, animaux, 550.
— le nickel, 552.
Radioactivation, 644, 645.
Séparation,
chromatographie, 570.
extraction au dithiocarbamate, 192.
— à la dithizone, 68, 69, 191.
— au nitrosonaphtol, 193, 551.
précipitation à l'acide rubéanique, 81, 551.
— à l'oxine, 72.
Spectroabsorption, 190.
dosage dans les métaux et alliages, 192.
— les roches, les sols, 190.
— les végétaux et animaux, 190.
méthode au sel nitroso R, 190.
— au sulfocyanure, 192.
méthodes diverses, 192.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 399, 402, 403.
— la chaux et les engrais, 399.
— les métaux, 399, 405.
— les minéraux, 399, 402, 403.
— les pétroles, 399, 405.
— les réfractaires, 399, 405.
— les végétaux, 399, 402, 403.
Etincelle,
dosage dans l'aluminium, 468.
— les animaux, 461, 464.
— les eaux, 455.
— les métaux, 467, 468.
— les minéraux, 455.
— les pétroles, 468.
— les végétaux, 455, 461, 464.
Flamme, 347.
dosage dans les métaux et alliages ferreux, 347.
Lecture directe,
dosage dans les métaux, 485, 486, 488.

Cuivre,
Extraction dans les sols, 51.
Fluorescence X, 631, 632, 633, 634.
Polarographie, 556.
dosage dans les eaux, 559, 570.
— le lait, 558.
— les métaux, 559, 560.
— les minéraux, 556.
— les pyrites de fer, 557.
— les tissus et liquides biologiques organiques, 557.
Radioactivation, 644, 645.
Séparation,
chromatographie, 570.
échange d'ions, 558.
électrolyse, 530, 542, 566, 567, 587.
extraction
— au cupferron, 541.
— à la cuproïne, 201.
— au dithiocarbamate, 199.
— à la dithizone, 68, 198, 556, 558.
— à la phénanthroline, 202.
précipitation à l'acide rubéanique, 81.
— à l'oxine, 72.
Spectroabsorption, 197.
dosage dans les animaux, 198, 200, 201.
— les métaux et alliages, 199, 200.
— les minéraux, 198.
— les pétroles, 202.
— les sols, 198, 199.
— les végétaux, 198, 199, 200, 201.
méthode à la biscyclohexanone oxalyldihydrazone, 201.
— à la cuproïne, 200.
— au diéthyldithiocarbamate, 199.
— à la dithizone, 198.
— à la phénanthroline, 202.
— au zincon, 203.
méthodes diverses, 204.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 402, 404, 409, 418.
— la chaux et les engrais, 399.
— les lignites, 407.

— les métaux, 399, 405, 417.
— les minéraux, 399, 402, 403.
— les pétroles, 399, 405.
— les réfractaires, 399, 405.
— les végétaux, 399, 402, 403, 409.
Etincelle,
dosage dans l'aluminium, 468.
— l'eau de mer, 466.
— les eaux, 455.
— les métaux, 465.
— les minéraux, 455, 464.
— les pétroles, 465.
— les végétaux, 453, 455, 461, 464.
Flamme, 345, 352.
dosage dans les alliages d'Al, 350.
— les alliages ferreux, 349.
Lecture directe,
dosage dans les métaux, 485, 488.
— les minéraux, 489.
— les végétaux, 490.

Etain,

Fluorescence X, 632, 633.
Polarographie, 583.
dosage dans les aliments, 583.
— les métaux et alliages, 584.
— les minerais, 583.
— les produits biologiques, 583.
Séparation,
distillation, 242, 586, 587.
extraction à la dithizone, 242.
— à l'oxine, 243.
Spectroabsorption, 241.
dosage dans les produits biologiques et alimentaires, 242.
méthode au dithiol, 242.
— à l'oxine, 243.
— à la phénylfluorone, 243.
— au phosphomolybdate, 242.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 399, 402, 403.
— les métaux, 399, 405.
— les minéraux, 399, 402, 403.
— les pétroles, 399, 405.
— les produits réfractaires, 399, 405, 414.
— les végétaux, 399, 402, 403.
Etincelle,
dosage dans les animaux, 464.
— les métaux, 467, 468.
— les minéraux, 464.
— les pétroles, 465.
— les végétaux, 464.
Lecture directe,
dosage dans les métaux, 485, 486, 488.
— les minéraux, 498.

Fer,

Fluorescence X, 630, 631, 632, 633, 634.
Polarographie, 547.
dosage dans les alliages d'aluminium, 549.
— le cuivre et les alliages de cuivre, 549.
— les animaux, minéraux, végétaux, 548.
Radioactivation, 644, 645.
Séparation,
électrolyse, 163, 530.
extraction au cupferron, 541.
— à l'éther, 78, 186.
— à la phénanthroline, 188.
— au sulfocyanure, 186.
Spectroabsorption, 185.
dosage dans les métaux non ferreux, 188.
— les minerais, 186.
— les sols, 186.
— les végétaux et animaux, 186, 187.
méthode à l'acide thioglycolique, 188.
— à la 1-1, bipyridine, 189.
— à la phénanthroline, 187.
— au sulfocyanure, 186.
méthodes diverses, 189.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 403, 409, 418.
— la chaux et les engrais, 399.
— les métaux, 399, 405.
— les minéraux et végétaux, 399, 403, 404, 409, 416, 419.
— les pétroles, 399, 405.
— les produits réfractaires, 399, 405.
Etincelle,
dosage dans les animaux, 453, 464.
— l'eau de mer, 466.
— les eaux, 455.
— les métaux, 468.
— les minéraux, 453, 455, 456, 464.
— les pétroles, 465.
— les végétaux, 453, 455, 456, 464.
Flamme, 345.
dosage dans les alliages, 349.
— les minéraux et produits biologiques, 345.
Lecture directe,
dosage dans les métaux, 485, 486, 488.
— les minéraux, 488.
— les végétaux, 490.

Fluor,

Polarographie, 608.
Séparation, 254.
Spectroabsorption, 254.
dosage dans les milieux végétaux, animaux, minéraux, et dans les minerais, 256.
méthode au zireonium et à l'alizarine, 256.
méthodes diverses, 256.

Gallium,
Fluorimétrie, 236, 623.
Polarographie, 580.
Radioactivation, 644, 645.
Séparation : extraction à l'oxine, 236.
Spectroabsorption, 235.
méthodes diverses, 236.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 399, 403.
— les lignites, 407.
— les minéraux, 399, 403, 416.
— les végétaux, 399, 403, 416.
Etincelle,
dosage dans les métaux, 468.
Flamme, 347.
Lecture directe, 486, 489.

Germanium,
Polarographie, 583.
Séparation : extraction à la phénylfluorone, 241.
Spectroabsorption, 240.
dosage dans les roches, sols, minerais, charbons, déchets industriels, 240.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 399, 403.
— les lignites, 407.
— les minéraux, 403.
— les végétaux, 399, 403.
Etincelle,
dosage dans les métaux, 468.

Hafnium,
Fluorescence X, 633.
Polarographie, 529.
Radioactivation, 645.
Spectroabsorption, 161.

Indium,
Polarographie, 580.
Radioactivation, 644, 645.
Séparation,
extraction à la dithizone, 237.
— à l'oxine, 237.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 405.
— les minéraux, 405.
— les végétaux, 399, 416.
Flamme, 347.
Lecture directe,
dosage dans les métaux, 488.

Iode,
Polarographie, 610.
dosage dans les eaux, 610.
— les sols, 610.
— les végétaux, 610.
Radioactivation, 645.
Séparation : distillation, 258, 610.
Spectroabsorption, 258.
dosage dans les eaux et les milieux biologiques, 258.
méthodes catalytiques, 261.
spectrophotométrie dans l'ultra-violet, 262.

Iridium,
Polarographie, 555.
Radioactivation, 645.
Spectroabsorption, 196.

Lanthane,
Polarographie, 527.
Spectroabsorption, 151.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les produits biologiques, 405.
Flamme, 348.

Lithium,
Polarographie, 525.
Spectroabsorption, 143.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 405.
— les métaux, 399, 405.
— les minéraux, 416.
— les pétroles, 399, 405.
— les réfractaires, 399, 405.
— les végétaux, 399.
Etincelle,
dosage dans l'eau de mer, 466.
Flamme, 339.

Magnésium,
Polarographie, 526.
Spectroabsorption atomique, 360.
Spectroabsorption, 146.
méthode au jaune titane et au jaune thiazol, 146.
— à l'oxine, 147.
méthodes diverses, 148.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 403, 418.
— les métaux et pétroles, 399, 405.
— les minéraux et végétaux, 399, 403.
— les produits réfractaires, 399, 405.
Etincelle,
dosage dans les animaux, 453.
— l'eau de mer, 466.
— les métaux, 467, 468.
— les minéraux, 461.
— les végétaux, 453.
Flamme, 341.
Lecture directe,
dosage dans les métaux, 485, 486, 488.
— les minéraux, 488, 489.

Manganèse,
Extraction dans les sols, 52.
Fluorescence X, 631, 632, 633, 634.
Polarographie, 541.
dosage dans les eaux, 541.
les métaux, 542.
— les sols, 541.
— les végétaux et animaux, 541.
Radioactivation, 644, 645.
Séparation,
chromatographie, 570.
extraction au cupferron, 530.
— au dithiocarbamate, 541.
Spectroabsorption, 175.
dosage dans les aciers, 177.
— les eaux, 176.
— du Mn assimilable et échangeable des sols, des roches, des minéraux, 175, 176.
dosage dans les végétaux et animaux, 176.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 402, 403, 409, 419.
— la chaux et les engrais, 399.
— les lignites, 407.
— les métaux, 399, 405, 417.
— les minéraux, 399, 402, 403, 416, 419.
— les pétroles, 399, 405.
— les poussières, les fumées, 419.
— les réfractaires, 399, 405.
— les végétaux, 399, 402, 403, 404, 409, 416, 419.
Etincelle,
dosage dans les animaux, 453, 461, 464.
— les eaux, 455.
— les métaux, 465.
— les minéraux, 455.
— les végétaux, 453, 455, 461, 464.
Flamme, 344.
dosage dans les alliages d'Al, 350.
— les minéraux et alliages, 344.
Lecture directe,
dosage dans les métaux, 485, 486, 488.
— les minéraux, 489.
— les végétaux, 490.

Mercure,
Fluorescence X, 634.
Polarographie, 571.
Séparation : extraction à la dithizone, 213.
Spectroabsorption, 213.
dosage dans l'atmosphère, 214.
— les milieux végétaux et animaux, 213.
— les minerais, 213.
méthodes à la dithizone, 213.
méthodes diverses, 214.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les minéraux, 416.
— les végétaux, 399, 416.
Etincelle,
dosage dans les animaux, 457.
— les minéraux, 457.
— les végétaux, 457.
Flamme, 347.

Molybdène,
Extraction dans les sols, 53.
Fluorescence X, 631, 632, 633, 634.
Polarographie, 533.
dosage dans les aciers, 535.
— les alliages de Ti, 536.
— les animaux, 533.
— les sols, 533.
— les végétaux, 533.
Radioactivation, 644, 645.
Séparation,
chromatographie, 536.
échange d'ions, 535.
extraction à la benzoïnoxime, 533, 534.
— au dithiol, 170.
— à l'éther, 168.
— au sulfocyanure, 168.
précipitation à l'oxine, 72.
Spectroabsorption, 167.
dosage dans les aciers, 169.
— les animaux, 167.
— les sols et les roches, 167.
— les végétaux, 168.
méthodes au dithiol, 170.
— au sulfocyanure, 167.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 399. 402, 403.
— la chaux et les engrais, 399.
— les lignites, 407.
— les métaux, 399.
— les minéraux et végétaux, 399, 402, 403, 416.
— les pétroles, 399.
— les réfractaires, 399.
Etincelle,
dosage dans les animaux, 453, 461, 467.
— les eaux, 455.
— les métaux, 465.
— les minéraux, 455, 466.
— les végétaux, 453, 455, 461, 467.
Lecture directe,
dosage dans les métaux, 485, 486, 488.
— les minéraux, 489.

Nickel,
Extraction dans les sols, 51.
Fluorescence X, 630, 631, 632, 633, 634.
Polarographie, 553.
dosage dans les alliages d'Al, 555.
— les alliages de Ti et aciers, 555.
— le cuivre, 555.

— les milieux organiques, 554.
— les minéraux, 554.
Radioactivation, 644, 645.
Séparation,
extraction à la diméthylglyoxime, 194.
précipitation à l'acide rubéanique, 81.
— à l'oxine, 72.
Spectroabsorption, 193.
dosage dans les aciers et métaux ferreux, 194.
— les minéraux, végétaux, animaux, 193.
méthode à la diméthylglyoxime, 193.
méthodes diverses, 195.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 399, 402, 403, 417.
— les lignites, 407.
— les métaux, 399, 405, 417.
— les minéraux et végétaux, 399, 402, 403, 416.
— les pétroles, 399, 405.
Etincelle,
dosage dans les animaux, 461, 464.
— les eaux, 455.
— les huiles combustibles, 464.
— les métaux, 465.
— les minéraux, 455, 464.
— les pétroles, 465, 468.
— les végétaux, 455, 461, 464.
Flamme,
dosage dans les alliages d'aluminium, 350.
— les métaux et alliages ferreux, 347.
Lecture directe,
dosage dans les métaux, 485, 486, 488.
— les minéraux, 488.
— les pétroles, 491.

Niobium,

Fluorescence X, 633.
Polarographie, 531.
Spectroabsorption, 165.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les minéraux, 416.
— les végétaux, 399, 416.
Etincelle,
dosage dans les métaux, 467, 468.

Or,

Polarographie, 561.
dosage dans les minerais, les produits biologiques, 562.
Radioactivation, 644.
Spectroabsorption, 206.
dosage dans les minerais et alliages précieux, 207.
— les roches, sols, eaux, 207.
méthode au chlorure stanneux, 206.
— à la rhodanine, 206.

Osmium,

Spectroabsorption, 196.
dosage dans les roches et minerais, 196.

Palladium,

Polarographie, 555.
Radioactivation, 644.
Spectroabsorption, 196.
Spectroémission,
Etincelle,
dosage dans les minéraux, 466.
— les végétaux, 467.

Phosphore,

Fluorescence X, 632.
Polarographie, 597.
dosage dans les milieux végétaux et animaux, 597.
Radioactivation, 645.
Spectroabsorption, 245.
dosage dans les métaux et alliages, 247, 248.
— les animaux, 247, 248.
— les produits minéraux, 247, 248.
— les produits végétaux, 247, 248.
méthode au phosphomolybdovanadate, 247, 248.
— par réduction (bleu de molybdène) 246.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les métaux, 399, 405.
— les minéraux, 399.
— les pétroles, 399, 405.
— les réfractaires, 399, 405.
— les végétaux, 399.
Etincelle,
dosage dans les animaux, 453.
— les pétroles, 465, 468.
— les végétaux, 453.
Flamme, 348.
dosage indirect des phosphates, 348.
Lecture directe,
dosage dans les métaux, 485, 486.
— les minéraux, 489.
— les pétroles, 491.

Platine,

Fluorescence X, 634.
Polarographie, 555.
Spectroabsorption, 197.
dosage dans les roches et minerais, 197.
méthode au chlorure stanneux, 197.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les produits biologiques, 405.
Etincelle,
dosage dans les minéraux, 466.

Plomb,
Fluorescence X, 634.
Séparation,
chromatographie, 570.
électrolyse, 590.
extraction à la dithizone, 244, 570, 590.
Polarographie, 588.
dosage dans les eaux, 591.
— les essences et huiles, 594.
— les métaux et alliages, 592.
— les milieux minéraux, 591.
— le sang, l'urine, les produits biologiques, 588, 590.
Spectroabsorption, 244.
méthode à la dithizone, 244.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 399, 402, 403.
— les métaux, 399, 405, 417.
— les minéraux, 399, 402, 403, 416, 419.
— les pétroles, 399, 405.
— les poussières et fumées, 419.
— les produits réfractaires, 399, 405, 414.
— les végétaux, 399, 402, 403, 416.
Etincelle,
dosage dans les animaux, 461, 464, 466.
— les eaux, 455, 466.
— les métaux, 468.
— les minéraux, 455, 461, 464.
— les pétroles, 465, 468.
— les végétaux, 455, 461, 464.
Flamme, 348.
Lecture directe,
dosage dans les métaux, 485, 486, 487.
— les minéraux, 489.

Potassium,
Polarographie, 525.
Radioactivation, 644.
Spectroabsorption, 142.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 418.
— les végétaux, 417, 419.
Etincelle,
dosage dans l'eau de mer, 467.
— les animaux et végétaux, 453.
Flamme, 339.

Rhénium,
Polarographie, 543.
Spectroabsorption, 177.

Rhodium,
Spectroabsorption, 196.

Rubidium,
Polarographie, 525.
Radioactivation, 644.
Spectroabsorption, 144.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les milieux biologiques, 405.
Flamme, 339.

Ruthénium,
Polarographie, 555.
Spectroabsorption, 196.
dosage dans les roches et minerais, 196.

Scandium,
Polarographie, 527.
Spectroabsorption, 151.
méthode à l'alizarine, 151.
— au morin, 151.
Spectroémission,
Flamme, 348.

Sélénium,
Polarographie, 606.
dosage dans les eaux, 607.
— les pyrites, 607.
— les verres, les rubis, 607.
Radioactivation, 644.
Séparation : distillation de l'oxybromure, 253.
Spectroabsorption, 253.

Silicium,
Polarographie, 582.
Spectroabsorption, 238.
dosage dans les milieux biologiques, 238.
— les végétaux, les eaux, 238, 239.
méthode au bleu de molybdène, 239.
— au silicomolybdate, 238.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les métaux, 399, 405, 414.
— les minéraux, 399, 416.
— les pétroles, 399.
— les produits réfractaires, 399, 405.
— les végétaux, 399, 416.
Etincelle,
dosage dans les métaux, 465.
Lecture directe,
dosage dans les métaux, 485, 486.
— les minéraux, 488.

Sodium,
Polarographie, 525.
Radioactivation, 645.
Spectroabsorption, 142.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 399, 418.
— les métaux, 399, 405.
— les minéraux, 399.
— les pétroles, 399, 405.
— les réfractaires, 399, 405.
— les végétaux, 399.

Etincelle,
dosage dans les animaux, 453.
— l'eau de mer, 467.
— les huiles combustibles, 464.
— les pétroles, 465, 468.
— les végétaux, 453.
Flamme, 339.
Lecture directe,
dosage dans les minéraux, 488.

Soufre,
Fluorescence X, 634.
Polarographie, 605.
dosage des sulfites et sulfates dans les eaux, 606.
Radioactivation, 645.
Spectroémission,
Flamme,
dosage indirect des ions SO_4, 348.

Strontium,
Polarographie, 526.
Radioactivation, 644.
Spectroabsorption, 150.
méthode à l'acide chloranilique, 150.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 405, 419.
— les lignites, 405.
— les minéraux, 404, 416.
— les végétaux, 399, 403, 404.
Etincelle,
dosage dans l'eau de mer, 467.
— les eaux, 466.
— les minéraux, 466.
Flamme, 341.
dosage dans l'eau de mer, 342.
Lecture directe, 489.

Tantale,
Fluorescence X, 631, 632, 633.
Polarographie, 531.
Radioactivation, 644, 645.
Spectroabsorption, 165.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les minéraux, 416.
— les végétaux, 399, 416.

Tellure,
Polarographie, 608.
Séparation : distillation de l'oxybromure, 254, 608.
Spectroabsorption, 254.

Terres rares,
Fluorimétrie, 623.
Polarographie, 527.
Radioactivation, 527.
Spectroabsorption, 152.
absorption des ions terres rares, 153.
méthode à l'alizarine rouge, 153.
Spectroémission,
Flamme, 348.

Thallium,
Polarographie, 581.
dosage dans les cadmium, 582.
— les tissus et liquides biologiques, 581.
Radioactivation, 644.
Séparation, 238.
Spectroabsorption, 237.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les tissus et liquides biologiques, 399.
— les végétaux, 399.
Flamme, 347.

Thorium,
Fluorescence X, 631, 632, 633, 634.
Polarographie, 529.
Radioactivation, 644.
Spectroabsorption, 161.
dosage dans les minerais et les sols, 161.
méthode au morin, 162.
Spectroémission,
Etincelle,
dosage dans les minéraux, végétaux, animaux, 457.

Titane,
Fluorescence X, 631.
Polarographie, 528.
dosage dans les aciers et les alliages, 528.
— les minéraux, 528.
Radioactivation, 645.
Séparation,
électrolyse, 158, 528.
extraction au dithiocarbamate, 530.
— au sulfocyanure, 159.
précipitation au cupferron, 159.
Spectroabsorption, 157.
dosage dans les aciers, 158.
— les milieux biologiques, 159.
méthode à l'eau oxygénée, 157.
— au sulfocyanure, 159.
méthodes diverses, 159.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 399, 403.
— les lignites, 407.
— les métaux, 399, 405, 417.
— les minéraux et végétaux, 399, 403, 416.
— les pétroles, 399, 405.
— les réfractaires, 399, 405.
Etincelle,
dosage dans les animaux, 464.
— les métaux, 467.
— les minéraux, 464, 466.
— les végétaux, 464, 467.

Lecture directe,
dosage dans les minéraux, 488.

Tungstène,

Polarographie, 537.
dosage dans les aciers, 537.
— les roches et minerais, 538.
Radioactivation, 644, 645.
Séparation,
extraction au dithiol, 173.
— au sulfocyanure, 172.
Spectroabsorption, 171.
dosage dans les aciers, 173.
— les produits minéraux, végétaux, animaux, 172.
méthode au dithiol, 172.
— au sulfocyanure, 172.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les minéraux, 416.
— les végétaux, 399, 416.
Etincelle,
dosage dans les métaux, 467.
Lecture directe,
dosage dans les métaux, 485.

Uranium,

Fluorescence X, 631, 632, 634.
Fluorimétrie, 173, 623.
Polarographie, 538.
dosage dans les eaux, 539, 540.
— les minerais, 539.
— les minéraux, 539.
Radioactivation, 644.
Séparation,
chromatographie, 539.
échange d'ions, 540.
extraction au dibenzoylméthane, 174.
Spectroabsorption, 173.
dosage dans les minerais, 173.
— les minéraux, roches, sols, eaux, 173.
méthode au dibenzoylméthane, 174.
méthodes diverses, 174.

Vanadium,

Fluorescence X, 631, 632, 633, 634.
Polarographie, 529.
dosage dans les aciers, 530.
— les animaux, 530.
— les minéraux, 530,
— les végétaux, 530.
Radioactivation, 644, 645.
Séparation,
extraction à l'acide benzohydroxamique, 163.
— au cupferron, 530.
— ai dithiocarbamate, 163, 531.
— à l'oxine, 163.
Spectroabsorption, 162.
dosage dans les aciers, 164.
— les roches, sols, 163.
— les végétaux, 163.
méthode à l'acide benzohydroxamique, 163.
— à l'eau oxygénée, 162.
— au phosphotungstène, 162.
méthodes diverses, 164.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 399, 402, 403.
— la chaux et les engrais, 399.
— les lignites, 407.
— les métaux, 399, 405.
— les minéraux et végétaux, 399, 402, 403, 416.
— les pétroles, 399, 405.
— les réfractaires, 399, 405.
Etincelle,
dosage dans les animaux, 461, 464, 467.
— les eaux, 455, 466.
— les huiles combustibles, 464, 465.
— les métaux, 465, 467.
— les minéraux, 455, 466.
— les végétaux, 455, 461, 464, 467.
Flamme, 347.
Lecture directe,
dosage dans les métaux, 485, 486.
— les minéraux, 488.
— les pétroles, 491.

Yttrium,

Polarographie, 527.
Spectroabsorption, 151.
méthode à l'alizarine rouge, 151.
— à l'hematoxiline, 151.
Spectroémission,
Flamme, 347.

Zinc,

Extraction dans les sols, 51.
Fluorescence X, 631, 632, 633, 634.
Polarographie, 562.
dosage dans les aciers, 567.
— les alliages de Al, 567.
— les alliages Pb-Sn, 567.
— le cadmium, 567.
— le cuivre, 566.
— les eaux, 565.
— les milieux organiques, 565.
— les minéraux, 563.
— les pyrites de fer, 563.
— les sols et les végétaux, 565.
Radioactivation, 644, 645.
Séparation,
chromatographie, 210, 570.
échange d'ions, 210, 567.
électrolyse, 530.
extraction au dithiocarbamate, 209.
— à la dithizone, 68, 69, 208, 563, 568, 570.
précipitation à l'oxine, 72, 211.

Spectroabsorption, 207.
dosage dans les eaux, 210.
— les roches, sols, animaux, végétaux, 208.
méthode à la dithizone, 208.
— au zincon, 203, 210.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 399, 402, 403, 418.
— la chaux et les engrais, 399.
— les lignites, 407.
— les métaux, 399, 405.
— les minéraux, 399, 402, 403, 416, 419.
— les pétroles, 399, 405.
— les poussières et fumées, 419.
— les réfractaires, 399, 405.
— le silicium, 414.
— les végétaux, 402, 403, 416.
Etincelle,
dosage dans les animaux, 453, 456, 461, 464.
— les eaux, 455, 466.
— les métaux, 467, 468.
— les minéraux, 454, 456, 461, 464.
— les pétroles, 468.
les végétaux, 453, 456, 461, 464.
Lecture directe,
dosage dans les métaux, 485, 486, 488.
— les minéraux, 488.
— les pétroles, 491.
— les végétaux, 490.

Zirconium,

Fluorimétrie, 623.
Polarographie, 529.
Radioactivation, 645.
Séparation, 160.
Spectroabsorption, 160.
méthode à l'alizarine sulfonique, 160.
Spectroémission,
Arc,
dosage dans les animaux, 405.
— les lignites, 405.
— les minéraux, 405, 416.
— les végétaux, 399, 416.
Etincelle,
dosage dans les métaux, 467, 468.

114. — Impr. JOUVE, 15, rue Racine, Paris. — 12-1961
Dépôt légal : N° 3918, 4e trimestre 1961
Imprimé en France