DIVISION DE CHIMIE ANALYTIQUE

COMMISSION DES METHODES MICROCHIMIQUES ET D'ANALYSE DES TRACES†

ERREURS EN MICROANALYSE ORGANIQUE ELEMENTAIRE

Rapporteur: ROGER LÉVY

Service central de Microanalyse du Centre national de la Recherche Scientifique, 2 rue Henri Dunant, F-94 Thiais, France

Publication en trois parties dans trois numéros consecutifs du journal *Pure and Applied Chemistry*

TROISIEME PARTIE

TABLE DES MATIERES

		Page
9.	**Microdosage du phosphore**	305
9.1	Minéralisation par combustion en fiole remplie d'oxygène (fiole de Schöniger)	305
9.11	Erreurs dues à une combustion incomplète	305
9.12	Effet dû aux gélules (capsules de gélatine)	305
9.13	Effet dû au support de platine	306
9.14	Effets dûs à la présence d'hétéroéléments	306
9.2	Minéralisation par voie humide	306
9.21	Erreurs résultant de la minéralisation par décomposition en milieu acide sulfurique	306
9.211	Effet dû aux réactifs	306
9.212	Effet dû à la présence de soufre	307
9.213	Effet dû à la présence de fluor	307
9.22	Erreurs résultant de la minéralisation par décomposition en milieu acide nitroperchlorique	307
9.3	Erreurs résultant du titrage	308
9.31	Effet d'hydrolyse des ions phosphoriques	308
9.32	Titrages colorimétriques des ions phosphoriques	308
9.321	Effets dûs aux solutions étalons	308
9.322	Effets thermiques sur les solutions à titrer	308

† *President*: W. Schöniger (Suisse): *Secrétaire*: R. Lévy (France): *Membres*: K. L. Cheng (USA): N. E. Gel'man (URSS): G. Ingram (GB): O. G. Koch (Allemagne): W. Koch (Allemagne): M. Večeřa (Tchéchoslovaquie). *Membres associés*: S. Gomišček (Yougoslavie); A. M. G. Macdonald (GB); H. Malissa (Autriche); G. H. Morrison (USA); M. Pinta (France).

p. 303 2ème ligne; lire: Teneur en silicium élevée en polymères au lieu de . . . Une teneur en silicium élevée.

p. 303 44ème ligne; lire: galvanomètre au lieu de galvanométrie.

p. 317 25ème ligne; lire: + 0,14 au lieu de + 0,1435.

9.323 Effets spectrophotométriques 309
9.324 Effets dûs à la présence d'hétéroéléments 310
9.33 Effets de la présence d'hétéroéléments sur diverses méthodes. Méthodes de titrage par précipitation des ions phosphoriques 310

10. **Microdosage du bore** 312
10.1 Minéralisation par combustion en fiole remplie d'oxygène 312
10.2 Erreurs résultant du titrage 312

11. **Microdosage d'éléments divers dans le domaine semimicroanalytique (titane, aluminium, fer, zirconium et soufre)** 314
11.1 Titane—Erreur due à la minéralisation sulfonitrique 314
11.2 Titane—Minéralisation sulfofluorhydrique par voies humide et sèche et dosage polarographique 315
11.21 Composés soumis à l'analyse 315
11.211 Nature chimique 315
11.212 Propriétés physicochimiques 315
11.22 Minéralisation 315
11.23 Erreurs inhérentes aux propriétés chimiques, à la composition et à la structure des composés analysés 316
11.231 Effet d'hydrolyse 316
11.232 Effet d'hygroscopicité 316
11.233 Effets de minéralisation 316
11.2331 Composés porteurs du groupe phényle 316
11.2332 Composés contenant simultanément du titane et du phosphore ou du titane, du silicium et du phosphore 317
11.2333 Composés à haute teneur en silicium 317
11.2334 Oxydation incomplète du titane 317
11.24 Titrage 318
11.25 Erreurs dues aux réactifs 318
11.26 Erreurs dues à la courbe d'étalonnage 318
11.27 Erreurs polarographiques 318
11.271 Effet des vibrations 318
11.272 Effet d'automatisation 319
11.273 Effet de variations de température 319
11.274 Effet d'atmosphère 319
11.3 Aluminium—Minéralisation et polarographie 319
11.31 Composés soumis à l'analyse 319
11.311 Nature chimique 319
11.312 Propriétés physicochimiques 320
11.32 Minéralisation et complexation 320
11.33 Erreurs inhérentes aux propriétés, à la composition et à la structure chimique des composés analysés 320
11.331 Altérabilité à l'air 320
11.332 Effet d'hydrolyse 320
11.333 Effet d'hygroscopicité 321
11.334 Effets de minéralisation 321

11.3341	Evaporation à siccité	321
11.3342	Une teneur en silicium élevée	322
11.3343	La présence simultanée d'aluminium et de phosphore	322
11.3344	La présence simultanée d'aluminium et de cobalt ou d'aluminium et de zirconium	322
11.34	Titrage	323
11.35	Erreurs dues aux réactifs	323
11.36	Erreurs de titrage dues à l'influence du pH	323
11.37	Erreurs polarographiques	324
11.371	Effets de vibrations, de variations de température et d'atmosphère	324
11.372	Effets de la présence de cobalt ou de zirconium	324
11.4	Fer—Minéralisation, séparation et polarographie	325
11.41	Composés soumis à l'analyse	325
11.411	Nature chimique	325
11.412	Propriétés physicochimiques	326
11.42	Erreurs dues à la minéralisation	326
11.43	Erreurs dues à la séparation du fer	326
11.44	Titrage	326
11.45	Erreurs dues aux réactifs	327
11.46	Erreurs polarographiques	327
11.461	Effet de la qualité de la solution de tiron	327
11.462	Effet de la qualité et de la quantité de la solution de gélatine	327
11.463	Effet d'étalonnage	327
11.464	Effets de la présence d'hétéroéléments	328
11.5	Zirconium (et soufre)	328
11.51	Composés soumis à l'analyse	328
11.511	Nature chimique	328
11.512	Propriétés physicochimiques	329
11.52	Erreurs inhérentes aux propriétés physicochimiques, à la composition et à la structure des composés analysés	329
11.521	Effet d'hygroscopicité	329
11.522	Effet d'instabilité	329
11.523	Effet de minéralisation	329
11.53	Titrage	329
11.54	Erreurs dues au réactif titrant	330
11.55	Erreurs du dosage du soufre dues à la complexation imprécise du zirconium	330
11.56	Erreurs du dosage du soufre dues à la complexation incomplète des ions baryum	330
11.57	Erreurs polarographiques	331
11.571	Effet de la nature de l'électrode indicatrice	331
11.572	Effet de galvanométrie	331
11.573	Effet graphique	331
11.58	Effets de la présence d'hétéroéléments	331
11.581	Soufre	331
11.582	Aluminium	332

P.A.C.—30/1—N

11.583 Lithium 332
11.584 Fluor 332
Bibliographie de la troisième partie
Table des auteurs des rapports individuels, de la troisième partie 334

9. MICRODOSAGE DU PHOSPHORE

9.1 MINERALISATION PAR COMBUSTION EN FIOLE REMPLIE D'OXYGENE (FIOLE DE SCHÖNIGER)

9.11 Erreurs dues à une combustion incomplète

Plusieurs auteurs ('Rhône Poulenc', Griepink, Gel'man et Shanina, Dixon) signalent des erreurs dues à une combustion incomplète en fiole de Schöniger.

L'effet reporté par 'Rhône Poulenc' (A) est simplement dû à la volatilité de produits liquides: pour l'éliminer tous les prélèvements liquides étant pesés dans des gélules (capsules de gélatine) ils y ajoutent du lactose et quelques carrés de papier filtre lorsqu'ils sont volatils.

Gel'man et Shanina (A) ont notamment analysé des oxydes de phosphines, des esters d'acides alcoyl et dialcoylphosphiniques, des diphosphines, des phosphonitriles, des imidophosphates, des dithiopyrophosphinates, etc. qui sont des composés presque tous difficiles à brûler. Pour remédier à cette difficulté, ces auteurs portent la capacité de la fiole (garnie d'un liquide absorbeur constitué avec 10 ml d'eau et 2 ml d'acide sulfurique 2N) de 300 à 500–750 ml, ils placent le prélèvement analytique (3 à 5 mg) soit dans un papier filtre classique[165a], soit dans une capsule de polyéthylène dans laquelle ils introduisent parfois également un morceau de polyuréthane élastique. En ce qui concerne les liquides, il convient de ne pas utiliser, pour les faire brûler, d'ampoules capillaires en silice. Par ailleurs, il importe que le fil de platine soudé au bouchon rodé de la fiole se termine à sa partie basse par une spirale destinée à recevoir le prélèvement analytique qui est ainsi facilement accessible à l'oxygène; l'emploi de paniers de platine ou de feuilles de platine perforées comme supports du prélèvement doit être absolument condamné.

Ces modifications ont permis aux auteurs d'assurer pratiquement la combustion complète de tous les composés phosphorés.

Dixon (A) n'a pu obtenir d'oxydation complète de composés phosphorés simultanément soufrés comportant des liaisons phosphore–soufre semi-polaires (P → S) qui leur confèrent des propriétés réfractaires. Les résultats obtenus pour le dosage du phosphore dans ces composés ne sont pas sûrs: ils peuvent être faibles et non reproductibles. Pour l'analyse de tels produits l'auteur a renoncé à la combustion en fiole de Schöniger (suivie d'un dosage colorimétrique de l'acide phosphovanadomolybdique) et a appliqué avec succès dans les domaines micro et ultramicroanalytiques, à nombre de composés dont ceux comportant la liaison P → S, une méthode semi-microanalytique décrite par Saliman[164] et comportant une attaque sulfoperchlorique ainsi qu'un dosage colorimétrique de l'ion phosphovanadomolybdique. Sur les 'combustions incomplètes' cf. également Griepink (A) (paragraphe 9.13)

9.12 Effet dû aux gélules (capsules de gélatine)

Rhône Poulenc (A) utilisent des gélules pour le pesage et la combustion des prélèvements analytiques liquides dans la fiole de Schöniger*. Ces

* Les pesées des prélèvements analytiques sont comprises tant pour les solides que pour les liquides entre 4.5 et 5 mg.

gélules* donnent lieu à une erreur systématique positive que l'auteur a évaluée en effectuant une série de vingt combustions de gélules vides et en dosant le phosphore sur chacune d'elles (essais à blanc). Le dosage étant effectué par colorimétrie de l'ion phosphovanadomolybdique, dans l'U.V. (λ = 320 nm)†, à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman DB équipé d'un enregistreur Sargent, fournit des quantités de phosphore qui, exprimées en divisions de l'appareil, ont pour moyenne 1,9 avec un écart-type de 0,07 (1 division correspond à 1 µg de phosphore). Cette erreur moyenne qui peut être utilisée comme correction d'essai à blanc est déterminée pour chaque lot de gélules; elle est pratiquement négligeable compte tenu de la précision du spectrophotomètre.

9.13 Effet dû au support de platine

Griepink (A) et Rhône Poulenc (A) rappellent que la rétention de phosphore par la toile de platine du dispositif utilisé comme support du prélèvement analytique dans les fioles de Schöniger conduit à une erreur systématique négative.

Pour éliminer cette erreur, les derniers auteurs ont mis au point une technique (non décrite) de traitement des paniers de platine, après combustion, pour récupération du phosphore.

Griepink (A) a essayé, à l'instar de Haack[157], de remplacer le panier de platine par une spirale de silice. Toutefois, cette mesure présente l'inconvénient de donner lieu à un plus grand nombre de combustions incomplètes; cet effet est dû au fait que la température ne croît pas suffisamment pendant la combustion, ce qui résulte de la valeur trop élevée de la capacité calorifique de la spirale de silice. C'est pourquoi Griepink a abandonné la combustion en fiole de Schöniger et l'a remplacée par une minéralisation par voie humide décrite par Horáček[158] (cf. §9.22).

9.14 Effets dûs à la présence d'hétéroéléments (cf. ci-après § 9.324)

9.2 MINERALISATION PAR VOIE HUMIDE

9.21 Erreurs résultant de la minéralisation par décomposition en milieu acide sulfurique

9.211 Effet dû aux réactifs

Debal et Lévy (A) mettent en oeuvre, pour la minéralisation des composés phosphorés, une attaque sulfonitroperhydrique suivant la technique de Lieb et Wintersteiner[161,162p171] (cf. également réf. 160). Ces auteurs signalent l'apparition d'une erreur systématique négative, (−0,03 à −0,5 P%), lors de l'emploi comme réactif de minéralisation d'un flacon d'acide sulfurique (d = 1,83) ayant déjà servi à de très nombreuses séries d'analyses. Il est vraisemblable que la cause réelle de l'erreur est la diminution de la concentration de l'acide sulfurique, du fait de l'absorption d'eau atmosphérique; il suffit de prendre un acide sulfurique neuf (d = 1,83) pour la voir disparaître.

---

* Gélules Parke Davis and Co. (USA) No. 2.

† Les dosages proprement dits du phosphore dans les composés organiques comportent une colorimétrie du même ion dans le spectre visible (λ = 460 nm).

9.212 Effet dû à la présence de soufre

Diuguid (A) utilise également une minéralisation par attaque sulfoperhydrique mais indique que, pour certains composés phosphorés insecticides tels que le Malathion*, le Parathion† etc., les résultats obtenus pour le microdosage du phosphore sont erronés par défaut.

Afin d'éviter cette erreur il procède à une attaque nitroperchlorique (acide perchlorique à 70–72 pour cent: 2 ml; acide nitrique concentré: 3 ml) du prélèvement analytique (3 à 5 mg) dans un matras de Kjeldahl, sous réfrigérant à reflux, pendant une heure (ou jusqu'à ce que le volume du liquide soit réduit à 0,5 ml, par concentration), ajoute alors un complément de 1 ml d'acide nitrique concentré et continue à chauffer sous reflux de façon que la durée totale de la minéralisation soit voisine de 1,5 heure; il effectue ensuite le dosage du phosphore par gravimétrie. L'auteur obtient ainsi des résultats plus sûrs qu'avec la méthode sulfoperhydrique.

9.213 Effet dû à la présence de fluor

Fennell (A) a constaté, dans un travail par ailleurs publié[154] que la minéralisation par attaque sulfonitrique *à l'échelle semi-microanalytique*, conduisait à des résultats de dosage du phosphore grossièrement erronés par défaut dans des esters phosphoriques tels que:

$(C_3F_7—CH_2—O)_2P(O)—NH—C_6H_5$

$(C_3F_7—CH_2—O)_2P(O)—NH—C_6H_4—CH_3$

$(C_3F_7—CH_2—O)_3PO$

contenant plus d'un groupement heptafluorobutyle. Pour le dernier d'entre eux, par exemple, la teneur en phosphore *trouvée* est *nulle*. Il a surmonté la difficulté en substituant à la précédente méthode une minéralisation par le peroxyde de sodium en bombe de nickel (*loc. cit.*).

L'auteur a constaté par ailleurs, qu'à l'échelle centimilligrammique, les dérivés fluorés résistaient également à une attaque sulfoperchlorique; dans ce cas il a obtenu des résultats satisfaisants en faisant appel à la combustion dans l'oxygène dans une fiole de Kirsten.

9.22 Erreurs résultant de la minéralisation par décomposition en milieu acide nitroperchlorique

Griepink (A) signale l'universalité de la minéralisation par les acides perchlorique et nitrique d'après Horáček[158]: elle permet en effet l'oxydation de substances telles que lipides, lécithines ou sels peu solubles de baryum, de mercure ou d'argent. Toutefois, la durée de l'attaque (dix à vingt minutes suivant les cas) donnée par Horáček est souvent trop courte; Griepink indique qu'il est fréquemment nécessaire de la porter à un temps plus long (jusqu'à quarante minutes), notamment pour les substances citées. Toutefois, la mise en oeuvre de cette méthode rencontre des difficultés, lors de la minéralisation de substances se sublimant aisément ou se vaporisant rapidement. Dans ce cas, Griepink la remplace par la combustion en fiole de Schöniger qu'il avait par ailleurs abandonnée, dans le cas général, du fait des inconvénients signalés aux paragraphes 9.11 et 9.13.

---

* Malathion: *S*-[di(éthoxycarbonyl)éthyl-1,2]*O,O*-diméthyldithiophosphate.

† Parathion: *O,O* diéthyl-*O*-*p*-nitrophénylthiophosphate.

9.3 ERREURS RESULTANT DU TITRAGE

9.31 Effet d'hydrolyse des ions phosphoriques

Gel'man et Shanina (A) mettent en oeuvre une combustion dans l'oxygène, en fiole de Schöniger (cf. § 9.11), et un titrage colorimétrique de bleu de molybdène formé à partir des ions phosphoriques[155] : ces auteurs mentionnent une erreur systématique résultant d'une conversion incomplète, en ions orthophosphoriques, des autres ions phosphoriques recueillis dans la solution absorbante de la fiole de Schöniger, après combustion. Afin d'éviter cette erreur, ils précisent qu'il est nécessaire de porter à l'ébullition cette solution phosphorique obtenue dans la fiole et de l'évaporer jusqu'à apparition de vapeurs blanches de trioxyde de soufre SO_3.

9.32 Titrages colorimétriques des ions phosphoriques

9.321 Effets dûs aux solutions étalons

Rhône Poulenc (A) éliminent certaines erreurs subjectives liées au réglage de la longueur d'onde d'un spectrophotomètre (cf. §§ 9.12 et 9.322) par l'emploi de solutions étalons d'ions orthophosphoriques ; ils signalent à cet égard que pour les préparer, l'emploi du phosphate monopotassique est préférable à celui du phosphate diammonique, le premier sel étant plus pur et plus stable que le second.

Debal et Lévy (A) emploient également des solutions étalons de phosphates (cf. ci-après § 9.323)[152]. Ces auteurs ont remarqué que ces solutions sont susceptibles de subir une altération brutale, surtout lorsque la température ambiante dépasse 25°C ; leur emploi conduit alors à des résultats analytiques entachés d'erreurs systématiques par excès pouvant atteindre +0,3 à +0,5 P%. Il convient de remarquer que l'altération de la solution s'accompagne souvent de l'apparition d'une coloration verte. Il suffit d'employer une solution fraiche de phosphate pour éliminer cette cause d'erreur.

9.322 Effets thermiques sur les solutions à titrer

Debal et Lévy (A) rapportent les effets nuisibles des courants d'air accidentels ou de variations trop rapides de la température ambiante sur les solutions d'ions phosphovanadomolybdiques à soumettre aux déterminations colorimétriques* : en effet ces solutions n'ont pas toutes atteint leur état d'équilibre thermique, lors du mesurage de leurs densités optiques, ce qui conduit à des résultats entachés d'erreurs *systématiques* par défaut ou par excès (±0,3 à ±0,5 P%). Par ailleurs, les mêmes auteurs signalent que la *précision* des mesures (associée à la grandeur des erreurs aléatoires) décroît lorsque la température ambiante est inférieure à 23°C ou supérieure à 26°C. Les erreurs systématiques sont décelées en effectuant pour chaque série d'analyses† deux séries de mesurages de densités optiques ; les résultats calculés à partir des deux séries de mesures doivent concorder. Si *un seul* résultat n'est pas satisfaisant, il s'agit vraisemblablement d'une erreur accidentelle, telle qu'erreur de lecture, cuve mal essuyée, particules en sus-

* Les déterminations objets du rapport ont été effectuées dans un laboratoire sans conditionnement d'air mais chauffé pendant l'hiver avec régulation de température.

† Les dosages colorimétriques sont en effet effectués en série sur des solutions préalablement préparées à partir de minéralisations de prélèvements également effectués en série (cf. réf. 152).

pension dans la solution, etc... Si plusieurs résultats ne sont pas satisfaisants, il peut s'agir d'une erreur due effectivement aux effets thermiques; il est alors nécessaire de procéder un peu plus tard à une ou deux nouvelles séries de lectures.

Dans le mode opératoire mis en oeuvre par 'Rhône Poulenc' (A) (cf. §§ 9.12 et 9.323), le développement de la coloration des ions phosphovanadomolybdiques est effectué à 20°C au sein d'un bain pourvu d'un thermostat (c'est à cette température qu'est d'ailleurs effectué l'ajustage du niveau des solutions dans les fioles jaugées); la coloration de la solution ne devient stable qu'après un certain temps de séjour des solutions à mesurer dans le thermostat (trente minutes). Ce mode opératoire permet vraisemblablement à 'Rhône Poulenc' d'éviter les effets thermiques mentionnés par Debal et Lévy d'autant plus qu'ils travaillent en outre dans un laboratoire alimenté par de l'air conditionné (température réglée à ± 1°C, état hygrométrique 65 à 70 pour cent).

9.323 Effets spectrophotométriques

Debal et Lévy (A) signalent des écarts à la loi de Lambert–Beer mis en évidence par une *étude* préalable des densités optiques en fonction des concentrations correspondantes en ions orthophosphoriques. Afin de minimiser l'effet de ces écarts sur les résultats analytiques*, les calculs analytiques des concentrations en ions orthophosphoriques des solutions inconnues sont effectués à partir des concentrations et des densités optiques de solutions étalons d'ions orthophosphoriques suffisamment voisines des solutions à analyser[152]. *L'étude* précédente permet de déterminer les concentrations des solutions étalons nécessaires pour que l'erreur systématique soit négligeable. Le nombre des solutions étalons à préparer pour une série de déterminations (cf. renvoi de la page 308) est petit du fait que les écarts à la loi de Lambert–Beer sont faibles.

Rhône Poulenc (A) font état d'une erreur 'subjective' afférente au réglage de la longueur d'onde du spectrophotomètre (Beckman DB); la longueur d'onde choisie pour effectuer la mesure est en effet située sur une pente de la courbe d'absorption du complexe phosphovanadomolybdique (cf. §9.12); il en résulte que la moindre variation du réglage de la longueur d'onde se traduit par une variation sensible de l'absorption. Si l'on fait effectuer une série de mesures d'une même absorption a plusieurs opérateurs, après réglage de la longueur d'onde du spectrophotomètre par chacun d'eux, les valeurs de chaque série (déterminées par une même personne), sont sensiblement reproductibles mais par contre les valeurs de séries différentes (déterminées par des personnes différentes) présentent des écarts de deux divisions du spectrophotomètre† (soit deux pour cent de la totalité de l'échelle de mesure).

Afin d'éliminer cette erreur, chaque opérateur prépare en même temps que sa série de solutions à mesurer, deux ou trois solutions étalons d'ions phosphoriques.

---

* Cet effet conduit à des erreurs absolues au plus egales a 10 µg de phosphore.

† Une division du spectrophotomètre représente la valeur de la densité optique multipliée par 100.

Après un réglage unique de la longueur d'onde à 460 nm, pour chaque série de déterminations, il effectue les mesures colorimétriques tant sur les solutions inconnues que sur les solutions étalons. La valeur moyenne des mesures effectuées sur les solutions étalons sert de base au calcul des concentrations inconnues: par ailleurs, les écarts des mesures effectuées sur les solutions étalons ne doivent pas diverger de plus d'une division du spectrophotomètre.

9.324 Effets dûs à la présence d'hétéroéléments

Gel'man et Shanina (A) font état des perturbations que peut apporter la présence de divers hétéroéléments lors du dosage colorimétrique mis en oeuvre (cf. § 9.31) : c'est ainsi que les mesures des densités optiques des solutions de bleu de molybdène sont faussées du fait de la présence de fines particules de leurs oxydes en suspension. Si les oxydes sont incolores (ceux du magnésium, du baryum, du zinc, du strontium, etc. par exemple) ils sont simplement filtrés ce qui permet d'effectuer ensuite la détermination spectrophotométrique sans difficulté. Si les oxydes sont colorés (ceux du manganèse, du fer, du nickel, du cuivre etc. par exemple), il n'est pas toujours possible de juger si la combustion du prélèvement a été complète. Dans ce cas, la combustion en fiole de Schöniger n'est pas recommandable et il est préférable d'avoir recours à une minéralisation par voie humide, sulfonitrique ou sulfoperchlorique. Les sulfates ou même les carbonates formés, lors de la neutralisation des solutions acides par la soude, sont alors éliminés par filtration. Les faibles quantités d'ions métalliques qui restent en solution n'empêchent pas de doser les ions orthophosphoriques par colorimétrie spectrophotométrique.

Rhône Poulenc (A) mentionnent également que la présence de différents hétéroéléments peut fausser les mesures spectrophotométriques effectuées sur les solutions d'ions phosphovanadomolybdiques. Le silicium ne gêne pas, dans les composés qui contiennent un atome de silicium pour un atome de phosphore; par contre, le chrome hexavalent, l'étain tétravalent, le niobium pentavalent, le tantale pentavalent, le titane trivalent, le zirconium tétravalent faussent les mesures. Enfin le bismuth trivalent, le thorium tétravalent, l'arsenic pentavalent, les ions Cl^- et Br^- retardent le devéloppement de la coloration. Il convient d'éliminer les éléments gênants par un traitement approprié.

9.33 Effets de la présence d'hétéroéléments sur diverses méthodes. Méthodes de titrage par précipitation des ions phosphoriques

Griepink (A) traite du titrage des ions phosphoriques par précipitation d'un phosphate de terres rares. Il rappelle que la méthode de Püschel et Wittman [163] qui comporte le titrage par une solution d'ions cériques (Ce^{3+}) dans un milieu tamponné par de l'hexaméthylènetétramine, en présence de noir eriochrome T comme indicateur, présente l'inconvénient de nécessiter l'élimination préalable de la plupart des cathions à l'aide d'un échangeur d'ions. Malgré cette mesure, pendant l'hydrolyse des ions phosphoriques suivant la minéralisation, en fiole de Schöniger, certains cathions provenant de la paroi de la fiole passent en solution. Ainsi l'indicateur se colore souvent partiellement avant l'addition de la solution titrante d'ions Ce^{3+} ; il est

alors nécessaire d'introduire une quantité complémentaire de noir ériochrome T, ce qui donne lieu à un virage moins net de cet indicateur au point final du titrage.

La méthode d'Horáček [158] qui comporte l'emploi d'un titrage par une solution d'ions lanthane (La^{3+}) dans un milieu également tamponné par l'hexaméthylènetétramine en présence de chromazurol-S comme indicateur permet, moyennant la mise en oeuvre de techniques particulières, d'effectuer le dosage en présence d'ions calcium ou baryum; toutefois, d'après Griepink, cette méthode nécessite encore l'élimination des autres cathions provenant éventuellement de la substance même soumise à l'analyse.

Afin d'éviter ces inconvénients ou ces causes d'erreurs, Griepink (A) a perfectionné la méthode d'Horáček en éliminant l'emploi de tout indicateur [156]; à cette fin il met à profit l'acidification de la solution titrée du fait de la réaction

$$H_2PO_4^- + La^{3+} \rightleftharpoons LaPO_4\downarrow + 2H^+$$

En suivant, en l'absence de tampon, la variation corrélative du pH (qu'il contrôle par ailleurs pour assurer la précipitation complète du phosphate de lanthane et éviter la précipitation de l'hydroxyde de lanthane), l'auteur peut déterminer le point final de titrage suivant une technique particulière qu'il a mise au point. Il a pu ainsi appliquer sa méthode au dosage du phosphore en présence de baryum, d'argent, de mercure ou de cadmium.

10. MICRODOSAGE DU BORE

10.1 MINERALISATION PAR COMBUSTION EN FIOLE REMPLIE D'OXYGENE

Debal et Lévy (A) et Butterworth (A) pèsent le prélèvement analytique dans une gélule* et font brûler l'ensemble dans une fiole de Schöniger. Debal met en oeuvre une technique publiée par ailleurs pour le microdosage du chlore[153] et Butterworth celle de Corner[151].

Les premiers auteurs signalent que, pour l'analyse des composés borés, il est nécessaire d'ajouter du nitrate de potassium dans la gélule *pour assurer une combustion complète*: à défaut de cette mesure l'erreur peut atteindre quelques unités des teneurs centésimales à déterminer. Le second auteur mélange au prélèvement 25 mg de potasse caustique pulvérisée *qui permet d'éviter la formation de nitrure de bore* lors de l'analyse de composés simultanément borés et azotés (prélèvements semi-microanalytiques de 5 à 10 mg).

Par ailleurs, Debal et Lévy (A) signalent que la combustion de boranes conduit à l'obtention de résultats d'analyse erronés par défaut de plusieurs unités des teneurs centésimales lorsque les masses des prélèvements analytiques sont supérieures à 1 mg; cette erreur est vraisemblablement due au fait que ces composés se dissocient plus rapidement qu'ils ne brûlent comme en témoigne la formation d'un dépôt noir probablement constitué par du bore.

Afin d'éviter ce risque d'erreur, lors de l'analyse de substances inconnues, l'auteur indique qu'il convient d'effectuer des prélèvements analytiques dont les masses soient au plus égales à 0,9 mg mais restent supérieures à 0,5 mg, alors que pour les autres composés borés elles sont normalement de 2 à 3 mg.

Butterworth (A), au contraire, travaille sur des prélèvements de 5 à 10 mg et n'a rencontré que quelques composés thermiquement stables qui ont mis en défaut la combustion en fiole de Schöniger; elle remplace alors ce mode de minéralisation par une fusion dans une capsule de platine du mélange du prélèvement analytique avec un grand excès de carbonate de sodium, jusqu'à disparition des particules charbonneuses.

10.2 ERREURS RESULTANT DU TITRAGE

Le dosage final est effectué par Debal et Lévy (A) (rapport cité, cf. § 10.1) par alcalimétrie de l'acide mannitoborique avec détermination visuelle du point final[159] ou par pH contrôlé (retour au pH initial $pH_i = 7,5$) (*technique non publiée*). Ils emploient soit une solution de soude, soit une solution de trishydroxyméthylaminométhane comme réactif titrant et indiquent qu'il apparaît une erreur systématique par défaut lorsque le titre de ces solutions est déterminé à l'aide d'une solution acide étalon autre qu'une solution d'acide borique (de biiodate de potassium, par exemple).

Debal et Lévy mentionnent également une erreur systématique, par défaut ou par excès, qui se manifeste lorsque les volumes initiaux et finaux des solutions à titrer sont différents de ceux utilisés pour l'établissement du titre du réactif titrant.

* Capsule de gélatine Parke Davis and Co. Ltd, No. 5 (Debal) et No. 3 (Butterworth).

Une autre erreur est imputable à la mauvaise qualité de certains lots de mannitol fournis cependant par un fabricant dont les livraisons antérieures ont pu être satisfaisantes; dans ce ças, même un essai à blanc correct ne permet pas une détermination précise du point final de titrage.

A cet égard le mannitol de la firme BDH (laboratory reagent) donne entière satisfaction.

Enfin Debal et Lévy mettent en évidence une erreur inhérente au dosage comportant la détermination du point final par pHmétrie: elle résulte de la longue durée de mise en équilibre de l'électrode de verre indicatrice employée (électrode EVB-Jouan-Paris) quand elle a été utilisée plusieurs jours de suite; lorsque de longues séries de dosages de bore sont prévues, afin de pallier cet inconvénient, il convient de disposer de deux électrodes de verre et de travailler alternativement quelques jours avec l'une puis avec l'autre.

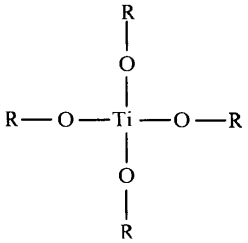
Quant à Butterworth qui met également eu oeuvre le titrage de l'acide mannitoborique avec une solution de soude 0,1N, du pH initial 5,5 au pH final 8, elle mentionne qu'il importe, au préalable, de chasser, par barbotage d'oxygène, le dioxyde de carbone dissous dans la solution à titrer.

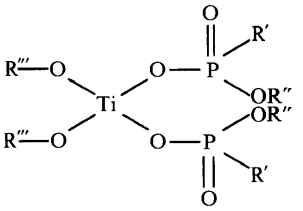
11 MICRODOSAGE D'ELEMENTS DIVERS DANS LE DOMAINE SEMIMICROANALYTIQUE (TITANE, ALUMINIUM, FER, ZIRCONIUM ET SOUFRE)

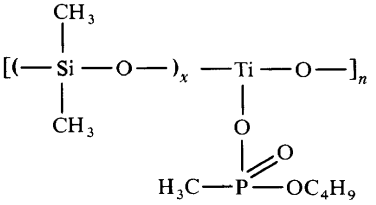
La substance du présent chapitre diffère sensiblement de celle des précédents, tant par les dosages élémentaires étudiés que par les produits sur lesquels ils portent. Il s'ensuit qu'il a paru nécessaire de donner plus de détails concernant la description des méthodes de minéralisation, des titrages, des modes opératoires etc. qu'il n'avait été de règle dans le reste du présent rapport. Le microanalyste intéressé pourra ainsi, dès la première lecture, se faire une idée nette sur des sujets non familiers, sans recours immédiat aux références de la littérature correspondante.

11.1 TITANE—ERREUR DUE A LA MINERALISATION SULFONITRIQUE

M. P. Strukova (A) met en oeuvre une attaque du type Kjeldahl, des prélèvements semimicroanalytiques (10 à 40 mg) par un mélange des acides sulfurique et nitrique concentrés (1/1) en vue de doser le titane. Cette méthode a conduit à des minéralisations incomplètes pour des composés répondant aux formules générales suivantes:







Ces composés sont soit des liquides à point d'ébullition élevé, soit des solides monomères ou polymères; les erreurs par défaut des résultats obtenus après dosage* atteignent une à deux unités des teneurs centésimales en titane trouvées. Le remplacement du mélange sulfonitrique par un mélange d'acide sulfurique à 98 pour cent et d'acide perchlorique à 60 pour cent n'apporte pas d'amélioration. Pour obtenir des résultats exacts il convient

* Ce dosage est effectué sur une partie aliquote de la solution obtenue (contenant 0,3 à 1,3 mg de titane), après dilution, par dosage colorimétrique du complexe jaune obtenu avec l'eau oxygénée [150].

d'effectuer la combustion du prélèvement analytique par le peroxyde de sodium, dans une atmosphère d'oxygène sous pression, au sein d'un creuset de nickel. Ce dernier, d'une capacité de 2 à 3 ml, est garni à cette fin du prélèvement, de 1 à 3 g de peroxyde de sodium et est suspendu dans une bombe calorimétrique de 250 ml que l'on remplit d'oxygène sous pression de quatorze atmosphères : dans ces conditions la température de combustion atteint au moins 1000°C.

11.2 TITANE—MINERALISATION SULFOFLUORHYDRIQUE PAR VOIES HUMIDE ET SECHE ET DOSAGE POLAROGRAPHIQUE

E. A. Terent'eva (A) met en oeuvre une minéralisation sulfofluorhydrique et un dosage polarographique[169]. Elle met les erreurs en évidence par comparaison des résultats analytiques etudiés à ceux fournis par une méthode de référence, de principe différent, ayant servi à confirmer la pureté des produits donnés à l'analyse. Cette dernière comporte le dosage du carbone et de l'hydrogène conjointement à celui du titane par gravimétrie.

Chaque condition analytique que l'on suppose constituer une source d'erreur est soumise à des modifications dont chacune est éprouvée par l'analyse d'un prélèvement analytique distinct.

L'influence des sources des erreurs est établie en rapportant ces dernières à une masse moyenne de 25 mg d'un échantillon analytique contenant 10% de titane.

L'auteur ne cherche à éliminer une source d'erreur que lorsqu'elle conduit à une erreur possible absolue de 0,01 Ti%.

11.21 Composés soumis à l'analyse

11.211 Nature chimique

Ces composés peuvent contenir les éléments Ti, C, H, O, Si, P, N, Cl et leurs formules générales sont les suivantes :

(1) $Ti(OR)_4$ (2) $O{=}Ti(OR)_2$ (3) $(RO)_3Si{-}O{-}Ti(OR)_3$

(4) $(R_3SiO)_4Ti$ (5) $HO{-}[Ti(O\underset{\underset{O}{\|}}{P}R_2)_2{-}O{-}Ti(O\underset{\underset{O}{\|}}{P}R_2)_2]_nOR$

(6) $HO(SiR_2O)_n[Ti(O\underset{\underset{O}{\|}}{P}R_2)_2{-}O{-}(SiR_2){-}O]_xH$

R = alcoyle de CH_3 à C_4H_9 ou C_6H_5.
OR peut être remplacé par Cl.

11.212 Propriétés physicochimiques

Les produits peuvent être des liquides, des onguents, des corps visqueux ou des solides, hydrolysables, hygroscopiques, stables ou très stables.

11.22 Minéralisation

La minéralisation est effectuée sur des prélèvements semimicroanalytiques de 10 à 30 mg (suivant la teneur en titane), en creuset de platine, par chauffage

avec un mélange d'acides sulfurique et fluorhydrique concentrés (avec additions éventuelles de persulfate d'ammonium) ou par fusion avec un mélange de fluorure de sodium et de pyrosulfate d'ammonium[166]. Après élimination de l'excès d'acide fluorhydrique et de tétrafluorure de silicium, la solution est transvasée dans une fiole jaugée et acidifiée avec de l'acide sulfurique (à 70 pour cent). Après addition de gélatine, l'oxygène est ensuite chassé par barbotage d'azote.

11.23 Erreurs inhérentes aux propriétés chimiques, à la composition et à la structure des composés analysés

11.231 Effet d'hydrolyse

Les composés de formules générales 1 à 3 dans lesquelles le reste R est un groupe méthyle ou éthyle sont susceptibles de s'hydrolyser sous l'action de l'humidité de l'air, avec perte par volatilisation de méthanol ou d'éthanol formés, (mais sans perte de titane), lors des manipulations des prélèvements analytiques. Il en résulte une erreur systématique par excès sur les teneurs en titane trouvées. Il est donc nécessaire d'effectuer les pesages à l'abri de l'air dans des boîtes sèches.

11.232 Effet d'hygroscopicité

Les composés de formule générale 1 dont l'un des groupes OR est remplacé par Cl sont hygroscopiques. Il est donc nécessaire d'effectuer rapidement les prélèvements analytiques dans des boîtes à bouchons rodés de bonne qualité, en atmosphère d'azote, ou mieux dans une boîte sèche; à défaut de cette précaution, il apparaît une erreur systématique par défaut qui atteint une unité de la teneur centésimale en titane, pour un composé tel que $(C_3H_7O)_3Ti\ Cl$ pour lequel la teneur en titane est 18,38 Ti %.

11.233 Effets de minéralisation

11.2331 Composés porteurs du groupe phényle—Ces composés sont difficiles à minéraliser. Il convient alors de rechercher les conditions optimales de minéralisation comme le montrent, à titre d'exemple, les essais portés dans le *Tableau 11.16*, effectués sur le composé $(C_6H_5O)_4Ti$ (Ti % = 11,40).

Tableau 11.16

No. de l'essai	Réactif d'attaque	Conditions de la minéralisation	Erreur Δ(Ti %)
1	H_2SO_4	une seule évaporation	−3,59
2	H_2SO_4	évaporation sur une grande surface	−1,62
3	H_2SO_4	évaporation en présence de méthanol	−1,46
4	H_2SO_4	évaporation en présence d'eau	−1,10
5	mélange de H_2SO_4 + HF		−0,83
6	(a) HF (b) H_2SO_4	évaporation après traitement par HF évaporation après traitement par H_2SO_4	−0,44
7	(a) HF deux fois (b) H_2SO_4	évaporation après double traitement par HF évaporation (sans addition d'eau)	−0,03 0

Ce sont évidemment les conditions de l'essai 7 qui ont été adoptées pour la minéralisation des composés de composition élémentaire C, H, O, Ti, Si, Cl.

11.2332 Composés contenant simultanément du titane et du phosphore ou du titane, du silicium et du phosphore—Les composés monomères et polymères de formules générales 5 et 6 contenant simultanément Ti et P ou Ti, Si et P sont particulièrement difficiles à attaquer. Dans ce cas, il convient d'avoir recours à la fusion avec le mélange de fluorure de sodium et de pyrosulfate d'ammonium (cf. §11.22) qui est très efficace. Ainsi la minéralisation par voie humide de composés tels que:

$\{[(CH_3)_2PO]TiO\}_x$(Ti % = 19,20) et

$(CH_3)_3Si\{TiO[O—PO(CH_3)_2]\}OSi(CH_3)_3$ (Ti % = 16,40)

conduit à des erreurs systématiques atteignant respectivement Δ(Ti %) = −3,65 et Δ(Ti %) = −2,83 tandis qu'elles se réduisent à +0,28 et +0,03 après minéralisation par voie séche.

11.2333 Composés à haute teneur en silicium—Ces composés conduisent également à des erreurs systématiques dues à l'élimination incomplète de la silice au cours du processus de minéralisation: il s'ensuit en effet, lors du titrage polarographique du titane (cf. §11.24) une dépression de la vague correspondante. Afin d'éliminer complètement la silice, il est nécessaire, non pas de doubler le traitement par l'acide fluorhydrique, mais de le quadrupler ou le quintupler ou encore de faire une fusion en présence d'un excès important de fluorure de sodium. C'est le cas d'un corps tel que: $Ti\{[O—Si(CH_3)_2]_{19}OSi(CH_3)_3\}_4$ qui contient Ti % = 0,79 et pour lequel les erreurs Δ(Ti %) ne dépassent pas +0,14 35 et +0,20.

11.2334 Oxydation du titane—Cette oxydation jusqu'à l'état d'ion tétravalent peut être *incomplète* après minéralisation: c'est le cas, par exemple, lorsqu'il se forme du noir de carbone lors de la décomposition de composés aromatiques. De ce fait le titrage polarographique subséquent du titane sous la forme Ti^{4+} (cf. §11.24) peut conduire à des résultats erronés par défaut.

Cet effet dû à la présence de Ti^{3+} a été démontré en faisant barboter de l'oxygène dans la solution obtenue après la minéralisation par le mélange sulfofluorhydrique: le dosage polarographique correspondant à la réduction $Ti^{4+} + e \rightarrow Ti^{3+}$ était ensuite effectué après désoxygénation de la solution par barbotage d'azote. L'expérience montre que la hauteur de la vague Ti^{4+} croissait progressivement lorsqu'on répétait le barbotage d'oxygéne, en fonction du temps total de barbotage*, ce qui correspondait à l'oxydation de Ti^{3+} par l'oxygène. Par contre, si l'on introduisait dans le mélange sulfofluorhydrique un oxydant complémentaire, le persulfate d'ammonium, la hauteur de la vague polarographique de Ti^{4+} restait constante dès la première mesure, quel que soit le temps de barbotage de l'oxygène, montrant ainsi que le titane avait été immédiatement et quantitativement obtenu sous la forme Ti^{4+}.

* Dans un exemple cité, la hauteur de la vague croît de plus de 20 % après 1,5 heure de barbotage d'oxygène.

11.24 Titrage

Le titrage des ions Ti^{4+} obtenus après minéralisation est effectué par polarographie en atmosphère d'azote (sur polarographe électronique enregistreur). A cette fin on mesure la hauteur $h_{max.}$ de la vague de la réduction $Ti^{4+} + e \rightarrow Ti^{3+}$, sur électrode à goutte de mercure, pour un potentiel $\varepsilon = -0{,}4$ volt (par rapport à l'anode de mercure); elle représente l'intensité du courant de diffusion qui est proportionnelle à la concentration en titane de la solution à analyser. Cette concentration est déterminée soit sur une courbe d'étalonnage préalablement établie par mesure des hauteurs des vagues polarographiques de solutions étalons de Ti^{4+}, soit par application de la méthode des solutions étalons (comparaison directe de la solution inconnue à des solutions étalons). Ces solutions étalons sont elles-mêmes préparées *individuellement* à partir de masses pesées de titane métallique. La *précision globale* de la méthode de microdosage du titane, dans les composés organiques, correspond à une erreur possible de $\pm 0{,}3$ Ti% pour des teneurs en titane variant de 0,5 à 45 Ti%.

11.25 Erreurs dues aux réactifs

Les erreurs de titrage correspondant au degré de pureté des réactifs sont réduites par utilisation du même lot de chacun d'entre eux tant pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du polarographe que pour l'exécution des dosages proprement dits.

11.26 Erreurs dues à la courbe d'étalonnage

Lorsque les différents points de la courbe d'étalonnage sont déterminés à l'aide d'une série de solutions étalons préparées par prélèvements de volumes mesurés d'une solution mère et dilution, il apparaît des erreurs systématiques par excès qui se traduisent par une translation de la courbe parallèlement à l'axe des concentrations (ou des masses) de titane. Ces erreurs sont dues à des pertes de titane, par projections, lors de la mise en solution d'une masse importante de titane métallique pour la préparation de la solution mère.

Afin de les éliminer les solutions étalons sont préparées *individuellement* (cf. §11.24), à partir de masses de titane croissantes plus faibles que celle qui était nécessaire pour préparer la solution mère. Il est ainsi possible d'obtenir la courbe d'étalonnage correcte. Il est évident par ailleurs que le choix des échelles des coordonnées de cette courbe (hauteurs de pics et masses de titane correspondantes) doit permettre une précision de lecture optimale, pour une sensibilité donnée du polarographe.

11.27 Erreurs polarographiques

L'auteur examine les différents facteurs qui peuvent exercer une influence sur la hauteur de la vague polarographique (ou sur le maximum de la courbe différentielle).

11.271 Effet des vibrations

Il est éliminé par l'emploi d'un dispositif électronique au lieu d'un galvanomètre à miroir.

11.272 Effet d'automatisation

Pour le polarographe électronique auto-enregistreur 'PE-312' de fabrication soviétique, mis en oeuvre, cet effet qui est lié à la reproductibilité des mesures fournies par l'auto-enregistreur ne donne pas lieu à une erreur absolue supérieure à 0,01 Ti% lorsque la teneur Ti% finale est la moyenne de cinq à sept mesures.

11.273 Effet de variations de température

Cet effet se traduit par une variation de 1,3% de l'intensité mesurée du courant, par degré centigrade, soit 0,6 mm pour une hauteur moyenne de vague de 50 mm, ce qui correspond à une erreur absolue de 0,06 Ti%. Lorsque les dosages sont effectués en série, les variations de température observées restant inférieures à 1°C, l'auteur néglige cette source d'erreur et n'emploie pas de thermostat. Toutefois, lors de dosages sporadiques, une différence de température de plus de 1°C devient possible, entre les solutions à analyser et celles qui ont servi à établir la courbe d'étalonnage du polarographe: l'auteur a recours, dans ce cas, à la méthode des solutions étalons (cf. §11.24).

11.274 Effet d'atmosphère

Si après avoir chassé l'oxygène par barbotage (insufflation) d'azote la polarographie est effectuée 'à l'air', il se produit une dissolution progressive de l'oxygène de l'air qui donne lieu à une superposition d'une vague due à l'oxygène à la vague due au titane. C'est ainsi qu'une hauteur de vague voisine de 61 mm, immédiatement après la fin du barbotage d'azote, pourra croître jusqu'à 66 mm après cinq minutes d'attente, ce qui donnerait lieu à une erreur absolue par excès atteignant 0,8 Ti%. L'auteur élimine cette cause d'erreur en effectuant la polarographie en atmosphère d'azote.

11.3 ALUMINIUM—MINERALISATION ET POLAROGRAPHIE

Terent'eva et Malolina (A) mettent en oeuvre une minéralisation sulfo-fluorhydrique suivie d'une fusion en présence de carbonate de sodium et un dosage polarographique[167].

11.31 Composés soumis à l'analyse

11.311 Nature chimique

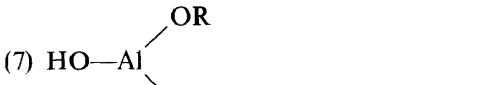
Ces composés peuvent contenir les éléments Al, C, H, O, Si, Cl, N, P, Zr, Co et leurs formules générales sont les suivantes:

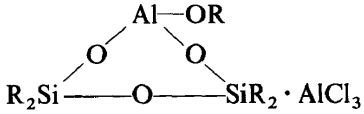
(1) R_2AlH (2) $MeAlR_3H$ Me pouvant être K, Na, ou Li

(3) $(R_3SiO)_3Al$ (4) $Cl_2AlO[R_2SiO]_3AlCl_2$

(5) $[R_2Si(O-Al(Cl)-O)O-SiR_2] \cdot AlCl_3$

(6) $Al(OR)_2OOC-C_6H_4NH_2$

(7) 

(8) 

(9) $(—SiR_2—O—Al(OR)—O—)_x$

R = Alcoyle, de CH_3 à C_4H_9 ou aryle.

11.312 Propriétés physicochimiques

Les produits peuvent être des liquides, des corps visqueux ou des solides avec toutes les propriétés intermédiaires entre celles de substances auto-inflammables à l'air et de polymères résistant à la chaleur.

11.32 Minéralisation et complexation

La minéralisation est effectuée sur des prélèvements semimicroanalytiques de 10 à 30 mg (suivant la teneur en aluminium), en creuset de platine, par chauffage avec un mélange d'acides sulfurique et fluorhydrique, jusqu'à dégagement de vapeurs de trioxyde de soufre puis addition nouvelle d'acide fluorhydrique et évaporation jusqu'à siccité. Le résidu est traité par fusion en présence de carbonate disodique et la masse obtenue est mise en solution dans l'eau. La solution obtenue est transvasée dans une fiole jaugée et son pH est amené à 4,5 (tampon acétique).

Après addition d'un excès* d'un O—O′ dioxyazocolorant (bleu chrome acide K) la solution est chauffée à 60° pendant cinq minutes. Après addition de gélatine, l'oxygène est ensuite chassé par barbotage d'azote.

11.33 Erreurs inhérentes aux propriétés, à la composition et à la structure chimiques des composés analysés

11.331 Altérabilité à l'air

Les composés de formule générale 1 s'oxydent facilement à l'air; il convient, en conséquence, de peser directement les prélèvements analytiques en atmosphère d'azote sec, au sein du dispositif où la synthèse a été effectuée. Dans ces conditions deux dosages de l'aluminium dans un produit tel que $(C_4H_9)_2AlH$ dont la teneur est 18,94 Al% conduisent à des résultats respectivement entachés des erreurs absolues +0,34 et −0,14 Al%.

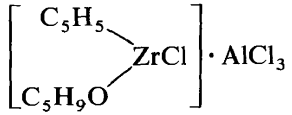
11.332 Effet d'hydrolyse

Les composés de formule générale 2 sont susceptibles de s'hydrolyser, sous l'action de l'humidité de l'air, en donnant naissance à des produits volatils ne contenant pas d'aluminium, lors des manipulations des prélève-

* Le rapport Al/colorant, dans le complexe, est égal à $\frac{1}{2}$; 'l'excès' doit être tel que la quantité de colorant ajoutée corresponde approximativement au rapport Al/colorant = $\frac{1}{4}$.

ments analytiques. Il en résulte une erreur systématique par excès sur les teneurs en aluminium trouvées. Il est donc nécessaire d'effectuer les pesages à l'abri de l'air dans des 'boîtes sèches'.

A défaut de cette précaution le dosage de l'aluminium sur un composé tel que

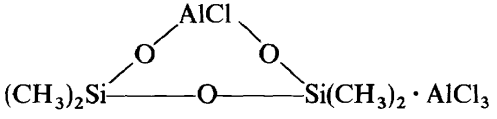


qui contient 6,55 Al% conduit à des erreurs absolues par excès telles que +0,36 et +1,51 Al%.

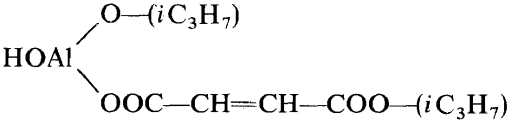
11.333 Effet d'hygroscopicité

Les composés de formules générales 3 à 9 sont hygroscopiques, ce qui conduit à des résultats de dosages de l'aluminium erronés par défaut. Si les prélèvements analytiques sont effectués à l'air et pesés dans des boîtes à bouchons rodés de bonne qualité, les erreurs diminuent mais restent systématiquement négatives. Par contre, si les prélèvements analytiques sont effectués au sein de boîtes sèches, les résultats obtenus sont corrects.

Ainsi l'absence de précautions spéciales lors de l'analyse du composé



contenant 13,79 Al% donne lieu à des erreurs systématiques absolues voisines de −2,8 Al% lorsque le pesage est effectué en boîte à bouchon rodé pour un composé tel que



par exemple, l'erreur s'abaisse à −0,3 à −0,5 Al% pour une teneur de 10,37 Al%; enfin si le prélèvement est effectué en boîte sèche, comme pour un composé tel que

$$Cl_2AlO[(C_2H_5)_2SiO]_3 \cdot AlCl_3$$

le signe de l'erreur s'inverse et devient égal à +0,3 à +0,4 Al% pour une teneur de 10,41 Al%.

11.334 Effets de minéralisation

11.3341 L'évaporation à siccité que comporte la méthode de minéralisation mise en oeuvre (cf. §11.32) peut donner lieu, lors de surchauffes, à des pertes mécaniques par projections. C'est ainsi que pour le composé $[(C_2H_5)_3SiO]_3Al$ qui contient 6,43 Al% et dont l'analyse fournit normalement des résultats satisfaisants, les pertes mécaniques peuvent conduire à une erreur absolue de l'ordre de grandeur de −0,7 Al%.

11.3342 Une teneur en silicium élevée dans les polymères tels que

$$-\{[O-Si(CH_2)_2-O]_{66}-\underset{\underset{OC_4H_9}{|}}{Al}\}-O-$$

donne lieu, lors de la minéralisation, à la formation d'acide silicique qu'il importe d'éliminer par traitement répété, triple ou quadruple, par l'acide fluorhydrique et non pas unique comme dans le cas général. Faute d'appliquer cette règle, l'acide silicique qui précipite dans la solution obtenue après minéralisation déprime complètement la vague polarographique du complexe d'aluminium sous la forme duquel ce métal est dosé (cf. § ci-après).

Par contre les composés porteurs du groupe phényle sur le silicium tels que $-(\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{Si}}-O-Al-O)-$ n'offrent aucune difficulté de minéralisation, contrairement à ce qui est observé dans le cas du titane (cf. §11.2331), ce qui est vraisemblablement dû au fait que cette minéralisation comporte, en complément à l'attaque sulfofluorhydrique, une fusion en présence de carbonate disodique.

11.3343 La présence simultanée d'aluminium et de phosphore dans des composés tels que

$$O=P\begin{cases} CH_3 \\ OC_4H_9 \\ OAl(OCH_3)_2 \end{cases}$$

donne lieu, lors de la minéralisation, à la précipitation du phosphate d'aluminium $AlPO_4$ de sorte que la vague de l'aluminium n'apparaît pas lors du dosage polarographique, ce qui conduit à une teneur apparente en aluminium nulle. Un essai de séparation préalable du phosphore sous forme de phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$, par fusion avec de la chaux CaO, n'a fourni aucun résultat positif. Il est donc nécessaire de mettre en oeuvre un moyen plus efficace afin d'éliminer l'effet de la présence de phosphore, soit en le séparant préalablement, soit en le masquant.

11.3344 La présence simultanée d'aluminium et de cobalt ou d'aluminium et de zirconium donne lieu à la mise en solution des trois éléments par la méthode de mineralisation employée et à la formation d'un complexe commun de ces trois éléments avec le bleu chrome acide K (cf. §11.32). Il en résulte l'apparition d'erreurs lors du dosage polarographique de l'aluminium (cf. §11.372). Il convient donc de séparer cobalt et zirconium ou de les masquer efficacement avant le dosage. En ce qui concerne le cobalt, l'auteur a essayé de l'éliminer par précipitation de l'hydroxyde par la soude; dans une solution ne contenant que du cobalt, cette technique s'est montrée efficace, car après addition du colorant au filtrat et polarographie, seule la vague du colorant est apparue sur le polarogramme, ce qui démontre que le cobalt avait été complétement éliminé par la précipitation. Malheureusement il semble qu'en présence d'aluminium ce dernier soit partiellement entrainé par coprécipitation des hydroxydes, ce qui conduit à des résultats de son dosage erronés par défaut.

11.34 Titrage

Le titrage de l'aluminium dans la solution obtenue après minéralisation et complexation est effectué par polarographie (sur polarographe électronique enregistreur). A cette fin, sur une courbe différentielle correspondant à la réduction du complexe de l'aluminium et du colorant sur électrode à goutte de mercure, on mesure la hauteur $h_{max.}$ pour un potentiel de demi-vague $\varepsilon_{\frac{1}{2}} = -0{,}78$ V, par rapport au mercure anodique.

La concentration en aluminium de la solution à analyser est déterminée sur une courbe d'étalonnage préalablement établie à l'aide de solutions étalons d'alun d'ammonium $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

La *précision globale* de la méthode de microdosage de l'aluminium dans les composés organiques correspond à une erreur absolue possible de $\pm 0{,}3$ Al% pour des teneurs en aluminium variant de 0,5 à 20 pour cent.

11.35 Erreurs dues aux réactifs

cf. §11.25 (dosage du titane).

11.36 Erreurs de titrage dues à l'influence du pH

La valeur du pH exerce une influence importante sur le degré de formation du complexe du colorant et de l'aluminium. La hauteur de la vague polarographique correspondant à la réduction de ce complexe étant une mesure de la concentration en aluminium de la solution, il importe d'y ajuster le pH à sa valeur optimale.

L'étude, sur une même solution, de la variation des hauteurs de vague polarographique en fonction du pH. montre que la hauteur maximale est atteinte pour pH = 4,5 (*Figure 11.10*).

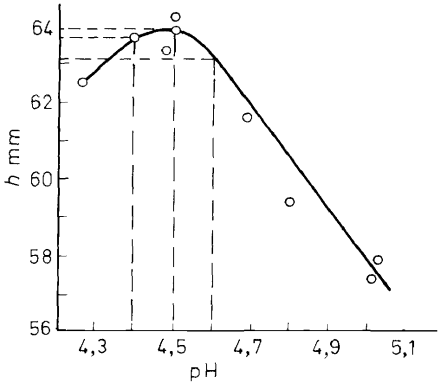


Figure 11.10

Lorsque le pH s'écarte de cette valeur, la hauteur de la vague diminue et le complexe d'aluminium est incomplet: il en résulte l'obtention de résultats du dosage de l'aluminium erronés par défaut. C'est ainsi qu'une hauteur de vague de 64 mm pour pH = 4,5 diminue de 0,8 mm pour pH = 4,6 (*Figure 11.10*), ce qui correspond à une erreur finale absolue de $-0{,}03$ Al%. Il s'en ensuit que des variations de pH de ± 1 donnent lieu à une erreur

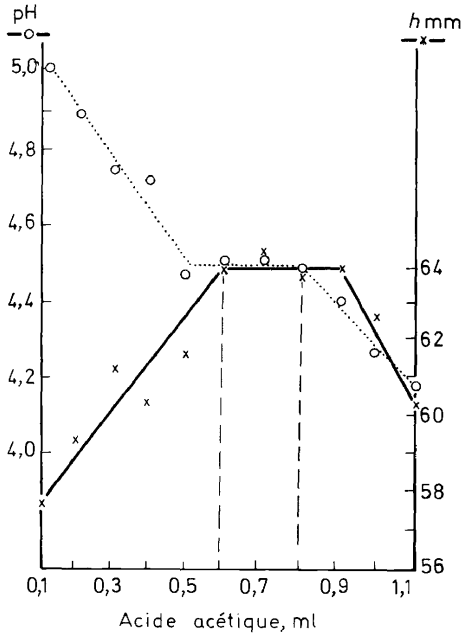


Figure 11.11

inférieure à la limite admissible de 0,1 Al%. Du point de vue pratique, le pH de la solution dépend de la quantité d'acide acétique qui lui a été ajoutée; la mise au point de la méthode comporte donc la détermination du volume d'acide acétique qui doit être introduit dans la solution à analyser. A cette fin l'auteur a étudié la variation des hauteurs des vagues polarographiques en fonction du volume d'acide acétique ajouté (*Figure 11.11*) il en résulte que grâce à l'effet tampon, le pH optimal est obtenu pour un volume de 0,7 ml d'acide acétique mesuré à $\pm 0{,}1$ ml près; cette mesure peut être effectuée à l'aide d'une pipette classique de 2 ml à graduations de 0,02 ml.

11.37 Erreurs polarographiques

11.371 Effets de vibrations, de variations de température et d'atmosphère

Sur les effets de vibrations et de variations de température, cf. §§11.271 et 11.273 (Dosage du titane).

L'effet de la présence de faibles quantités d'oxygène dans la solution est négligeable du fait que le potentiel de demi-vague correspondant à la réduction du complexe $\varepsilon_{\frac{1}{2}} = -0{,}78$ V est suffisamment éloigné de celui de l'oxygène $\varepsilon_{\frac{1}{2}} = -0{,}2$ V.

11.372 Effets de la présence de cobalt ou de zirconium

Lors de la présence simultanée d'aluminium et de cobalt ou d'aluminium et de zirconium, en l'absence de tout traitement tendant à l'élimination ou au masquage du cobalt ou du zirconium (cf. §11.3344), les trois éléments forment des complexes avec le colorant. Or la limite du pouvoir de résolution polaro-

graphique correspond à une différence de 0,2 V entre les potentiels de demi-vague de deux vagues voisines; dans le cas du cobalt et du zirconium ces potentiels différant de moins de 0,2 V de celui de l'aluminium, il en résulte une superposition des vagues qui leur sont dues à celle de l'aluminium, ce qui conduit à des résultats du dosage de l'aluminium erronés par excès. L'auteur a essayé de déterminer le coefficient d'augmentation de la hauteur de la vague polarographique de l'aluminium due à la présence du zirconium, en vue d'en tenir compte lors du calcul du résultat du dosage de l'aluminium. Ainsi lors de l'analyse du composé

$$\left[\begin{array}{l} C_2H_5 \diagdown \\ \qquad\qquad ZrCl \\ C_5H_9O \diagup \end{array}\right] \cdot AlCl_3$$

qui contient 6,55 Al %, il a déterminé ce coefficient par polarographie d'une solution synthétique contenant aluminium et zirconium dans le rapport Al/Zr = 1. La correction du résultat brut du dosage de l'aluminium à l'aide de ce coefficient conduit cependant à trouver des teneurs qui sont toujours erronées par excès et qui, pour deux dosages effectués, atteignent +0,36 et +1,51 Al %.

11.4 FER—MINERALISATION, SEPARATION ET POLAROGRAPHIE

Terent'eva et Malolina (A) mettent en oeuvre une minéralisation sulfo-perhydrique suivie d'une séparation du fer sur résine échangeuse de cathions puis de l'ajustement du pH et de la complexation du fer par le tiron et d'un dosage polarographique[170].

Les auteurs mettent les sources d'erreurs en évidence et déterminent leur influence sur les résultats analytiques selon les principes déjà décrits par l'un d'entre eux pour le dosage du titane (§11.2). L'influence des sources des erreurs est établie en rapportant ces dernières à une masse moyenne de 7,5 mg d'un échantillon analytique contenant vingt pour cent de fer (soit 1,5 mg) et en admettant comme limites de l'erreur absolue admissible ±0,5 Fe %.

11.41 Composés soumis à l'analyse

11.411 Nature chimique

Ces composés peuvent contenir les éléments Fe, C, H, O, N, Cl, Br, P, B, Re, Pb, S, Si, F, Na, Mn, Co, Tl. Ce sont des dérivés du ferrocène $C_{10}H_{10}Fe$ et leurs formules générales sont les suivantes:

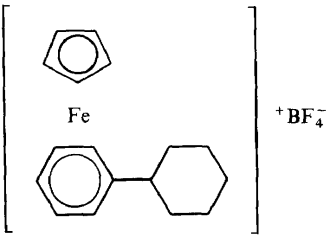
(1) $(C_{10}H_{10-n})Fe \cdot nR$
R = Alcoyle (Alc), Aryle (Ar), COAlc, COAr, CHR, $ArNO_2$, $ArNH_2$, $CONH_2$

(2) $C_5H_5Fe(CO)_2Me(CO)_5$ Me = Re

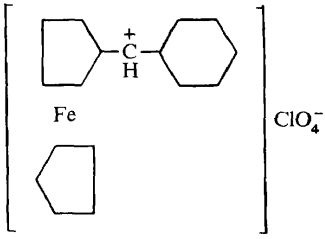
(3) $[C_5H_5FeR]^+[B(C_6H_4)]^-$ R = C_6H_6; $C_6H_3(CH_3)_3$

(4) $[C_5H_5FeC_5H_4]_3PO$

(5)



(6)



11.412 Propriétés physicochimiques

Les produits sont des corps cristallisés solides, stables et faiblement hygroscopiques.

11.42 Erreurs dues à la minéralisation

La minéralisation est effectuée sur des prélèvements semimicroanalytiques de 8 à 15 mg (suivant la teneur en fer), en micromatras de Kjeldahl, par action de l'acide sulfurique concentré, avec additions progressives d'eau oxygénée, à la température de 150°C. Certains composés, de formule générale 4 (§11.411), qui contiennent du phosphore sont difficiles à minéraliser: leur décomposition incomplète donne lieu à l'obtention de solutions colorées opaques. Afin de parfaire la minéralisation il est nécessaire d'ajouter de l'acide nitrique comme oxydant complémentaire; son excès est éliminé par chauffage.

11.43 Erreurs dues à la séparation du fer

Lors de la séparation de l'ion Fe^{3+} sur colonne échangeuse de cathions, il peut arriver qu'il ne soit pas complètement retenu sur cette dernière; cet accident peut se produire, par exemple, lorsque la vitesse d'écoulement de la solution dans la colonne dépasse sa valeur optimale ou lorsque son acidité est trop élevée ou encore lorsque la quantité de fer qu'elle contient est très supérieure à la quantité moyenne (1,5 mg), lors de l'analyse de composés inconnus.

Cette cause d'erreur doit être mise en évidence par contrôle qualitatif systématique de l'éventuelle présence des ions Fe^{3+} dans la solution effluente de la colonne, à l'aide de réactif thiocyanique CNS^{-} ; si la réaction est positive, l'analyse n'est pas poursuivie car elle fournirait un résultat du dosage du fer nécessairement erroné par défaut.

Une autre cause d'erreur est l'élution incomplète du fer de la colonne échangeuse de cathions en vue du titrage; elle conduit également à des résultats erronés par défaut; elle se manifeste par la présence des ions Fe^{3+} dans les premières gouttes de la solution effluente de la colonne correspondant à l'analyse du prélèvement analytique suivant.

11.44 Titrage

Le titrage des ions Fe^{3+} dans la solution obtenue après élution de la colonne échangeuse de cathions, ajustement du pH à la valeur 4,9 par emploi de potasse et complexation par le tiron, est effectué par polarographie (sur polarographe électronique auto-enregistreur PE-312 soviétique ou LP 60 tchèque). A cette fin, sur une courbe différentielle correspondant à

la réduction sur électrode à goutte de mercure du complexe du fer et du tiron, on mesure la hauteur $h_{max.}$ pour un potentiel $\varepsilon_{\frac{1}{2}} = -1{,}5$ V par rapport à l'électrode au calomel saturée. La concentration en fer de la solution à analyser est déterminée par application de la méthode des solutions étalons (comparaison directe de la solution inconnue à des solutions étalons) qui sont préparées à partir d'oxyde ferrique Fe_2O_3 employé comme substance-type. La *précision globale* de la méthode de microdosage du fer dans les composés organiques correspond à une erreur absolue possible de $\pm 0{,}5$ Fe% pour des teneurs en fer variant de dix à trente pour cent.

11.45 Erreurs dues aux réactifs

(cf. §11.25) (Dosage du titane).

11.46 Erreurs polarographiques

11.461 Effet dû à la qualité de la solution de tiron

L'expérience montre que si la solution de tiron utilisée est prélevée dans une solution de concentration de potasse élevée, préalablement préparée en grande quantité, il apparaît, lorsqu'elle vieillit (après 24 heures et plus), sur le polarogramme du complexe du fer, des vagues complémentaires gênant la mesure de la hauteur de la vague de ce dernier. Cet effet est vraisemblablement dû à l'instabilité de la solution de tiron dans la potasse concentrée; afin de l'éliminer les auteurs préparent directement les petites quantités de solution de tiron nécessaires à la formation du complexe.

11.462 Effet de la qualité et de la quantité de la solution de gélatine

Cette solution est employée pour déprimer les maximums polarographiques de la courbe de réduction du complexe du fer; l'expérience des auteurs confirme les données de la littérature selon lesquelles la hauteur de la vague du complexe dépend notablement de la concentration en gélatine. Une concentration trop élevée conduit à des résultats erronés par défaut tandis que si elle est trop faible ou si les solutions employées ne sont pas fraîchement préparées les résultats ne sont pas reproductibles. Afin d'éliminer cette cause d'erreur les auteurs utilisent exclusivement une solution fraîchement préparée de gélatine dont la concentration a été exactement déterminée par pesée.

11.463 Effet d'étalonnage

Lorsque les résultats d'analyses sont calculés à partir d'une courbe d'étalonnage du polarographe, il est nécessaire d'effectuer la polarographie des solutions étalons (ayant servi à tracer la courbe) et des solutions à analyser dans des conditions identiques, ce qui est très difficile à réaliser compte tenu des propriétés du complexe du fer (cf. §§11.461 et 11.462). De ce fait les résultats obtenus pour les dosages du fer sont souvent erronés, à moins que la courbe d'étalonnage ne soit fréquemment contrôlée. C'est ainsi que des composés tels que

$$C_{10}H_9FeCH_2C_6H_5 \quad (1)$$

$$C_{10}H_8Fe[CH(OCH_3)C_6H_5]_2 \quad (2)$$

$$C_{10}H_6Fe(C_4H_9)_4 \quad (3)$$

$$C_{10}H_9FeCOC_2H_5 \quad (4)$$

dont les teneurs centésimales en fer sont respectivement 19,25, 13,10, 13,65 et 23,08 pour cent, les auteurs mettent en évidence des erreurs absolues qui, exprimées en teneurs centésimales, atteignent les ordres de grandeurs suivants pour chacun des composés cités: −0,8 à −1(1); −0,7 à −1,8(2); +3,1(3); +4,3(4).

Le simple contrôle de la courbe d'étalonnage permet de réduire les erreurs commises sur les analyses des composés 3 et 4 aux valeurs suivantes: +0,05 et −0,02 (3); +0,29 et +0,10 (4).

La pratique montre cependant qu'il est préférable d'utiliser la méthode dite des solutions étalons (cf. §11.44) qui comporte les déterminations polarographiques parallèles, d'une part sur les solutions soumises à l'analyse, de concentrations en fer à déterminer, et d'autre part sur la solution étalon (solution d'oxyde ferrique dans l'acide chlorhydrique), de concentration connue en fer, en utilisant une fraction de la solution fraîchement préparée.

L'application de cette méthode permet de réduire les erreurs commises sur deux analyses du composé 1 choisi comme exemple aux valeurs −0,10 et +0,36.

11.464 Effets de la présence d'hétéroéléments

Les composés que les auteurs soumettent à l'analyse sont susceptibles de contenir des éléments à caractère acide tels que F, Cl, Br, I, P, B, Re, S, Si, Mn, ou basique tels que Na, Co, Tl et Pb. Le fer est séparé des premiers, lors du passage sur la colonne échangeuse de cathions, mais il n'en est pas de même pour les cathions. Parmi ceux-ci, le sodium polarographiquement inactif n'est pas gênant; par contre, le cobalt et le thallium donnent, comme le fer, des complexes avec le tiron dont les potentiels $\varepsilon_{\frac{1}{2}}$ sont voisins de celui du complexe du fer. Il s'ensuit l'obtention de résultats de dosages du fer erronés par excès. C'est pourquoi ces métaux doivent être soit préalablement séparés du fer, soit masqués. Quant au plomb il ne nécessite aucun traitement spécial car il est séparé au cours de la minéralisation en milieu sulfurique sous forme d'un précipité de sulfate de plomb.

11.5 ZIRCONIUM (ET SOUFRE)

Terent'eva et Bernackaya (A) mettent en oeuvre une minéralisation comportant une attaque par le carbonate de sodium en creuset de platine, une mise en solution chlorhydrique, une oxydation par l'eau oxygénée et les titrages complexométriques–ampérométriques des ions zirconyle et baryum[168]. Les auteurs mettent les sources d'erreurs en évidence et déterminent leur influence sur les résultats analytiques selon les principes déjà décrits par l'un d'entre eux pour le dosage du titane (§ 11.2). L'influence des sources d'erreurs est établie en rapportant ces dernières à une masse moyenne de 10 mg d'un échantillon analytique contenant 20% de zirconium (soit 2 mg) et en admettant comme limites de l'erreur absolue admissible ±0,5 Zr%. Les mêmes limites d'erreur sont admises pour le dosage du soufre.

11.51 Composés soumis à l'analyse

11.511 Nature chimique

Ces composés peuvent contenir les éléments Zr, S, C, H, O, N, Cl, Br, F, Li, Na et leurs formules générales sont les suivantes:

(1) ZrR_4
R = C_5H_5, $C_5H_7O_2$, CH_3COO, Cl, Br

(2) $[ZrR_4]A$
R = OSO_3H, C_5H_5, $C_5H_4OSO_3H$, $C_5H_7O_2$
A = $(CH_3CO)_2O$, C_4H_8O, $(CH_3)_2CNHO$, $C_5H_8O_2$

(3) $[ZrR_4] \cdot nC_2H_5OH$
R = OSO_3Na, C_5H_5, $C_5H_4OSO_3Na$.

11.512 Propriétés physicochimiques

Les produits sont des corps solides pulvérulents peu stables et hydrolysables.

11.52 Erreurs inhérentes aux propriétés physiochimiques, à la composition et à la structure des composés analysés

11.521 Effet d'hygroscopicité

La plupart des composés analysés sont hygroscopiques; il importe donc de les peser dans des microboîtes à couvercles rodés de bonne qualité.

11.522 Effet d'instabilité

Certains composés deviennent opaques, lors de leur conservation, tandis que leur composition élémentaire se modifie. Il importe de les analyser dès leur synthèse terminée; en cas de nécessité ils ne doivent être conservés qu'en exsiccateurs opaques en présence de réactifs desséchants.

11.523 Effet de minéralisation

Les dérivés de formule générale 2 (cf. § 11.511) dans lesquels A représente l'acétylacétone $C_5H_8O_2$ et tels que

(4) $[(C_5H_7O_2)_2Zr(OSO_3H)_2] \cdot C_5H_8O_2$

sont difficiles à minéraliser. Il est nécessaire de répéter la fusion avec le carbonate de sodium, après refroidissement, pour obtenir une minéralisation quantitative.

Par ailleurs la fusion seule conduit à des solutions dans lesquelles le soufre présent n'est pas entièrement oxydé sous la forme titrable d'ion SO_4^{2-}, cette cause d'erreur de dosage du soufre est éliminée par addition d'eau oxygénée après mise en solution.

11.53 Titrage

Les titrages du zirconium et du soufre sont effectués par complexométrie, sur deux fractions aliquotes de la solution obtenue après minéralisation. Le zirconium est dosé par le trilon sur la première fraction aliquote. Sur la deuxième fraction aliquote, le zirconium est d'abord complexé quantitativement par une quantité de trilon déterminée d'après son dosage dans la première fraction; le soufre y est ensuite dosé sous forme d'ions SO_4^{2-},

qui sont précipités par un volume déterminé, en excès, d'une solution titrée d'ions Ba^{2+} (chlorure de baryum): l'excès d'ions Ba^{2+} est ensuite déterminé par le trilon. Les points finaux de titrage sont mis en évidence par ampérométrie, à l'aide d'un polarographe visuel tchèque LP 55, du fait de l'augmentation du courant anodique due à l'oxydation électrochimique du trilon, pour un potentiel $E = +1{,}0$ V, en utilisant une électrode indicatrice rotative en platine et une électrode de référence au calomel (saturée).

La *précision globale* de la méthode de microdosage du zirconium et du soufre dans les composés organiques correspond à une erreur absolue possible de $\pm 0{,}5$ Zr% ou S% pour des teneurs en zirconium variant de dix à trente pour cent et des teneurs en soufre variant de quinze à vingt pour cent.

11.54 Erreurs dues au réactif titrant

Le titrage ampèrométrique ne nécessite pas l'emploi de solutions étalons; par contre il implique le contrôle de la constance de la concentration de la solution titrante.

11.55 Erreurs du dosage du soufre dues à la complexation imprécise du zirconium

Il est évident que l'imprécision de la complexation du zirconium par le trilon avant la précipitation des ions SO_4^{2-} par les ions Ba^{2+} et le titrage en retour de l'excès de ces derniers par le trilon est reportée sur le dosage des ions SO_4^{2-}.

Un excès du trilon primaire complexe également des ions Ba^{2+} ce qui donne lieu à une erreur par excès du dosage du soufre tandis qu'un défaut de ce trilon primaire conduit inversement à une erreur par défaut. Il convient donc de mesurer avec précision le volume de la solution de trilon destinée à la complexation quantitative du zirconium.

11.56 Erreurs du dosage du soufre dues à la complexation incomplète des ions baryum

Le pH de la solution est égal à quatre lors du titrage: cette valeur du pH, dans une solution de force ionique élevée appartient au domaine dans lequel le zirconium est complexé quantitativement par le trilon; par contre elle ne permet qu'une complexation partielle des ions Ba^{2+}. Il s'en ensuit l'obtention de résultats du dosage du soufre systématiquement erronés par excès, en l'absence ou en la présence de zirconium; c'est ainsi que pour les composés suivants:

$C_8H_{13}NO_2S$ (a), $C_{22}H_{28}O_2N_2S_2$ (b),

$[C_5H_5Zr(OSO_3H)_3] \cdot (CH_3CO)_2O$ (c),

$[NaSO_3—C_5H_4—\underset{\underset{OH}{|}}{Zr}(OSO_3Na)_2] \cdot 2C_2H_5OH$ (d),

$[NaSO_3—C_5H_4—Zr(OSO_3Na)_3] \cdot C_2H_5OH$ (e),

dont les teneurs centesimales en soufre sont respectivement 17,12 14,87 17,42 15,65 et 20,25 les auteurs ont obtenu des résultats de dosages entachés des

erreurs absolues (exprimées en teneurs centésimales) reportées ci-après:

+0,20 +0,28 (a), +0,22 +0,08 (b), +0,12 +0,11 (c),
+0,25 +0,35 (d), +0,22 +0,38 (e),

Cette source d'erreurs ne peut être éliminée par élévation du pH: la valeur pH = 4 est en effet optimale pour l'oxydation électrochimique du trilon qui permet la détection des points finaux de titrage du zirconium et des ions Ba^{2+}.

Il convient de remarquer que l'erreur systématique positive du dosage du soufre due à la complexation incomplète des ions Ba^{2+} peut être compensée et masquée par l'erreur due à la complexation imprécise du zirconium (§ 11.55) lorsque celle-ci est négative; de ce fait le signe de l'erreur globale peut même être inversé; c'est ainsi que lors de deux analyses du composé (e), par exemple, l'erreur globale a pris les valeurs −0,20 et −0,08. Par contre si la seconde erreur est également positive, elle s'ajoute à la première, pouvant atteindre, lors de l'analyse du composé 4, par exemple, l'ordre de grandeur de +0,8.

Il apparaît aussi que les signes des erreurs commises sur les dosages du soufre et du zirconium ne sont pas nécessairement dépendantes l'une de l'autre bien que ces dosages aient été effectués sur des parties aliquotes provenant d'un même prélèvement analytique initial.

11.57 Erreurs polarographiques

11.571 Effet de la nature de l'électrode indicatrice

L'expérience montre que l'oxydation anodique du trilon peut se produire en employant une électrode indicatrice soit en platine, soit en graphite.

Avec l'électrode de platine, les dosages du zirconium, par exemple, conduisent, pour le composé (e) (Zr% = 14,29), à des erreurs absolues de +0,29 et +0,24 Zr%; avec l'électrode de graphite, ces erreurs sont réduites à 0 et +0,09. Cette diminution des erreurs est vraisemblablement attribuable au fait que le courant de diffusion s'observant, pour un potentiel de 1,3 V avec l'électrode de graphite et de 1,0 V avec l'électrode de platine, cette élévation de potentiel favorise l'oxydation du trilon.

11.572 Effet de galvanomètre

Le polarographe mis en oeuvre (§ 11.53) comporte un galvanomètre à miroir avec échelle incorporée de 100 mm de longueur. Le remplacement de cette dernière par une échelle de 500 mm a permis de diminuer l'erreur possible de la mesure de l'intensité du courant.

11.573 Effet graphique

La courbe ampèrométrique est tracée sur papier millimétrique. Lors de la détermination graphique du point d'équivalence, l'erreur commise peut être estimée à ±0,5 mm, soit ±0,025 ml de la solution de trilon 0,002 M ou encore ±0,05 mg Zr ce qui donne lieu à une erreur absolue de ±0,5 Zr%. La précision correspondante est supérieure à celle que l'on obtient habituellement en ampèrométrie qui conduit à des limites d'erreurs deux fois supérieures.

11.58 Effets de la présence d'hétéroéléments

11.581 Soufre

La présence de soufre, sous forme d'ions SO_4^{2-} dans la solution à titrer donne lieu, lorsque le rapport S/Zr est au moins égal à dix, à l'obtention de résultats de dosage du zirconium erronés par défaut. La cause en est probablement l'action décomplexante des ions SO_4^{2-} quant au couple zirconium–trilon. Par contre, un rapport S/Zr inférieur à cette limite n'exerce aucune influence gênante comme il apparaît dans le *Tableau 11.17*.

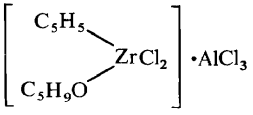
Tableau 11.17

Rapport S/Zr	Zr en mg introduit	Zr en mg trouvé	Erreur en mg
3/1	0,642	0,634	−0,008
		0,638	−0,004
5/1	0,56	0,577	−0,017
		0,539	−0,021
7/1	0,841	0,841	0
		0,844	+0,003
10/1	1,250	1,000	−0,250 *
		1,106	−0,144 *

* Soit une erreur absolue de 2,5 à 1,5 Zr %.

11.582 Aluminium

L'aluminium étant titré par le trilon fausse le dosage du zirconium par sa présence. Il convient alors d'effectuer une séparation préalable des deux éléments qui sont susceptibles de se rencontrer, par exemple, dans un composé tel que



11.583 Lithium

La présence de lithium conduit à des résultats de dosage du zirconium erronés par excès ; le mécanisme de cette action n'apparaît pas clairement.

11.584 Fluor

La littérature fournit des indications concernant l'empêchement du dosage complexométrique du zirconium par la présence de fluor. En ce qui concerne les composés analysés pour lesquels le rapport F/Zr est faible et a pour valeur deux ou trois, les auteurs n'ont constaté aucune perturbation ; il convient cependant de remarquer qu'ils ont déterminé le point final du titrage amperométriquement et non pas visuellement.

BIBLIOGRAPHIE

[150] A. K. Balko et A. T. Pilipenko, *Analyse Colorimétrique*, p 228. Moscou-Leningrad (1951).
[151] M. Corner, *Analyst*, **84**, 41 (1959).
[152] E. Debal, *Chim. Anal.* **45**, 66 (1963).

[153] E. Debal et R. Lévy, *Mikrochim. Acta*, 272 (1964).
[154] T. R. F. W. Fennell, M. W. Roberts et J. R. Webb, *Analyst*, **82**, 639 (1957).
[155] N. E. Gel'man et T. M. Shanina, *Zh. Anal. Khim.* **17**, 998 (1962).
[156] P. Griepink, *Mikrochim. Acta*, 1151 (1964).
[157] A. Haack, *Mikrochim. Acta*, 201 (1963).
[158] J. Horáček, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **27**, 1811 (1962).
[159] O. Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4ème éd. T.2, p 207: 'Méthodes analytiques'. Thieme: Stuttgart (1953).
[160] R. Lévy, *Bull. Soc. Chim. France*, 517 (1956).
[161] H. Lieb et O. Wintersteiner, *Mikrochemie*, **2**, 78 (1924).
[162] F. Pregl, *Quantitative organische Mikroanalyse*, 7ème éd. rev. H. Roth. Springer: Vienne (1958).
[163] R. Püschel et H. Wittmann, *Mikrochim. Acta*, 670 (1960).
[164] P. M. Saliman, *Anal. Chem.* **36**, 112 (1964).
[165] W. Schöniger, *Mikrochim. Acta*, (a) 123 (1955): (b) 869 (1956).
[166] C. W. Sill, *Anal. Chem.* **33**, 1684 (1961).
[167] E. A. Terent'eva, *Zavod Lab.* **28**, 807 (1962).
[168] E. A. Terent'eva et M. V. Bernackaya, *Zh. Anal. Khim.* **19**, 876 (1964).
[169] E. A. Terent'eva et M. O. Korshun, *Khim. Nauk i Prom.* 415 (1959).
[170] E. A. Terent'eva et T. M. Malolina, *Zh. Anal, Khim.* **19**, 353 (1964).

TABLE DES AUTEURS DES RAPPORTS INDIVIDUELS

Auteurs des rapports individuels	Laboratoires des auteurs	Dates des rapports ou lettres	Thèmes et numérotation (eventuelle) des rapports ou paragraphes des lettres des auteurs	Citations dans le rapport de synthèse. Numéros des paragraphes
D. E. Butterworth	National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex (Angleterre)	10.08.1964	Carbone–hydrogène (rapport: §C—H)	2.13 (*Tableau 2.2*); 2.1515; 2.152
			Azote (rapport: §N)	3.144
			Chlore/Brome (rapport: §Cl/Br)	5.31; 5.32; 5.36
			Soufre (rapport: §S)	7.224
			Bore (rapport: §B)	10.1
E. Debal et R. Lévy	Service Central de Microanalyse du CNRS, 2 rue H. Dunant, 94-Thais (France)	29.12.1964	Phosphore (rapport No. 1)	9.211; 9.321; 9.322; 9.323
			Fluor (rapport No. 2)	8.111; 8.12; 8.121; 8.122; 8.123
			Bore (rapport No. 3)	10.1; 10.2
			Chlore ou Brome sur banc (rapport No. 4)	5.21; 5.211 à 5.218
			Chlore ou Brome en bombe de nickel (rapport No. 5)	5.4; 5.41; 5.42; 5.43
			Chlore ou Brome en fiole à oxygène (rapport No. 6)	5.32; 5.33; 5.34; 5.35; 5.36; 5.37
			Iode sur banc (rapport No. 7)	6.121; 6.122; 6.123; 6.22
			Iode en fiole à oxygène (rapport No. 8)	6.23; 6.24
L. I. Diuguid	Du-Good Chemical Laboratory, 1215 Jefferson, St. Louis 4, Mo (USA)	29.06.1964	Soufre (rapport: §I–S)	7.4
			Carbone-hydrogène (rapport: §II–C–H)	2.114, 2.1161, 2.12, 2.13, *Tableau 2.2*, 2 512, 21513
			Azote (rapport: §III–N)	3.13, 3.141, 3.158
			Phosphore (rapport: §IV–P)	9.212
			Tous éléments (rapport: introduction)	1.11, 1.12
J. P. Dixon	'Shell', Thornton Research Centre, P.O. Box No. 1. Chester (Grande Bretagne)	12.06.1964	Soufre/Phosphore (rapport A)	7.212; 7.4
			Phosphore/Soufre (rapport B)	9.11
			Carbone–hydrogène/Soufre (rapport C)	2.153
			Carbone–hydrogène/Mercure (rapport D)	2.153
R. W. Fennell	Royal Aircraft Establishment, Chemistry Physics & Metallurgy Dept, Farnborough, Hants (Angleterre)	17.07.1964 et 30.07.1964	Généralités (lettre)	1.15
			Carbone–hydrogène (lettre)	2.151
			Phosphore (lettre)	9.213
N. E. Gel'man et T. M. Shanina	Institut des Composés Organoélémentaires de l'Académie des Sciences de l'URSS. Moscou (URSS)	28.10.1964	Phosphore (rapport)	9.11; 9.31; 9.324
B. F. A. Griepink	Analytisch Chemisch Laboratorium der Rijksuniversiteit te Utrecht, Croesestraat 77A, Utrecht (Pays-Bas)	30.11.1965	Chlore/Brome (rapport: §Cl/Br)	5.32; 5.34; 5.38
			Phosphore (rapport: §P)	9.11; 9.13; 9.22; 9.33
			Soufre (rapport: §S)	7.211; 7.221
Rhône Poulenc	Rhône Poulenc, Direction Scientifique, 22 av. Montaigne, 75-Paris (France)	15.10.1964	Carbone–hydrogène (rapport)	2.13 (*Tableau 2.2*); 2.1512; 2.1513; 2.1515; 2.1516
			Phosphore (rapport)	9.11; 9.12; 9.13; 9.321; 9.322; 9.323; 9.324
M. P. Strukova	Institut Moscovite de Technologie Chimique M.V. Lomonosov, Moscou (URSS)	28.10.1964	Soufre (rapport I)	7.211; 7.222
			Titane (rapport II)	11.1
E. A. Terent'eva	Institut des Composés Organoélémentaires de l'Académie des Sciences de l'URSS, Moscou (URSS)	28.10.1964	Titane (rapport)	11.2
E. A. Terent'eva et M. V. Bernackaya	Institut des Composés Organoélémentaires de l'Académie des Sciences de l'URSS, Moscou (URSS)	28.10.1964	Zirconium et Soufre (rapport)	7.223; 11.5
E. A. Terent'eva et T. M. Malolina	Institut des Composés Organoélémentaires de	28.10.1964	Aluminium (rapport)	11.3