

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*

SECONDE PARTIE

TABLE DES MATIERES

	Page
<b>4. Microdosage de l'oxygène par la méthode de Schütze-Unterzaucher ou des méthodes dérivées</b>	633
4.1 Erreurs dues à l'appareillage	633
4.11 Régulateur de pression	633
4.12 Défauts de qualité du 'quartz' du tube à pyrolyse	633
4.13 Variations de la température du four à charbon	633
4.14 Non uniformité de la température le long de la garniture de charbon	634
4.15 Joints tubulaires	634
4.2 Erreurs dues aux réactifs	634
4.21 Méthode d'Unterzaucher	634
4.211 Azote	634
4.212 Charbon	634
4.213 Acide anhydroiodique	635
4.22 Méthode d'Unterzaucher modifiée par Oliver	635
4.3 Erreurs dues aux supports de pesage	635
4.31 Nacelle de platine	635
4.32 Ampoules de silice	635
4.4 Erreurs dues à la volatilité des produits analysés	636
4.5 Erreur inhérente à la valeur élevée de la teneur en oxygène	638

---

† *Président*: 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 (Tchécoslovaquie). *Membres associés*: S. Gomišček (Yougoslavie); A. M. G. Macdonald (GB); H. Malissa (Autriche); G. H. Morrison (USA); M. Pinta (France).

	Page
4.6 Erreurs inhérentes à la nature chimique des produits analysés et de leurs produits de pyrolyse	639
4.61 Oxyde graphitique	639
4.62 Hydrocarbures	639
4.63 Composés azotés	640
4.64 Composés halogénés (sauf composés fluorés)	641
4.65 Composés fluorés	642
4.66 Composés soufrés	645
4.67 Composés porteurs d'hétéroéléments divers	645
5. <b>Microdosages du chlore et du brome</b>	<b>646</b>
5.1 Méthodes comportant une minéralisation par combustion sous courant d'oxygène en tube contenant un catalyseur de platine (substances chlorées)	646
5.2 Méthodes comportant une minéralisation par combustion sous courant d'oxygène en tube vide (substances chlorées et bromées)	646
5.21 Combustion en tube vide droit et titrage par argentométrie potentiométrique	646
5.211 Effet de la température du four à combustion fixe	646
5.212 Effets de combustion incomplète (liquides)	646
5.213 Effets de la présence d'hétéroéléments	647
5.214 Effet d'empoisonnement par souillure du tube à combustion	648
5.215 Effet d'électrode d'argent (cas du chlore)	648
5.216 Effet d'électrode d'argent (cas du brome)	650
5.217 Effet de burette ou de vitesse de titrage lié à la cinétique des réactions (cas du brome)	650
5.218 Effet de coprécipitation des bromure et chlorure d'argent (cas de la présence simultanée du chlore et du brome)	651
5.22 Combustion en tube vide hélicoïdal et titrage par mercurimétrie	651
5.221 Effet de la nature chimique de la structure des composés soumis à l'analyse (souillure du tube à combustion)	651
5.222 Effets de combustion incomplète (prélèvements de masses élevées)	653
5.223 Effet d'absorption incomplète (cas du brome)	653
5.3 Méthodes comportant une minéralisation par combustion en fiole remplie d'oxygène (fiole de Schöniger)	654
5.31 Effets de manipulations	654
5.32 Effets dûs à la combustion	654
5.33 Effets dûs aux supports combustibles	655
5.34 Effets des propriétés physiques et chimiques des produits soumis à l'analyse	656
5.35 Effets d'absorption ou de réduction incomplètes des produits de combustion	656
5.36 Effets dûs à la présence d'hétéroéléments	657

	Page
5.37 Erreurs associées au titrage par argentométrie potentiométrique	658
5.38 Erreurs associées au titrage par mercurimétrie	659
5.4 Méthode comportant une minéralisation oxydante par le peroxyde de sodium et un titrage par argentométrie potentiométrique	659
5.41 Effets dus à la présence d'hétéroéléments	659
5.42 Effet de burette ou de vitesse de titrage lié à la cinétique des réactions (cas du brome)	659
5.43 Effets de coprécipitation des bromure et chlorure d'argent (cas de la présence simultanée du chlore et du brome)	659
5.5 Remarques générales sur le choix des méthodes de minéralisation	660
5.6 Microdosage direct du chlore ionique par argentométrie potentiométrique	661
<b>6. Microdosage de l'iode</b>	<b>662</b>
6.1 Erreurs associées à la minéralisation	662
6.11 Minéralisation par combustion en tube de Pregl	662
6.12 Minéralisation par combustion en tube droit vide	662
6.121 Rétention d'iode dans les résidus de combustion	662
6.122 Salissure du tube à combustion par un réactif employé pour la minéralisation	662
6.123 Perte d'iode en phase gazeuse	662
6.13 Minéralisation par combustion en fiole remplie d'oxygène (fiole de Schöniger)	663
6.2 Erreurs associées au titrage iodométrique	663
6.21 Erreurs dues à une oxydation par l'air	663
6.22 Erreurs dues aux ions nitreux $\text{NO}_2^-$	664
6.23 Erreurs due aux conditions résultant de la minéralisation en fiole à oxygène	665
6.24 Erreurs dues à la présence d'hétéroéléments	665
6.3 Remarque générale sur le choix des méthodes de minéralisation	665
<b>7. Microdosage du soufre</b>	<b>666</b>
7.1 Méthode comportant une minéralisation par combustion dans l'oxygène en tube vide hélicoïdal	666
7.11 Effets associés à la combustion	666
7.12 Effets associés à l'absorption des produits de combustion	667
7.2 Méthodes comportant une minéralisation par combustion en fiole remplie d'oxygène (fiole de Schöniger)	667
7.21 Erreurs associées à la minéralisation	667
7.211 Effets dus au mode opératoire et à l'appareillage	667
7.212 Effets dus à la présence d'hétéroéléments	668
7.22 Erreurs associées aux titrages	669
7.221 Titrages par le perchlorate de baryum	669

	<b>Page</b>
7.222 Titrages par le nitrate de baryum	671
7.223 Titrages par le chlorure de baryum	674
7.224 Titrages par le nitrate de plomb	674
7.3 Méthode de Zimmermann	674
7.4 Méthodes diverses et remarques générales sur le choix de méthodes de minéralisation	675
<b>8. Microdosage du fluor</b>	<b>677</b>
8.1 Méthodes comportant une minéralisation par combustion en fiole remplie d'oxygène (fiole de Schöniger)	677
8.11 Erreurs associées à la combustion	677
8.111 Effet de mode opératoire	677
8.112 Effets des propriétés physicochimiques des composés analysés	677
8.12 Erreurs associées au titrage	679
8.121 Ecart à la loi de Lambert-Beer	679
8.122 Effet de courants d'air ou d'une variation rapide de la température ambiante	680
8.123 Effet dû à l'altération des solutions étalons de fluorure de sodium	680
8.2 Méthode comportant une minéralisation en bombe par le sodium ou le potassium métalliques	680
8.3 Méthode comportant une minéralisation par la chaux	680
Bibliographie de la seconde partie	681
Table des auteurs des rapports individuels, de la seconde partie	683

## 4. MICRODOSAGE DE L'OXYGENE PAR LA METHODE DE SCHUTZE-UNTERZAUCHER OU DES METHODES DERIVEES

Le principe de la méthode d'Unterzaucher et sa mise en application première sont décrits dans la littérature<sup>141, 142a,b,c</sup>.

*La plupart des causes d'erreurs qui sont les objets des paragraphes suivants et notamment celles qui concernent la qualité du 'quartz'\* du tube à pyrolyse, la constance et l'uniformité de la température du charbon, la purification du gaz vecteur (azote), la pureté du charbon ont été mises en évidence par Unterzaucher et discutées autour d'une table ronde à Oxford dès 1952 (cf. réf. 111).*

*Elles sont rappelées dans les paragraphes suivants sous le nom de Campiglio (A) ainsi que les moyens mis en oeuvre par cet auteur, dans son laboratoire, en vue de les éliminer.*

### 4.1 ERREURS DUES A L'APPAREILLAGE

#### 4.11 Régulateur de pression

Campiglio (A) signale que les régulateurs de pression classiques de l'azote, employé comme gaz vecteur, peuvent donner lieu à l'apparition d'une erreur d'essai à blanc. Pour l'éliminer, il convient, au mieux, de régler le débit du courant d'azote avec un robinet à aiguille (*Nadelventil*).

#### 4.12 Défauts de qualité du 'quartz' du tube à pyrolyse

Campiglio (A) indique que seul l'emploi de tubes à pyrolyse en 'quartz' brésilien, préalablement nettoyés par traitement à l'acide fluorhydrique, lui a permis d'éliminer l'erreur d'essai à blanc due à l'action du charbon sur le 'quartz' à 1120°C. Il a, au contraire, toujours observé cette erreur d'essai à blanc lorsque les tubes étaient fabriqués avec d'autres qualités commerciales de 'quartz' par ailleurs appréciées. *Le 'quartz' brésilien a l'avantage supplémentaire de durer plus longtemps.*

#### 4.13 Variations de la température du four à charbon

Campiglio (A) insiste sur l'importance de la constance de la température du charbon qui assure la réduction des gaz oxygénés en oxyde de carbone. Il rappelle que celle-ci doit être de 1120°C et que des variations supérieures à  $\pm 5^\circ\text{C}$ , pendant une détermination, conduisent à un résultat sujet à caution. Afin d'éviter cet inconvénient, il a mis au point un dispositif de régulation automatique qui permet de maintenir la température du four à charbon à 1120°C à  $\pm 1^\circ\text{C}$  près.

---

\* Le mot quartz est employé dans le présent rapport, à l'instar de la plupart des auteurs et pour éviter toute confusion. Il convient cependant, dans un rapport sur les erreurs, de signaler son impropreté. Le quartz est en effet de la silice cristalline alors que le matériau dont sont fabriqués notamment les tubes pour microanalyse est de la silice vitreuse qui, en aucun cas, ne mérite la dénomination de quartz. Une dénomination correcte, mais peu commode serait *silice vitreuse pure transparente fabriquée à partir de quartz*. Nous conviendrons de lui donner, comme équivalent le mot 'quartz' entre guillemets. (Note du rapporteur).

#### 4.14 Non uniformité de la température le long de la garniture de charbon

Campiglio (A) rappelle également que la température de 1120°C doit être aussi uniforme que possible le long de la garniture de charbon qui assure la réduction des gaz oxygénés en oxyde de carbone. Si cette condition n'est pas réalisée il est possible d'obtenir des résultats du dosage de l'oxygène erronés par défaut. L'auteur a réussi à maintenir l'uniformité de la température de 1120°C sur toute la longueur de 16 cm de la garniture de charbon grâce à un bobinage approprié du fil chauffant du four à charbon et à son isolement thermique latéral par deux disques en carton d'amiante épais\*.

#### 4.15 Joints tubulaires

Campiglio (A) remarque que les joints tubulaires peuvent être à l'origine d'erreurs d'essai à blanc, en particulier quand les parties des tubes à joindre, verre contre verre, ne sont pas nettoyées. Il préfère de beaucoup l'emploi de joints rodés sphériques 12/2, graissés à la vaseline, qui permettent l'assemblage d'un appareil parfaitement étanche aux gaz.

### 4.2 ERREURS DUES AUX REACTIFS

#### 4.21 Méthode d'Unterzaucher

##### 4.211 Azote

Campiglio (A) rappelle que l'insuffisante purification de l'azote est la source d'une erreur d'essai à blanc. L'expérience montre que la purification soignée de l'azote peut exiger un dispositif de très grandes dimensions. Pour éliminer les traces d'oxygène de l'azote l'auteur préfère le catalyseur BTS† au cuivre chauffé à 500°C, compte-tenu du fait que la dissociation de l'oxyde de cuivre formé est sensible dès la température de 300°C. Toutefois, le catalyseur BTS ne donne de bons résultats que si sa température ne dépasse pas 150°C pendant sa réduction par l'hydrogène.

##### 4.212 Charbon

Campiglio (A) rappelle encore que certaines erreurs d'essai à blanc sont imputables à la qualité du charbon. Il confirme que l'emploi du charbon de gaz CK3 de Degussa, préconisé par Unterzaucher, permet d'effectuer des déterminations sans correction d'essai à blanc. Il remarque l'importance de la teneur en fer extrêmement faible dudit charbon car il est bien connu que ce métal provoque la dévitrification du tube à pyrolyse. Enfin le charbon CK3 pratiquement 'sans cendres' est cependant relativement riche en soufre (environ 0,3%), ce qui est sans inconvénient lorsque cet élément a été éliminé avant emploi par calcination sous courant d'azote, à 1120°C, pendant plusieurs heures.

Le même auteur rappelle finalement qu'il faut disposer d'une couche de charbon ayant la longueur nécessaire pour assurer la conversion quantitative de l'oxygène à doser en oxyde de carbone et cependant juste suffisante pour ne pas augmenter indûment la durée du balayage. Pour un tube de 9 mm

\* à ce sujet cf. également, par exemple Lévy<sup>118d</sup> et Steyermark et coll<sup>140</sup>.

† Fabricant : Badische Anilin Soda Fabrik AG. 6700 Ludwigshafen am Rhein (représentant en France IMACO).

de diamètre intérieur et un débit de 10 ml/min de l'azote, gaz vecteur, la longueur la plus favorable est de 180 mm.

#### 4.213 *Acide anhydriodique*

Campiglio (A) remarque qu'après un long usage, l'acide anhydriodique peut donner naissance à une erreur d'essai à blanc. Il doit alors être recristallisé avant éventuel réemploi.

#### 4.22 *Méthode d'Unterzaucher modifiée par Oliver*<sup>127</sup>

Rappelons succinctement que la modification porte essentiellement sur le remplacement du charbon de la garniture de réduction des gaz oxygénés par du charbon platiné à 50 pour cent et l'emploi d'un rouleau de toile de cuivre, cet ensemble étant porté à la température de 900°C. Elle a pour objet l'élimination des erreurs systématiques rencontrées lors du microdosage de l'oxygène dans des composés organiques soufrés et attribuées à la formation de sulfure du carbone (CS<sub>2</sub>) et de sulfure de carbone (COS). Lévy et Cousin (A) conservent la garniture de charbon à 1120°C mais utilisent une garniture de cuivre extérieure placée dans un second four à 900°C. Le cuivre utilisé est obtenu par réduction de l'oxyde de cuivre en fils classiquement employé comme réactif microanalytique oxydant par l'hydrogène. Ces auteurs ont observé des erreurs dues au défaut de réactivité de certaines préparations de cuivre réduit relatif à la décomposition des produits soufrés perturbant le dosage (CS<sub>2</sub>, COS). Cette réactivité n'est satisfaisante que si la préparation du cuivre réduit a été effectuée à *basse température* (250°C) par réduction de l'oxyde dans l'hydrogène. Si cette température est trop élevée, la garniture de cuivre est inefficace pour éliminer les erreurs inhérentes à la présence de soufre dans les composés analysés.

### 4.3 ERREURS DUES AUX SUPPORTS DE PESAGE

#### 4.31 *Nacelle de platine*

Campiglio (A) rappelle que la nacelle de platine utilisée pour les pesages des prélèvements microanalytiques peut être à l'origine d'erreurs. Lors de sa calcination dans la flamme d'un bec Bunsen, après une analyse, le platine peut adsorber de l'oxygène<sup>124</sup>.

C'est pourquoi il est recommandé d'effectuer cette calcination à température aussi basse et pendant un temps aussi court que possible, dans une petite flamme de bec Bunsen dont l'entrée d'air est juste suffisante pour qu'elle ne soit pas réductrice<sup>118</sup>. La calcination dans l'hydrogène<sup>103</sup> n'est nécessaire que lors de la présence dans la nacelle de résidus métalliques qui s'oxydent pendant la calcination dans la flamme d'un brûleur puis se réduisent au cours de la détermination suivante, donnant ainsi naissance à une erreur systématique positive (il est alors quelquefois nécessaire de traiter préalablement la nacelle dans l'acide sulfurique concentré à chaud).

#### 4.32 *Ampoules de silice*

Blom (A) signale une forte erreur systématique par excès lors du dosage de l'oxygène par une méthode dérivée de celle d'Unterzaucher (cf. §4.63, même auteur) dans un mélange de composés organiques en ampoule de 'quartz'.

C'est ainsi que pour un mélange de cyclohexane et de cyclohexanol, par exemple, la teneur en oxygène trouvée est trop élevée d'environ 20 pour cent alors que les résultats sont corrects pour chacun des composants analysé seul.

Cette anomalie disparaît complètement lorsque le mélange est pesé en nacelle de platine.

Il n'est pas aisé d'expliquer cette anomalie. Les hypothèses suivantes semblent les plus probables à l'auteur.

Lors de l'emploi d'une ampoule de 'quartz', il se forme en son sein, lors du processus de pyrolyse, des radicaux de haute réactivité, de concentration élevée, qui peuvent réduire la silice avec formation de  $\text{SiO}$ . Dans le cas de l'emploi d'une nacelle de platine cette réaction sur la paroi de silice du tube à pyrolyse reste encore possible, mais il est vraisemblable que la majeure partie des radicaux de haute réactivité a été capturée auparavant par réaction sur l'oxygène (cf. réf. 82).

#### 4.4 ERREURS DUES A LA VOLATILITE DES PRODUITS ANALYSES

Lors de l'application de la méthode d'Unterzaucher pour le microdosage de l'oxygène, les prélèvements analytiques sont placés, pendant la période de contre-balayage, dans le courant de gaz vecteur (azote, hélium) qui a traversé le four à charbon ou à charbon platiné à température élevée (1120° ou 900°C). Il peut en résulter des pertes de matière dans le cas de substances volatiles, solides ou liquides ou contenant de l'eau de cristallisation, et par conséquent l'obtention de résultats de dosages de l'oxygène erronés par défaut. Pour pallier cet inconvénient, Unterzaucher avait déjà recommandé de refroidir le tube à pyrolyse avec de la neige carbonique, à l'endroit du prélèvement<sup>142a</sup>.

A la même fin Shrader (A) accroche au tube à pyrolyse une petite boîte remplie de glace carbonique disposée de façon telle que la prélèvement en soit complètement entouré; la boîte peut s'enlever aisément lorsque le courant gazeux est inversé pour le balayage direct.

Lévy et Cousin (A) procèdent commodément à ce refroidissement à l'aide d'un bloc constitué par deux demi-cylindres en laiton fixés respectivement aux extrémités des branches articulées d'une pince comportant un dispositif d'agrafage susceptible de maintenir le bloc fermé. Le bloc est préalablement refroidi dans la neige carbonique, puis il est refermé autour du tube à pyrolyse, sur le prélèvement analytique, et maintenu en place par simple agrafage des branches de la pince l'une à l'autre.

Mizukami (A) a mis au point, pour le refroidissement, un appareil comportant quatre éléments thermoélectriques fonctionnant par effet Peltier et représenté sur la *Figure 4.5*.

Cet auteur a d'ailleurs systématiquement étudié les pertes de matière par volatilisation selon que le prélèvement analytique est ou n'est pas refroidi pendant le contre-balayage.

L'essai de volatilisation est effectué sous un simple courant d'air pur et sec dans lequel est disposé un prélèvement d'un produit volatil ou d'un hydrate



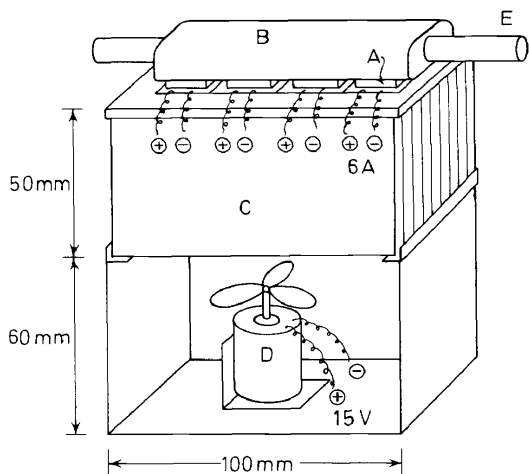


Figure 4.5. Schéma de l'appareil de refroidissement. A—élément thermoélectrique; B—couvercle d'aluminium; C—plaque endothermique; D—ventilateur électrique; E—tube à pyrolyse.

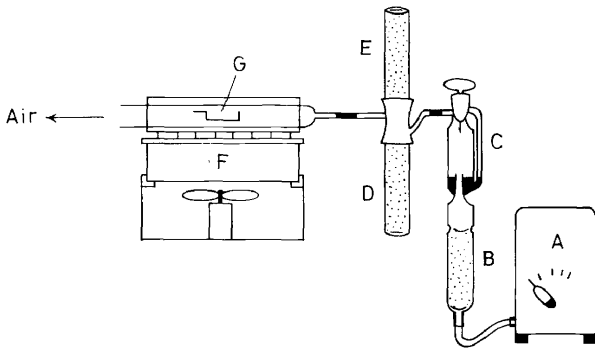
préalablement pesés et qui sont régulièrement repesés après 5, 10 ou 15 minutes de ce traitement.

Cet essai a conduit aux résultats reportés dans les 3<sup>ème</sup>, 4<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> colonnes du *Tableau 4.12* lorsqu'il est effectué à la température ambiante. Lorsque l'essai est effectué à la température de 0°C grâce à l'emploi de l'appareil de refroidissement, les pertes de poids qui étaient le plus souvent

Tableau 4.12  
Essai de volatilisation

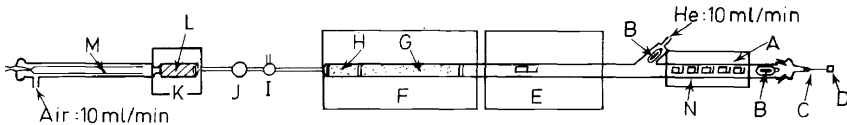
Composés soumis à l'essai	Débit de l'air ml/min	Pertes de poids à la température ambiante en µg après			Pertes de poids à 0°C en µg après		
		5 min	10 min	15 min	5 min	10 min	15 min
Naphtalène	5	-23	-62	-91	0	-1	+1
	10	-24	-64	-114	0	-2	0
	15	-32	-80	-141	-21	-32	-44
Dihydrate du sel de sodium de 1' <i>o</i> -sulfo benzimide (Saccharine soluble)	5	+1	-68	-176	+1	0	-1
	10	0	-83	-219	+1	+3	+2
	15	-2	-114	-259	0	-1	-7
Monohydrate du chlorhydrate de dihydrothébaïno-β-phényl éther	5	-6	-12	-12	+2	+2	0
	10	-11	-23	-35	+1	+1	+1
	15	-21	-43	-60	0	0	-9
Monohydrate de diméthyl-1,2 amino-4 carboxyl-5 pyrimidine	5	-1	+1	+4	0	0	0
	10	0	-21	-44	+3	+3	+3
	15	-10	-23	-68	+1	-1	-12

relativement importantes à la température ambiante sont pratiquement annulées comme le montrent les résultats reportés dans les 6ème, 7ème et 8ème colonnes du même tableau. L'appareil mis en oeuvre pour cet essai est représenté sur la *Figure 4.6*.



*Figure 4.6.* Schéma de l'appareil pour essais de volatilisation. A—pompe à air; B—tube à silicagel; C—débitmètre; D—amianté sodé; E—anhydronne; F—appareil de refroidissement à effet Peltier; G—nacelle à prélèvement.

L'appareil modifié pour le microdosage et l'ultramicrodosage de l'oxygène par la méthode d'Unterzaucher est représenté sur la *Figure 4.7*. Cinq ou six nacelles contenant des prélèvements à analyser sont simultanément introduites dans le tube de refroidissement, refroidies à 0°C et balayées par un courant d'hélium pour chasser l'air et l'humidité introduits. Les corrections d'essais à blanc correspondent à la consommation de 0,05 ml de thio-sulfate de sodium 0,02N; la précision obtenue est classique.



*Figure 4.7.* A—nacelles; B—noyau de fer en tube de verre scellé; C—aiguille creuse; D—chapeau de téflon; E—four mobile à pyrolyse du prélèvement (longueur: 15 cm, température finale 800°C); F—four fixe (longueur 20 cm, température 900°C); G—grains de charbon platiné; H—cuivre réduit; I—robinet à trois voies; J—tube à amianté sodé; K—mortier chauffé à 115°C; L—acide anhydroiodique; M—tube absorbeur d'iode; N—appareil de refroidissement à 0°C par effet Peltier.

#### 4.5 ERREUR INHERENTE A LA VALEUR ELEVEE DE LA TENEUR EN OXYGENE

Lévy et Cousin (A) font état d'une erreur systématique par défaut affectant les résultats du dosage de l'oxygène par la méthode d'Unterzaucher sur des composés dont la teneur en cet élément est élevée, tels que l'acide oxalique. La valeur de l'erreur exprimée en teneur centésimale peut dépasser -1. Les auteurs indiquent qu'il est possible de la diminuer par application des mesures suivantes :

- (i) réduction du débit du gaz vecteur (azote) à 4 ml/min (au lieu d'environ 10 ml/min);
  - (ii) réduction des masses des prélèvements analytiques à 1-2 mg;
  - (iii) ralentissement du mouvement du four mobile afin de régulariser le passage du gaz de pyrolyse sur le charbon à 1120°C.
- L'erreur est ainsi moindre que dans les conditions habituelles mais elle reste cependant généralement supérieure à la limite normale.

#### 4.6 ERREURS INHERENTES A LA NATURE CHIMIQUE DES PRODUITS ANALYSES ET DE LEURS PRODUITS DE PYROLYSE

Campiglio (A) signale de façon générale que, lors de l'application de la méthode d'Unterzaucher, les produits acides et basiques et l'*acide cyanhydrique* susceptibles de prendre naissance par pyrolyse du prélèvement analytique donnent lieu à une erreur d'essai à blanc s'ils ne sont pas soigneusement absorbés. A cette fin, il emploie un tube rempli, de façon classique, d'amianté sodé et de ponce phosphorique. Le renouvellement fréquent de ces réactifs afin de toujours disposer d'une surface d'amianté sodé aussi active que possible, permet d'éliminer les perturbations dues aux produits de pyrolyse cités.

##### 4.61 Oxyde graphitique

Blom (A) signale une erreur systématique par défaut lors du dosage de l'oxygène par une méthode dérivée de celle d'Unterzaucher (cf. § 4.63) dans un oxyde graphitique (de formule brute  $C_7H_2O_4$ ) préparé par oxydation du graphite par un mélange d'acide nitrique, d'acide sulfurique et de chlorate de potassium. Une interprétation vraisemblable en est que, pendant la pyrolyse, il se produit de façon plus ou moins explosive un mélange d'eau, de dioxyde de carbone, d'oxyde de carbone et d'oxygène que la garniture de charbon du tube à pyrolyse ne peut réduire complètement en oxyde de carbone (cf. réf. 82).

##### 4.62 Hydrocarbures

Lévy et Cousin (A) observent une erreur systématique positive du dosage de l'oxygène par la méthode d'Unterzaucher dans des hydrocarbures tels que l'anthracène et le pyrène où cet élément n'est pas présent; elle peut atteindre une valeur correspondant à la consommation de 0,20 à 0,30 ml de la solution 0,02N de thiosulfate de sodium employée pour le dosage de l'iode provenant de la réduction de l'acide anhydroiodique par l'oxyde de carbone (soit 26 à 40  $\mu$ g d'oxygène). Ces volumes sont indépendants des masses des prélèvements analytiques et ne sont pas en corrélation avec d'éventuels essais à blanc.

D'après les auteurs, cette erreur systématique rend sujets à caution les dosages d'oxygène sur des substances dont la teneur centésimale en cet élément est d'un ordre de grandeur inférieur à 1-2 pour cent; elle est au moins susceptible d'en réduire la précision.

Ce point de vue est corroboré par les observations de Jean (A) qui, dosant l'oxygène dans le polyéthylène, obtient des teneurs centésimales comprises

entre 0,3 et 0,5 pour cent sans qu'il puisse conclure quant à la signification de ces résultats (défaillance de la méthode ou présence d'oxygène apporté dans le polyéthylène par un reste de catalyseur dont la teneur possible serait cependant inférieure à celle correspondant à l'oxygène trouvé). C'est ainsi que pour des prélèvements analytiques de 5 à 20 mg et en tenant compte d'une correction d'essai à blanc de 0,03 ml de thiosulfate de sodium 0,02N (soit 4 µg d'oxygène) il constate :

- (i) qu'un échantillon de polyéthylène analysé pourrait contenir 0,5 pour cent d'oxygène d'après le résultat obtenu ;
- (ii) que le dosage de l'oxygène dans une substance-type en présence d'une addition du polyéthylène considéré n'est correct que sous réserve de corriger le résultat de la quantité d'oxygène éventuellement apportée par le produit additionnel, sur la base de la teneur de 0,5 pour cent ;
- (iii) que l'analyse élémentaire complète du polyéthylène (C% + H% + O%) conduit à un bilan analytique excédentaire, la somme C% + H% étant comprise entre 99,7 et 100 et la somme C% + H% + O% étant comprise entre 100,3 et 100,5.

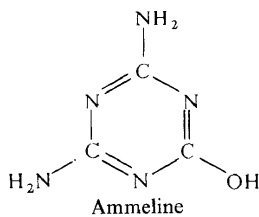
Campiglio (A) signale par ailleurs que les hydrocarbures insaturés qui se forment lors de la pyrolyse du prélèvement analytique donnent naissance à une erreur positive d'essai à blanc s'ils viennent en contact avec l'acide anhydroiodique. Il évite cette perturbation par l'application des mesures suivantes :

- (i) réduction des masses des prélèvements analytiques à 3 mg ;
- (ii) conduite lente de la pyrolyse de ces prélèvements ;
- (iii) emploi d'une quantité suffisante de charbon pour la réduction à 1120°C des gaz de pyrolyse oxygénés (cf. § 4.212), ce qui conduit à supposer que dans de telles conditions les hydrocarbures saturés éventuellement formés sont complètement pyrolysés.

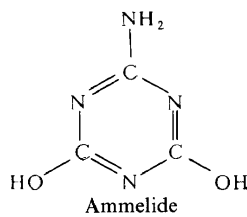
#### 4.63 Composés azotés

Lévy et Cousin (A) signalent également pour certains composés azotés, même exempts d'oxygène, tels que la diphenylamine par exemple, des erreurs comparables à celles qu'ils ont rapportées pour les hydrocarbures (§ 4.62) et conduisant aux mêmes inconvénients lors du dosage de l'oxygène par la méthode d'Unterzaucher.

Blom (A) utilisant une méthode d'Unterzaucher modifiée comportant la réduction des gaz de pyrolyse sur charbon CK 3 à 1120°C, la rétention des combinaisons soufrées sur cuivre réduit à 900°C, l'absorption par l'ascarite



et



des produits acides. l'oxydation de l'oxyde de carbone par l'oxyde mercurique à 200°C et le titrage du dioxyde de carbone par le méthanolate de sodium en solution dans la pyridine, signale l'anomalie ci-après décrite. Des substances des types ammeline et ammelide (cf. formules ci-dessus) fournissent à l'analyse des résultats entachés d'erreurs systématiques positives (dont les ordres de grandeur relatifs sont de 40 et 30 pour cent) vraisemblablement dues à la formation de cyanogène ( $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ ) qui est oxydé par l'oxyde mercurique. A ce jour, les auteurs n'ont pas trouvé moyen d'y remédier.

#### 4.64 Composés halogénés (sauf composés fluorés)

Carroll (A) fait part, dans son rapport daté du mois d'Août 1965, de l'obtention de résultats variables erronés par excès, lors de l'emploi d'un analyseur d'oxygène Coleman fondé sur l'application du principe de la méthode d'Unterzaucher, pour l'analyse de composés halogénés. Cet appareil fonctionne par ailleurs avec une correction d'essai à blanc d'environ 200 µg d'oxygène et fournit des résultats corrects tels que  $20 \pm 0,5$  pour cent, par exemple, pour l'analyse de produits ne contenant que C, H, N et O. L'appareil aurait été en cours de modification, à l'époque du rapport, en vue d'éliminer cette cause d'erreur.

Lévy et Cousin (A) utilisant une méthode mixte Unterzaucher-Oliver (cf. § 4.22) comportant notamment des garnitures de charbon à 1120°C et de cuivre réduit à 900°C signalent une erreur systématique par défaut affectant le microdosage de l'oxygène, *en présence de la garniture de cuivre réduit*, sur des substances chlorées telles que l'acide *p*-chlorobenzoïque et le dinitrochlorobenzène, par exemple. L'ordre de grandeur de l'erreur, exprimée en teneur centésimale d'oxygène, est  $-0,5$  à  $-1$ , ce qui correspond à un défaut de 0,15 à 0,40 ml de la solution de thiosulfate de sodium employée pour le microdosage de l'iode provenant de la réduction de l'acide anhydroiodique par l'oxyde de carbone (soit 20 à 53 µg d'oxygène).

Jean (A) signale au contraire des résultats du dosage de l'oxygène erronés par excès (de 1 à 10 unités de la teneur centésimale) lors du dosage de cet élément dans des composés chlorés à fortes teneurs en chlore (40 à 70 pour cent) tels que polymères ou copolymères du type chlorure de polyvinyle + acétate de polyvinyle + nitrile acrylique.

Les méthodes mises en oeuvre par cet auteur sont celles d'Unterzaucher, celle modifiée par Dixon (charbon à 1120°C, cuivre réduit à 900°C, tube à amiante sodé-perchlorate de magnésium)<sup>90</sup> ou par Oita et Conway<sup>126</sup> (semblable à la précédente mais dans laquelle le charbon est remplacé par du charbon platiné à 50 pour cent à 900°-920°C).

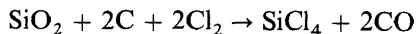
En vue de rechercher la cause de cette erreur, l'auteur a expérimenté successivement l'influence des facteurs suivants :

(i) la qualité du 'quartz' utilisé pour la fabrication du tube à pyrolyse : emploi exclusif de tubes de qualité 'soufflée' de différentes marques\* préalablement nettoyés à l'acide fluorhydrique ;

(ii) l'âge du tube à pyrolyse : emploi de tubes nouvellement préparés (sans dépôt de charbon sur la paroi intérieure du tube, dans la zone de pyrolyse) ; emploi de tubes ayant déjà longuement servi ;

\* Quartex, Quartz et Silice, Heraeus.

(iii) la nature et la température du charbon de réduction : charbon CK3 Degussa à 1120°C (méthode d'Unterzaucher) et charbon platiné à 50 pour cent à 900–920°C (méthode d'Oita et Conway). (Si la cause de l'erreur était la réaction



l'abaissement de la température de 1120° à 900°C devrait en provoquer la diminution.)

(iv) la qualité de l'acide anhydroiodique: emploi de quatre lots de réactifs provenant de quatre fabrications différentes;

(v) la qualité du cuivre réduit employé dans les méthodes de Dixon et d'Oita et Conway: emploi de cuivre réduit préparé par réduction d'oxyde de cuivre en fil, soit par l'hydrogène, soit par le gaz de ville, soit par le méthanol à chaud;

(vi) la protection dudit cuivre réduit par une garniture de ponce argentée placée, en partie, à l'entrée du four à cuivre réduit, en partie en amont, à l'extérieur de ce four, en vue de retenir le chlore ou ses composés;

(vii) allongement de la garniture du tube à amiante sodé et à perchlorate de magnésium: emploi d'une garniture de longueur double (dimensions:  $\phi$  du tube = 8 mm, longueur totale = 300 mm);

(viii) élimination de l'acide anhydroiodique et remplacement par de l'oxyde de cuivre à chaud, pour oxyder l'oxyde de carbone en dioxyde, avec pesage de ce dernier après son absorption dans un absorbeur classique du type Pregl.

Aucune des variations des facteurs ainsi éprouvés n'a conduit à la moindre amélioration des résultats.

L'auteur constate cependant des erreurs, plus faibles et toujours par excès, lorsque sont analysés des produits contenant moins de 30 pour cent de chlore. C'est ainsi que des teneurs en oxygène trouvées lors de l'analyse de l'acide *p*-chlorobenzoïque sont par exemple 20,80 pour cent et 20,92 pour cent alors que la teneur théorique calculée est 20,44 pour cent (résultats en contradiction avec ceux rapportés ci-dessus de Lévy et Cousin\* qui, pour l'analyse du même produit, sont erronés par défaut), tandis que pour un mélange (85–15) chlorure de polyvinyle-acétate de polyvinyle, les teneurs en oxygène trouvées varient de 7 à 13 pour cent, alors que la teneur théorique calculée est 5,63 pour cent, les dosages du carbone, de l'hydrogène et du chlore, effectués par ailleurs, étant parfaitement corrects.

#### 4.65 Composés fluorés

On sait que le microdosage de l'oxygène dans les produits organiques fluorés par la méthode d'Unterzaucher ou l'une de ses variantes, conduit à des résultats erronés par excès, du fait probable de la réaction des produits de pyrolyse fluorés sur la paroi intérieure du tube en 'quartz'.

---

\* Les limites des masses des prélèvements analytiques indiquées par ces différents auteurs sont 2 à 10 mg pour Jean, 3 à 5 mg pour Lévy et Cousin. Il est possible que la contradiction ne soit qu'apparente, plusieurs causes d'erreurs de signes contraires pouvant jouer simultanément et l'une d'entre elles l'emporter selon l'ordre de grandeur de la pesée du prélèvement analytique (hypothèse émise par le rapporteur).

C. A. Rush (A), utilisant la méthode d'Unterzaucher, emploie un tube de pyrolyse en platine pour éviter les perturbations dues à la présence de fluor.

Il a d'abord utilisé un tube mince (0,5 mm), mais celui-ci devient rapidement poreux à 1120° et dure au plus une semaine; un tube de 2 mm d'épaisseur dure plus longtemps mais devient également poreux au bout de deux à trois mois; il peut cependant être alors retourné au fabricant pour soudage d'une section intermédiaire neuve.

Lorsqu'un tube est nouvellement rempli de charbon il donne lieu à une correction élevée d'essai à blanc pour l'analyse des produits fluorés.

Cette correction décroît lentement jusqu'à une valeur acceptable, au fur et à mesure que les analyses sont poursuivies; trois semaines sont nécessaires pour atteindre une valeur suffisamment faible.

Il apparaît que cette correction est due à des traces de silice contenues dans le charbon et dont il est difficile de se débarrasser. On obtient ensuite de bons résultats, même pour les fluorocarbures.

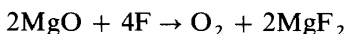
Il est souhaitable de disposer de trois tubes pour mettre la méthode en oeuvre. Ceci représente une mise de fonds initiale de 6000 à 9000 \$ de platine; de ce fait C. A. Rush hésite à recommander sa méthode car il n'est pas encore en mesure d'affirmer qu'elle conduira, sans complication, à l'obtention de bons résultats.

P. B. Olson (A) utilise normalement pour le microdosage de l'oxygène la modification de la méthode d'Unterzaucher qui comporte un tube à pyrolyse en 'quartz', une garniture de charbon à 1120°C, une garniture de cuivre réduit à 900°C et un dosage gravimétrique du dioxyde de carbone, après oxydation à chaud de l'oxyde de carbone par l'oxyde de cuivre. Il décrit différentes variantes qu'il a expérimentées en vue de doser l'oxygène dans les composés organiques fluorés.

*Variante No. 1*—Olson a disposé dans le tube à pyrolyse, en amont de la garniture de charbon, une couche de nitrure de magnésium  $Mg_3N_2$  portée à la température de 200°C, d'après L. Mázor<sup>123</sup> et qui avait été préparée suivant les indications de cet auteur (à ce sujet cf. également réf. 85).

En général les résultats obtenus sont erronés par défaut pour les composés oxygénés non fluorés et erronés par excès pour les composés contenant simultanément oxygène et fluor.

*Variante No. 2*—Olson a utilisé de la magnésie en vue d'essayer de retenir le fluor et de libérer une quantité d'oxygène équivalente. Cet essai fait suite à une suggestion de J. A. Kuck au Symposium International sur les Techniques Microanalytiques (Pennsylvania State University, USA—1961). En premier essai l'auteur a disposé la magnésie dans la nacelle du prélèvement analytique, puis ultérieurement dans une cartouche de 'quartz' ou de platine et finalement il en a garni le tube à pyrolyse en amont de la garniture de charbon. Dans les deux derniers cas, la magnésie était portée à 900°C et elle était traversée par les gaz de pyrolyse. Les résultats bruts obtenus sont généralement plus élevés que ceux qui correspondent à la quantité effective d'oxygène à doser mais ils sont plus faibles que ces derniers lorsqu'on les corrige en tenant compte de la quantité d'oxygène libéré par la réaction



Ici encore, comme avec la précédente variante, il est possible d'obtenir

occasionnellement un résultat correct mais il doit alors être dû à la coïncidence fortuite de l'égalité des valeurs absolues de deux erreurs de signes contraires qui s'annulent.

L'auteur pense qu'il n'est pas toujours possible de reproduire les conditions de décomposition du prélèvement analytique, d'où il résulte que la réaction écrite ci-dessus n'est pas quantitative pour tous les composés fluorés.

*Variante No. 3*—Olson, utilisant un tube de platine semblable à celui décrit par Cruikshank<sup>85</sup>, l'a garni d'une section de magnésie juste à l'intérieur du grand four, à la température de 900° à 1000°C (le tube de Cruikshank est dérivé de celui d'Unterzaucher mais plus long afin que les joints de raccordement restent froids; il a une épaisseur de 1,2 mm et une longueur de 950 mm; il pèse 1 Kg).

Les résultats obtenus sont erronés par excès, dans tous les cas; en fait, il apparaît une erreur élevée d'essai à blanc en l'absence de tout prélèvement analytique. L'auteur pense que cet effet est dû à la réaction de la magnésie sur le charbon, c'est pourquoi il a essayé de déplacer la magnésie en la disposant hors du grand four et la chauffant par un brûleur séparé mais les résultats obtenus sont restés erronés par excès. Il remarque encore qu'il est arrivé que des trous d'épingle soient apparus sur le tube, dans le grand four, autour de la garniture de charbon.

*Variante No. 4*—Olson a utilisé un tube à pyrolyse doublé de platine depuis son extrémité ouverte jusqu'au grand four; la doublure de platine est appliquée à l'entrée du tube de 'quartz' par un dispositif étanche aux gaz comportant un joint torique et des ressorts. Ce système doit permettre d'éviter les inconvénients résultant de la réaction du fluor sur la silice et de celle du charbon sur le platine.

En outre, en amont du charbon, est disposée une section de chlorure de magnésium (préparé à partir de son hexahydrate), portée à la température de 600°C, entre le grand four et un brûleur du type mobile à 1100°C, destinée à retenir le fluor. Un second brûleur mobile réglé à 900°C se déplace en direction du premier, vers lequel il chasse le 'prélèvement analytique' dont la décomposition peut ainsi se parfaire avant le passage sur le chlorure de magnésium.

Dans cette variante, la décomposition complète du prélèvement joue encore un rôle important ainsi que la possibilité de non rétention du fluor qui, s'il atteint la garniture de charbon, doit donner lieu à l'obtention de résultats erronés par excès.

L'auteur pense cependant que malgré le brûleur supplémentaire à 1100°C la combustion reste incomplète ou encore que le chlorure de magnésium ne retient pas complètement le fluor ou que ces deux causes d'erreurs jouent simultanément. Par ailleurs, il affirme qu'à 600°C, le magnésium ne doit pas donner naissance à de la magnésie.

Les résultats obtenus sont toujours erronés par excès et variables suivant la nature des produits analysés et leurs teneurs en fluor. Il a appliqué cette variante pour des solides dont la pyrolyse se produit dans la nacelle de combustion.

*Variante No. 5*—Olson a finalement tenté un dernier essai dans lequel, utilisant un tube à pyrolyse en 'quartz', il en remplit une courte zone de charbon platiné juste en amont de la garniture normale de charbon, à



l'entrée du four où la température est de 900° à 1000°C. L'objectif visé était d'obtenir une conversion complète du fluor en tétrafluorure de silicium (SiF<sub>4</sub>) par réaction sur la paroi intérieure du tube à pyrolyse, avec libération d'une quantité équivalente d'oxygène. Cette tentative n'a pas été couronnée de succès mais, cependant, elle n'a pas donné lieu à une étude suffisante pour permettre de conclure définitivement.

#### 4.66 Composés soufrés

Bien que divers auteurs fassent état de la mise en oeuvre de méthodes destinées à l'analyse de composés soufrés (méthodes d'Oita et Conway, d'Oliver, de Dixon) aucun d'entre eux ne mentionne des erreurs spécifiquement inhérentes à la présence du soufre.

C. A. Rush (A) rappelle seulement que les résultats du dosage de l'oxygène sont erronés par excès en présence de soufre\* lorsque plusieurs composés soufrés sont successivement analysés. Toutefois cette perturbation n'est que temporaire et il est possible d'obtenir à nouveau des résultats corrects après une période de repos de 24 à 48 heures.

#### 4.67 Composés porteurs d'hétéroéléments divers

F. L. Jackson (A) fait état d'erreurs systématiques par défaut lors du dosage de l'oxygène par la méthode d'Unterzaucher dans des composés phosphorés; il les attribue à une réduction incomplète du groupe P=O; il pense qu'aucune des méthodes publiées destinées à surmonter cette difficulté n'est susceptible d'être aisément adaptée à l'analyse de séries car elles conduisent à des déterminations de longue durée et exigent un équipement spécial.

C. A. Rush (A) obtient des résultats satisfaisants, sur les composés phosphorés, à condition de ne pas en analyser plus d'un ou deux; il trouve des résultats erronés par défaut dès que les déterminations portent sur une plus longue série de produits. C. A. Rush indique également qu'il lui advient d'avoir à doser l'oxygène sur des composés organiques contenant de l'aluminium, du bore et du chrome. Ce dosage peut être effectué, sur la plupart des organométalliques qu'il a rencontrés, grâce à l'emploi du chlorure d'argent†; en fait l'application de cette technique, qui n'est pas entièrement satisfaisante, n'est qu'un expédient. Les composés du chrome endommagent gravement le tube à pyrolyse; quant à ceux de l'aluminium et du bore, il est bien entendu qu'ils retiennent de l'oxygène.

---

\* Ajouté au prélèvement analytique dans la nacelle (note du rapporteur).

† Il s'agit vraisemblablement de la méthode d'Unterzaucher (note du rapporteur).

## 5. MICRODOSAGES DU CHLORE ET DU BROME

### 5.1 METHODES COMPORTANT UNE MINERALISATION PAR COMBUSTION SOUS COURANT D'OXYGENE EN TUBE CONTENANT UN CATALYSEUR DE PLATINE (SUBSTANCES CHLOREES)

Jamaleev, Kuznecova et Skurko (A) dosent le chlore sur des prélèvements semimicroanalytiques (10 à 15 mg); ils effectuent une combustion par la méthode de Holscher<sup>101</sup> (qui comporte un tube à perles du type Pregl dans lequel est effectuée une combustion sur contact de platine à température élevée), puis un titrage par mercurimétrie par la méthode de Folgard<sup>105, 106</sup>. Ils signalent que la minéralisation par combustion est mise en défaut lors de l'analyse de composés polychlorés, de composés halogénés simultanément phosphorés et des dichlorobutènes  $\text{ClCH}_2\text{—CH=CH—CH}_2\text{Cl}$  et  $\text{ClCH}_2\text{—CHCl—CH=CH}_2$ ; ils ont obtenu de bons résultats en minéralisant ces composés par attaque en bombe par du potassium métallique<sup>105, 106</sup> et titrant ensuite par la méthode de Folgard.

Sur la possibilité d'une combustion incomplète en tube de Pregl, cf. également § 5.5.

### 5.2 METHODES COMPORTANT UNE MINERALISATION PAR COMBUSTION SOUS COURANT D'OXYGENE EN TUBE VIDE (SUBSTANCES CHLOREES ET BROMEES)

#### 5.21 Combustion en tube vide droit et titrage par argentométrie potentiométrique

Debal et Lévy (A) dosent le chlore ou (et) le brome par combustion dans l'oxygène dans un tube de silice droit vide auquel est raccordé par joint rodé un tube absorbeur à perles mouillées d'eau oxygénée<sup>88</sup> et titrage par argentométrie potentiométrique (méthode des potentiels d'équivalence repérés<sup>116, 88</sup>). Ils effectuent des prélèvements analytiques de 3 à 6 mg (dosage du chlore) ou de 2 à 4 mg (dosage du brome). Ils font état d'erreurs systématiques et aléatoires liées à la combustion ou au titrage qui sont les objets des paragraphes 5.211 à 5.218.

#### 5.211 Effet de la température du four à combustion fixe

Les auteurs rapportent des résultats erronés par défaut lorsque la température du four à combustion fixe est trop faible.

A 900°C les résultats des dosages du chlore sont corrects; ceux du dosage du brome sont tantôt corrects (acide *p*-bromobenzoïque) tantôt erronés par défaut (*p*-bromoacétanilide) suivant la substance analysée; à 1000°C les résultats deviennent corrects dans tous les cas. Pratiquement cette cause d'erreur est éliminée par réglage de la température du four fixe à 1020°–1030°C, aussi bien pour le chlore que pour le brome et en contrôlant le poste de dosages avec plusieurs substances de référence, à comportement différent, telles que celles précédemment citées.

#### 5.212 Effets de combustion incomplète (liquides)

Debal et Lévy (A) signalent la combustion incomplète de certains liquides,

se manifestant par un dépôt de carbone dans le tube absorbeur et donnant lieu à l'obtention de résultats erronés par défaut. Elle est due au passage trop rapide des gaz ou vapeurs dans le four fixe. Les auteurs obtiennent des résultats corrects par abaissement de la masse du prélèvement analytique à une valeur au plus égale à 3 mg, par réduction de la température de fonctionnement du four mobile et par remplacement de son avance automatique par la conduite manuelle afin d'assurer une distillation progressive du prélèvement analytique.

### 5.213 Effets de la présence d'hétéroéléments

Lors de la présence simultanée de divers hétéroéléments dans les substances chlorées ou bromées analysées Debal et Lévy (A) font état d'erreurs par défaut sur les dosages du chlore et du brome étudiées ci-après.

*Substances contenant du sodium ou du potassium*—Les résultats obtenus sont erronés par défaut; les erreurs sont dues à la rétention d'halogénures alcalins par le résidu de combustion. Le chauffage de ce résidu en présence d'hydrogénéosulfate de potassium qui lui est ajouté après la combustion primaire décompose les halogénures alcalins au cours d'une 'combustion' secondaire et conduit à des résultats corrects.

*Substances contenant du hafnium*—Mêmes observations que pour le sodium et le potassium, mais l'expérience de l'analyse de tels composés est très limitée.

*Substances contenant du bore (cas du chlore exclusivement)*—Les erreurs par défaut observées peuvent être éliminées par l'addition de dichromate de potassium au prélèvement microanalytique, et disposition dans le tube à combustion, en aval du prélèvement analytique, immédiatement avant l'entrée du four fixe, d'une nacelle de porcelaine contenant du trioxyde de tungstène.

Toutefois, malgré ces mesures, l'analyse de divers composés borés a conduit à des résultats erronés: leur effet n'est donc pas général.

*Substances chlorées\* contenant du fer, du cobalt, du manganèse, de l'aluminium, de l'arsenic, du zirconium, de l'iridium*—L'addition d'hydrogénéosulfate de potassium au prélèvement analytique, avant la combustion, peut souvent conduire à l'obtention de résultats corrects. Cette technique a toutefois été mise plusieurs fois en défaut, en particulier pour l'analyse de divers composés contenant du manganèse et du zirconium.

*Substances contenant du phosphore*—L'addition d'hémipentoxyde de vanadium aux prélèvements analytiques solides conduit à l'obtention de résultats corrects. Lors de l'analyse des échantillons liquides ou, plus généralement, volatils, il convient de disposer une nacelle de porcelaine remplie de trioxyde de tungstène dans le tube à combustion en aval du prélèvement analytique, immédiatement avant l'entrée du four fixe.

*Substances contenant du mercure*—Lors de l'analyse de composés chlorés contenant du mercure, il apparaît quelquefois un dépôt annulaire blanc sur la paroi du tube absorbeur, à l'extérieur du four fixe, immédiatement après le joint rodé. Le traitement de l'anneau avec quelques gouttes d'une solution de soude environ 2N puis consécutivement avec de l'eau oxygénée à 30 pour cent en provoque la dissolution. Le mercure est ensuite éliminé de la solution

\* Pour les substances bromées, seule la présence du cobalt a été étudiée.

obtenue après lavage habituel du tube absorbeur par ébullition en présence de zinc métallique sur lequel le mercure métallique formé s'amalgame\*. Le chlore est dosé après extraction et rinçage des aiguilles de zinc. Toutefois cette technique n'est pas générale et peut quelquefois conduire à l'obtention de résultats erronés.

En conclusion Debal et Lévy (A) recommandent, en la présence d'hétéroéléments, un examen attentif des résultats obtenus; certaines catégories de substances peuvent conduire en effet à des erreurs, souvent systématiques. Il est le plus souvent souhaitable (mais aussi souvent impossible) de disposer d'une substance type de même structure que la substance à analyser. Dans certains cas, il convient, de contrôler les résultats d'analyse par comparaison à ceux qui sont obtenus après la mise en oeuvre d'une méthode de minéralisation très différente telle que la minéralisation en milieu acide sulfurique en présence de bichromate d'argent et de bichromate de potassium. La durée d'une analyse par cette dernière méthode est longue mais en contrepartie les hétéroéléments gênent rarement (Méthode de Zacherl et Krainick<sup>148, 88</sup>).

#### 5.214 Effet d'empoisonnement par souillure du tube à combustion

Les mêmes auteurs rapportent des erreurs sur le dosage du chlore ou du brome dues à des souillures empoisonnant le tube à combustion qui proviennent soit de sa fabrication soit de l'emploi de certains réactifs ou de la présence de certains hétéroéléments.

*Souillures des tubes à combustion lors de leur fabrication*—Après quelques heures d'usage d'un tube est apparu un anneau jaune près du rodage terminal même lorsque ce tube n'avait été utilisé que pour l'analyse de substances ne contenant pas d'hétéroéléments; dans ces conditions il était impossible d'obtenir des résultats corrects. Cette anomalie a coïncidé avec l'emploi d'un lot déterminé de rodages de silice, probablement contaminés d'origine, pour la fabrication des tubes à combustion; il a suffi d'immerger les rodages dans l'eau régale, avant de les souder aux tubes à combustion, pour faire disparaître cette anomalie.

*L'hydrogénosulfate de potassium et l'oxyde tungstique* utilisés lors de la présence d'hétéroéléments (cf. § 5.213) souillent le tube à combustion et conduisent à des résultats erronés par défaut après quelques séries d'analyses. Cet inconvénient est éliminé par lavage du tube à l'eau après quelques séries d'analyses.

La présence de cobalt (par exemple), dans les composés analysés, donne lieu à la formation d'un dépôt qui souille le tube à combustion et conduit à l'obtention de résultats erronés par défaut lors de déterminations ultérieures si l'on ne prend pas la précaution d'ajouter de l'hydrogénosulfate de potassium sur le prélèvement analytique avant la combustion.

#### 5.215 Effet d'électrode d'argent (cas du chlore)

Debal et Lévy (A) mentionnent une difficulté d'obtention de potentiels d'équivalence reproductibles lors du titrage des ions  $\text{Cl}^-$  par argentométrie

\* La non élimination du mercure de la solution à titrer conduirait ultérieurement, lors du titrage, à la formation d'un amalgame superficiel, sur l'électrode d'argent, faussant ainsi les potentiels d'équivalence. Une électrode d'argent amalgamée peut être régénérée par chauffage ménagé dans la flamme d'un bec Bunsen pour provoquer la distillation du mercure.

potentiométrique par la méthode des potentiels d'équivalence repérés. La méthode de titrage initiale comportait le conditionnement de l'électrode d'argent par immersion au sein d'une suspension de chlorure d'argent, en vue du recouvrement de sa surface par un film de chlorure d'argent, la détermination préalable de son potentiel d'équivalence dans une solution de chlorure de potassium précipitée par une quantité équivalente de nitrate d'argent en milieu acide sulfurique et le dosage *direct* des ions chlorures dans les solutions à titrer, en même milieu acide, par du nitrate d'argent, jusqu'à l'obtention du potentiel d'équivalence préalablement déterminé.

Cette méthode avait été initialement mise au point pour les solutions d'ions  $\text{Cl}^-$  obtenues après minéralisation par le peroxyde de sodium en bombe de nickel, destruction de l'eau oxygénée formée par ébullition en milieu alcalin, neutralisation et acidification par l'acide sulfurique<sup>116</sup>. Son application aux solutions d'ions  $\text{Cl}^-$  obtenues après combustion en tube droit n'a pas permis l'obtention de potentiels d'équivalence reproductibles. Les différences qui existent entre les deux espèces de solutions sont les suivantes.

Les solutions obtenues après minéralisation par le peroxyde de sodium ont une concentration élevée en sulfate de sodium et par conséquent une force ionique élevée contrairement aux solutions obtenues après combustion en tube droit qui ne contiennent aucun sel et dont la force ionique est beaucoup plus faible.

Les solutions obtenues après minéralisation par le peroxyde de sodium ont été portées à l'ébullition avant addition d'acide sulfurique, en vue d'y détruire la majeure partie de l'eau oxygénée formée par action de l'eau sur le peroxyde de sodium dans le milieu rendu fortement alcalin par la soude simultanément formée; les solutions obtenues après combustion en tube droit contiennent une fraction restante de l'eau oxygénée introduite dans le tube absorbeur à perles et ne subissent aucun traitement hormis leur acidification; les deux types de solutions contiennent donc lors de leurs titrages au moins des traces d'eau oxygénée.

La présence de cette eau oxygénée semble d'ailleurs indispensable comme le montrent les observations suivantes.

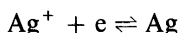
Si dans la méthode au peroxyde de sodium, les potentiels d'équivalence de l'électrode d'argent sont déterminés non plus comme il a été décrit<sup>116</sup> dans des solutions obtenues après mise en solution dans l'eau du peroxyde de sodium, ébullition en milieu alcalin, neutralisation et acidification par l'acide sulfurique mais dans des solutions de même concentration en sulfate de sodium directement préparées à partir de ce sel à l'état cristallin par sa dissolution dans l'eau suivie d'une acidification par l'acide sulfurique, on constate que ces potentiels ne sont plus reproductibles. La force ionique de ces solutions de même concentration en sulfate de sodium et en acide sulfurique mais préparées différemment est identique; elle n'est donc pas responsable de la reproductibilité des potentiels d'équivalence; la seule différence apparente existant entre ces solutions reste leur teneur en eau oxygénée: les premières peuvent en contenir des traces et les secondes n'en contiennent pas.

Les auteurs indiquent qu'il est possible d'obtenir des résultats corrects:

- (i) en utilisant une électrode d'argent polie<sup>88</sup>;
- (ii) en versant dans le bécher contenant la solution d'ions  $\text{Cl}^-$  à doser, après

acidification, un volume constant de solution titrée en nitrate d'argent et suffisant pour que les ions  $\text{Ag}^+$  soient en excès par rapport aux ions  $\text{Cl}^-$ ; (iii) en dosant en retour par une solution de chlorure de potassium titrée l'excès des ions  $\text{Ag}^+$  jusqu'au point final défini par le potentiel d'équivalence de l'électrode d'argent.

Ce titrage en retour avec électrode d'argent poli favorise, en effet, l'équilibre direct



qui détermine le potentiel de l'électrode d'argent.

#### 5.216 Effet d'électrode d'argent (cas du brome)

Debal et Lévy (A) signalent par ailleurs qu'il est possible d'obtenir des potentiels d'équivalence reproductibles et des résultats corrects par dosage direct des ions bromures par le nitrate d'argent en utilisant un mode opératoire<sup>88</sup> très voisin de celui mis en oeuvre après minéralisation par le peroxyde de sodium<sup>116</sup>; seul le traitement de l'électrode est légèrement différent. L'électrode *initialement polie* doit être stabilisée par plusieurs immersions successives dans des bains obtenus à partir de solutions de bromure de potassium auxquelles sont ajoutées des quantités équivalentes de nitrate d'argent. L'électrode est extraite de chaque bain quelques secondes après la fin de l'addition du nitrate d'argent; elle est stabilisée après quatre ou cinq bains.

Il est nécessaire de repolir et de restabiliser l'électrode lorsque celle-ci n'a pas servi pendant quelques semaines.

Il convient de remarquer que la méthode de titrage en retour préconisée pour le dosage des ions  $\text{Cl}^-$  est inapplicable, au dosage des ions  $\text{Br}^-$  (cf. explication possible § 5.217)

#### 5.217 Effet de burette ou de vitesse de titrage lié à la cinétique des réactions (cas du brome)

Debal et Lévy (A) font état de difficultés d'obtention de potentiels d'équivalence reproductibles lors du remplacement des burettes de microanalyse classiques, en verre gradué, par des burettes à piston. Ce type de burette permet d'ajouter beaucoup plus rapidement le réactif titrant à la solution à titrer, la vitesse d'écoulement n'étant plus limitée par le temps de drainage du liquide réactif sur les parois de verre, comme dans le cas de la burette classique.

C'est ce débit accru du réactif titrant qui est responsable des perturbations observées, car les ions  $\text{Ag}^+$  sont alors introduits dans la solution plus rapidement qu'ils ne réagissent sur les ions  $\text{Br}^-$ , condition favorable pour l'interaction des ions  $\text{Ag}^+$  en excès et du précipité  $\text{AgBr}$  (adsorption par exemple); ce phénomène permettrait également d'expliquer l'impossibilité de doser les ions  $\text{Br}^-$  en retour qui implique la présence d'un excès d'ions  $\text{Ag}^+$  en présence de précipité  $\text{AgBr}$ .

Cette difficulté est évidemment levée par le ralentissement de l'introduction de la solution de nitrate d'argent dans celles des ions  $\text{Br}^-$  à titrer. Pour contrôler facilement la vitesse d'addition de la solution de nitrate d'argent, les auteurs préconisent de travailler avec une pointe de burette (à piston)

non immergée et de faire couler le nitrate d'argent, goutte à goutte. Lorsque les gouttes sont bien séparées, la vitesse de titrage est correcte.

Il est intéressant de remarquer que le titrage en retour des ions  $\text{Cl}^-$  avec électrode d'argent poli (cf. § 5.215) n'est pas perturbée par l'augmentation de la vitesse de titrage.

#### 5.218 *Effet de coprécipitation des bromure et chlorure d'argent (cas de la présence simultanée du chlore et du brome)*

Il est connu que, lors de la présence simultanée d'ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$ , le chlorure d'argent commence à coprécipiter avant que le potentiel d'équivalence correspondant au brome ne soit atteint, d'où l'obtention de résultats par excès pour le dosage du brome et par défaut pour le dosage du chlore. Il serait vraisemblablement possible d'établir des formules de correction permettant de tenir compte de la coprécipitation du chlorure d'argent avec le bromure d'argent comme dans le cas des dosages après minéralisation par le peroxyde de sodium<sup>117</sup>.

### 5.22 Combustion en tube vide hélicoïdal et titrage par mercurimétrie

Pella (A) minéralise les composés organiques chlorés et bromés par combustion automatique dans l'oxygène sur banc Hoesli\* dans un tube à combustion en 'quartz' qui comporte, en amont, une partie droite et en aval une partie hélicoïdale<sup>130</sup>. (cf. *Figure 7.8 § 7.1*).

Le prélèvement analytique pesé dans une nacelle ou dans une ampoule capillaire est placé dans une cartouche de 'quartz' (diamètre 8 mm, longueur 40 mm, épaisseur de la paroi 0,6 mm) qui est introduite et déplacée dans la partie droite du tube à combustion jusqu'à contact avec un tampon de laine de silice ou de platine située à l'entrée de la partie hélicoïdale du tube à combustion, grâce à un dispositif métallique mobile adapté sur un bouchon rodé en acier qui l'obture.

La combustion primaire est effectuée grâce au four mobile (longueur 70 mm, température maximale: 1100°C) du banc de microanalyse, elle donne naissance à des gaz dont la combustion s'achève dans la partie hélicoïdale du tube à combustion disposée dans le grand four (longueur 300 mm, température maximale 1100°C) de l'appareil. Les gaz de combustion sont enfin recueillis dans un tube à perles de silice mouillée d'eau oxygénée à six pour cent.

Pella (A) dose les acides chlorhydrique et bromhydrique formés par une solution aqueuse 0,01N de perchlorate mercurique en milieu hydroalcoolique en présence de diphénylcarbazonne comme indicateur.

Il signale différentes erreurs qui sont les objets des paragraphes 5.221 à 5.223.

#### 5.221 *Effet de la nature chimique de la structure des composés soumis à l'analyse (souillure du tube à combustion)*

Pella (A) fait état d'erreurs systématiques qui se manifestent lors du dosage du chlore dans certains produits qui se décomposent en libérant de l'acide chlorhydrique, du fait de la faible liaison chimique du chlore à la molécule.

\* Constructeur : Hoesli, Suisse.

Ils sont aisément reconnaissables car après pesage en nacelle, celle-ci laisse une marque visible due à l'acide chlorhydrique sur le plateau de la balance ou sur le bloc métallique du microexsiccateur. Différents types de composés peuvent donner naissance à ce phénomène :

(i) ceux dans lesquels le chlore est lié à un carbone tertiaire et qui se décomposent très aisément; ce sont par exemple :

le chlore-2 (benzofuryl-2)-2' propane, liquide sur lequel le dosage du chlore donne lieu à une perte d'environ 80 pour cent de cet élément pendant la combustion puis, par ordre d'instabilité décroissante,  
 le methyl-2  $\alpha$  chloropropyl-5 coumarane,  
 le methyl-2 chloromethyl-5 coumarane.

(ii) ceux dans lesquels le chlore est présent sous forme de 'chlorhydrate' tels que le dichlorhydrate d'hydrazinoisopropylindane-5.

Lorsque de tels composés sont minéralisés dans un tube à combustion pourvu, à l'entrée de la partie hélicoïdale, d'un tampon de laine de platine de 25 mm d'épaisseur, les résultats du dosage du chlore sont erronés par défaut et, de plus, le tube est endommagé à tel point que lorsqu'il est ensuite utilisé pour effectuer d'autres dosages, les résultats obtenus restent erronés par défaut pour vingt à trente substances successivement analysées. Quant au titrage il est faussé du fait du virage qui n'est plus net et de l'apparition d'une coloration jaune inhabituelle de la solution.

Après la combustion, l'examen du tube montre qu'il est souillé, ce qui se manifeste par une coloration d'un brun vert jaune, tant dans la zone de gazéification du prélèvement analytique qu'à l'intérieur du rodage conique mâle  $\frac{7}{10}$  de l'extrémité d'aval du tube à combustion (qui permet son raccordement au tube absorbeur à perles), normalement situé dans le four à combustion. Le tube absorbeur est d'ailleurs également souillé dans la zone de raccordement au tube à combustion.

Les souillures, et l'erreur qui en résulte, sont dues à l'attaque chimique du platine par l'acide chlorhydrique qui se dégage du prélèvement analytique en même temps que des vapeurs réductrices; il se forme alors du chlorure  $PtCl_2$  qui est partiellement entraîné par le courant d'oxygène jusqu'au tube absorbeur, provoquant en se déposant les souillures observées et soustrayant ainsi une fraction du chlore à doser.

La corrosion du platine par l'acide chlorhydrique et par le chlore est d'ailleurs certainement accrue, d'une part, par la température élevée atteinte et, d'autre part, par la grande surface de contact de la laine de platine (200 à 250  $cm^2$ ) qui exalte le phénomène.

Cette cause d'erreur est mise en évidence par lavage du tube à combustion souillé, après extraction de la laine de platine, par l'eau régale chaude. Après addition de chlorure de potassium à la solution ainsi obtenue et évaporation apparaissent des cristaux caractéristiques de chloroplatinate de potassium  $K_2PtCl_6$ .

Afin d'éliminer cette erreur il convient de ne plus employer de laine de platine pour l'analyse des produits incriminés et de la remplacer par un tampon de laine de silice qui est renouvelé périodiquement toutes les 50 déterminations.

Quant au tube à combustion souillé, il peut être récupéré après son lavage



à l'eau régale par chauffage à 1100°C pendant plusieurs heures, sous courant d'oxygène, en traitant avec un soin particulier les zones de dépôts platiniques; il reste taché de noir mais peut cependant être alors réutilisé sans inconvénient.

(Sur les effets de souillure du tube à combustion cf. également § 5.214).

#### 5.222 *Effets de combustion incomplète (prélèvements de masses élevées)*

Pella (A) mentionne également des erreurs par excès du dosage du chlore lorsque cet élément n'est pas un constituant normal du produit analysé mais provient d'impuretés qu'il contient de sorte que sa teneur centésimale est inférieure à un pour cent; dans ce cas, il arrive même qu'il obtienne des résultats positifs du dosage du chlore même en l'absence de ce dernier.

La cause de ces erreurs est attribuable aux pesées élevées des prélèvements analytiques (10 à 30 mg) qui sont effectuées en pareil cas pour compenser la faible teneur en chlore. Il peut s'en ensuivre, que la combustion soit incomplète, lorsqu'elle est effectuée trop rapidement et sans attention, et donne lieu au dépôt d'un résidu carboné dans la partie d'amont du tube absorbeur adjacente au tube à combustion. Ce résidu, entraîné par rinçage à l'éthanol dans la solution à titrer est responsable de résultats positifs d'essai à blanc correspondant à la consommation de 0,05 à 0,10 ml de réactif titrant (cf. également Debal et Lévy § 5.212).

Cette cause d'erreur est mise en évidence en effectuant une combustion *instantanée* d'une vingtaine de milligrammes d'une substance exempte de chlore donnant lieu à la formation d'un résidu carboné dans le tube absorbeur. La poursuite normale de l'analyse donne effectivement lieu à la consommation de 0,05 à 0,10 ml de la solution 0,01N de perchlorate mercurique lors du titrage de la solution éthanolique en présence de diphényl-carbazone comme indicateur.

Afin d'éliminer cette erreur, la combustion de prélèvements analytiques de masses supérieures à 10 mg est effectuée en déplaçant manuellement le four mobile, à contre courant, de l'ouverture vers le fond de la cartouche où l'échantillon est soumis à une distillation progressive et sans explosion. Grâce à cette technique de précombustion, il est possible d'assurer la combustion complète de substances très inflammables telles que le benzène.

#### 5.223 *Effet d'absorption incomplète (cas du brome)*

Pella (A) observe que les erreurs relatives au dosage du brome sont exclusivement dues à des pertes de cet élément par absorption insuffisante; elles se manifestent habituellement lors de l'analyse de substances dont la teneur centésimale en brome est supérieure à 40 pour cent; elles sont décelées par l'établissement des bilans analytiques qui sont déficitaires (total des teneurs centésimales inférieur à 100).

Il est possible d'éliminer cette erreur en employant une solution absorbante constituée par une partie d'eau oxygénée à six pour cent et une partie de soude 0,1N; toutefois les résultats obtenus ne sont pas toujours quantitatifs. L'auteur indique qu'il étudie un appareil absorbeur qui permettrait l'absorption quantitative de produits de combustion bromés pour un débit de gaz vecteur de 30 ml/min.

### 5.3 METHODES COMPORTANT UNE MINERALISATION PAR COMBUSTION EN FIOLE REMPLIE D'OXYGENE (FIOLE DE SCHÖNIGER)

La minéralisation en fiole remplie d'oxygène est effectuée sur la base des publications de Schöniger<sup>137a, b</sup>.

#### 5.31 Effets de manipulations

Butterworth (A) et Ratcliffe (A) signalent la nécessité d'éviter de manipuler à mains nues les enveloppes combustibles de papier filtre utilisées pour le pesage et la combustion des prélèvements analytiques afin d'éviter, par contact des doigts, de les souiller de chlorures pouvant fausser par excès les dosages du chlore et du brome (par argentométrie potentiométrique ou ampérométrie). A cette fin, le premier auteur manipule avec des pinces et le second avec des gants de polyéthylène.

Gouverneur (A) signale qu'il convient de placer un filtre en bout de la canalisation d'alimentation en oxygène afin d'éviter de contaminer le liquide absorbant de la fiole lors de son remplissage par ce gaz.

#### 5.32 Effets dus à la combustion

Carroll (A) souligne l'intérêt d'employer, dans la fiole à oxygène, de légers paniers de platine; elle obtient ainsi de meilleures combustions.

Gouverneur (A) travaillant généralement dans le domaine semimicro-analytique décrit quelques précautions à prendre pour obtenir des minéralisations complètes en fiole à oxygène. Il indique qu'il convient de maintenir la fiole la tête en bas, pendant la combustion, en évitant que la flamme en touche les parois ou le fond et de l'incliner lorsque la réaction ralentit ce qui facilite la combustion complète de toutes les particules qui tendent à se séparer et tomber.

Griepink (A) utilisant les fioles de 500 ml, ajoute 5 à 10 mg de sucrose au prélèvement analytique lors de l'analyse de composés à teneurs trop élevées en halogènes (Cl, Br).

Shrader (A) signale que certains produits tels que des bromures aromatiques tendent à sublimer ou à ne brûler que partiellement, même sans donner lieu à production de suies. Il en a amélioré la combustion en pesant les prélèvements analytiques dans des gélules No. 5 (après avoir laissé ces dernières se mettre en équilibre avec l'air ambiant pendant 30 minutes), puis en les enveloppant de papier, plié parallèlement à leur axe et enroulé en tortillon de chaque côté du fond et du couvercle.

L'ensemble est disposé dans un panier de platine de 20 mm de hauteur et disposé dans une fiole à oxygène d'un litre. Il apparaît que la flamme entoure le prélèvement déposé dans la gélule, évitant ainsi sa sublimation ou toute volatilisation.

Debal et Lévy (A) font état de l'obtention possible de résultats erronés par défaut (plusieurs unités des teneurs centésimales Cl% et Br%) lors de l'analyse des liquides qu'ils pèsent et font brûler dans des gélules<sup>88</sup>. Cette erreur est due à une combustion incomplète. Afin de l'éliminer, dans le cas des *liquides à faibles tensions de vapeur*, ils régularisent la combustion par l'introduction, dans le fond de la gélule, de quatre à cinq carrés de papier

filtre sans cendre qui s'imbibent des liquides à analyser<sup>88</sup>. Dans le cas des liquides à tension de vapeur élevée, ils régularisent la combustion par l'introduction de glucose et de papier dans la gélule. Ils évitent alors les pertes par volatilisation en lubrifiant la surface intérieure du couvercle de la gélule. En fait, cette lubrification est une opération délicate et, en conséquence, l'application de cette technique n'est intéressante que pour des analyses isolées et sporadiques<sup>88</sup>. Sur la combustion de 'liquides fumants' cf. également §5.34.

Čudakova et Simongauz (A) utilisent une fiole à oxygène de 500 ml garnie d'une solution absorbante composée d'eau (20 ml), d'une solution de potasse 2N (2ml) et d'eau oxygénée à 30 pour cent (six gouttes) en vue de doser le chlore. A cette fin, après absorption des produits de combustion, ils font bouillir la solution et l'évaporent jusqu'à réduction de son volume à environ 10 ml puis y dosent l'ion chlore par titrage potentiométrique avec une solution 0,025N de nitrate cuivreux<sup>86</sup>. Lors de l'analyse de liquides à points d'ébullition élevés, distillant dans le vide et de teneurs en chlore comprises entre 30 et 68 pour cent, tels que des composés polyhalogénés de la série aliphatique, des esters, des acides alcoylphosphiniques porteurs du groupe  $\text{CCl}_3$ , ils obtiennent des résultats de dosage du chlore erronés par défaut de 1 à 2 Cl%.

Ces auteurs ont obtenu des résultats satisfaisants en apportant à la méthode d'analyse les modifications suivantes :

(a) Ils introduisent le prélevement analytique liquide dans une ampoule capillaire en polyéthylène qu'ils scellent ensuite par soudure. Ils disposent ensuite l'ampoule dans un papier filtre sans cendre et y ajoutent 15 à 20 mg de nitrate de potassium pulvérulent.

(b) Ils garnissent la fiole d'une solution absorbante basique composée d'une solution de soude à 5 pour cent (10 ml), d'eau distillée (10 ml) et d'une solution de sulfite de sodium à 15 pour cent (10 ml).

Après combustion ils acidifient la solution obtenue avec de l'acide nitrique concentré, en utilisant le bleu de bromophénol comme indicateur, et la font ensuite bouillir afin d'éliminer le dioxyde de soufre. Ils poursuivent ensuite l'analyse comme dans le cas général. Les résultats des dosages obtenus sont alors satisfaisants; ils donnent à titre d'exemple les analyses des composés suivants:  $\text{CCl}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{S}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{CCl}_3-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $[(\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\text{O})_2\text{P}-\text{S}]_2\text{Zn}$ .

Sur une possibilité de combustion incomplète dans la fiole à oxygène cf. également §5.5 (remarque générale sur le choix des méthodes de minéralisation). Sur les difficultés de combustion de composés borés et l'addition d'hydroxyde de sodium, en gélule, pour les surmonter, cf. Butterworth (A) §5.36. Sur les difficultés de combustion de composés zirconiés, cf. Debal et Lévy (A) §5.36.

### 5.33 Effets dûs aux supports combustibles

Debal et Lévy (A) (1<sup>ère</sup> citation en §5.32) citent l'obtention de certains résultats erronés par excès (plusieurs unités de la teneur centésimale) provenant de l'emploi de gélules chimiquement contaminées (d'origine ou

par fixation de gaz ou vapeurs ambiants) utilisées pour le pesage et la combustion des prélèvements analytiques.

Corrélativement, il importe de conserver les gélules en récipients fermés à l'abri des contaminants éventuels de l'air ambiant.

### 5.34 Effets des propriétés physiques et chimiques des produits soumis à l'analyse

Griepink (A) indique qu'il utilise une capsule en ruban adhésif d'après Reverchon<sup>134</sup> pour le pesage et la combustion des prélèvements de substances volatiles.

Debal et Lévy (A) font état de résultats de dosages du chlore ou du brome erronés par excès ou par défaut (plusieurs unités des teneurs centésimales) lors de l'analyse de liquides fumants (pesés et brûlés en gélules) dont les vapeurs se déposent sur la paroi externe de la gélule avant de la fermer par son couvercle. Pour éliminer cette cause d'erreurs, ces liquides sont prélevés dans des ampoules de verre à bas point de fusion, à un seul capillaire, du type de l'ampoule originale de Pregl (cf. réf. 119, pp 109–118 et 8); après centrifugation, l'ampoule scellée est disposée, capillaire vers le haut, dans une gélule qui lui sert de support. La technique d'allumage par l'intermédiaire d'une languette de papier placée contre la gélule est la même que pour les substances solides<sup>88</sup>.

### 5.35 Effets d'absorption ou de réduction incomplètes des produits de combustion

Carroll (A) signale que pour assurer la réduction complète des produits de combustion chlorés et bromés dans la solution absorbante, elle fait usage de sulfate d'hydrazine.

Debal et Lévy (A) examinant le dosage du brome, rapportent que si l'on utilise la même solution absorbante, dans la fiole à oxygène, ou si l'on adopte la même durée d'absorption que pour le dosage du chlore les résultats du dosage du brome sont erronés par défaut (plusieurs unités de la teneur centésimale) pour de nombreuses substances soumises à l'analyse. L'absorption est en effet plus difficile dans le cas du brome que dans celui de chlore<sup>88</sup>.

C'est pourquoi, la solution absorbante composée d'eau distillée (5 ml) et d'eau oxygénée diluée\* (0,2 ml) dans le cas du chlore, est composée d'eau distillée (5 ml), de soude 2N (1 ml) et d'eau oxygénée\* (0,1 ml) dans le cas du brome. Parallèlement, après combustion et agitation de la solution absorbante, la fiole doit reposer environ dix minutes dans le cas du chlore et quinze minutes dans le cas du brome avant d'effectuer le titrage (cf. réf. citée).

N. V. Sverkunova, W. M. Aksenenko et R. D. Gluhovskaja (A) mettent en oeuvre la méthode classique de combustion en fiole à oxygène<sup>137a, b 122a, b</sup>. Ils utilisent une solution absorbante composée d'eau (10 ml), d'une solution de potasse 1N (1 ml) et de l'eau oxygénée à 30 pour cent (trois gouttes). Après combustion et absorption ils ajoutent encore 0,5 ml d'eau oxygénée à 30 pour cent et 4,5 ml d'éthanol et titrent les ions  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Br}^-$  en ce milieu hydroalcoolique par une solution de nitrate mercurique 0,02N contenant

---

\* Trois parties d'eau oxygénée à 110 volumes + 7 parties d'eau distillée.

l'indicateur (une goutte d'une solution alcoolique de  $\beta$ -nitroso  $\alpha$ -naphтол à trois pour cent et une goutte d'une solution alcoolique de diphenylcarbazonе à un pour cent)<sup>98</sup>.

Ils analysent des solides et des liquides (dont les points d'ébullition varient de 35 à 200°C), de teneurs en halogènes (Cl et Br) atteignant jusqu'à 95 pour cent tels que des dérivés chlorés et bromés saturés et non saturés des séries aliphatique et aromatique [ $C_6Cl_6$ ,  $ClCH_2-COOH$ ,  $C_6H_4(OH)Cl$ ,  $C_6H_2(OH)Cl_3$ ,  $C_6H_3(NO_2)Cl$ ,  $C_2Br_6$ ,  $C_6H_4(Br)NO_2$ ,  $C_6H_4(Br)NH_2$ ,  $C_6H_4(Br)COOH$ ,  $C_6H_4Br_2$ , etc.]

Lors du dosage du brome, les auteurs constatent que les résultats sont irréguliers et erronés par défaut de quelques unités de la teneur centésimale; par contre, ils obtiennent des résultats satisfaisants, de précision classique, lorsqu'ils remplacent la solution absorbante ci-dessus décrite par une solution de sulfite disodique 2N et y ajoutent après combustion et absorption 0,5 ml d'eau oxygénée à 30 pour cent et 4 à 5 ml d'éthanol avant titrage. Le sulfite disodique permet la réduction complète des ions bromés en  $Br^-$ ; il offre en outre l'avantage de donner lieu à un virage plus net de l'indicateur que la solution de potasse.

Čudakova et Simongauz (A) déjà cités (§5.32) introduisent également du sulfite de sodium, dans leur solution absorbante, lors du dosage du chlore dans des composés porteurs du groupement  $CCl_3$  (cf. §5.32).

### 5.36 Effets dûs à la présence d'hétéroéléments

Gouverneur (A) travaillant dans le domaine semimicroanalytique dose le chlore et le mercure simultanément présents dans les composés organiques, après minéralisation en fiole à oxygène, en titrant le mercure par le diéthyl-dithiocarbamate de sodium en présence d'ions cuivriques et le chlore par argentométrie potentiométrique (prélèvement < 30 mg dont mercure < 10 mg et chlore < 3,5 mg)<sup>100,99</sup>. Il rapporte que le titrage du chlore exige une correction d'essai à blanc. Dans ces conditions la précision est telle que des répétitions de dosages conduisent à des résultats qui, avec une probabilité de 95 pour cent, ne doivent pas différer entre eux de plus de  $5/m$  pour le mercure et  $3/m$  pour le chlore ( $m$  = masse du prélèvement analytique en mg).

Butterworth (A) travaillant également dans le domaine semimicroanalytique (prélèvements de 5 à 10 mg), en fiole à oxygène de 250 ml contenant une solution absorbante composée d'eau (3 ml), de soude 2N (2 ml) et d'eau oxygénée à 30 pour cent (quatre à cinq gouttes), faisant appel à la combustion classique du prélèvement analytique pesé en pli de papier filtre et titrant chlore et brome potentiométriquement par une solution de nitrate d'argent 0,01N (système d'électrodes d'après réfs. 102 et 147) fait état de difficultés rencontrées lors de la combustion de composés borés. Elle obtient de meilleurs résultats, dans ce cas, en pesant le prélèvement en gélule\* et lui ajoutant de l'hydroxyde de sodium pulvérulent avant combustion.

Debal et Lévy (A) mettant en oeuvre leur méthode publiée<sup>88</sup> comportant un pesage (prélèvements de 3 à 6 mg pour le chlore, 2 à 4 mg pour le brome), une combustion en gélule et un dosage du chlore ou du brome par argentométrie potentiométrique (méthode des potentiels d'équivalence repérés)

\* Fournisseur: Parke, Davis and Co. Ltd.

indiquent de nombreux hétéroéléments ne perturbant pas les dosages du chlore (N, S, F, P, B, Na, K, Zn, Mn, Co) ou du brome (N, S, F, P, B, Na, K\*). Par contre, lorsque les substances analysées contiennent certains autres éléments, ils citent les perturbations qu'ils ont observées pour les dosages du chlore et du brome (les erreurs peuvent atteindre plusieurs unités des teneurs centésimales) (cf. ref. 88).

(i) Substances contenant du fer ou du cuivre: les résultats de dosages du chlore† sont erronés du fait de la faible valeur du pH de précipitation des hydroxydes de ces métaux (cf. solutions absorbantes, §5.35).

(ii) Substances contenant du plomb: les résultats des dosages du chlore† sont erronés.

(iii) Substances contenant du zirconium: les résultats par défaut observés pour le dosage du chlore† résultent d'une combustion incomplète liée à la formation d'une perle blanche (probablement de zircone) qui contient un résidu noir imbrûlé.

(iv) Substances contenant du mercure: bien que la présence de mercure n'ait pas été étudiée, elle conduirait vraisemblablement à des perturbations semblables à celles qui ont été observées après combustion en tube droit vide (cf. Debal et Lévy §5.213) et nécessiterait également l'élimination du mercure de la solution suivant la technique décrite sous la même rubrique.

(v) Substances contenant de l'iode: les résultats sont erronés du fait que tout l'iode du prélèvement analytique ne passe pas dans la solution à titrer sous forme exclusive d'iodate comme après la minéralisation par le peroxyde de sodium, par exemple, et peut y exister sous forme d'ions  $I^-$  qui faussent le titrage argentométrique.

Les auteurs obtiennent cependant des résultats corrects des dosages du chlore ou du brome en augmentant la quantité d'eau oxygénée introduite dans la solution absorbante et en prolongeant la durée de l'ébullition à laquelle elle est soumise avant le titrage<sup>88</sup>.

### 5.37 Erreurs associées au titrage par argentométrie potentiométrique

E. Debal et R. Lévy (A) font état d'erreurs de titrage de l'ordre de grandeur de 0,5 à 1 unité des teneurs centésimales et qui sont associées au titrage argentométrique.

Ils mentionnent en premier lieu des erreurs liées à l'électrode d'argent, à la vitesse de titrage ou à la présence simultanée d'argent semblables à celles qui ont été déjà étudiées dans les paragraphes 5.215 à 5.218.

Par ailleurs, ils observent des erreurs par excès, lors du dosage du chlore dans les substances azotées, lorsque le titrage est effectué sans ébullition préalable de la solution à titrer; ils supposent que dans ce cas il se forme de l'acide nitreux qui gêne le titrage. Il suffit de porter la solution à titrer à l'ébullition, en milieu acide<sup>88</sup> pour faire disparaître cette difficulté; ils généralisent d'ailleurs ce mode opératoire au dosage du chlore dans toutes substances azotées ou non azotées ainsi qu'au dosage du brome.

\* L'effet de la présence de Mn et Co n'a pas été étudiée comme dans le cas du brome mais elle gêne probablement du fait que, dans ce cas, la solution absorbante est basique (cf. § 5.35).

† Seuls les dosages du chlore ont été soumis à des essais; il est vraisemblable que les dosages du brome seraient pareillement faussés dans les mêmes conditions.

**5.38 Erreurs associées au titrage par mercurimétrie**

Griepink (A) déclare qu'il n'a jamais été partisan du dosage mercurimétrique des halogènes tel qu'il a été décrit par White<sup>146</sup> pour lequel le pH de la solution, la teneur en éthanol et la façon de titrer sont, d'après son expérience propre, des causes importantes d'erreurs analytiques. C'est pourquoi il le remplace par le dosage argentométrique d'après Schmidt<sup>136</sup> qui ne donne pas lieu à un rebut d'analyses.

Faass (A) signale, d'autre part, les erreurs auxquelles peut conduire le titrage mercurimétrique lorsqu'en solution sont présents des 'pseudo-halogènes', après combustion en fiole à oxygène de substances porteuses de groupements nitriles ou sulfocyaniques (cf. §1.16).

**5.4 METHODE COMPORTANT UNE MINERALISATION OXYDANTE PAR LE PEROXYDE DE SODIUM ET UN TITRAGE PAR ARGENTOMETRIE POTENTIOMETRIQUE**

Debal et Lévy (A) mettant en oeuvre la minéralisation des prélèvements analytiques (3 à 6 mg pour le chlore, 2 à 4 mg pour le brome) par le peroxyde de sodium en bombe de Parr ou de Würtzschmitt, titrent finalement les ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$  par argentométrie potentiométrique (méthode des potentiels d'équivalence repérés<sup>116</sup>). Ils font état de diverses erreurs pouvant atteindre quelques unités des teneurs centésimales qui sont les objets des paragraphes 5.41 à 5.43.

**5.41 Effets dûs à la présence d'hétéroéléments**

(i) Substances contenant du manganèse ou du cobalt : lors de la présence de ces métaux, il est nécessaire, afin d'obtenir des résultats corrects, d'éliminer par filtration les précipités formés dans la solution alcaline résultant de la dissolution dans l'eau de la masse fondue obtenue après attaque du prélèvement analytique par le peroxyde de sodium, après destruction de l'eau oxygénée par ébullition<sup>88</sup>.

(ii) Substances contenant de l'étain : leur analyse par la méthode décrite conduit à des résultats erronés.

(iii) Substances contenant du mercure : il est nécessaire, afin d'obtenir des résultats corrects, d'éliminer le mercure de la solution alcaline (cf. Mn ou Co) par neutralisation et acidification de cette solution par l'acide sulfurique et ébullition en présence de zinc métallique sur lequel le mercure métallique s'amalgame. Après extraction et lavage des aiguilles de zinc, le chlore peut être dosé dans la solution.

**5.42 Effet de burette ou de vitesse de titrage lié à la cinétique des réactions (cas du brome)**

Debal et Lévy (A) mentionnent des erreurs liées à la vitesse de titrage (cas du brome) semblables à celles qui ont déjà été étudiées dans le §5.217.

**5.43 Effets de coprécipitation des bromure et chlorure d'argent (cas de la présence simultanée du chlore et du brome)**

Debal et Lévy (A) rapportent, comme dans le §5.218, les erreurs inhérentes à la présence simultanée du chlore et du brome et rappellent que, dans ce

cas, il est possible d'obtenir des résultats corrects de dosages du chlore et du brome en titrant sur deux prélèvements analytiques différents la somme des halogènes (Cl + Br) et le brome. La somme des halogènes est exacte sans correction. Le volume de nitrate d'argent consommé pour le dosage du brome, effectué comme si le chlore était absent, doit être l'objet d'une correction calculée à l'aide d'une formule empirique dont les coefficients ont été déterminés expérimentalement lors d'une étude systématique<sup>117</sup>. Dans cette formule interviennent les volumes de nitrate d'argent consommés pour la détermination de la somme des halogènes et la détermination du brome.

## 5.5 REMARQUES GENERALES SUR LE CHOIX DES METHODES DE MINERALISATION

Steyermark (A) pratique les dosages du chlore et du brome (ainsi que de l'iode et du soufre) par la mise en oeuvre de trois méthodes, à savoir :

- (i) l'attaque de Carius (minéralisation automatique en four électrique pendant huit heures à 250°C);
- (ii) la combustion catalytique de Pregl (banc de microanalyse semi-automatique, chauffage du four fixe à 800°C);
- (iii) la combustion en fiole à oxygène de Schöniger (allumage électrique) avec dosages volumétriques du soufre et gravimétrique des halogènes.

Dans les trois cas, il constate la possibilité de minéralisations incomplètes et dans le cas de la méthode de Carius, la possibilité de pertes de chlore, lors de l'analyse de substances stables et non hygroscopiques tels que sulfamides, chlorhydrates, bromhydrates, composés chlorés, composés halogénés non ionisés, etc.

Les résultats obtenus sont alors entachés d'erreurs par défaut de 0,5 à 1 unité de teneur centésimale.

Les causes d'erreurs peuvent être dues à la perte immédiate d'halogène, par application de la méthode de Carius, lors du contact de prélèvements d'halohydrates avec l'acide; dans le cas des composés halogénés non ionisés et des sulfamides elles sont probablement dues à une combustion incomplète ou une conversion non quantitative en halogénures ou sulfates minéraux. Les trois méthodes étant sûres, par ailleurs, la seule suggestion de l'auteur est de les employer concurremment dans tous les cas où les autres résultats analytiques sont corrects en vue d'éliminer les erreurs systématiques.

Faass (A) préconise le choix de la méthode d'attaque sulfurique en présence des bichromates d'argent et de potassium de Zacherl et Krainick<sup>148</sup> pour le dosage des halogènes dans les combinaisons antimoniées, la distillation qu'elle comporte permettant la séparation de l'halogène à doser de l'antimoine. Il est intéressant de mentionner que cette possibilité a déjà été signalée par Debal et Lévy<sup>88</sup> dans le cadre d'une étude comparative et critique de quelques méthodes de microdosage du chlore, du brome et de l'iode (combustion en tube droit, combustion en fiole à oxygène, attaque par le peroxyde de sodium en bombe de nickel, attaque sulfurique en présence des bichromates d'argent et de potassium associées à l'argentométrie potentiométrique pour le chlore et le brome ou à l'iodométrie pour l'iode).



Cette étude les a d'ailleurs conduit à une conclusion d'ordre beaucoup plus général exprimant que 'la méthode de minéralisation en milieu acide sulfurique semble être la plus universelle dans la mesure où l'on ne considère que la présence des hétéroéléments'.

Ces auteurs ne l'ont cependant expérimentée que dans le cas du dosage du chlore dans les substances solides et en présence des hétéroéléments ci-après énumérés (N, N + S, Na + Zn + N, P + N, P + S + N, B + N, Fe + N, Mn + N, Zr, Hg, Sn, Cu + N, Sb).

### **5.6 MICRODOSAGE DIRECT DU CHLORE IONIQUE PAR ARGENTOMETRIE POTENTIOMETRIQUE**

Brancone (A) signale des difficultés de dosage potentiométrique du chlore ionisé du fait de l'obtention d'un point final de titrage peu précis dû à la présence du groupe mercapto ( $-SH$ ). Bien que le soufre, d'après la formule du composé analysé, ne soit pas lié dans un groupement  $-SH$ , il doit passer sous cette forme dans le milieu de la solution à titrer, comme le montre la consommation de solution titrante de nitrate d'argent. Le titrage, après combustion, fournit par contre, comme attendu, des résultats invariablement corrects.

## 6. MICRODOSAGE DE L'IODE

### 6.1 ERREURS ASSOCIEES A LA MINERALISATION

#### 6.11 Minéralisation par combustion en tube de Pregl

Sur la possibilité d'une combustion incomplète en tube de Pregl, cf. également paragraphe 5.5.

#### 6.12 Minéralisation par combustion en tube droit vide

##### 6.121 Rétention d'iode dans les résidus de combustion

Debal et Lévy (A) dosent l'iode (par iodométrie) après minéralisation par combustion sous courant d'oxygène (cf. chlore et brome, paragraphe 5.21) sur des prélèvements analytiques de 3 à 6 mg. Ils font état d'erreurs systématiques par défaut, dues à la présence d'hétéroéléments tels que le sodium, le potassium ou le fer, dans les substances analysées, pouvant atteindre plusieurs unités de la teneur centésimale en iode.

*Substances contenant du sodium ou du potassium*—Les erreurs sont dues à la rétention partielle de l'iodure alcalin par le résidu de combustion. Le chauffage de ce résidu en présence d'hydrogénosulfate de potassium, qui lui est ajouté après la combustion primaire, décompose l'iodure au cours d'une 'combustion' secondaire (par chauffage direct avec le four mobile) et conduit à des résultats corrects.

*Substances contenant du fer*—L'addition directe d'hydrogénosulfate de potassium au prélèvement analytique, *avant la combustion*, permet d'obtenir des résultats satisfaisants.

##### 6.122 Salissure du tube à combustion par un réactif employé pour la minéralisation

Debal et Lévy (A), utilisant la même méthode de minéralisation (§6.121), indiquent que l'hydrogénosulfate utilisé lors de la présence d'hétéroéléments salit le tube à combustion et conduit à l'obtention de résultats entachés d'erreurs par défaut, du même ordre de grandeur que les précédentes, après quelques séries d'analyses. Afin d'éviter cette cause d'erreur, il est nécessaire de laver de temps en temps le tube avec de l'eau distillée.

##### 6.123 Perte d'iode en phase gazeuse

Debal et Lévy (A), utilisant encore la même méthode de minéralisation (§6.121), signalent des résultats quelquefois déficitaires (erreurs pouvant atteindre quelques unités de la teneur centésimale en iode) lors de l'analyse de substances à forte teneur en iode, telles que l'iodoforme, par suite d'une absorption incomplète de l'iode formé dans le tube absorbeur à perles (cf. §5.21) ou d'un balayage insuffisant du tube à combustion; ces causes d'erreurs sont éliminées si l'on double la concentration de la soude dans le liquide absorbeur<sup>88</sup> et augmente le temps de balayage.

Pella (A) dose l'iode après minéralisation sous courant d'oxygène, en tube vide hélicoïdal suivi d'un tube absorbeur à perles (cf. 'Chlore et brome', §5.22). Il rapporte une erreur par perte d'iode due au chauffage du tube absorbeur à perles. La forme particulière de ce dernier, dont les perles affleurent le rodage du joint au tube à combustion, donne lieu, en effet, à une

élévation de température trop élevée de cette zone d'où il s'ensuit une évaporation de l'eau du liquide absorbeur mouillant les perles (solution aqueuse de soude à 25 pour cent). Lorsque le tube absorbeur est séparé du tube à combustion, une fraction de l'iode non absorbé est perdue par volatilisation, ce qui provoque l'obtention de résultats entachés d'erreurs par défaut pouvant atteindre 0,5 à 2 pour cent lors de l'analyse de l'acide iodobenzoïque, par exemple.

Afin d'éliminer cette cause d'erreurs, Pella (A) substitue au tube à perles un tube absorbeur, tel que celui qui est décrit pour le microdosage de l'oxygène d'après Unterzaucher dans le traité de Pregl-Roth (réf. 133 p 88), mais fabriqué en 'quartz'. La partie qui suit le rodage d'entrée, où arrivent les gaz de combustion, en est constituée par un réservoir cylindrique de 22 mm de diamètre dans lequel la solution de soude à 25 pour cent ne s'évapore plus à sec; par ailleurs, le débit du courant d'oxygène est réduit à 20 ml/min. Dans ces conditions il ne se produit plus d'erreur systématique par défaut pour le dosage de l'iode.

### 6.13 Minéralisation par combustion en fiole remplie d'oxygène (fiole de

Schöniger) (réf. 137a, b)

Carroll (A) signale qu'elle obtient une meilleure combustion des prélèvements analytiques, en fiole de Schöniger, grâce à l'emploi de paniers de platine légers. L'emploi de paniers en fil de platine de gros diamètre l'a en effet conduite à l'obtention de résultats du dosage de l'iode erronés par défaut bien qu'aucun résidu de combustion ne fût visible.

Sur la possibilité d'une combustion incomplète en fiole à oxygène en vue du dosage de l'iode, cf. également §5.5.

## 6.2 ERREURS ASSOCIEES AU TITRAGE IODOMETRIQUE

### 6.21 Erreurs dues à une oxydation par l'air

Après combustion en fiole de Schöniger, pour le dosage *semi-micro-analytique* de l'iode (prélèvements inférieurs à 30 mg, quantité d'iode inférieure à 3,5 mg), Gouverneur (A) déplace, par de l'air, l'excès d'oxygène subsistant dans la fiole afin d'éviter une concentration d'oxygène trop élevée au-dessus du liquide évitant le titrage iodométrique. Il indique également que lorsqu'il analyse des composés azotés ou encore lorsqu'il emploie des capsules de ruban adhésif pour le pesage et la combustion de composés volatils, il ajoute au liquide de la fiole de petites portions successives d'hydrogénocarbonate de sodium (après traitement par la solution bromoacétique, destruction du brome par l'acide formique, attente de 3 à 4 min en fiole bouchée et addition d'acide sulfurique) afin de maintenir une effervescence pendant le titrage qui suit (addition totale de 3 g d'hydrogénocarbonate de sodium); il n'est pas alors nécessaire de déplacer l'oxygène par l'air, comme il est indiqué ci-dessus. Dans ces conditions, la précision est telle que des répétitions de dosages conduisent à des résultats qui, avec une probabilité de 95 pour cent, ne diffèrent pas entre eux de plus de  $4/m$  ( $m$  = masse du prélèvement analytique en mg).

## 6.22 Erreurs dues aux ions nitreux $\text{NO}_2^-$

Après minéralisation par combustion en tube droit vide (cf. paragraphe 6.121), Debal et Lévy (A) mentionnent l'obtention de résultats du dosage de l'iode souvent erronés par excès, lors de l'application de la méthode iodométrique de Leipert<sup>144</sup> modifiée par Vieböck et Brecher<sup>143</sup>, lorsque l'excès de brome est détruit *immédiatement* après addition de la solution bromacétique (en vue d'oxyder tout l'iode présent dans la solution sous forme d'ions iodiques). Ils supposent que l'acide nitreux éventuellement formé au cours de la combustion n'est pas détruit *instantanément* par la solution bromacétique; ils ont d'ailleurs vérifié que, dans les conditions du titrage, la présence d'acide nitreux donne lieu à libération d'iode et que la solution bromacétique détruit bien cet acide. Ils obtiennent des résultats corrects en laissant la solution bromacétique réagir *pendant trois minutes* sur la solution à titrer avant de détruire l'excès de brome par l'acide formique. Ce temps d'attente est plus élevé que le temps strictement nécessaire, mais il comporte une marge suffisante.

Kübler et Wagner (A) dosent l'iode sur des prélèvements analytiques d'environ 3 mg après combustion dans l'oxygène, soit en tube à combustion garni de laine de 'quartz'<sup>144</sup>, soit en fiole de Schöniger<sup>137a</sup>, absorption dans une solution alcaline, et titrage iodométrique d'après Leipert<sup>115</sup>. Ils observent, éventuellement, des erreurs systématiques par excès de l'ordre de grandeur de 0,3 à 1 pour cent lors de la mise en oeuvre de la combustion en fiole et application du mode opératoire ci-après.

Le prélèvement pesé dans un papier filtre est fixé au panier de platine et brûlé dans une fiole à oxygène de 300 ml. La solution absorbante alcaline (environ 10 ml) est additionnée de 10 ml d'une solution d'acétate de sodium à 20 pour cent et de 10 ml d'une solution bromacétique (trihydrate d'acétate de sodium: 10 g; brome: 0,5 ml; acide acétique glacial: 100 ml). L'excès de brome est détruit, après attente d'une à deux minutes par addition de 14 gouttes d'acide formique et la solution acidifiée par 5 ml d'acide sulfurique 2N. Après addition de 4 ml d'une solution d'iodure de potassium à dix pour cent et quatre minutes d'attente, l'iode formé est titré par une solution de thiosulfate de sodium 0,02N en présence de thiodène comme indicateur.

Ils attribuent les erreurs signalées à la présence d'ions nitreux qu'ils ont par ailleurs pu mettre en évidence dans le tube absorbeur après combustion de 3 mg de mélamine, à l'aide du réactif  $\alpha$ -naphtylamine-acide sulfanilique (limite de concentration  $2 \times 10^{-7}$ ). Ils ont d'ailleurs encore identifié les ions nitreux *après traitement de la solution absorbante par la solution bromacétique et l'acide formique*, en quantité correspondant, d'après le titrage iodométrique de cette solution, à la consommation d'environ 0,3 à 0,5 ml de la solution de thiosulfate de sodium 0,02N. De plus, ils ont constaté que la présence de très faibles quantités d'ions nitreux provoque très rapidement un nouveau bleuissement de la solution, après le point final de titrage, ce qui rend ce dernier incertain.

Afin d'éliminer cette cause d'erreurs, les auteurs ajoutent à la solution à titrer, après la destruction du brome par l'acide formique, (surtout pas avant), au lieu des 5 ml d'acide sulfurique 2N, 5 ml d'une solution de 5 g d'acide amidosulfonique ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  pur p.a.) en 100 ml d'acide sulfurique 2N, et la laissent reposer cinq à dix minutes avant l'introduction de l'iodure de potassium. Ils ont constaté que l'urée n'était pas recommandable, à la même fin, du fait qu'à froid, elle ne réagit que très lentement sur des traces de nitrite.

Les erreurs dues à la présence de nitrite sont toujours susceptibles de se produire lors de l'analyse de substances azotées ; leurs ordres de grandeur varient en fonction des teneurs en azote et des structures des molécules.

### **6.23 Erreurs dues aux conditions résultant de la minéralisation en fiole à oxygène**

Debal et Lévy (A) signalent de nombreux résultats erronés par excès, après combustion en fiole à oxygène lors de l'application du titrage iodométrique de Leipert tel qu'il est décrit par Schöniger (réf. 137a, b).

L'emploi de divers supports des prélèvements analytiques tels que gélules, capsules de méthylcellulose, capsules de collodion, papiers filtres de marques diverses, cellophane, donne éventuellement lieu à des corrections d'essai à blanc dont les valeurs correspondent à la consommation d'un volume d'une solution de thiosulfate 0,02N pouvant atteindre 0,2 ml.

Ces corrections ne sont pas liées à la présence d'iode dans les matériaux énumérés et elles disparaissent lors de la mise en oeuvre de la méthode de titrage décrite par Konovalov<sup>104, 88</sup>.

### **6.24 Erreurs dues à la présence d'hétéroéléments**

Debal et Lévy (A) signalent qu'après minéralisation par combustion en fiole de Schöniger<sup>137a, b, 88</sup> et dosage iodométrique (cf. §6.23), la présence dans les substances à doser d'éléments tels que bore, phosphore, fer, manganèse, uranium fausse le titrage final. Par contre la présence d'azote ou de soufre ne perturbe pas ce titrage.

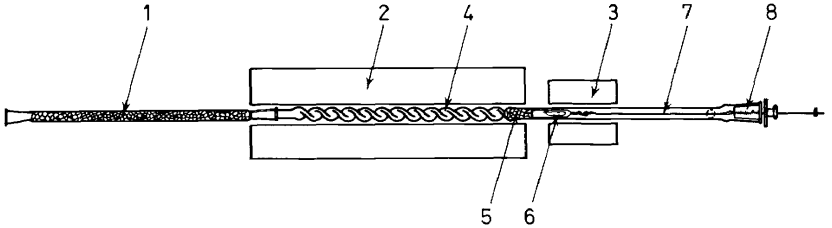
## **6.3 REMARQUE GENERALE SUR LE CHOIX DES METHODES DE MINERALISATION**

(cf. chlore-brome §5.5).

## 7. MICRODOSAGE DU SOUFRE

### 7.1 METHODE COMPORTANT UNE MINERALISATION PAR COMBUSTION DANS L'OXYGENE EN TUBE VIDE HELICOÏDAL

Pella (A) dose le soufre après minéralisation sous courant d'oxygène, en tube vide hélicoïdal suivi d'un absorbeur à perles (*Figure 7.8*) (cf. 'chlore et brome', §5.22). Il rencontre deux catégories d'erreurs qui sont imputables soit à la combustion (§7.11) soit à l'absorption des produits de combustion (§7.12).



*Figure 7.8.* Dispositif de combustion de Pella: 1-tube absorbant; 2-four fixe; 3-four mobile; 4-tube à combustion hélicoïdal; 5-tampon de laine de silice ou de platine; 6-nacelle en cartouche; 7-support métallique de la cartouche; 8-bouchon rodé 11/10 en acier.

#### 7.11 Effets associés à la combustion

Dans le *Tableau 7.13* figurent des résultats relatifs au dosage du soufre d'une substance-type, le disulfure de benzyle en des conditions différentes

*Tableau 7.13*

Température du tube à combustion	1000°C			750°C		
	Tampon contre explosions	Platine (25 mm)	Silice (25 mm)	néant	Platine (25 mm)	Silice (25 mm)
Repère du cas	A	B	C	A'	B'	C'
Substance-type	24,37	25,14	26,14	24,95	26,12	26,37
	23,30	25,27	26,22	25,13	26,07	26,20
disulfure de benzyle	24,42	25,80	26,07	25,20	26,17	26,11
	24,60	24,91	26,20	24,80	26,02	26,31
	24,21	24,98	26,04	25,03	26,21	26,16
S% = 26,03	25,03	25,02	26,01	25,12	26,30	26,10
	24,66	25,30	25,96	25,18	26,03	
	24,61					
Valeur moyenne	24,40	25,20	26,09	25,06	26,13	26,20
Ecart moyen	-1,63	-0,83	+0,06	-0,97	+0,10	+0,17
Ecart type	0,506	0,301	0,098	0,143	0,103	0,110

comportant le chauffage du tube à combustion hélicoïdal vide, soit à 1000°C, soit à 750°C, et l'emploi éventuel, à l'entrée du tube, d'un tampon de laine de silice ou de laine de platine en vue d'éviter les explosions (*Figure 7.8*). De ce tableau sont exclus les résultats entachés d'erreurs du fait d'une absorption imparfaite.

Les résultats rapportés ont été confirmés lors de l'analyse d'autres substances-types soufrées.

Il apparaît clairement des erreurs systématiques et aléatoires dans les cas A, A' et B; elles affectent, soit l'exactitude, soit la précision des résultats. On peut en déduire que la présence du platine dans le tube à combustion (cas A et A') est toujours gênante pour le dosage du soufre du fait d'une interaction entre soufre et platine (empoisonnement classique du platine par le soufre). Le cas B, qui montre une interaction entre laine de silice et vapeurs soufrées, est difficile à expliquer: l'alcalinité de la laine de silice pourrait donner lieu à rétention de trioxyde de soufre<sup>89</sup>.

Les erreurs sont éliminées dans les cas B', C et C': ils comportent soit l'emploi d'un tube à combustion à 750° ou 1000°C sans aucun tampon contre explosions, soit l'emploi d'un tube à combustion à 750°C garni à son entrée d'un petit tampon de laine de silice, lors de l'analyse de substances volatiles ou inflammables (*Figure 7.8*).

### 7.12 Effets associés à l'absorption des produits de combustion

L'emploi du tube absorbeur à perles entièrement garni d'eau oxygénée à six pour cent (à l'exception des rodages), pour l'absorption des gaz de combustion soufrés (SO<sub>2</sub> et SO<sub>3</sub>), conduit à l'obtention de résultats toujours erronés par défaut. Sur les perles voisines du rodage conique 7/10 (du joint au tube à combustion) se produit, en effet, une violente réaction, entre les oxydes du soufre et l'eau oxygénée, qui donne lieu à la formation des ions persulfuriques S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> et pyrosulfurique S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup><sup>131</sup>.

Cette réaction est responsable des erreurs par défaut (dont la moyenne pour dix déterminations atteint -0,365 pour cent) car, dans la solution propanolique à 80 pour cent utilisée pour le lavage du tube absorbeur, seuls les ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sont titrés.

La réaction entre le dioxyde de soufre et l'eau oxygénée est également à l'origine des vapeurs blanches et lourdes que l'on observe parfois et qui sont à considérer comme un mélange de peroxyde d'hydrogène et d'ozone.

La précédente cause d'erreur est simplement éliminée en évitant de garnir d'eau oxygénée à six pour cent la partie du tube absorbeur adjacente au tube à combustion (sur une longueur de perles d'environ 60 mm).

## 7.2 METHODES COMPORTANT UNE MINERALISATION PAR COMBUSTION EN FIOLE REMPLIE D'OXYGENE (FIOLE DE SCHÖNIGER)

### 7.21 Erreurs associées à la minéralisation

#### 7.211 Effets dus au mode opératoire et à l'appareillage

Gouverneur (A) rappelle que, pour l'allumage de la bandelette de papier filtre, il convient de n'employer qu'une flamme de combustible exempt de soufre, tel que l'alcool.

Carroll (A) souligne l'intérêt de l'emploi de paniers de platine légers qui permettent d'obtenir de meilleures combustions.

Griepink (A) rapporte que les modifications par lui décrites pour les dosages du chlore et du brome dans des cas particuliers (cf §5.32 et 5.34), permettent de doser le soufre sans qu'apparaissent jamais de difficultés.

Strukova (A) signale que pour la combustion de prélèvements de 3 à 5 mg de composés contenant des radicaux phényliques elle emploie des fioles de 500 ml; les points noirs qui apparaissent souvent dans les fioles de grand volume ne gênent pas le dosage ultérieur. Par ailleurs l'emploi d'un fil de platine au lieu d'un panier de toile de platine comme support du prélèvement analytique est plus favorable à la réalisation de combustions complètes. Cet auteur dose enfin des teneurs de 0,1 à 1 S% dans les caoutchoucs, par exemple, sur des prélèvements de 300 à 400 mg en fioles de 750 ml.

### 7.212 Effets dûs à la présence d'hétéroéléments

Alicino (A) n'a pas constaté, comme d'autres auteurs, l'obtention de résultats erronés par défaut lors de la présence d'azote ou d'halogène dans les composés analysés; afin que ces éléments n'apportent pas de perturbations, il suffit de faire bouillir, pendant une ou deux minutes, la solution d'eau oxygénée contenant l'acide sulfurique puis de la concentrer à environ 5 ml.

Il remarque par ailleurs qu'en l'absence d'eau oxygénée dans la solution absorbante, le taux de conversion en acide sulfurique n'est que de 60 à 70 pour cent.

Reznickaya (A) obtient de bons résultats du dosage du soufre (en associant la combustion en fiole de Schöniger au titrage de l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  par une solution titrée de nitrate de baryum en présence de mélange de thoron et de bleu de méthylène comme indicateur<sup>144</sup> dans des composés tels que sulfamides, acides sulfoniques et leurs sels, sulfochlorures et thiadiazoles. Toutefois pour des sels de sodium et de potassium d'acides sulfoniques aromatiques, l'auteur signale des erreurs par défaut (de 1,5 à 5 S%) qu'il suppose résulter de la formation non quantitative des ions  $\text{SO}_4^{2-}$ . Il cite comme exemples les sels disodique (1) et dipotassique (2) de l'acide anthraquinone-1,4, disulfonique, le sel tripotassique de l'acide anthraquinone-1,4,6 trisulfonique (3) et le sel tétrapotassique de l'acide anthraquinone-1,4,5,8 tétrasulfonique (4), dont les teneurs calculées en soufre sont de 15,55 pour cent (1), 14,42 pour cent (2), 17,09 pour cent (3), et 18,83 pour cent (4), et les teneurs trouvées par la méthode décrite, soit 14,01 et 14,38 (1), 12,93 et 13,03 (2), 11,74 et 11,76 (3), 15,0 et 15,3 (4). Afin de doser le soufre dans ces composés, l'auteur applique la méthode comportant une combustion pyrolytique et une gravimétrie du sulfate d'argent fixé sur argent<sup>109</sup>.

Dixon (A) dose le soufre en associant à la combustion de Schöniger, le dosage des ions sulfuriques formés dans la solution absorbante d'eau oxygénée par des ions baryum, en déterminant le point final par conductimétrie (après addition de nitrate d'argent lors de la présence simultanée d'ions phosphoriques)<sup>91</sup>.

Lors de la présence simultanée de phosphore et l'existence d'une liaison semipolaire  $\text{P} \rightarrow \text{S}$  dans les composés analysés, l'auteur signale une oxydation incomplète conduisant à des erreurs par excès du dosage du soufre atteignant 5 à 12 S%.



La courbe de titrage conductimétrique par les ions  $Ba^{2+}$  n'est d'ailleurs plus linéaire avant le point final de titrage, ce qui rend difficile l'extrapolation permettant de déterminer la position du point final réel. Cette non linéarité est attribuée à la présence dans la solution de produits d'oxydation incomplète qui donnent lieu à une variation non stoechiométrique de la conductivité. L'addition d'un excès d'ions  $Ba^{2+}$  rétablit la linéarité de la variation de la conductivité.

## 7.22 Erreurs associées aux titrages

### 7.221 Titrages par le perchlorate de baryum

Kübler et Wagner (A) rappellent que Fritz et Yamamura<sup>93</sup> et, plus tard, Soep et Demoen<sup>138, 139</sup> ont établi que le dosage des ions  $SO_4^{2-}$ , par le perchlorate de baryum en présence de thoron, était gêné par la présence d'ions  $Cl^-$  ou  $NO_3^-$ . Lorsque la substance analysée contient beaucoup de chlore, ou encore lorsque le mode de combustion mis en oeuvre favorise la formation d'oxydes de l'azote, il est possible d'obtenir des résultats de dosages du soufre erronés par excès d'environ 0,5 S%. Les auteurs, mettant en oeuvre un indicateur thoron-bleu de méthylène<sup>144</sup> ont également observé que lors du titrage d'une solution exempte d'ions  $SO_4^{2-}$  mais contenant des ions  $Cl^-$  ou  $NO_3^-$ , il ne se produit pas un virage net et sûr mais que la coloration rose n'apparaît que progressivement, ce qui fait croire à l'existence d'un essai à blanc positif et rend incertain le dosage de traces de soufre.

Ils ont tout d'abord essayé sans succès de modifier les conditions de précipitation du sulfate de baryum en faisant varier la concentration de l'isopropanol ou par l'emploi d'acétone ou de méthanol. Par contre ils ont constaté que l'addition de quelques gouttes de pyridine, d' $\alpha$ -picoline ou de sym-collidine à la solution, éliminait l'influence gênante des ions  $Cl^-$  et  $NO_3^-$  et permettait d'obtenir simultanément un virage plus net. L'action de ces bases n'est d'ailleurs pas uniquement due à l'élévation du pH; si l'on provoque en effet la même élévation de pH par l'addition d'une base plus forte, la morpholine, l'effet désiré ne se produit pas.

Pour les travaux de série, les auteurs effectuent des prélèvements de 2 à 5 mg et dosent, avec une solution titrée de perchlorate de baryum 1/75 N, la solution isopropanolique (isopropanol à 80 pour cent) à titrer, après addition de cinq gouttes de sym-collidine (environ 90 mg), une goutte de solution de thoron (à 0,25 pour cent) et deux gouttes de solution de bleu de méthylène (à 0,0125 pour cent); ils préfèrent la collidine à la pyridine ou à la picoline du fait de son odeur moins désagréable.

Un inconvénient de ce mode opératoire est qu'il interdit, après le dosage de l'ion  $SO_4^{2-}$ , le dosage éventuel d'un halogène par une solution nitrée de perchlorate mercurique en présence de diphenylcarbazoné.

Gouverneur (A) met également en oeuvre le dosage des ions  $SO_4^{2-}$  par le perchlorate de baryum en présence de thoron comme indicateur après minéralisation en fiole de Schöniger. A l'échelle semimicroanalytique à laquelle il travaille (masse des prélèvements analytiques inférieure à 30 mg; masse de soufre à doser inférieure à 3,5 mg) il signale que la présence de chlore ou d'azote dans le produit à analyser n'est pas gênante si les teneurs en ces éléments sont inférieures au double de la teneur en soufre, non plus d'ailleurs que la présence de fluor si sa teneur est inférieure à trente pour cent de la teneur

en soufre; quant à la présence de phosphore et de métaux elle est toujours gênante même si leurs teneurs sont faibles. Il signale en outre qu'il n'est nécessaire de faire une correction d'essai à blanc que dans le cas de l'emploi de capsules en ruban adhésif ('sellotape') (cf. §1.15)

Griepink (A), qui emploie la même méthode de dosage des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  (à l'échelle microanalytique), observe, à l'instar d'Olson<sup>128</sup>, que l'élimination des ions phosphoriques (qui gênent le titrage), à l'aide de carbonate de magnésium ou d'un échangeur d'ions, n'est pas entièrement satisfaisante et que le mode opératoire d'Olson, bien qu'il ait apporté une amélioration, ne conduit pas toujours à des résultats corrects et comporte en outre une importante perte de temps.

Gutbier et Schwabe (A) utilisent également la méthode de Fritz et Yamamura modifiée par Wagner (déjà citée dans ce paragraphe) et remarquent que le titrage conduit à des résultats incertains ou même inexploitablement lorsque le produit à analyser contient des métaux, comme dans le cas fréquent de complexes de matières colorantes. Les métaux rencontrés par l'auteur sont principalement le cuivre, le cobalt et le nickel; ils engendrent, par combustion dans l'oxygène, des oxydes qui se dissolvent dans la solution absorbante; les ions métalliques formés y réagissent alors sur l'indicateur, donnant lieu à un virage coloré de ce dernier avant même que le titrage proprement dit ait commencé.

Afin d'étudier cet effet les auteurs ont effectué diverses recherches qualitatives et quantitatives (qui ont fait l'objet d'un travail de diplôme).

Lors des essais qualitatifs, ils ont ajouté, à quelques gouttes de la solution de l'indicateur déposées sur une plaque d'essais à la touche, des doses variables de solutions de métaux alcalinoterreux ou d'autres métaux à l'aide d'une boucle de platine de 1,5 mm de diamètre; ils ont ainsi montré qu'il suffit de la présence de très faibles quantités d'ions alcalinoterreux, ou d'aluminium, de cuivre, de fer ou de plomb, pour provoquer le virage coloré du thoron mais que, par contre, il faut des quantités plus importantes d'ions d'autres métaux tels que cobalt, nickel, argent, mercure et manganèse (de 1 à 2 mg de métal dans la solution), pour exercer une influence sur l'indicateur, ce qui montre le bien-fondé de leurs précédentes assertions.

Ils ont essayé deux méthodes, en vue d'éliminer la perturbation apportée par la présence des métaux; la complexation des ions métalliques ou leur élimination de la solution à titrer.

Ils ont obtenu des résultats satisfaisants par complexation avec le Komplexon III mais préfèrent cependant la deuxième méthode. A cette fin, ils ont évité l'emploi de réactifs de précipitation qui les auraient conduits à des pertes d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$  mais ont employé l'échangeur de cations Wofatit KPS 200 qui leur a permis d'éliminer complètement des ions métalliques. Leur mode opératoire est le suivant.

Faire tremper dans l'eau la résine échangeuse d'ions, pendant 24 heures et la rincer dans la partie inférieure de la colonne échangeuse représentée sur la *Figure 7.9*.

Activer la résine par traitement avec une solution d'acide chlorhydrique à dix pour cent et la laver ensuite avec de l'eau bidistillée jusqu'à ce que le liquide de lavage soit neutre au papier à pH.

Peser de 3 à 4 mg de substance à analyser en pli de papier filtre. Employer comme solution absorbante dans la fiole de Schöniger 2 ml d'une solution préparée à partir de: eau bidistillée (100 ml), eau oxygénée à 30% (1 ml), solution d'acide perchlorique à 10% (1 goutte).

## ERREURS EN MICROANALYSE ORGANIQUE ELEMENTAIRE

Avant d'allumer le papier filtre, mouiller le bouchon rodé de la fiole avec une peau de chamois humide fixée à une tige de verre, afin d'assurer une bonne étanchéité de la fiole pendant la combustion. Lorsque cette dernière est terminée, agiter vigoureusement la fiole, comme de coutume, pour permettre l'absorption des gaz qui est habituellement complète après dix minutes d'attente.

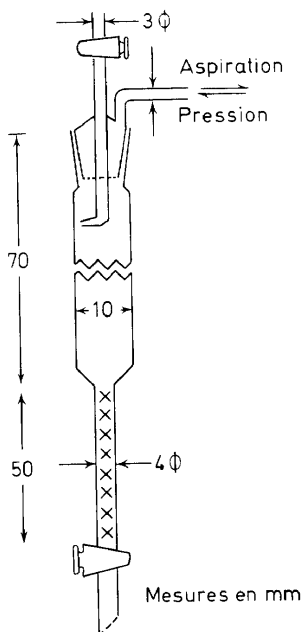


Figure 7.9

Introduire immédiatement la solution absorbante dans la colonne échangeuse par aspiration, à l'aide d'un tube plongeant dans la fiole, et laisser le liquide s'écouler librement sans exercer de pression. Fermer ensuite le robinet de la colonne. Rincer la fiole avec deux fois 2 ml d'isopropanol à 80 pour cent; les liquides de lavage ne contiennent que de faibles quantités d'ions métalliques, les faire traverser la colonne sous légère surpression; ces ions sont entièrement retenus sur la résine. Rincer encore la fiole avec deux fois 2 ml d'isopropanol à 80 pour cent et faire traverser la colonne par les liquides de lavage sous pression. Rincer ensuite avec de l'isopropanol la partie courbée du tube fixée sur le bouchon rodé ainsi que la paroi intérieure de la colonne échangeuse et lui faire traverser la colonne sous pression. Après écoulement complet de cette dernière solution, titrer immédiatement les ions  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Le temps nécessaire à l'élimination des ions métalliques est d'environ quinze minutes.

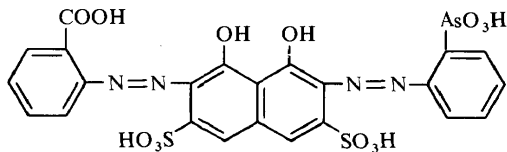
La résine échangeuse d'ions est régénérée toutes les vingt cinq déterminations avec une solution d'acide chlorhydrique à dix pour cent.

### 7.222 Titrages par le nitrate de baryum

Lebedeva et Nikolaeva (A) dosent les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  par le nitrate de baryum 0,02N\* en présence de divers indicateurs après minéralisation de 3 à 10 mg de substance<sup>92, 83, 121</sup>, par combustion en fiole de Schöniger de composés solides cristallisés contenant carbone, hydrogène, oxygène, azote, halogènes

\* Le titre de la solution de nitrate de baryum a été établi par rapport à le teneur en soufre d'un composé organique de référence tel que la sulfanilamide.

et soufre et comprenant des polymères dans lesquels le soufre peut être sous forme de thioesters ou de groupes sulfiniques. La solution absorbante de la fiole est un mélange de 10 ml d'eau distillée, et de 3 gouttes d'eau oxygénée à 30 pour cent, lors de l'analyse de composés ne contenant que les éléments C, H, O, S, et un mélange de 10 ml d'eau distillée, de 1 ml de soude 0,5N et de deux gouttes d'eau oxygénée à 30 pour cent lors de l'analyse de composés contenant, en surcroît, azote et halogènes. Les auteurs utilisent divers indicateurs du point final de titrage: le mélange thoron + bleu de méthylène<sup>121</sup>, les indicateurs du type 'carboxyarsenazo'<sup>125</sup> c'est-à-dire l'acide (arsono-2' benzène-azo)-2 (carboxy-2'' benzène-azo)-7 dihydroxy-1,8 naphthalène disulfonique-3,6 de formule:



ou encore le rouge d'alizarine S; ils obtiennent des résultats de précision classique mais signalent qu'il convient de prendre des précautions spéciales lors de l'emploi du troisième. Le rouge d'alizarine S est en effet très sensible à l'action de l'eau oxygénée, c'est pourquoi il est nécessaire de détruire complètement cette dernière, soit par évaporation de la solution en présence de poudre de platine, jusqu'à obtention de sels humides, soit par traitement par la formaline<sup>113</sup>.

Le rouge d'alizarine permet de déterminer des teneurs en soufre comprises entre 2 et 20 pour cent sur des prélèvements de 3 à 10 mg; il est également possible de déterminer des teneurs plus élevées, à condition de réduire les masses des prélèvements analytiques entre 1 et 2,5 mg et d'employer, en conséquence, une microbalance très précise, telle que la Mettler M-5.

Lors de l'analyse de composés ne contenant que les éléments carbone, hydrogène, oxygène et soufre, les auteurs procèdent également à un titrage acidimétrique direct de l'acide sulfurique formé par la soude 0,01N (réf. 132, p 125, 129); ils ont essayé différents indicateurs colorés pour déterminer le virage final: rouge de méthyle, mélange de rouge de méthyle et bleu de méthylène, rouge d'alizarine S; c'est le second d'entre eux qui permet l'obtention des meilleurs résultats.

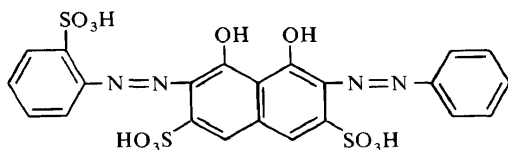
Enfin Lebedeva et Nikolaeva (A) indiquent comparativement que la méthode la plus sûre et la plus universelle de dosage du soufre est celle qui comporte une minéralisation par hydrogénation à haute température (cf. réf. 94, 106 p 88) et un dosage iodométrique de l'hydrogène sulfuré formé: elle présente comme inconvénient, par rapport aux précédentes, la durée élevée de la détermination et la nécessité d'un appareillage spécial.

Jamaleev, Kuznecova et Škurko (A) utilisant également le nitrate de baryum comme réactif titrant des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  après minéralisation par combustion en fiole de Schöniger, de façon sporadique, lorsque la méthode d'hydrogénation qu'ils utilisent généralement<sup>94, 106 p 88</sup> est mise en défaut, comme dans le cas du chlorure de l'acide  $\beta$ -chloroéthynylesulfonique ou de ses dérivés.

Ils emploient alors une fiole de 250 à 350 ml et brûlent le prélèvement analytique (3 à 10 mg) dans une gélule\* disposée dans un panier de toile de platine suspendu à l'extrémité du fil de platine support<sup>113</sup>. La solution absorbante de la fiole est une solution d'eau oxygénée à six pour cent. Pour le titrage des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  par le nitrate de baryum, les auteurs emploient comme indicateur l'alizarine sulfonate de sodium; ils remarquent cependant que ce dernier ne donne pas lieu à un virage net, du jaune au rose-jaune, en fin de titrage et qu'en conséquence il ne convient pas lorsque la masse du prélèvement analytique est de l'ordre de grandeur du milligramme. Bien qu'en général, la reproductibilité des résultats soit satisfaisante, il arrive que certaines teneurs en soufre isolées ainsi déterminées diffèrent de  $\pm 0,5$  à 2 S% de la teneur théorique. Par ailleurs, l'apparition de points noirs, sur le platine, après combustion, peut éventuellement correspondre à des résultats erronés par défaut.

En utilisant comme indicateur le dérivé carboxyarsenazo de l'acide phénylarsonique déjà cité<sup>125</sup>, les auteurs ont obtenu des résultats satisfaisants lors de l'analyse de produits contenant C, H, O, N, S et halogènes, dérivés du dithiocyanobutène, de teneurs en soufre variant de 18 à 43 S%; toutefois la présence de phosphore est gênante du fait de la formation d'ions  $\text{PO}_4^{3-}$  qui donnent lieu au titrage du phosphore.

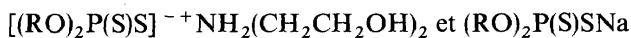
Dans le cas de l'analyse de produits contenant du phosphore en plus des éléments déjà cités, ils ont essayé un autre indicateur<sup>135</sup>, en milieu acétonique à 50 pour cent à un pH de 2,75 à 4,00 l'acide phénylazo-2(sulfo-2' benzène-azo)-7 dihydroxy-1,8 naphthalène disulfonique-3,6



Les analyses effectuées avec ces deux indicateurs donnent des écarts entre les teneurs trouvées et les teneurs théoriques atteignant  $\pm 0,5$  à 2 S%.

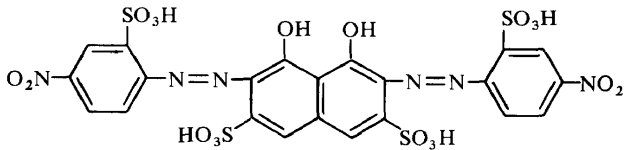
Strukova (A), comme les précédents, minéralise (3 à 10 mg) en fiole de Schöniger et utilise des gélules pour la combustion de composés liquides; elle titre les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  par le nitrate de baryum en solution 0,02N hydroéthanolique (1/1) et utilise comme indicateur soit le thoron ou le mélange thoron bleu de méthylène<sup>84</sup>, soit le 'carboxyarsenazo' déjà cité.

Lors de l'application de cette méthode au dosage du soufre en présence de phosphore dans des composés tels que



les résultats trouvés sont erronés par excès. La méthode reste cependant applicable à condition de titrer à  $\text{pH} = 2$  en présence de 'nitrochromazo'<sup>110</sup> acide bis (nitro-4' sulfo-2' benzène-azo)-2, 7 dihydroxy-1,8 naphthalène disulfonique-3,6.

\* L'emploi de la gélule doit être éliminé lorsque le produit à analyser passe à travers la gélatine comme l'acide thioacétique, par exemple.



7.223 *Titrages par le chlorure de baryum*

Il semble intéressant de signaler ici une étude des erreurs inhérentes à un dosage baryométrique complexométrique du soufre en présence (ou en l'absence) de zirconium décrit par Terent'eva et Bernackaya (A) (cf. §11.53) bien que ces auteurs ne l'aient pas mis en oeuvre après minéralisation en fiole de Schöniger. Il comporte la précipitation des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  par un excès connu d'ions  $\text{Ba}^{2+}$  (solution titrée de chlorure de baryum) et le dosage en retour de cet excès par le trilon (EDTA) avec détection ampèrométrique du point équivalent.

7.224 *Titrages par le nitrate de plomb*

Butterworth (A) travaille à l'échelle semi-microanalytique sur des prélèvements de 5 à 10 mg. Elle titre les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  par le nitrate de plomb 0,02N en présence de dithizone comme indicateur<sup>80, 145</sup>.

Afin d'éliminer différents facteurs de perturbation, la solution absorbante de la fiole de 250 ml (2 ml de soude 0,1N, 3 ml d'eau et trois ou quatre gouttes d'eau oxygénée à 30 pour cent) subit le traitement suivant avant titrage.

Après transvasement dans un béccher de 50 ml et addition d'une à deux gouttes d'acide nitrique concentré, la solution est évaporée à sec en vue d'éliminer les halogènes; le résidu est humidifié et évaporé à nouveau puis il est dissous dans l'urée et évaporé une fois encore pour éliminer les nitrites. Le résidu est redissous dans l'eau puis sa solution est neutralisée et additionnée de 1 ml d'acide acétique 0,01N et 25 ml d'acétone et enfin titrée.

7.3 METHODE DE ZIMMERMANN

Lévy et Cousin (A) mettent en oeuvre la méthode de Zimmermann<sup>149</sup> qui comporte une attaque du prélèvement analytique par le potassium, en tube scellé, suivie de l'entraînement, par un gaz vecteur, de l'hydrogène sulfuré obtenu par réaction de l'acide chlorhydrique sur la masse d'attaque, précipitation de sulfure de cadmium et titrage iodométrique de ce dernier.

Ces auteurs (qui utilisent l'azote comme gaz vecteur) signalent une erreur systématique par excès, d'ordre de grandeur variable dont l'origine est probablement due à la présence d'impuretés réductrices dans l'alcool méthylique servant à la destruction de l'excès de potassium, après minéralisation, lorsque la température de l'eau de la canalisation qui circule dans le réfrigérant à reflux de l'appareil de distillation est trop élevée. Les impuretés sont alors entraînées par l'azote vecteur et conduisent à la consommation d'iode, lors du dosage iodométrique final du sulfure de cadmium, et, par conséquent, à des résultats erronés par excès. Il suffit de refroidir l'eau qui circule dans le réfrigérant à une température inférieure à 15°C pour éliminer cette cause d'erreur.

Lévy et Cousin (A) font également état d'erreurs systématiques par excès affectant les résultats du microdosage du soufre lors de la présence simultanée de phosphore dans les composés analysés (exemple: orthodiéthylthiophosphate d'ammonium). Ces erreurs peuvent s'interpréter dans le cadre de l'hypothèse suivante: le phosphore pourrait réagir sur le potassium, lors de la minéralisation, avec formation d'un phosphure qui serait ensuite décomposé par l'acide chlorhydrique, en même temps que le sulfure de potassium, pour donner naissance à de l'hydrogène phosphoré qui serait entraîné par le gaz vecteur en même temps que l'hydrogène sulfuré; l'hydrogène phosphoré pourrait perturber, par sa présence, le dosage iodométrique final du sulfure de cadmium, conduisant ainsi à des résultats erronés par excès, par consommation d'iode.

Afin de supprimer cette cause d'erreur, il suffit de prolonger le balayage de l'appareil par l'azote, lors du dégagement d'hydrogène sulfuré, pendant une vingtaine de minutes après précipitation du sulfure de cadmium; l'hydrogène sulfuré éventuellement présent dans la solution acétique d'acétate de cadmium est alors entraîné par le gaz vecteur hors de cette solution.

#### 7.4 METHODES DIVERSES ET REMARQUES GENERALES SUR LE CHOIX DE METHODES DE MINERALISATION

Diuguid (A) signale qu'il a abandonné diverses méthodes classiques pour le dosage du soufre:

- (i) la méthode par combustion sèche, sûre mais trop lente,
- (ii) la méthode à la microbombe de Parr du fait des résultats variables des essais à blanc dûs à l'attaque du verre en milieu alcalin.
- (iii) la méthode de Carius, du fait de l'incommodité du travail en tubes scellés et des erreurs dues aux fragments de verre produits lors de l'ouverture des tubes.

Il donne la préférence à la méthode comportant une attaque par l'acide perchlorique et une pesée du sulfate de baryum décrite en renvoi\*.

D'après lui cette méthode serait seule sûre pour le dosage de faibles teneurs de soufre (0,1 à 1 pour cent) dans les cires organiques. Lors de l'analyse de ces cires sur des prélèvements de 0,1 à 2 g, il apparait un danger d'explosion après carbonisation; afin de l'éviter il convient d'attaquer d'abord ces cires par de l'acide nitrique concentré, puis par de l'eau régale avant l'addition

---

\* L'attaque du prélèvement analytique est effectuée en micromatras de Kjeldahl par 2 ml d'acide perchlorique (70 à 72 pour cent), 3 ml d'acide nitrique concentré et trois gouttes de brome. Les micromatras de Kjeldahl sont équipés de réfrigérants à reflux, en verre, remplis de billes de verre Pyrex. Les matras sont chauffés, au reflux pendant 45 à 60 minutes ou encore jusqu'à ce que le volume restant du mélange acide soit d'environ 0,2 ml (les vapeurs des acides perchlorique et nitrique sont absorbées dans un laveur alcalin connecté à la trompe à eau). Après addition de 0,5 à 1 ml d'acide chlorhydrique concentré, le chauffage au reflux est poursuivi pour éliminer les traces d'ion nitrique. Les acides résiduels (sulfurique et perchlorique) sont alors transvasés dans un vase à évaporer de 125 ml, portés à l'ébullition, additionnés de 0,5 ml d'une solution de chlorure de baryum à 10% et concentrés à un volume d'environ 1 ml; après addition d'une goutte de solution saturée d'acide picrique, le mélange est dilué à 3-5 ml, laissé au repos pendant 24 heures et filtré sur microcreuset de porcelaine filtrante avec entraînement des dernières traces de sulfate de baryum par lavages alternés à l'eau et l'alcool. Il est également possible d'adapter un dosage titrimétrique pour remplacer le pesage du sulfate de baryum.

d'acide perchlorique à 70 à 72 pour cent. D'une façon générale cette méthode appliquée à la détermination de toutes teneurs en soufre (0,1 à 99 S%) permet d'obtenir une précision élevée (une à deux parties pour mille). Pour des prélèvements normaux de 2 à 5 mg, il n'existe pas de danger d'explosion.

Quant à Lebedeva et Nikolaeva (A) d'une part, Jamaleev, Kuznecova et Škurko (A), d'autre part, ils considèrent que la méthode la plus universelle de dosage du soufre est l'hydrogénation à température élevée suivie d'un dosage iodométrique ultérieur<sup>94, 106 p 88</sup> à quelques exceptions près (cf. les derniers auteurs déjà cités §7.222).

D'autres mettent en oeuvre les dosages simultanés du carbone, de l'hydrogène et du soufre après combustion pyrolytique dans l'oxygène ou la détermination gravimétrique du soufre par pesée du sulfate d'argent, lorsque la méthode de combustion en fiole de Schöniger est mise en défaut; ce sont, par exemple Reznickaya (A) (cf. §7.212)<sup>109</sup> ou encore Jamaleev, Kuznecova et Škurko déjà cités dans le précédent alinea<sup>106, 108</sup>.

Dixon (A) indique que la minéralisation de composés soufrés contenant une liaison semi-polaire P → S est incomplète tant par combustion en fiole de Schöniger (cf. §7.212) que par attaque par le peroxyde de sodium en microbombe de Parr et par combustion dans la flamme d'un chalumeau oxyhydrique. Seule est complète la combustion dans l'oxygène en présence d'oxyde tungstique WO<sub>3</sub> (semblable à la combustion mise en oeuvre pour les microdosages du carbone et de l'hydrogène en présence de phosphore); elle est associée à l'absorption des oxydes du soufre sur de l'argent électrolytique et le titrage du sulfate d'argent, après sa mise en solution, par de l'iodure de potassium.

Sur une remarque de Steyermark (A) concernant le choix des méthodes de minéralisation, se reporter également au paragraphe 5.5.

Sur une méthode de dosage du soufre comportant une minéralisation par fusion avec le carbonate de sodium, oxydation ultérieure en solution par l'eau oxygénée, précipitation des ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> par un excès de solution titrée d'ions Ba<sup>2+</sup> et titrage en retour de l'excès d'ions Ba<sup>2+</sup> par une solution titrée de trilon avec détermination ampèrométrique du point d'équivalence, en présence ou en l'absence de zirconium, cf. paragraphe 11.5 et suivants.



## 8. MICRODOSAGE DU FLUOR

### 8.1 METHODES COMPORTANT UNE MINERALISATION PAR COMBUSTION EN FIOLE REMPLIE D'OXYGENE (FIOLE DE SCHÖNIGER)

#### 8.11 Erreurs associées à la combustion

##### 8.111 Effet de mode opératoire

Debal et Lévy (A) font état d'erreurs systématiques par défaut de dosage du fluor, de l'ordre de grandeur de quelques unités de la teneur centésimale, lors de l'emploi de gélules comme supports combustibles de prélèvements analytiques de 3 à 6 mg pour la minéralisation par combustion en fiole de Schöniger<sup>120</sup>. Cet effet se manifeste lors du dosage du fluor en de nombreuses substances (trifluoroacétanilide, polytétrafluoroéthylène ou téflon, polyfluorotrichloroéthylène ou hostaflon, etc. . . ), malgré l'addition au prélèvement analytique de réactifs tels que peroxyde de sodium, chlorate de potassium, nitrate de potassium, nitrate d'ammonium et glucose.

L'emploi de papier filtre, selon Schöniger<sup>137a,b</sup>, comme support combustible du prélèvement analytique, sans réactif d'addition, conduit également à l'obtention de résultats erronés par défaut lors de l'analyse des substances citées mais l'addition de glucose au prélèvement analytique permet l'obtention de résultats corrects. Cet effet aurait, selon les auteurs, les causes hypothétiques suivantes:

- (i) combustion plus lente en papier filtre qu'en gélule.
- (ii) génération de vapeur d'eau dûe à la combustion du glucose facilitant la minéralisation (formation d'acide fluorhydrique).

##### 8.112 Effets des propriétés physicochimiques des composés analysés

Jackson (A) signale l'obtention de résultats erronés par défaut pour l'analyse de produits porteurs du groupe  $-\text{CF}_3$  ou d'un cycle benzénique, après combustion en fiole de Schöniger.

Par contre, pour Carroll (A) le groupe  $-\text{CF}_3$  nécessite rarement l'emploi d'un oxydant supplémentaire, le chlorate de potassium, lors de la combustion, sous réserve que cette dernière soit effectuée en fioles de 500 ml et que les masses des prélèvements analytiques n'excèdent pas 3 à 8 mg.

Gel'man et Kiparenko (A) font état de résultats de dosage du fluor irréguliers et entachés d'erreurs par défaut, de plusieurs unités des teneurs centésimales, après combustion selon Schöniger<sup>137a,b</sup> de prélèvements de 2.5 à 5 mg insérés dans une spirale de platine<sup>97</sup>, absorption des produits de combustion dans l'eau distillée et titrage par le nitrate de thorium en présence d'alizarine sulfonate de sodium en milieu tamponné<sup>107,96</sup>. La cause de ces erreurs est la minéralisation incomplète des composés analysés du fait de leur stabilité thermique ou de leur volatilité.

Ces composés ont des teneurs en fluor comprises entre 50 et 80 pour cent et sont:

- (i) soit des solides dont certains sont volatils et se subliment entre 0° et 20°C;
- (ii) soit des liquides dont certains sont volatils et bouillent entre 22° et 200°C.

Ils comprennent des produits aliphatiques perfluorés, des produits saturés

ou non saturés partiellement fluorés, le perfluorobenzène, le perfluoro-naphtalène etc.

Afin d'obtenir des résultats satisfaisants, la méthode a dû subir les modifications ci-après<sup>95</sup>:

- (i) augmentation du volume de la zone portée à température élevée,
- (ii) augmentation du temps de combustion,
- (iii) augmentation de l'efficacité du processus d'oxydation.

En outre, tout prélèvement de liquide volatil est réparti au sein d'un important substratum de mousse de matière plastique et pesé dans un récipient scellé. Ces conditions sont réalisées comme suit:

- (i) le prélèvement est pesé dans un récipient de polyéthylène à paroi épaisse pesant 20 à 30 mg; si le prélèvement est liquide, le fond du récipient est garni d'un petit morceau de mousse de polyuréthane qui l'absorbe;
- (ii) le pesage des composés volatils est effectué en récipient scellé;
- (iii) le récipient garni du prélèvement est enveloppé dans un pli de papier filtre qui a été imprégné d'une solution saturée de nitrate de potassium puis séché à l'air;
- (iv) la combustion est effectuée en fiole de 500 ml.

Le *Tableau 8.14* montre, à titre comparatif, les résultats obtenus avec ou sans modification du mode opératoire.

*Tableau 8.14*

Composé analysé	Teneur en fluor calculée (F%)	Erreur entachant la teneur en fluor trouvée ( $\Delta F\%$ ) par la méthode de Schöniger	
		non modifiée	modifiée
$(CF_3)_2CH-CO-NHC_6H_5$	42,04	- 2,88	-0,35
$  \begin{array}{c}  \text{NH} \\  \parallel \\  \text{C}-(CF_2)_8-\text{C} \\  \parallel \qquad \qquad \parallel \\  \text{NH}_2 \qquad \qquad \text{NH}_2  \end{array}  $	62,55	- 4,76	+0,14
$(CF_2=CF_2)_n$	76	-12,88	-0,11
$C_6F_6$	61,29	- 4,93	+0,25

Diakur (A) met également en oeuvre la technique de Schöniger<sup>137a</sup> pour la combustion de prélèvements analytiques de 2 à 7 mg dans une fiole de 500 ml garnie d'une solution absorbante composée de 10 ml d'eau bidistillée et de trois gouttes d'une solution de soude caustique à dix pour cent; il effectue le titrage des ions  $F^-$  par le nitrate de thorium en présence d'alizarine sulfonate de sodium<sup>107</sup>. Il rapporte des difficultés de minéralisation pour l'analyse de composés aromatiques aisément sublimables à teneur en fluor élevée (15 à 56 F%) et fondant entre 23° et 199°C.

Lors de la combustion de tels produits, il observe en effet l'apparition de vapeurs qui se condensent immédiatement à la partie supérieure de la fiole, avant même que le papier filtre qui enrobe le prélèvement analytique ait

complètement pris feu. Il s'ensuit des erreurs *par défaut* entachant les résultats du dosage du fluor dont plusieurs exemples figurent sur le *Tableau 8.15*.

Tableau 8.15

Composé	Propriétés physiques ( $T$ = température de fusion)	Teneur en fluor calculée (F %)	Ordre de grandeur de l'erreur ( $\Delta F$ %)
octafluoronaphtalène	$T = 85^\circ$ à $86^\circ\text{C}$ aisément sublimable	55,86	jusqu'à -6
<i>p</i> -amino tétrafluorobenzoate de méthyle	$T = 114^\circ\text{C}$ non hygroscopique	84,10	-0,6
acide <i>p</i> -aminotétrafluorobenzoïque	$T = 182^\circ\text{C}$ non hygroscopique	36,40	-1
octafluorobenzidine	$T = 180^\circ\text{C}$	46,06	-5

En vue d'éliminer ces erreurs, l'auteur a essayé d'améliorer le processus de combustion, soit en ajoutant au prélèvement analytique quelques gouttes d'iso-octane, soit en le disposant dans une ampoule capillaire à parois minces en polyéthylène et en imprégnant le pli de papier filtre avec une solution de nitrate de potassium, soit enfin en fixant sur le bouchon de la fiole une cloche en verre destinée à maintenir dans la flamme les substances en cours de sublimation.

Seule la technique de la cloche en verre a permis l'obtention de meilleurs résultats; c'est ainsi que dans le cas de l'octafluoronaphtalène, les écarts entre six valeurs trouvées pour le dosage du fluor et la valeur calculée ont été les suivants exprimés en teneurs centésimales  $\Delta F$  %: -0,35; +0,22; -1,02; -0,50; -0,30.

## 8.12 Erreurs associées au titrage

Debal et Lévy (A) dosent les ions  $F^-$  obtenus par combustion en fiole de Schöniger (cf. §8.111) par un titrage colorimétrique comportant la décoloration du complexe ferrisulfosalicylique par ces ions<sup>112, 87</sup>. Ils signalent différentes erreurs de titrages qui sont examinées dans les paragraphes 8.121 à 8.123.

### 8.121 Ecart à la loi de Lambert-Beer

L'étude préalable de la diminution des densités optiques des solutions ferrisulfosalicyliques, en fonction de la concentration en ions  $F^-$  qui leur sont ajoutés, met en évidence des écarts à la loi linéaire de Lambert-Beer. Afin de tenir compte de ces écarts, les calculs analytiques sont effectués à partir des concentrations et des densités optiques de solutions étalons suffisamment voisines des solutions à analyser. La précédente étude permet de déterminer les concentrations des solutions étalons à préparer pour que les erreurs systématiques commises sur les résultats des dosages du fluor soient négligeables.

Le nombre des solutions étalons nécessaires pour une série d'analyses

est généralement élevé du fait que les écarts à la loi de Lambert-Beer sont relativement importants. L'ordre de grandeur de l'erreur qui serait commise, sans tenir compte de ces écarts, est de 0,5 à 1 F%.

*8.122 Effet de courants d'air ou d'une variation rapide de la température ambiante*

De cet effet, il s'ensuit que les solutions à analyser n'ont pas toutes atteint leur état d'équilibre thermique lors du mesurage de leurs densités optiques; les résultats obtenus pour le dosage du fluor peuvent être alors entachés d'erreurs par excès ou par défaut. Afin de déceler ces éventuelles erreurs, il convient d'effectuer pour chaque série d'analyses deux séries de mesures de densités optiques; les résultats calculés à partir de chaque série de mesures doivent concorder. Si un seul résultat n'est pas satisfaisant, il s'agit vraisemblablement d'une cause accidentelle telle qu'une erreur de lecture, d'une cuve mal essuyée, d'une particule en suspension dans la solution, etc. Si plusieurs résultats ne sont pas satisfaisants, il peut s'agir d'une erreur due aux courants d'air ou à une variation trop brutale de température. Il faut alors recommencer un peu plus tard, une ou deux séries de mesures.

*8.123 Effet dû à l'altération des solutions étalons de fluorure de sodium*

Cet effet se manifeste surtout par la variation progressive du titre des solutions de fluorure de sodium lorsque celles-ci sont conservées dans des récipients en verre. Pour l'éliminer, il convient d'utiliser des flacons de polythène.

**8.2 METHODE COMPORTANT UNE MINERALISATION EN BOMBE PAR LE SODIUM OU LE POTASSIUM METALLIQUES**

Diakur (A) a essayé de minéraliser en bombe, par le sodium ou le potassium métalliques, les composés cités dans le paragraphe 8.112 pour pallier les difficultés rencontrées lors de leur combustion en fiole de Schöniger. Dans ce cas d'autres difficultés sont apparues lors du titrage des ions  $F^-$  par le nitrate de thorium du fait de la présence dans la solution d'une grande quantité de base, la dilution et le prélèvement d'une partie aliquote ne font pas ailleurs qu'augmenter l'erreur. Le remplacement du nitrate de thorium par une solution d'oxychlorure de zirconium s'est révélé inefficace car, pour obtenir un virage net, il est alors nécessaire d'employer une solution très concentrée (0,20 à 0,25N) et qu'en conséquence une différence d'une goutte sur le volume consommé de réactif titrant provoque une erreur qui atteint 0,60 à 1 F%, pour un prélèvement analytique de 5 mg d'un composé dont la teneur est 60 F%.

**8.3 METHODE COMPORTANT UNE MINERALISATION PAR LA CHAUX**

Jackson (A) met en oeuvre, pour doser le fluor, une minéralisation par la chaux à 600°C et une distillation d'après Willard et Winter suivie d'un dosage colorimétrique au SPADNS. Pour les produits qui contiennent un groupement trifluorométhyle ou un cycle benzénique fluoré, les résultats obtenus sont erronés par défaut, du fait probable d'une minéralisation incomplète.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>80</sup> E. E. Archer, *Analyst*, **82**, 208 (1957).  
<sup>81</sup> R. Bennewitz, *Mikrochim. Acta*, 54 (1960).  
<sup>82</sup> L. Blom et M. H. Kraus, *Z. Anal. Chem.* **205**, 54 (1964).  
<sup>83</sup> M. Boetius, G. Gutbier et H. Reith, *Mikrochim. Acta*, 321 (1958).  
<sup>84</sup> G. A. Celisceva, G. M. Cebysceva et G. P. Scerbacev, *Kaoutchouk*, 33-34 (1961).  
<sup>85</sup> S. S. Cruikshank et C. A. Rush, *Microchem. J. Symp. Ser.* **2**, 467 (1962).  
<sup>86</sup> I. K. Čudakova, G. D. Gal'pern et N. P. Volynsky, 'Méthodes d'analyse des composés organiques du pétrole, de leurs mélanges et de leurs dérivés: *Sbornik Izdanie Akad. Nauk SSSR*: Moskva [Recueil de l'édition de l'Académie des Sciences de l'URSS: Moscou] (1960), p. 107. *Revue des exposés de Chimie*, **17**, D130 (1961).  
<sup>87</sup> E. Debal, *Chim. Anal.* **45**, 66 (1963).  
<sup>88</sup> E. Debal et R. Lévy, *Mikrochim. Acta*, 272 (1964).  
<sup>89</sup> A. Dirscherl et F. Erne, *Mikrochim. Acta*, 866 (1961).  
<sup>90</sup> J. P. Dixon, *Anal. Chim. Acta*, **19**, 141 (1958).  
<sup>91</sup> J. P. Dixon, *Analyst*, **86**, 597 (1961).  
<sup>92</sup> J. S. Fritz et M. Q. Freeland, *Anal. Chem.* **26**, 1593 (1954).  
<sup>93</sup> J. S. Fritz et S. S. Yamamura, *Anal. Chem.* **27**, 1461 (1955).  
<sup>94</sup> N. E. Gel'man, *Zavod. Lab.* **8**, 673 (1939).  
<sup>95</sup> N. E. Gel'man et L. M. Kiparenko, *Zh. Anal. Khim.* **20**, 229 (1965).  
<sup>96</sup> N. E. Gel'man, M. O. Korshun et K. I. Novoshilova, *Zh. Anal. Khim.* **15**, 342 (1960).  
<sup>97</sup> N. E. Gel'man et T. M. Shanina, *Zh. Anal. Khim.* **17**, 998 (1962).  
<sup>98</sup> R. D. Gluhovskaya, N. A. Ugolnikov et Z. M. Murav'eva, *Bull. Inst. Polyt. Tomsk*, **92**, 169 (1960).  
<sup>99</sup> P. Gouverneur et C. D. F. Eerbeck, *Anal. Chim. Acta*, **27**, 303 (1962).  
<sup>100</sup> P. Gouverneur et W. Hoedman, *Anal. Chim. Acta*, **30**, 519 (1964).  
<sup>101</sup> F. Holscher, *Z. Anal. Chem.* **96**, 308 (1934).  
<sup>102</sup> G. Ingram, *Mikrochim. Acta*, 877 (1956).  
<sup>103</sup> W. J. Kirsten, *Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta*, **36-37**, 609 (1951).  
<sup>104</sup> A. Konovalov, *Industr. Chim. Belge*, **23**, 19 (1958).  
<sup>105</sup> M. O. Korshun et M. N. Chumachenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **99**, 769 (1954).  
<sup>106</sup> M. O. Korshun et N. E. Gel'man, *Nouvelles Méthodes de Microanalyse Élémentaire*, Goskhimizdat, M. L.: Moscou (1949).  
<sup>107</sup> M. O. Korshun, V. A. Klimova et M. N. Chumachenko, *Zh. Anal. Khim.* **10**, 358 (1955).  
<sup>108</sup> M. O. Korshun et N. S. Sheveleva, *Zh. Anal. Khim.* **7**, 104 (1952).  
<sup>109</sup> M. O. Korshun et N. S. Sheveleva, *Zh. Anal. Khim.* **11**, 376 (1956).  
<sup>110</sup> V. I. Kuznecov et N. N. Basargin, *Zavod. Lab.* **31**, 583 (1965).  
<sup>111</sup> A. Lacourt, *Mikrochim. Acta*, 735 (1954).  
<sup>112</sup> S. Lacroix et M. Labalade, *Anal. Chim. Acta*, **4**, 68 (1950).  
<sup>113</sup> A. I. Lebedeva et I. V. Novozilova, *Zh. Anal. Khim.* **16**, 223 (1961).  
<sup>114</sup> Th. Leipert, *Mikrochem. Pregl. Festschrift*, 266 (1929).  
<sup>115</sup> Th. Leipert, *Biochem Z.* **261**, 436 (1933).  
<sup>116</sup> R. Lévy, *Bull. Soc. Chim. France*, 497 (1956).  
<sup>117</sup> R. Lévy, *Bull. Soc. Chim. France*, 507 (1956).  
<sup>118</sup> R. Lévy, *Monographies de Chimie Organique IV. Microanalyse Élémentaire*. Masson: Paris (1961): (a) p 47; (b) p 64; (c) p 65; (d) pp 88, 89; (e) p 91.  
<sup>119</sup> R. Lévy et B. Cousin, *Méthodes Sélectionnées de Microanalyse Organique Quantitative I. Le Laboratoire de Microanalyse—Balances et Pesées Microanalytiques*. Dunod: Paris (1961).  
<sup>120</sup> R. Lévy et E. Debal, *Mikrochim. Acta*, 224 (1962).  
<sup>121</sup> A. M. G. Macdonald, *Ind. Chem. & Chem. Mf.* **36**, 345 (1960).  
<sup>122</sup> A. M. G. Macdonald, (a) *Mikrochim. Acta*, 73 (1961); (b) *Analyst*, **86**, 3 (1961).  
<sup>123</sup> L. Mázor, *Mikrochim. Acta*, 1757 (1956).  
<sup>124</sup> L. J. Moelants et L. W. M. Wesenbeek, *Mikrochim. Acta*, 738 (1954).  
<sup>125</sup> K. F. Novikova, N. N. Basargin et M. F. Cyganova, *Zh. Anal. Khim.* **16**, 348 (1961).  
<sup>126</sup> I. Oita et H. S. Conway, *Anal. Chem.* **26**, 600 (1954).  
<sup>127</sup> F. H. Oliver, *Analyst*, **80**, 593 (1955).  
<sup>128</sup> A. F. Olson, *Analyst*, **88**, 26 (1960).  
<sup>129</sup> V. A. Orestova et N. A. Nikolaeva, *Zavod. Lab.* **9**, 1069 (1959).  
<sup>130</sup> E. Pella, *Mikrochim. Acta*, 369 (1965).

- <sup>131</sup> E. Pella, *Mikrochim. Acta*, 472 (1961).
- <sup>132</sup> F. Pregl, *Microanalyse Organique Quantitative*, Goskhimizdat, M. L.: Moscou (1934).
- <sup>133</sup> F. Pregl, *Quantitative Organische Mikroanalyse*, 7ème éd. rev. H. Roth, Springer: Vienne (1958).
- <sup>134</sup> M. Reverchon, *Chim. Anal.* **44**, 340 (1962).
- <sup>135</sup> S. B. Savvin et Ju. M. Dedkov, *Zh. Anal. Khim.* **17**, 43 (1962).
- <sup>136</sup> H. J. Schmidt, *Z. Anal. Chem.* **196**, 95 (1963).
- <sup>137</sup> W. Schöniger, *Mikrochim. Acta*, (a) 123 (1955); (b) 869 (1956).
- <sup>138</sup> H. Soep, *Meded. Vlaam. Chem. Ver.* **21**, 31 (1959).
- <sup>139</sup> H. Soep et P. Demoen, *Microchem. J.* **4**, 77 (1960).
- <sup>140</sup> A. Steyermark, H. K. Alber, V. A. Aluise, E. W. D. Huffman, E. L. Jolley, J. A. Kuck, J. J. Moran, C. L. Ogg et C. E. Pietri, *Microchem. J.* **8**, 425 (1964).
- <sup>141</sup> J. Unterzaucher, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **73B**, 391 (1940).
- <sup>142</sup> J. Unterzaucher, (a) *Analyst*, **77**, 584 (1952); (b) *Bull. Soc. Chim. France*, 71C (1953); (c) *Mikrochim. Acta*, 822 (1956).
- <sup>143</sup> F. Vieböck et C. Brecher, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **63**, 3207 (1930).
- <sup>144</sup> H. Wagner, *Mikrochim. Acta*, 19 (1957).
- <sup>145</sup> D. C. White, *Mikrochim. Acta*, 254 (1959).
- <sup>146</sup> D. C. White, *Mikrochim. Acta*, 449 (1961).
- <sup>147</sup> C. L. Wilson and D. W. Wilson, *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol. IV B, p 127. Elsevier: Amsterdam.
- <sup>148</sup> M. K. Zacherl et H. G. Krainick, *Mikrochemie*, **11**, 61 (1932).
- <sup>149</sup> W. Zimmermann, *Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta*, (a) **31**, 15 (1943); (b) **33**, 122 (1947); (c) **35**, 80 (1950); (d) **40**, 162 (1952).

# TABLE DES AUTEURS DES RAPPORTS INDIVIDUELS

Auteurs des rapports individuels	Laboratoires des auteurs	Dates des rapports ou lettres	Thèmes et numérotation (éventuelle) des rapports ou paragraphes des lettres des auteurs	Citations dans le rapport de synthèse. Numéros des paragraphes
J. F. Alicino	Squibb Institute for Medical Research, New Brunswick, N.J. (USA)	20.05.1964	Carbone-hydrogène (lettre: §C—H) Azote (lettre: §N) Soufre (lettre: §S) Oxygène (rapport)	2.13 (Tableau 2.2); 2.141; 2.1512; 2.1513; 2.1516 3.143 7.212 4.32; 4.61; 4.63
L. Blom	Abeilung Allgemeine Analyse, Staatsmijnjen in Limburg, Centraal Laboratorium, Geleen (Pays-Bas)	29.12.1965		
L. M. Brancone	Lederle Laboratories, Organic Chemical Research Section, Pearl River, N.Y. (USA)	2.07.1964	Carbone-hydrogène (lettre: §C—H) Azote (lettre: §N) Halogènes (lettre: §Hal)	2.13 (Tableau 2.2) 3.141; 3.153 5.6
D. E. Butterworth	National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex (Angleterre)	10.08.1964	Carbone-hydrogène (rapport: §C—H) Azote (rapport: §N) Chlore/Brome (rapport: §Cl/Br) Soufre (rapport: §S) Bore (rapport: §B) Oxygène (rapport)	2.13 (Tableau 2.2); 2.1515; 2.152 3.144 5.31; 5.32; 5.36 7.224 10.1 4; 4.11; 4.12; 4.13; 4.14; 4.15; 4.211; 4.212; 4.213; 4.31; 4.6; 4.62
A. Campiglio	Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica dell'Università, Via Taramelli 12 Pavie (Italie)	15.07.1964		
M. A. Carroll	Smith, Kline and French Laboratories, 1500 Spring Garden Street, Philadelphia 1, Pa (USA)	17.08.1965	Carbone-hydrogène (lettre: §C—H) Azote (lettre: §N) Oxygène (lettre: §O) Halogènes et Soufre (lettre: §Hal. et S) Chlore (rapport)	2.1512 3.143 4.64 5.32; 5.35; 6.13; 7.211; 8.112 5.32; 5.35
I. K. Čudakova et A. M. Simongauz	Institut de Synthèse Petrochimique de l'Académie des Sciences de l'URSS, Moscou (URSS)	28.10.1964		
E. Debal et R. Lévy	Service Central de Microanalyse du CNRS, 2, rue H. Dunant, 94 Thiais (France)	29.12.1964	Phosphore (rapport No. 1) Fluor (rapport No. 2) Bore (rapport No. 3) Chlore ou Brome sur banc (rapport No. 4) Chlore ou Brome en bombe de nickel (rapport No. 5) Chlore ou Brome en fiole à oxygène (rapport No. 6) Iode sur banc (rapport No. 7) Iode en fiole à oxygène (rapport No. 8)	9.211; 9.321; 9.322; 9.323 8.111; 8.12; 8.121; 8.122; 8.123 10.1; 10.2 5.21; 5.211 à 5.218 5.4; 5.41; 5.42; 5.43 5.32; 5.33; 5.34; 5.35; 5.36; 5.37 6.121; 6.122; 6.123; 6.22 6.23; 6.24

Auteurs des rapports individuels	Laboratoires des auteurs	Dates des rapports ou lettres	Thèmes et numérotation (éventuelle) des rapports ou paragraphes des auteurs	Citations dans le rapport de synthèse. Numéros des paragraphes
L. N. Diakur	Institut de Chimie organique du Département Sibérien de l'Académie des Sciences de l'URSS, Novosibirsk (URSS)	28.10.1964	Fluor (rapport)	8.112; 8.2
L. I. Diugnid	Du-Good Chemical Laboratory, 1215 Jefferson, St Louis 4, Mo (USA)	29.06.1964	Soufre (rapport: §I—S) Carbone-hydrogène (rapport: §II—C—H) Azote (rapport: §III—N) Phosphore (rapport: §IV—P) Tous éléments (rapport: introduction) Soufre/Phosphore (rapport A) Phosphore/Soufre (rapport B) Carbone-hydrogène/Soufre (rapport C) Carbone-hydrogène/Mercure (rapport D) Généralités et Chlore-brome (lettre)	7.4 2.114; 2.1161; 2.12; 2.13 (Tableau 2.2); 2.1512; 2.1513 3.13; 3.141; 3.158 9.212 1.11; 1.12 7.212; 7.4 9.11 2.153 2.153 1.15; 1.16; 5.38; 5.5
J. P. Dixon	'Shell' Thornton Research Centre, P.O. Box No. 1, Chester (Angleterre)	12.06.1964		
U. Faass	Organisch Chemisches Institut, Technische Universität, 1—Berlin 12, Hardenbergstrasse 34 (RDA)	29.12.1965		
N. E. Gel'man et L. M. Kiparenko	Institut des Composés Organoelementaires de l'Académie des Sciences de l'URSS, Moscou (URSS)	28.10.1964	Fluor (rapport)	8.112
P. Gouverneur	Koninklijke/Shell Laboratorium, Amsterdam, Badhuisweg 3 (Pays-Bas)	4.08.1964	Carbone-hydrogène (rapport No. 1) Carbone-hydrogène (rapport No. 2) Soufre (rapport No. 4) Iode (rapport No. 5) Chlore et Mercure (rapport No. 6) Chlore/Brome (rapport: §C/Bf) Phosphore (rapport: §f) Soufre (rapport: §g) Soufre (rapport)	2.113; 2.114; 2.115; 2.142; 2.1512; 2.1513; 2.1516 2.3 1.15; 5.31; 5.32; 7.211; 7.22 1.15; 5.31; 5.32; 6.21 1.15; 5.31; 5.32; 5.36 5.32; 5.34; 5.38 9.11; 9.13; 9.22; 9.33 7.211; 7.221 7.221
B. F. A. Griepink	Analytisch Chemisch Laboratorium der Rijks-Universiteit te Utrecht, Croesestraat 77A, Utrecht, (Pays-Bas)	30.11.1965		
G. Gutbier et F. Schwabe	Mikrochemisches Laboratorium der Technischen Universität, Dresden (RDA)	11.01.1966		
F. L. Jackson	Proctor and Gamble Co., Research and Development Department, P.O. Box 39175, Cincinnati, Ohio 43239 (USA)	1.10.1965	Oxygène (lettre: §O) Fluor (lettre: §F)	4.67 8.112; 8.3
I. Ja. Jamateev, V. K. Kuznecova et V. N. Skurko	Institut du Comité d'Etat de la Chimie, Moscou (URSS)	28.10.1964	Carbone-hydrogène/Phosphore (rapport I) Soufre (rapport II) Azote-fluor (rapport III) Chlore (rapport IV)	2.4 (Tableau 2.5) 7.222; 7.4 3.154 5.1



H. Jean	19.04.1966	Sûr des Produits Chimiques. Pêchinerie St. Gobain. Centre de Recherches de la Croix de Berry, 187/184 av. Aristide Briand, 92-Antony (France)	Oxygène (rapport)	4.62; 4.64
R. Kübler et H. Wagner	9.07.1964	AG, Bâle (Suisse)	Iode (rapport)	6.22
A. I. Lebedeva et N. A. Nikolaeva	20.10.1964	Institut des Composés Macromoléculaires de l'Académie des Sciences de l'URSS, Leningrad	Soufre (rapport)	7.21
R. Lévy et B. Cousin	29.12.1964	Service Central de Microanalyse du CNRS, 2 rue H. Dunaunt, 94-Thiais (France)	Carbone-hydrogène (rapport)	2.115; 2.13 (Tableau 2.2)
			Carbone-hydrogène/Azote (rapport No. 9-1)	7.22; 7.4
			Carbone-hydrogène/Azote (rapport No. 9-1)	2.141
			Carbone-hydrogène/Azote (rapport No. 9-1)	2.1171; 2.13 (Tableau 2.2)
			aromatiques (rapport No. 9-2)	2.1512
			Carbone-hydrogène/Fluor (rapport No. 9-3)	2.142
			Carbone-hydrogène/Azote (rapport No. 9-4)	2.1515
			Carbone-hydrogène/Bore (rapport No. 9-5)	3.142
			Azote (Hautes teneurs) (rapport No. 10-1)	3.12
			Azote (Composés volatils) (rapport No. 10-2)	3.155
			Azote/Bore (rapport No. 10-3)	4.62; 4.63
			Oxygène (Essais à blanc) (rapport No. 11-1)	4.5
			Oxygène (Teneurs élevées) (rapport No. 11-2)	4.22; 4.64
			Oxygène/Soufre (rapport No. 11-3)	4.64
			Oxygène/Soufre (rapport No. 11-4)	4.4
			Oxygène (Composés volatils) (rapport No. 11-5)	7.3
			Soufre (rapports Nos. 12-1 et 12-2)	1.13
			Tous éléments (rapport No. 13)	2.1515
			Carbone-hydrogène (rapport 1)	4.4
			Oxygène (rapport 2)	3.151
			Azote (rapport 3)	4.65
			Oxygène (rapport)	
S. Mizukami	20.06.1964	Shionogi Research Laboratory, Shionogi & Co. Ltd, Fukushima-ku, Osaka (Japon)	Chlore-brome-iode/Soufre (rapport)	5.22 (5.221 à 5.223); 6.123; 7.1; 7.11; 7.12
P. B. Olson	28.05.1964	Central Research Laboratories, Analytical Research and Services, 2301 Hudson Road, St Paul, Minn. 55119 (USA)	Chlore-hydrogène (lettre: §CH)	2.1171
E. Pella	30.12.1965	Istituto Carlo Erba Per Ricerche Terapeutiche, Via C. Imbonati 24, Milan (Italie)	Chlore (lettre: §C)	5.31
D. B. Ratcliffe	3.11.1965	Central Electricity Generating Board, Research and Development Dept. Marchwood Engineering Laboratories, Marchwood, Southampton, Hanis (Angleterre)		

Auteurs des rapports individuels	Laboratoires des auteurs	Dates des rapports ou lettres	Thèmes et numérotation (éventuelle) des rapports ou paragraphes des auteurs	Citations dans le rapport de synthèse. Numéros des paragraphes
T. V. Reznickaja	Institut de Recherches Scientifiques sur les Produits Organiques Intermédiaires et les Colorants, Moscou (URSS)	26.10.1964	Carbone-hydrogène/Halogènes et Soufre (rapport)	2.1541
C. A. Rush	Chemical Research Division, Edgewood Arsenal, Maryland 21010 (USA)	12.10.1965	Soufre (rapport) Carbone-hydrogène (lettre §CH) Azote (lettre: §N) Oxygène (lettre)	7.212; 7.4 2.13 (Tableau 2.2); 2.141; 2.1512; 2.1513 3.141; 3.143; 4.66; 4.67 4.65
S. A. Shrader	Dow Chemical Co., Special Services Laboratory, 574 Building, Midland, Michigan (USA)	21.09.1965 15.06.1964	Carbone-hydrogène (Composés instables) (lettre: §I) Oxygène (lettre: §II)	1.13; 1.14 4.4
A. Steyermark	Hoffmann-La Roche, Nutley 10, N.J. (USA)	29.07.1964	Carbone-hydrogène/Bore, Fluor, Arsenic et Mercure, Liquides volatils (lettre: §IÜ) Azote/Bore (lettre: §IV) Halogènes (lettre: §V)	2.111; 2.12; 2.13 (Tableau 2.2); 2.1512; 2.1514; 2.1517; 1.15 3.13; 3.155 5.32
M. P. Strukova	Institut Moscovite de Technologie Chimique, M.V. Lomonosov, Moscou (URSS)	28.10.1964	Azote (rapport) Chlore-brome-iode-soufre (rapport) Soufre (rapport I)	3.141 5.5; 6.3; 7.4 7.211; 7.222
N. V. Sverkanova, W. M. Aksemenko et R. D. Glibovskaja	Institut Polytechnique, S.M. Kirova de Tomsk, Tomsk (URSS)	28.10.1964	Titane (rapport II) Chlore-brome (rapport)	11.1 5.35
E. A. Terent'eva et M. V. Bernackaya	Institut des Composés Organoelementaires de l'Académie des Sciences de l'URSS, Moscou (URSS)	28.10.1964	Zirconium et Soufre (rapport)	7.223; 11.5