A. Montiel 1 B. Welte

L'absorption atomique indirecte. Une extension du domaine analytique couvert par l'absorption atomique

(Conférence présentée, le 23 mars 1983, à la Journée de spectrométrie atomique du GAMS, à Paris).

Introduction

L'absorption atomique est une technique spectrométrique très bien adaptée au dosage des éléments métalliques totaux. En revanche, elle se prête mal au dosage des métalloïdes, des anions, des composés organiques ou des formes spécifiques de métaux (9, 44). L'absorption atomique peut pallier ces lacunes et permet de régler certain problèmes analytiques. Le principe général est pour tous ces cas de dosage, de trouver un élément dosable en absorption atomique qui permet de retrouver la concentration de l'espèce à

Les méthodes de dosage indirectes sont basées sur plusieurs principes: précipitation, complexation-extraction, étude d'une interférence.

I. Précipitation

Dans cette technique, le dosage peut s'effectuer de plusieurs façons : soit par ajout d'un excès de réactif et dosage dans le surnageant de l'élément ajouté, soit par dosage après redissolution du précipité.

Sur ce principe peuvent être dosés:

- 1: les anions qui donnent un sel insoluble: sulfate (13, 41, 48), chlorure (14, 17, 52), sulfure (9, 48), phosphate (9).
- 2. les agents oxydants ou réducteurs qui transforment un élément donné en une forme insoluble : iodures (8, 45).
- 3. les composés qui se complexent en donnant une molécule insoluble: perchlorates (4, 24), détergents non-ioniques (46, 49,
- 4. les composés qui, suivant le pH, sont solubles ou insolubles sous forme libre ou complexée: pouvoir complexant d'une eau (5, 18, 22, 30, 38).

II. Complexation - extraction

Dans ce cas, le composé à doser réagit avec un complexant contenant un métal, le complexe étant extrait de la phase aqueuse par un solvant. On peut aussi extraire un métal sous une forme donnée qui seule se combine avec un complexant organique extractible. Dans ce cas, le choix du solvant est primordial. Plusieurs métaux peuvent être utilisés.

II.1. Dosage utilisant un complexe à base de cuivre

1. Orthophénantroline cuivrique.

A l'aide de ce réactif peuvent être dosés : les détergents anioniques

- (3, 32, 33, 34, 36), les détergents cationiques (32), les bases organiques cationiques (2), les perchlorates (15).
- 2. Complexe pyridine-cuivre.
- A l'aide de ce réactif peuvent être dosés : les cyanates (42), les thiocyanates (25).
- 3. Néocuproïne cuivreuse.
- A l'aide de ce réactif peut être dosés : les perchlorates (10), les nitrites, nitrates et composés organonitrés (19, 27, 29), l'acide phtalique (28).
- 4. Bis-éthylène diamine cuivrique.

A l'aide de ce réactif peuvent être dosés : les détergents anioniques (13, 16).

II.2. Dosage utilisant le molybdène

A l'aide de cet élément peuvent être dosés indirectement : le phosphore (14, 21, 24, 39, 40, 54), le silicium (14, 21, 23), l'arsenic (53).

II.3. Dosage utilisant le cobalt

A l'aide du cobaltithiocyanate d'ammonium peuvent être dosés : les détergents non-ioniques (11), les détergents cationiques (35).

II.4. Dosage d'éléments à un état d'oxydation donné en faisant réagir un réactif spécifique de la valence.

Sur ce principe peuvent être dosés: le sélénium IV (31, 43), le chrome VI (1, 9, 14, 17), le chrome III (7), le soufre IV (SO2), le fer ferreux II (9), le fer ferrique III, l'arsenic V (40), l'étain II (40).

III. Utilisation des interférences

III.1. Interférence dans la flamme

Sur ce principe peuvent être dosés: phosphore (9, 12, 20, 37), sulfate (9, 37), silicate (37), protéines (9), glucose (9).

¹ Service de contrôle des eaux de la Ville de Paris, 144, avenue Paul Vaillant-Couturier, 75014 Paris.

III.2. Interférences sur la complexation et l'extraction d'un métal

Sur ce principe peuvent être dosés: l'EDTA (9), sulfures (6, 9), perchlorates (15), iodures (26), métaux précieux: argent, or, platine (26).

Conclusion

Cette étude bibliographique montre que l'absorption atomique indirecte peut permettre de résoudre certains problèmes analytiques.

Les méthodes décrites donnent des limites de détection comparables ou même inférieures à celles des autres méthodes utilisables. En ce qui concerne les analyses d'environnement, pour la plupart des éléments cités, les limites de détection sont inférieures. Cependant, une très grande attention doit être apportée aux interférences et autant au choix des solvants d'extraction utilisés, notamment en ce qui concerne leur solubilité dans l'eau.

Ces techniques sont donc tout à fait complémentaires des autres techniques utilisées au laboratoire.

Bibliographie

- (1) AFNOR, Norme NF T 90-112, Avril 1976.
- (2) J. Alary, A. Villet, Conférence présentée à la Journée de la Commission de spectrométrie atomique du GAMS, Thème : Dosages en absorption atomique indirecte, le 23 mars 1983.
- (3) O. Benoit, J. Lamathe, Bulletin de Liaison des Ponts et Chaussées, 1981, 115, 25.
- (4) W. Bodenheimer, H. Weiler, Analyt. Chem., 1955, 27, 1293.
 (5) P. G. C. Campbell, M. Bisson, R. Gague, A. Tessier, Analyt. Chem., 1977, 49, 2358.
- (6) M. R. Ceba, F. V. Jara, Analyst, 1982, 107, 781.
- (7) Y. K. Chau, S. S. Sim, Y. H. Wong, Analyt. Chim. Acta, 1968, 43, 13.
- (8) G. D. Christian, E. C. Knoblock, W. C. Purdy, J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, 1965, 48, 877.
- (9) G. D. Christian, F. J. Feldman, Analyt. Chim. Acta, 1968, 40, 173.
- (10) W. J. Collinson, D. F. Boltz, Analyt. Chem., 1968, 40, 1896. (11) J. Courtot-Coupez, A. Le Bihan, Analyt. Letters, 1969, 2, 567.
- (12) W. E. Crawford, C. I. Lin, C. O. Huber, Analyt. Chim. Acta, 1973, 64, 387.
- (13) P. T. Crisp, J. M. Eckert, M. A. Gibson, G. F. Kirkbright, T. S. West, Analyt. Chim. Acta, 1976, 87, 97.
- (14) F. Ecrement, G. Barroin, dans « Spectrométrie d'absorption atomique. Applications à l'analyse chimique », Tome II, Masson, édit. Paris, 1971, p. 402.
- (15) M. S. Fritz, J. E. Abbink, P. A. Campbell, *Analyt. Chem.*, 1964, 36, 2123.
- (16) M. J. Gagnon, Water Research, 1979, 13, 53.
- (17) J. W. Gambrell, Atom. Absorp. Newsletters, 1972, 11, 125.

- (18) B. T. Hart, Environ. Technol. Letters, 1981, 2, 95.
- (19) M. E. Houser, M. I. Fauth, Microbiochemical Journal, 1970, 15,
- (20), C. O. Huber, U.S. Nat. Tech. Inform. Serv., PB Rep. N° 223338/5, avail. NTIS, 1973, 46 pp.
- (21) T. R. Hurford, D. F. Boltz, Analyt. Chem., 1968, 40, 379.
- (22) D. R. Jones, S. E. Manaham, Analyt. Chem., 1977, 49, 10.
- (23) G. F. Kirkbright, A. M. Smith, T. S. West, Analyst, 1967, 92, 411.
- (24) G. F. Kirkbright, M. Marshall, Analyt. Chem., 1973, 45, 1610.
- (25) J. M. Kruse, M. G. Mellon, Analyt. Chem., 1953, 25, 446.
- (26) A. Kuldvere, Analyst, 1982, 107, 1343.
- (27) T. Kumamaru, E. Tao, N. Okamoto, Y. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 1965, 38, 2204.
- (28) T. Kumamaru, Y. Hayashi, N. Okamoto, E. Tao, Y. Yamamoto, Analyt. Chim. Acta, 1966, 35, 524.
- (29) T. Kumamaru, E. Tao, N. Okamoto, Y. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 1966, 38, 2204.
- (30) R. Kunkel, S. E. Manahan, Analyt. Chem., 1973, 45, 1465.
- (31) H. K. Y. Lau, P. F. Lott, Talanta, 1971, 18, 303.
- (32) A. Le Bihan, J. Courtot-Coupez, Bull. Soc. Chim. France, 1970, 1, 406.
- (33) A. Le Bihan, J. Courtot-Coupez, Analusis, 1973-1974, 2, 695.
- (34) A. Le Bihan, Thèse de Doctorat ès sciences, Brest, 1976, n° CNRS AO-12 496.
- (35) A. Le Bihan, J. Courtot-Coupez, Analusis, 1976, 4, 58.
- (36) A. Le Bihan, J. Courtot-Coupez, Analytical Letters, 1977, 10, 759.
- (37) C. I. Lin, C. O. Huber, Analyt. Chem., 1972, 44, 2200.
- (38) S. E. Manahan, M. J. Smith, Water and Sewage Works, 1973, sept., 102.
- (39) A. Miyazaki, A. Kimura, Y. Umezaki, Analyt. Chim. Acta, 1981, 127, 93.
- (40) A. Miyazaki, A. Kimura, Y. Umezaki, *Analyt. Chim. Acta*, 1982, 138, 121.
- (41) A. Montiel, La Tribune du Cebedeau, 1972, n° 343-344, 1.
- (42) A. Montiel, Analusis, 1979, 7, 69.
- (43) A. Montiel, Analusis, 1981, 9, 102.
- (44) A. Montiel, Conférence présentée à la Journée de la Commission de spectrométrie atomique du GAMS, Thème : Dosages en absorption atomique indirecte, le 23 mars 1983.
- (45) C. L. Newberry, G. D. Christian, J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, 1965, 48, 322.
- (46) J. Oliver, C. Preston, Nature, 1949, 162, 242.
- (47) J. Rodier, Livre : Analyse de l'eau, Tome I, Dunod, édit., Paris, 5° éd., 1976.
- (48) D. A. Roe, P. S. Miller, L. Lutwak, Analyt. Biochem., 1966, 15, 313.
- (49) C. B. Shaeffer, D. Critchfield, Analyt. Chem., 1947, 19, 432.
- (50) J. C. Sheridan, E. Lau, B. Z. Senkowski, Analyt. Chem., 1969, 41, 247.
- (51) D. G. Stevenson, Analyst, 1954, 79, 504.
- (52) U. Westerlund-Helmerson, Atomic Absorption Newsletter, 1966, 5, 97.
- (53) Y. Yamamoto, T. Kumamaru, Y. Hayashi, T. Kamada, Bunseki Kagaku, 1973, 22, 876.
- (54) W. S. Zaugg, R. J. Knox, Analyt. Chem., 1966, 38, 1759.