

UNIVERSITE D'ALGER
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

2/69
180

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

THESE DE FIN D'ETUDES

**Dosage d'Elements Traces
dans la Pyrite d'El-Halia**

Proposée Par
LE SERVICE DES MINES

Etudiée par
LAHOUARI SELLAFF
Sous la Direction de
M PAUL VERMANDE

1969

1414

U N I V E R S I T E D' A L G E R

E C O L E N A T I O N A L E P O L Y T E C H N I Q U E

D E P A R T E M E N T

D E

G E N I E C H I M I Q U E

D O S A G E D' E L E M E N T S T R A C E S D A N S

L A

P Y R I T E D' E L H A L I A

T H E S E D E F I N D' E T U D E S

S O U T E N U E P A R :

LAHOUARI SELLAÏ

LE 24 - 6 - 1969

D E V A N T L A C O M M I S S I O N D' E X A M E N

P R E S I D E E P A R :

M. THYRION Dc ES-SCIENCES

E X A M I N A T E U R S :

M. VERMANDE Dc INGENIEUR

Mme NEZZAL INGENIEUR

M. OUSSEDIK INGENIEUR

JE DEDIE CE TRAVAIL A TITRE POSTHUME A MON
PERE B O U M E D I E N N E

=====

QUE MA MERE ET MES FRERES SAID ET BOUALEM
TROUVENT ICI L'EXPRESSION DE MA PROFONDE
AFFECTION

=====

QU'IL ME SOIT PERMIS DE REMERCIER
ET D'EXPRIMER MA RECONNAISSANCE A
TOUS LES PROFESSEURS DU GENIE CHI-
MIQUE QUI ONT CONTRIBUE A MA FORMATION
ET PLUS PARTICULIEREMENT A
MONSIEUR PAUL VERMANDE

=====

MES REMERCIEMENTS A MES
CAMARADES ET AMIS POUR
LEURS ENCOURAGEMENTS ET
LEUR COLLABORATION

=====

I N T R O D U C T I O N

nous.

La direction des Mines a demandé en octobre 1968 de déterminer la teneur des Eléments traces, or et bismuth principalement dans la pyrite du gisement d'El Alia.

Il est d'usage en chimie analytique de qualifier de "trace" tout élément dont la concentration dans un milieu défini est insuffisante pour permettre sa détermination quantitative par le truchement de techniques d'analyse chimique classique (volumétrie, gravimétrie). La recherche des "Eléments traces" exige l'utilisation de techniques sensibles et précises : on fait appel pour cela à des méthodes physico-chimiques, spectrophotométrie (spectre d'absorption) spectrographie (spectre d'émission), polarographie (diffusion des Electrolytes).

La précision du dosage à effectuer pour un élément trace est fortement influencée par la présence d'autres ions dont les concentrations sont beaucoup plus importantes. Il est indispensable donc dans un premier temps de procéder à une analyse classique des principaux éléments (Fe, S, Al, SiO₂, Ca).

P L A N

I. DETERMINATION DE LA COMPOSITION DE L'ECHANTILLON

- DOSAGE DU FER
- DOSAGE DU SOUFRE
- DOSAGE DU CALCIUM
- DOSAGE DU RESIDU INSOLUBLE
- DOSAGE DE L'ALUMINIUM

II. ANALYSE SPECTROGRAPHIQUEIII. SPECTROPHOTOMETRIE

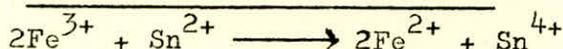
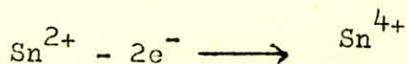
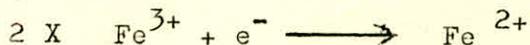
- COURBES D'ETALONNAGE DE L'OR
- COURBE D'ETALONNAGE DU BISMUTH
- COURBE D'ETALONNAGE DU CUIVRE
- COURBE D'ETALONNAGE DU NICKEL
- COURBE D'ETALONNAGE DU MANGANESE

IV. RADIOACTIVATIONV. CONCLUSION

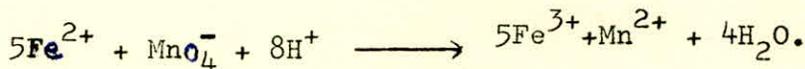
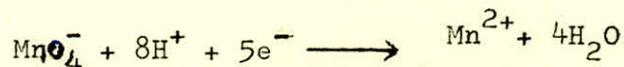
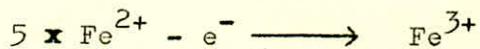
Détermination de la composition de l'échantillon :DOSAGE DU FER :

La pyrite est un polysulfure de fer répondant à la formule FeS_2 . On le met en solution par une attaque acide (HCl , HNO_3) dans ces conditions le fer est au degré d'oxydation III et les ions sulfures ont été oxydés en sulfates.

Le Fe^{3+} est réduit en Fe^{2+} par du SnCl_2 suivant la réaction :

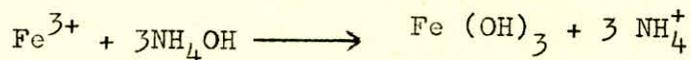


Le fer Fe^{2+} est ensuite dosé par le permanganate jusqu'à coloration rose en milieu acide suivant la réaction:

MANIPULATION :

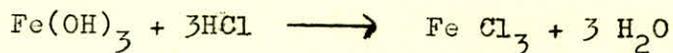
On pèse 0,5 gr de pyrite (3 essais par échantillon), on les transvase dans un becher de 400 ml, on ajoute 8 ml de HNO_3 concentré et 2 ou 3 ml de HCl concentré. On dissout le produit sans trop chauffer. On évapore à sec sur le bain de sable, on ajoute 5 ml de HCl concentré, puis on réévapore à sec pour s'assurer que l'attaque a été totale. On reprend le résidu par 100 ml d'eau distillée et un peu d' HCl concentré.

....
On chauffe à l'ébullition et on ajoute goutte à goutte NH_4OH .

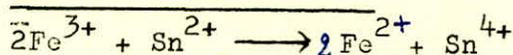
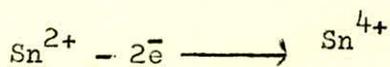
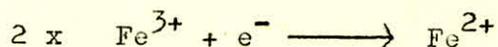


On laisse reposer pendant 10 mn. Le filtrat est recueilli pour le dosage du soufre.

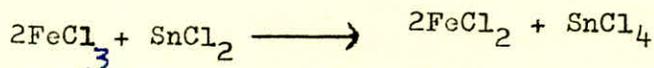
Le précipité est lavé à l'eau chaude, on l'entraîne dans un becher avec de l'eau distillée et un peu de $\text{HCl}(3\text{N})$, on ajoute ensuite 25 ml de $\text{HCl}(12\text{N})$.



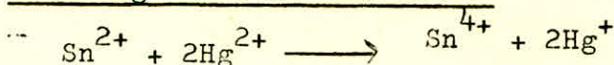
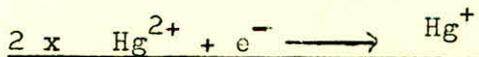
On ajoute à chaud goutte à goutte 10 ml de SnCl_2 jusqu'à décoloration de la solution. Le fer Fe^{3+} est réduit à l'état de Fe^{2+} .



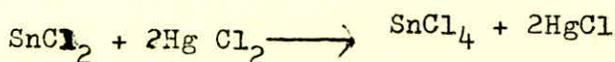
Réaction globale :



On transvase la solution dans un ballon de 1 litre, on ajoute 300 ml d'eau distillée (pour diluer les chlorures) et on oxyde l'excès de SnCl_2

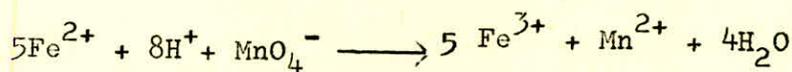
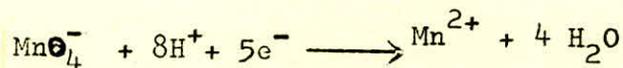
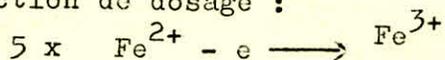


réaction globale :

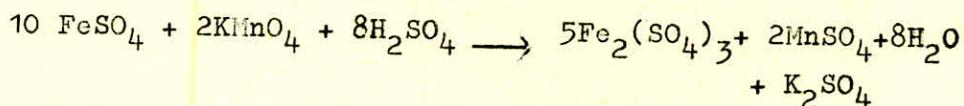


On ajoute ensuite dans le ballon 10 ml de H_2SO_4 Concentré on effectue ensuite le dosage par le permanganate de potassium.

Réaction de dosage :



Réaction globale :



Ex de calcul : Echantillon 1B : 0,5 g

Titre du $KMnO_4$ utilisé : 0,2 N

Volume de $KMnO_4$ trouvé 19 ml

Nombre de milliéquivalent de Fer = $19 \times 0,2 = 3,8$

1 milliéquivalent de fer = 56 mg

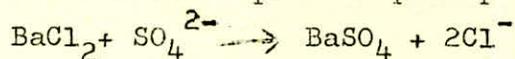
3,8 milliéquivalent de fer = $56 \times 3,8 = 212,8$ mg

Pourcentage de fer : $\frac{0,218 \times 100}{0,5} = 42,56 \%$

ECHANTILLON	ml de K_2CrO_4 0,2N	moyen	% de Fer
1 B	: 19,1 : 19 : 19	: 19,03	: 42,56 %
2 B	: 19,15	: 19,15	: 42,90 %
3 B	: 18,8 : 18,9	: 18,85	: 42,22 %
4 B	: 19,1 : 19,05	: 19,07	: 42,56 %
5 B	: 18,9 : 19	: 18,95	: 42,45 %
6 B	: 18,40 : 18,45	: 18,42	: 41,26 %
7 B	: 18,4 : 18,3	: 18,35	: 41,0 %
8 B	: 18,4 : 18,30	: 18,35	: 41,0 %
9 B	: 18,4 : 18,30	: 18,35	: 41,0 %

DOSAGE DU SOUFRE

Au filtrat contenant les ions sulfates, ajouter quelques gouttes de méthylorange et HCl concentré pour passer en milieu acide (coloration rouge). On chauffe à 80°C, on verse lentement 20 cm³ de BaCl₂. On laisse reposer pendant un quart d'heure, on filtre et on lave à l'eau chaude. On sèche et on calcine à 800°C. On pèse le précipité :



Les résultats de dosage du soufre nous ont été communiqués par le laboratoire des Mines.

ECHANTILLON	% Soufre
1 B	46,15
2 B	46,20
3 B	43,0
4 B	41,50
5 B	45,95
6 B	42,20
7 B	44,0
8 B	41,20
9 B	44,35

Nous avons vérifié la teneur en soufre de l'échantillon IIB et nous avons trouvé une teneur de 45,9% (Moyenne de 2 essais).

DOSAGE DE LA SILICE :

On attaque 1 g de minerai par un mélange acide (de HCl + HNO₃). Après évaporation et reprise par HCl fumant et par l'eau, on filtre le résidu solide qui n'a pas été attaqué par l'acide. Le filtre lavé et séché est calciné dans un creuset à 800°C. Le résidu calciné est principalement constitué de silice et de silicates.

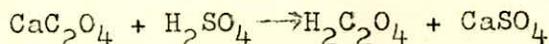
Ex de calcul :

$$\begin{aligned} & 1 \text{ g d'échantillon 3 B} \\ & \text{masse du résidu insoluble} = 56 \text{ mg} \\ & \% \text{ résidu insoluble} = \frac{100 \times 56}{1000} = 5,6 \% \end{aligned}$$

DOSAGE DU CALCIUM //

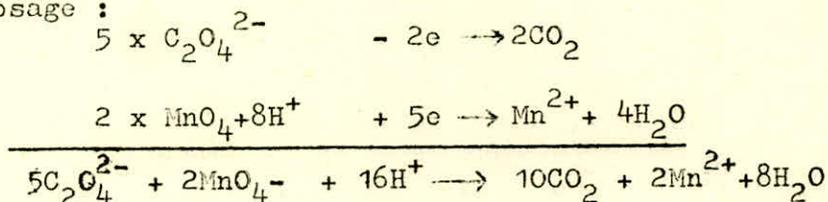
Le calcium est précipité sous forme d'oxalate dans la solution exempte de SiO₂ et d'ions Fe³⁺ Al³⁺ Cr³⁺.

L'oxalate de calcium est dissous dans un excès d'acide sulfurique



L'oxalate est dosé avec du permanganate

réaction de dosage :

Manipulation :

On pèse 1 g de produit que l'on transvase dans un becher de 400 ml et on l'attaque par 20 ml de HCl concentré et quelques gouttes de HNO₃. On ajoute 50 ml d'eau distillée, on précipite à chaud Fe(OH)₃ par NH₄OH concentré, on filtre. Le filtrat est acidulé avec HCl concentré (le moins possible). On porte à l'ébullition. On ajoute 20 ml de (NH₄)₂C₂O₄ à 25%. La température est alors de 80°C. On ajoute lentement NH₄OH. Il y a précipitation de CaC₂O₄. On laisse reposer pendant 1/4 heure. On filtre et on lave avec de l'eau froide contenant un peu de NH₄OH.

On redissout le précipité dans $H_2SO_4(3N)$. On chauffe à $70^\circ C$ et on titre avec $KMNO_4$.

Ex de Calcul :

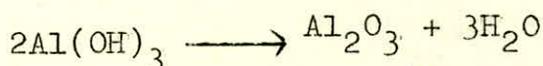
1 g d'échantillon 3B
 3,6 de $KMNO_4$ 0,2N. Ce qui correspond à 0,72 milliéquivalent de Ca.

1 milliéquivalent de Ca = 20 mg
 0,72 " " " = 14,2mg
 $\% Ca = \frac{100 \cdot 14,2}{1\ 000} = 1,42 \%$

DOSAGE

DOSAGE DE L'ALUMINIUM :

On minéralise 1 g de produit par attaque acide, on précipite $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, SiO_2 en ajoutant NH_4Cl et NH_4OH . Le précipité est calciné :



poids du précipité = poids Fe_2O_3 + poids SiO_2
 + poids Al_2O_3

Connaissant le poids du précipité, celui de Fe_2O_3 et de SiO_2 , on peut déterminer le poids de Al_2O_3 .

On a déterminé les compositions de l'échantillon 2B et 3B.

Echantillon	% Fer	% S	% CaO	% Al_2O_3	%	% Total
2 B	: 42,9	: 46,2	: 1,92	: 3,62	: 5,1	: 99,74
3 B	: 42,2	: 43	: 1,90	: 3,85	: 5,6	: 96,55

ANALYSE SPECTROGRAPHIQUE (a,b,)

L'Energie necessaire pour qu'un atome émette une raie de fréquence $\nu = (W_2 - W_1) / h$ est appelée potentiel d'excitation et s'exprime en électron-volt. On conçoit que la production d'une raie spectrale soit essentiellement fonction de la source d'excitation. lorsque l'énergie d'excitation de la source est suffisante pour éliminer définitivement un électron d'un atome, celui est ionisé ; le potentiel d'ionisation exprime l'énergie necessaire pour ioniser l'atome. Toute énergie supérieure au potentiel d'ionisation provoque le déplacement de nouveaux électrons en donnant le spectre de l'ion.

La spectroanalyse qualitative est basée sur l'identification des éléments par le spectre de leurs atomes neutres ou ionisés. Le spectre obtenu est comparé à un spectre étalon.

RESULTATS :

<u>Raies intenses :</u>		:	:	:	:
2 300	Fe	:	2 368	Fe	:
2 301	Fe	:	2 375	Fe	:
2 303	Fe	:	2 376,7	Fe	:
2 305	Fe	:	2 379	Fe	:
2 308,7	Fe	:	2 381	Fe	:
2 313	Fe	:	2 383,7	Fe	:
2 314,5	Fe	:	2 384	Fe	:
2 327	Fe	:	2 385	Fe	:
2 331,5	Fe	:	2 389	Fe	:
2 333	Fe	:	2 391	Fe	:
2 339,6	Fe	:	2 394,6	Fe	:
2 345	Fe	:	2 585	Fe	:
2 348,5	Fe	:	2 598	Fe	:
2 353,9	Fe	:	2 599	Fe	:
2 359,5	Fe	:	2 611	Fe	:
2 361	Fe	:	2 613	Fe	:
2 365	Fe	:	2 621,8	Fe	:
		:			:
		:		2 626,5	Fe
		:		2 628,5	Fe
		:		2 679,5	Fe
		:		2 714	Fe
		:		2 718,5	Fe
		:		2 721	Fe
		:		2 723,8	Fe
		:		2 734,5	Fe
		:		2 736,5	Fe
		:		2 739,5	Fe
		:		2 746	Fe
		:		2 750	Fe
		:		2 757	Fe
		:		2 804	Fe
		:		2 813	Fe
		:		2 824	Fe
		:		2 838	Fe

2 896	Fe	:	2 965	Fe	:	3 000	Fe
2 929	Fe	:	2 974	Fe	:	3 020	Fe
2 935,5	Fe	:	2 993,8	Fe	:	3 037	Fe
2 957	Fe	:			:		

Cr?
Co.?

Raies moyennes : 1 12

2 373	<u>Al</u> , <u>Cr</u> , <u>Co</u> , Sb	:	3 015	Ca, <u>Cr</u>
2 378	Al, <u>Co</u> , Os, -	:	3 055	Al, Mn, Ni, <u>Co</u>
2 435	Si, Mi, Mb	:	3 057	Al, Ni, U, Ta
2 439	Si, <u>Co</u>	:	3 059	Al, <u>Cr</u> , Th
2 443	Si, Ph,	:	3 064	Al, <u>Co</u> , Ni
2 506	Si, Cu, <u>Co</u>	:	3 082	Al, Mn, <u>Co</u>
2 514	Si, Sb, <u>Cr</u>	:	3 093	Al, Cu, Nb
2 516,2	Si, Ru, <u>Cr</u>	:	3 269	Ca, Mn, <u>Cr</u>
2 520	Si, Re, W	:	3 286	Ca, Ni, <u>Cr</u> , <u>Co</u>
2 524	Si, Ni, Bi	:	3 344	Ca, <u>Cr</u> , La
2 528	Si, <u>Cr</u> , Ba, Ru	:	3 350	Ca, Ti, <u>Cr</u>
2 532	Si, Ni	:	3 474	Ca, <u>Cr</u> , <u>Co</u>
2 567,9	Al, Si	:	3 486,5	Ca, Ni
2 575	Al, Mn, V	:	3 905	Si, Ti, V
2 652	Al, Mn, Sb	:	3 934	Ca, V, Sr
2 660	Al, Cd, Sn	:	3 944	Al, V, Ti
2 881,5	Si, Mn, Sb, Rh	:	3 961	Al, <u>Zr</u> , Ti
2 987,8	Si, Rh, <u>Cr</u> , <u>Co</u>	:	4 226	Ca, <u>Cr</u> , Ge
2 995	Ca, Ni, <u>Cr</u> , <u>Co</u>	:	4 240	Ca, U, <u>Cr</u>
2 997	Ca, Cu, <u>Cr</u>	:	4 302	Ca, Zr, Ta
3 001	Ca, Rh	:	4 307	Ca, <u>Cr</u> , Ce
3 006	Ca, Mn, Rh	:	4 318	Ca, <u>Ti</u> , Sr
3 009	Ca, Sn, Mn, <u>Co</u>	:	4 425	Ca, <u>Ti</u>

Raies faibles :

2 455	Li, W, Ru	:	2 529,5	Li, Fe, Mn
2 456	Rh, Co, As	:	2 530	Fe, Cr, Co
2 457,4	Mo, Nb, Ru, Fe	:	2 535	Fe, Mn, Ti
2 459	Rh, Co, W	:	2 536,2	Fe, Hg, Rh, Ti
2 462	Co, Fe, W	:	2 538	Cr, Mo, Fe
2 464	Co, Yb, Ru	:	2 540	W, Mn, Fe
2 465	Ni, Fe, V	:	2 542	Mn, Os, Ru
2 466	Ni, W	:	2 543	Mn, Fe
2 468	Fe, Co, Nb	:	2 548	Co, Fe, V, Ni
2 469	Fe, Rh, Nb	:	2 550	Fe, Cr, Ru
2 470	Fe, Fe, Hf	:	2 553,8	Cr, Ni, Co
2 473	Ni, Cr, Fe	:	2 556,8	Cr, Co, Sn
2 483	Sn, Re, Fe, V	:	2 558	Ru, Sn
2 485,2	Co, Ni, Fe, W, Rh	:	2 559	Ta, Co, Cr
2 487,5	W, Rh, Re, Fe	:	2 560	Cr, Ni, Ta
2 489	Fe, Ni, W	:	2 561	Cr, Ni, Ta
2 491	Cr, Zr, Cu	:	2 563	Mn, Fe
2 492	Cu, Cr, As, Fe	:	2 564	Co, Ru, Th
2 494,5	Co, Ru, Cr, W	:	2 565,5	Ru, Th, Fe
2 495,5	Cr, Ru	:	2 569,2	Zn, Fe
2 497	W, Ru, V	:	2 571,5	Sn, Cr, Co
2 499	Cr, Fe, Co	:	2 573	Mn, Co, Ta
2 500	Cr, Ga	:	2 578	Cr, Fe, Co
2 502	Fe, Cr	:	2 581,2	Fe, Co, Ru, W
2 504	Cr, Ta, Rh	:	2 584,2	Mn, V, Ru
2 504,8	Cr, Ta, Rh	:	2 589	Mn, Ru, Au
2 508	Cr, Fe, Ru	:	2 594,55	Fe, Mn, Sn
2 510	Sb, Rh, Fe, Ni	:	2 597	Mn, Ba, Th, Rh
2 512	Cr, Fe, Co	:	2 599	Fe, Ti
2 517	Cr, Hf, Si	:	2 602	Mn, Mo, W
2 526	Fe, V, Ta, Ti	:	2 608	Fe, Zn, U, Ta
2 527	Fe, Cr, V	:	2 620	Fe, Re, W

2 623	Fe, Cr, Mn, Co	:	2 828	Mn, Fe, U
2 628	Fe, Bi, Pb	:	2 830	Cr, Mn
2 634	Ba, MN, Fe,	:	2 840	Sn, Mn, Cr
2 635	Mn, Fe, Ru, Ta	:	2 843	Fe, Cr, Th, Ta
2 638	Mn, Cr, Cd,	:	2 851	Sb, Ti
2 640	Mn, Ru, Ti	:	2 854	Fe, Ru, V
2 663,8	Fe, Pb, Co, V, W	:	2 855	Cr, V, La
2 664,2	Fe, W, Ta	:	2 858,8	Fe, Cu, Ta
2 667	Mn, Fe, Ru	:	2 871	Cr, Mo, Ru
2 668,5	Fe, Mg, Ti	:	2 884	Fe, Ti, Th, V
2 671	Sb, Cr, Mo	:	2 893	Mn, Cr, La, V
2 673	Mn, Fe, V	:	2 898	As, Fe,
2 675	Ta, Au,	:	2 901	Fe, V
2 678	Cr, Cd	:	2 902	Mg, Re, Mo
2 681	Mn, Mo, Fe	:	2 904,5	Cr, Hf, Fe
2 684	Zn, Mo, Th, Ta, Mn	:	2 907	Mn, Ni, V, Fe
2 685	Mn, Co	:	2 909	Fe, U, Cr
2 687,5	Cr, Mn, Ru, V	:	2 914	Ni, U, Mo,
2 709,5	Cr, Ta, Rh	:	2 922	Cr, Fe,
2 726	Mn, Zn, Cr	:	2 927	Cr, U, Re
2 739,5	Cr, Fe, Ta	:	2 930	Mn, Mo, Re, V, Cr
2 741	Cr, Li, Fe,	:	2 933	Mn, Ru, Ta
2 742,5	Fe, U,	:	2 938	Mn, V, Bi, Mg, Ti
2 744	As, Fe, Ru	:	2 940	Mn, Fe, Hf
2 748,5	Au, Cr, Fe	:	2 941,5	Mn, Fe, V
2 776	Mn, W, Mg, Ru	:	2 947,5	Fe, V, Ru, W
2 778	Mg, Ru, Mn	:	2 953	Cr, Fe, Ta
2 779	Sn, Mg, Mn	:	2 962	Cu, Cr, V, Ta
2 782	Ru, Mn, Ng	:	2 972	Cr, V, Fe
2 787	Sn, Ru, Ta	:	2 980	Cd, Fe, Th
2 788	Fe, Ta, U	:	2 991	Cr, Fe, Ru
2 822	Cr, W	:	3 006	Ca, Ru, Th
2 824	Cu, U	:	3 011	Cu, Mn, Fe
2 826	Cr, Th, Ru, U	:	3 012	Ni, Cu, Fe

3 014	Cr, V, Mo, Fe	:	3 218	Sn, Cr, Rh
3 023	Mn, Mo, Rh, Fe	:	3 220	Pb, Ir, Th
3 024	Bi, U, W	:	3 223	Cu, Sn, Ta
3 029	Cr, e,	:	3 225,2	Ni, Mn, Fe, Ca
3 031	Cr, Ni, Fe	:	3 228	Mn, Fe, Th
3 032	Sn, Cr, As	:	3 229	Fe, Ti, Cr
3 040	Fe, U, V, W	:	3 231	Cu, Os, V
3 046	Mn, Ti, Mo, Th	:	3 233	Cr, Fe, Mn
3 052	Cr, Mo,	:	3 236	Mn, Cu, Fe
3 068	Sn, Bi, Fe	:	3 239	Cr, Ru, Fe, Ti, Ta
3 070	Mn, Th,	:	3 248	Mn, Ta, Ti
3 075	Mn, Fe, As	:	3 253	Mn, Cr, Fe
3 076,5	Bi, Zn, Ru	:	3 255	Cr, Fe, Mn
3 078	Fe, Ta, Os	:	3 259	Cr, Fe, Mn
3 094	Cu, Fe, Nd	:	3 266	Cu, Cr, Th
3 124	Cr, U, V	:	3 268,5	Mn, Cu, Fe
3 126	Hg, Fe, Cu, Co	:	3 271	Ni, Fe, V, Ta
3 143	Fe, Ti, V, Ta	:	3 274	Ca, Fe, Ru
3 148	Mn, Cr, Ti	:	3 292	Ca, Fe, Cu, Nb
3 155	Cr, Fe, Mo	:	3 295,8	Cr, Mn, Ru
3 157	Fe, Os, Ru	:	3 302	Zn, Cr, Na
3 179,9	Cr, Ca, Rh, U	:	3 311,5	Mn, Cr, U
3 187,5	Cr, V, Mo, Th	:	3 324	Cr, Th
3 198	Cr, Ni, Ru	:	3 332	Cr, Mg, Ti, Ta
3 200.	Ni, Fe, U	:	3 335,5	Cr, Cu, Ti, Re
3 202, <u>8</u>	Ni, Fe	:	3 336,8	Cr, Ru, Mg
3 205	Fe, U, Nb	:	3 353	Cr, Ru, Hf
3 206	Mn, Ta, Nb	:	3 365	Cr, Cu, Ni
3 208	Cu, V, Th, Ta	:	3 367	Ni, Mo, Be, Th
3 213	Mn, Fe, Os	:	3 379	Fe, Cr, Nb
3 216	Cr, Mn, Th, Mo	:	3 392,5	Ni, Cr, Fe

3 394	Cr, Ti, Fe	:	3 445	Cr, Fe, Os, Nb
3 397,5	Bi, Cu,	:	3 457	Cr, Cu, V, Th
3 401,5	Ni, Fe, Ri	:	3 460	Cr, Mn, Re
3 403	Cr, Ni, U	:	3 465	Cr, Ti
3 407,5	Cr, Fe, Ti	:	3 466	Cr, Co
3 411	Cr, Fe, Ru	:	3 469,5	Cr, Th, V
3 422	Fe, Cr, Ni	:	3 472	Cr, Ru, Rh
3 435	Cr, U, Th, Ru	:	3 477	Cr, Ti, V
3 436	Cr, Ru, U	:	3 479	Cr, Zr, Nb
3 440	Cu, Fe, Nb	:	3 483	Ni, Ru

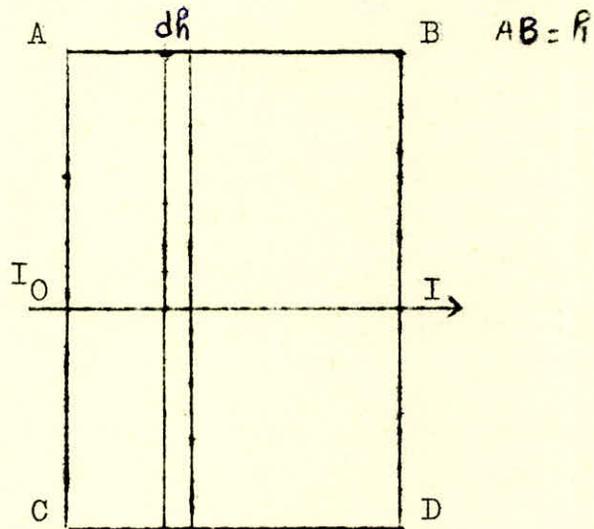
Dans les raies intenses nous avons retrouvé toutes les raies du fer. Parmi les raies moyennes nous avons retrouvé toutes les raies de la silice du calcium silice et aluminium. Quant aux raies faibles nous avons retrouvé de nombreuses raies du manganèse et du cuivre. *du chrome, du nickel, du Bismuth*

DOSAGE PAR SPECTROPHOTOMETRIE (c)

L'analyse spectrophotométrique consiste à déterminer la concentration d'une substance d'après l'absorption par cette substance d'une radiation monochromatique caractéristique.

- Lois d'absorption de la lumière par les liquides :

Loi de LAMBERT :



Supposons que le flux lumineux traverse la colonne de la solution ABCD dans la direction indiquée. Examinons à l'intérieur de cette colonne une couche infiniment mince d'épaisseur dh . En traversant cette couche, l'intensité de la lumière varie de la quantité $-dI$ très petite, l'intensité I est supposée constante au moment où elle traverse la couche indiquée.

On estime que la diminution de l'intensité est proportionnelle à l'intensité I dans la couche considérée et à son épaisseur

$$- dI = KI dh$$

$$\frac{dI}{I} = -K dh$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -Kh$$

$$I) \quad \log \frac{I_0}{I} = K_h$$

Par convention :

$$\log \frac{I_0}{I} = \text{densité optique}$$

$$\frac{I_0}{I} = \text{transmission}$$

Loi de BEER:

De la même manière, on admet que la variation de l'intensité de la lumière $-dI$ en présence d'une augmentation infiniment petite de la concentration de la substance absorbant la lumière est proportionnelle à I et de

$$- dI = KI dc$$

$$\frac{dI}{I} = -K dc$$

$$\ln \frac{I_0}{I} = Kc$$

$$II) \quad \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c$$

d'après l'équation I et II on voit que la densité optique $\log \frac{I_0}{I}$ est proportionnelle à l'épaisseur de la couche de la solution et à sa concentration. Une valeur proportionnelle à deux autres est proportionnelle à leur produit tenant compte de cela, on peut écrire :

III $\log \frac{I_0}{I} = \epsilon hc$ loi de BEER- LAMBERT

h = épaisseur de la couche de la solution

c = la concentration de la solution

ϵ = coefficient d'extinction molaire

en portant $\log \frac{I_0}{I} = f(c)$ on obtient une droite de pente ϵh

On voit d'après cette formule que la mesure de la densité optique de la solution à analyser nous permet de déterminer sa concentration en se référant à une courbe d'étalonnage préalablement établie.

Difficultés de la Méthode (d)

En spectrophotométrie, l'ion à doser voisine avec divers ions étrangers qui peuvent influencer sur sa coloration. Cette influence se manifeste comme suit :

- Les ions étrangers peuvent soit former avec le réactif utilisé lors du dosage des complexes colorés, soit fixer le réactif sans créer un produit coloré.

- Il existe des ions étrangers qui ont leur propre coloration.

- Les ions étrangers peuvent se présenter comme des anions qui fixent le cation à doser en un composé ou en un complexe dissocié.

On est donc obligé soit d'éliminer l'influence exercée par les ions étrangers par des procédés chimiques (dissimulation) soit établir des courbes d'étalonnage contenant les mêmes substances étrangères.

SEPARATION PAR EXTRACTION (e)

Définition :

Elle consiste à faire passer une particule d'un solvant dans un autre (en général de l'eau dans un solvant organique) ou l'inverse.

Exemple :

Si on introduit une particule A à l'état moléculaire non dissociable dans deux solvants, on aura l'équilibre suivant :



A cet équilibre, correspond une constante d'équilibre

Kp égale à :

$$Kp = \frac{A_{\text{solvant 2}}}{A_{\text{solvant 1}}}$$

Kp est appelé coefficient de partage : c'est une constante pour une substance à une température donnée.

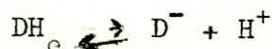
$A_{\text{solvant 2}}$ = concentration de A dans le solvant 2

$A_{\text{solvant 1}}$ = concentration de A dans le solvant 1

Pour une bonne extraction Kp doit être aussi grand que possible. Si la première extraction n'est pas quantitative, on en fera une deuxième et même une troisième si cela est nécessaire.

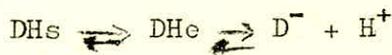
Calcul d'un rendement :

La dithizone est un complexe très utilisé en chimie analytique tant pour l'extraction que pour le dosage des métaux. C'est un acide faible. Sous forme moléculaire DH, elle est très peu soluble dans l'eau. Elle se dissocie partiellement suivant l'équation :



$$K_{ab} = \frac{|D^-| |H^+|}{DHe}$$

Dans un système eau-solvant organique (dithizone) on a les équilibres suivants :



$$K_p = \frac{DH_s}{DHe}$$

Comme DH est très peu soluble dans l'eau la plus grande partie de la forme non dissociée passe dans le solvant d'où K_p grand.

Soit DH_t la quantité initiale totale de dithizone. Lors de l'extraction elle se répartit entre l'eau $DHe + D^-$ et le solvant DH_s . Après extraction si le volume d'eau est V et celui du solvant V_1 , on a :

$$DH_t = DH_s V_1 + DHe V + D^- V$$

Le pourcentage de dithizone extraite c'est à dire le rendement de l'extraction sera :

$$R \% = \frac{|DH_s| V_1 100}{|DH_s| V_1 + |DHe| V + |D^-| V}$$

$$|DHe| = \frac{|DH_s|}{K_p} \quad D^- = \frac{K_{ab} |DHe|}{|H^+|} = \frac{K_{ab} |DH_s|}{K_p |H^+|}$$

En remplaçant $|D^-|$ par sa valeur dans l'expression du rendement on a :

$$R \% = \frac{|DH_s| V_1 100}{|DH_s| V_1 + \frac{DH_s}{K_p} V + \frac{K_{ab} DH_s}{K_p |H^+|} V}$$

En simplifiant par DH_s on a l'expression du rendement :

$$R \% = \frac{V_1 100}{V_1 + \frac{V}{K_p} + \frac{K_{ab} V}{K_p |H^+|}}$$

Pour l'extraction de la dithizone, on a K_p de 10^6 pour le chloroforme et de 10^4 pour le tétrachlorure de carbone.

Possibilité de la méthode : (e,f)

L'extraction est une des meilleures méthodes de séparation tant par sa sélectivité, sa rapidité que par la variété des analyses qu'elle permet. Les particules à extraire peuvent être à l'état moléculaire c'est à dire sans charge électrique (I_2FeCl_3) ou à l'état d'ions (Fe^{3+}, Cu^{2+}). Les ions sont très solubles dans l'eau et insolubles dans les solvants organiques inertes. Pour faire passer un ion de l'eau dans le solvant, il faut par conséquent le faire entrer dans une combinaison moléculaire en général un complexe. On doit ajouter dans l'eau ou dans le solvant un complexant; le plus souvent le complexant est un acide ou une base organique faible; aussi sera-t-il selon le PH cation, anion ou molécule neutre. Le rendement de l'extraction variera avec le PH. Les complexes minéraux et organométalliques extractibles peuvent être classés en 3 catégories:

- Un certain nombre de sels minéraux sont solubles dans les solvants organiques suffisamment polaires pour solvater des molécules minérales (éthers, ester, cétone). Ces sels solubles sont en général des complexes, par exemple le chlorure ferrique ($FeCl_3$), chlorure d'or ($AuCl_3$) sont extractibles par l'éther.

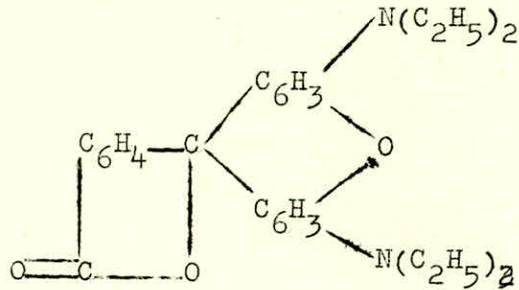
- Des anions minéraux sont solubles dans les solvants organiques peu dissociants sous forme de paires d'ions avec des cations organiques. La solubilité sera favorable à l'extraction si le cation organique est volumineux entraînant la solubilisation de la partie minérale associée.

Par exemple le cation tétraphénylarsonium ϕ_4As^+ , les cations ammoniums quaternaires R_4N^+ sont solubles dans le chloroforme sous forme de sels variés chlorures, nitrates, permanganates et permettant d'extraire ces anions.

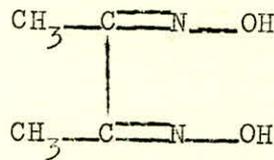
- Une des principales possibilités d'extraction des éléments métalliques largement utilisée en chimie analytique est apportée par les chélates, complexes organométalliques souvent très solubles dans les solvants peu polaires mais très peu dans l'eau. Un certain nombre de molécules organiques ont la propriété de donner des complexes métalliques extrêmement stables où le cation métallique remplace un proton de la molécule organique qui apparaît comme un acide. On utilisera les réactifs suivants (voir page suivante).

R E A C T I F S -a-

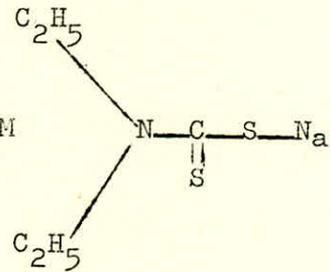
RHODAMINE B



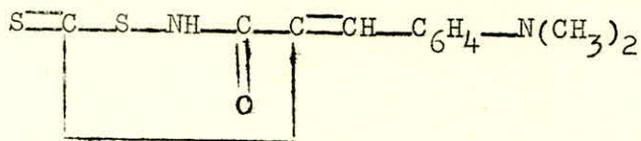
DIMETHYLGLYOXIME



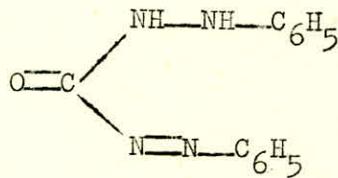
DIETHYLDITHIOCARBAMATE DE SODIUM



RHODANINE



DITHIZONE



DETERMINATION SPECTROPHOTOMETRIQUE DE L'OR (c)

Differentes méthodes ont été proposées pour la détermination spectrophotométrique de l'or. Parmi elles citons :

- Méthode du paradiéthylamino benzylidène-rhodanine : (a)

Ce réactif donne avec les sels d'or en milieu neutre ou peu acide une coloration rouge violet. Cette méthode permet de déceler jusqu'à 0,2 ~~µg~~ µg d'or.

- Méthode de la rhodamine B : (c)

Au (III) donne en milieu acide un complexe violet $AuCl_4^-$ avec un cation de la rhodamine B. Ce composé est extractible par le benzène et l'éther isopropylique. L'extraction dépend de la concentration de l'acide chlorhydrique et des chlorures. Les ions gênants sont Sb^{3+} Fe^{3+} (100 microgrammes).

Durant certaines expériences de détermination de l'antimoine on a remarqué qu'on pouvait déterminer des traces d'or. Les éléments qui gênent sont surtout l'antimoine, le gallium, le platine, et le vanadium. Cette méthode ne permet d'obtenir des résultats corrects et reproductibles que si l'on contrôle rigoureusement la concentration d'acide et de chlorure.

L'éther isopropylique permet une meilleure extraction que le benzène. C'est la méthode qu'on utilisera.

- Réactifs :

Acide chlorhydrique 6M. Ajouter à 250 ml de HCl concentré 250 ml d'eau.

Chlorure d'ammonium saturé : dissoudre 150 g de NH_4Cl dans 500 ml d'eau.

Rhodamine B 0,04 % : dissoudre 200 mg de rhodamine B dans 500 ml d'eau.

Ether isopropylique.

Mode opératoire :

A 1 ml de la solution d'or ajouter 2,5 ml d'acide chlorhydrique 6M, 5 ml de chlorure d'ammonium et compléter à 15 ml. Ajouter 5 ml de rhodamine B puis 10 ml exactement mesurés d'etherisopropylique. Agiter énergiquement 100 fois. Laisser décanter et effectuer la colorimétrie à 565 m μ

Formule des complexes formés

Méthode du violet cristallisé : (g)

Ce réactif donne avec $AuCl_3$ en milieu acide un composé bleu violet extractible par le benzène. Cette méthode permet de déterminer les teneurs supérieures ou égale à un^e PPM.

1 µg/ml

Méthode de $HAuCl_4 - HAuBr_4$: (c)

On extrait $HAuCl_4$, $HAuBr_4$ par l'éther isopropylique. Fe(III) est un peu extrait.

Méthode de l'hydrazide de l'acide formique : (g) →

L'hydrazide de l'acide formique réagit avec les sels d'or en milieu acide pour donner un composé violet. Cette méthode permet de déterminer des teneurs en or de l'ordre de 2 µg/ml.

Résultats :

- Courbe d'étalonnage de l'or sans ions étrangers.

PPM	5	2,5	1,25	0,625
Densité optique	0,245	0,125	0,06	0,0295

Courbe d'étalonnage avec ions étrangers :

100 ml de solution de fer (III) de concentration 4 g par litre + 10 ml de solution de calcium 15,2% + 10 ml de solution d'aluminium 19% + 10 ml de solution d'or 50 PPM. On évapore jusqu'à 100 ml. On obtient une solution de concentration en 5PPM. On effectue la colorimétrie de 1cm^3 de cette solution; On obtient une densité optique

$D_1 = 1,52.$

PPM	5	2,5	1,25	0,625
Densité optique	1,52	0,78	0,40	0,195

ECHANTILLON 2 B :

On minéralise 1g et on complète le volume à 100. On effectue la colorimétrie de 1cm³ de cette solution. On trouve une densité optique D égale à :

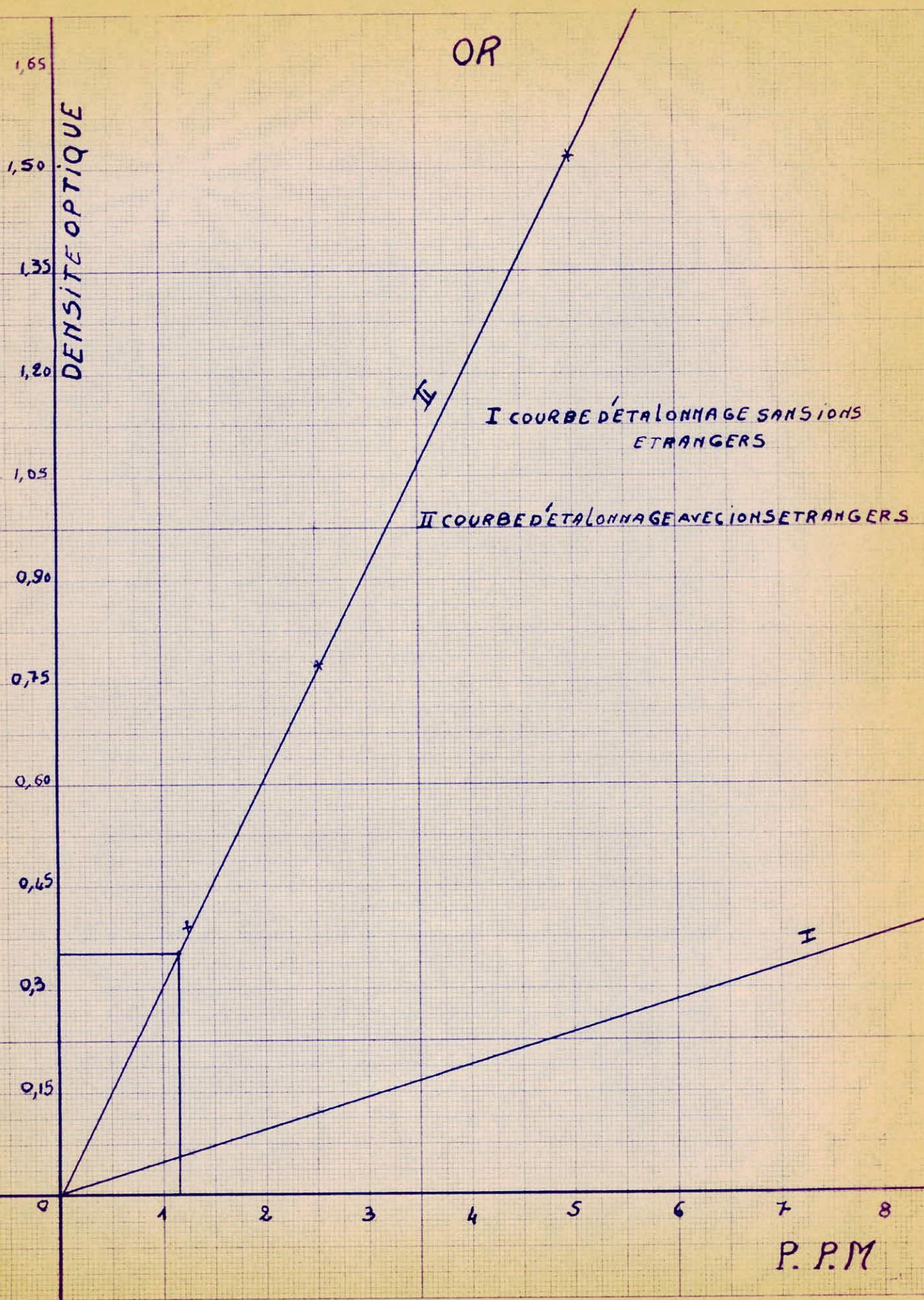
$$D = 0,35 \text{ (moyenne de deux essais)}$$

Ce qui correspond à une concentration de 1,2 PPM

Discussion des résultats :

La méthode utilisée n'est pas très sélective. Les deux courbes de dosage le montrent (milieu riche en fer qui rend complexe l'application de la méthode)

La méthode de détermination spectrophotométrique de l'or la plus sélective est celle qui utilise la rhodanine. Celle ci n'a pu être envisagée car on ne disposait pas de ce produit. 



DETERMINATION SPECTROPHOTOMETRIQUE DU BISMUTH (c)

Beaucoup de procédés ont été développés pour la détermination spectrophotométrique du bismuth en présence d'autres ions :

METHODE à L'IODURE

Une des méthodes classiques de détermination spectrophotométrique du bismuth est basée sur la couleur jaune du complexe du tétraiodobismuthate.

La loi de Beer-Lambert est suivie en présence d'un excès d'iodure (concentration d'iodure supérieure à 1%). Le complexe est soluble dans les alcools, les esters, les cétones. Les oxydants libèrent de l'iode. Ils doivent être réduits. PbI_2 retient Bi et gêne. Beaucoup de cadmium consomme les ions I^- par formation de complexes. L'antimoine donne avec les ions iodures un complexe de tétraiodoantimonate qui possède une bande caractéristique dans la région de l'ultra-violet. Pour la détermination du bismuth dans la région de l'ultra-violet, on recommande l'emploi de HCl pour former un complexe de tétrachlorobismuthate (III) qui absorbe à 327 m μ et permet la détermination du bismuth dans l'ultra-violet avec une bonne précision. Les complexes de tétraiodobismuthate et tétrabromobismuthate absorbent respectivement à 340 et 375 m μ .

2,5 à 3,5 g de KCN par 50 ml d'eau est suffisant pour assurer un maximum d'absorption.

Le tétraiodobismuthate est stable. L'ion ferrique peut libérer suffisamment d'iode pour rendre complexe la détermination spectrophotométrique du Bismuth. On élimine cette interférence soit en complexant Fe^{3+} (complexe fluorure) soit en le réduisant en Fe^{2+} .

Méthode à la Thiourée

Bi (III) donne avec la thiourée en milieu acide fort dilué un complexe jaune qui absorbe à 332 m μ et 470 m μ .

Méthode à la dithizone

De PH2 à 11, le dithizonate de bismuth est orangé et stable. Seul le plomb gêne. On sépare Bi (III) de Pb (II) par extraction du dithizonate de bismuth à PH 2---3. Cette extraction se fait en présence de cyanure. On sépare ainsi le bismuth du Zn (II), Cd(II), Cu (II).

Méthode au diéthylldithiocarbamate :

Le bismuth forme avec le diéthylldithiocarbamate un complexe de couleur jaune. En utilisant un mélange d'E.D.T.A, de cyanure et de NH₄OH, on empêche les ions autres que le bismuth de former des complexes colorés. Le maximum d'absorption du complexe du diéthylldithiocarbamate de bismuth dans le tétrachlorure de carbone est à 370 m μ . Cette longueur est la plus sensible, mais de fortes quantités de mercure et de plomb interfèrent. La longueur d'onde 400 m μ quoique moins sensible que la précédente (370 m μ) est spécifique du complexe de bismuth. Le diéthylldithiocarbamate de bismuth peut être extrait par l'éther, le chloroforme. Dans ces conditions beaucoup d'ions interfèrent. Lorsqu'on utilise le diéthylldithiocarbamate et l'E.D.T.A. pour la détermination spectrophotométrique du bismuth seul le cuivre interfère. On détruit le complexe du diéthylldithiocarbamate de cuivre par addition de cyanure. Des recherches ont été entreprises pour la mise au point d'une méthode sensible et spécifique pour la détermination spectrophotométrique du bismuth en présence d'autres ions sans effectuer de séparations. Le procédé mis au point exigeait l'extraction du complexe par du tétrachlorure de carbone en ajoutant un mélange de E.D.T.A, de cyanure et NH₄OH. Cette méthode permet de déterminer jusqu'à 1 PPM.

REACTIFS :

- Mélange complexant : 50g E.D.T.A, 50g De KCN dans un litre d'ammoniaque 1,5 M.
- Diéthylldithiocarbamate de sodium : 200mg dans 100 ml d'eau (à conserver dans un flacon brun).
- Tétrachlorure de carbone
- Solution étalon de bismuth.

MODE OPERATOIRE :

A 5 ml la solution de bismuth, ajouter 10 ml de solution complexante puis 1 ml de réactif, ajouter exactement 10 ml de tétrachlorure de carbone. Agiter pendant 30 secondes Laisser décanter. Filtrer la phase organique et effectuer la colorimétrie à 400 m μ . C'est la méthode que nous avons utilisée.

RESULTATS :

Courbe d'étalonnage sans ions étrangers :

(PPM	100	50	25	12,5	6,25
(densité	1,22	0,62	0,31	0,155	0,075
(optique					

ECHANTILLON RECONSTITUE : Courbe d'étalonnage

100 ml de fer de concentration 4g/l + 10 ml de solution de calcium 15,2 % + 10 ml de solution d'aluminium 19% + 25 ml de solution de bismuth 200 PPM. On réduit le volume à 100 ml par évaporation. On obtient une solution de bismuth de concentration 50 PPM. On détermine la densité optique D1 de 5 ml de cette solution.

$$D1 = 1,22$$

Les résultats obtenus par reconstitution de l'échantillon sont identiques à ceux obtenus sans reconstitution de l'échantillon.

ECHANTILLON 2 B :

On minéralise 1 g d'échantillon 2B. On complète la solution à 100 ml. On mesure la densité optique D de 5 ml de cette solution.

$D = 0,045$ (moyenne de deux essais), ce qui correspond à une concentration en bismuth de 4 PPM.

DISCUSSION DES RESULTATS :

Dans la détermination spectrophotométrique du bismuth par le diéthylthiocarbamate, seul le plomb et le cuivre peuvent gêner. On évite l'interférence du cuivre par l'addition de cyanure. Quant à l'interférence du plomb, nous avons essayé de déterminer la concentration du plomb (s'il existe) par polarographie. Mais cette méthode de dosage permet uniquement la détermination d'éléments dont la concentration ^{est} supérieure à 10^{-4} . Cette limitation nous a empêché d'obtenir des résultats quantitatifs.

BISMUTH

1,1

1

0,9

0,8

0,7

0,6

0,5

0,4

0,3

0,2

0,1

DENSITE OPTIQUE

0

6,25

12,5

18,75

25

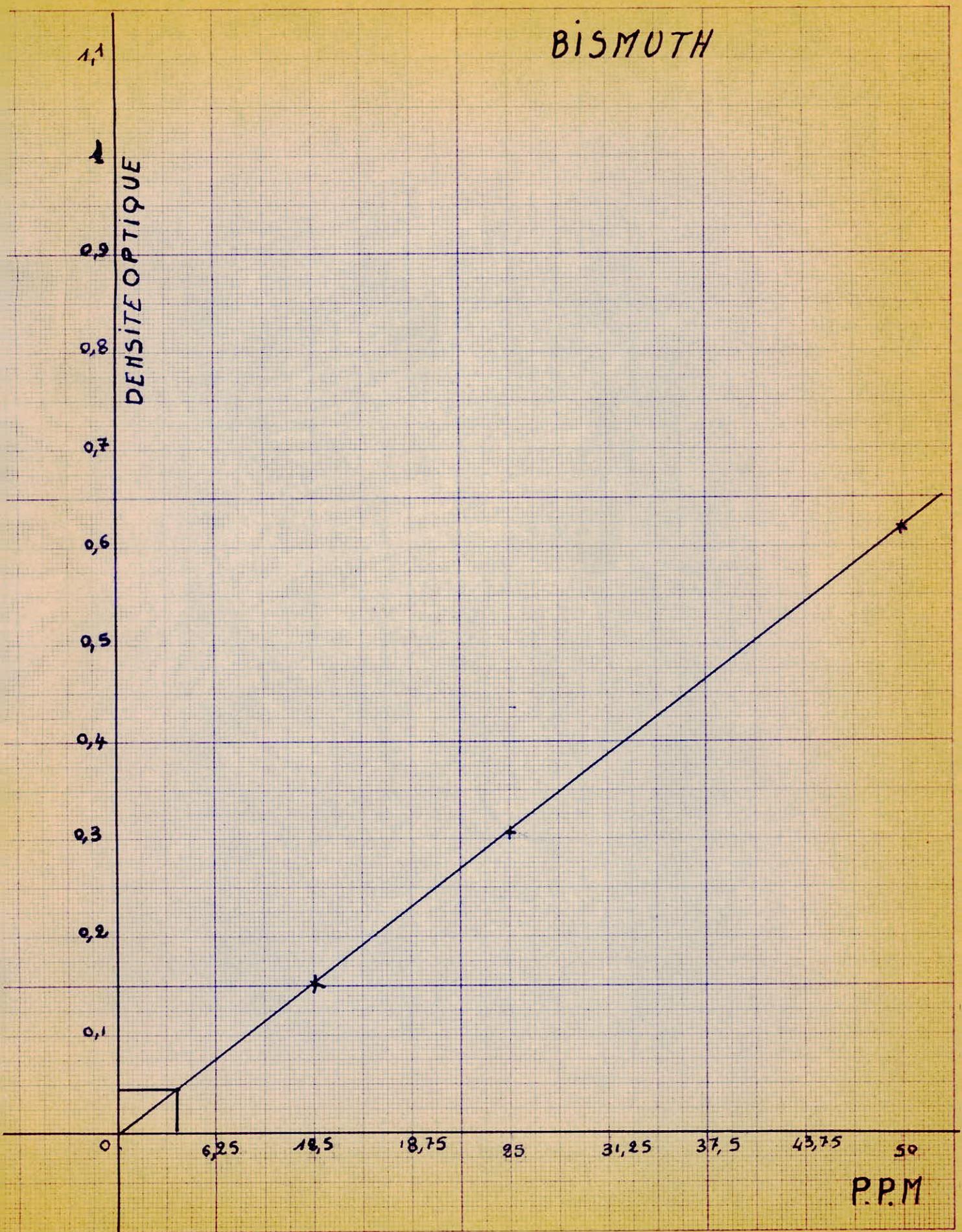
31,25

37,5

43,75

50

P.P.M



DOSAGE SPECTROPHOTOMETRIQUE DU CUIVRE (c)

Les méthodes les plus intéressantes sont les suivantes :

a) par le diethyldithiocarbamate. La méthode permet le dosage de faibles traces si on extrait le composé formé. Elle peut être rendue très sélective.

b) par le dithizone : c'est la méthode qui permet d'atteindre les plus faibles traces. Elle est très sélective.

- Méthode au diethyldithiocarbamate :

C'est une méthode simple et rapide. Le réactif donne avec CU(II) une coloration jaune à brun. La coloration se forme instantanément et est stable une heure. Le composé coloré est soluble dans CCl₄, chloroforme, n butanol, l'acétate d'amyle. Les solutions chloroformiques sont les plus stables.

ions gênants : on complexe la plupart d'entre eux par le citrate et l'E.D.T.A. L'extraction augmente la sélectivité.

Le mercure gêne. Son complexe est plus stable que celui du cuivre, mais n'absorbe pas à 436 mμ .

Le bismuth aussi gêne. En lavant la solution chloroformique avec de HCl(5N) le bismuth passe dans la phase aqueuse alors que le cuivre reste dans le solvant.

REACTIF /

Citrate d'ammonium : à 210 ml d'ammoniaque concentré ajouter 150 ml d'eau et 200g d'acide citrique. Rendre faiblement ammoniacal. Purifier cette solution par addition de diethyldithiocarbamate et extraction par le chloroforme.

Solution E.D.T.A. :

Dissoudre 10g de sel disodique dans 100ml d'eau.

Diethyldithiocarbamate : dissoudre 100mg de réactif dans 100 ml d'eau.

MODE OPERATOIRE :

A 50 ml de solution ajouter 5ml de citrate, 10 ml d'E.D.T.A. Neutraliser par l'ammoniaque (PH = 8,5). Diluer à environ 70 ml ajouter 5ml de diéthylldithiocarbamate extraire par 10 ml de CHCl_3 en agitant énergiquement pendant quelques minutes. Transvaser la phase organique dans une fiole jaugée de 25 ml. Extraire à nouveau par 5 ml de chloroforme. Compléter à 25 ml avec le solvant. Effectuer la calorimétrie à 436 μ

RESULTATS

P.P.M	25	20	12,5	10	6,25
densité	0,79	0,63	0,395	0,32	0,195
optique					

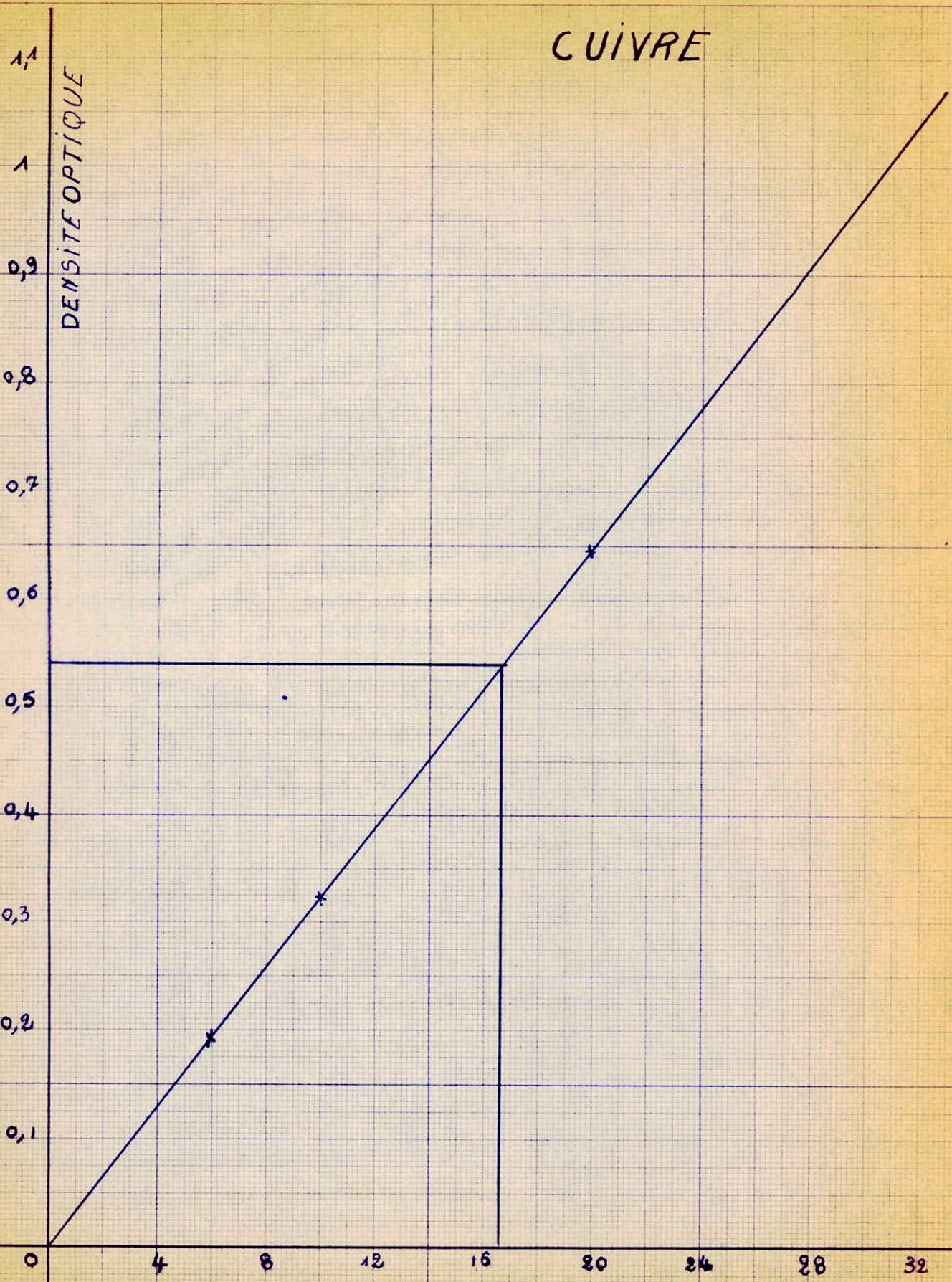
Echantillon 2B :

On minéralise 1g d'échantillon B2, on complète à 100ml par de l'eau, on mesure la densité optique D de 5ml de cette solution.

$D = 0,54$ (moyenne de 2 essais),
seul le bismuth gêne. En lavant la solution chloroformique avec HCl (5N) le bismuth passe dans la phase aqueuse alors que le cuivre reste dans le solvant.

Ce qui correspond à une concentration de 16,6 PPM

CUIVRE



P.P.M

DOSAGE DU NICKEL (c)

La méthode de la diméthylglyoxime est une bonne méthode de détermination spectrophotométrique du nickel. En opérant en milieu citrique et ammoniacal, on sépare ainsi du fer et de l'aluminium les traces de nickel. Les traces de cobalt, de cuivre sont extraites. On les retire de la solution chloroformique par agitation avec de l'ammoniaque. Beaucoup de Mn(II) gêne car il catalyse l'oxydation de Ni(II) en diméthylglyoxime nickélique non soluble dans le chloroforme. Ajouter alors du chlorhydrate d'hydrazine ou d'hydroxylamine.

Réactif :

Diméthylglyoxime 1 % dans l'alcool
citrate de sodium cristallisé : 10 % dans l'eau
chloroforme

Mode Opératoire :

Ajouter à 10 ml de solution acide de nickel 5 ml de citrate. Rendre légèrement ammoniacal puis introduire 2 ml de diméthylglyoxime. Faire une extraction par 3 ml de chloroforme. Agiter la solution chloroformique avec 5 ml de NH_4OH $\frac{N}{50}$ effectuer la colorimétrie de la solution chloroformique à 366 nm

Résultats :

PPM	10 PPM	5 PPM	2,5 PPM	1 PPM
Densité	0,75	0,375	0,18	0,075
Optique				

Echantillon 2B :

On minéralise 1g de cet échantillon qu'on complète à 100 ml. On mesure la densité optique D de 10 ml de cette solution $D = 0,15$ (moyenne de 2 essais) ce qui correspond à une concentration de 2 PPM.

NICKEL

1,1

1

0,9

0,8

0,7

0,6

0,5

0,4

0,3

0,2

0,1

DENSITE OPTIQUE

0

2

4

6

8

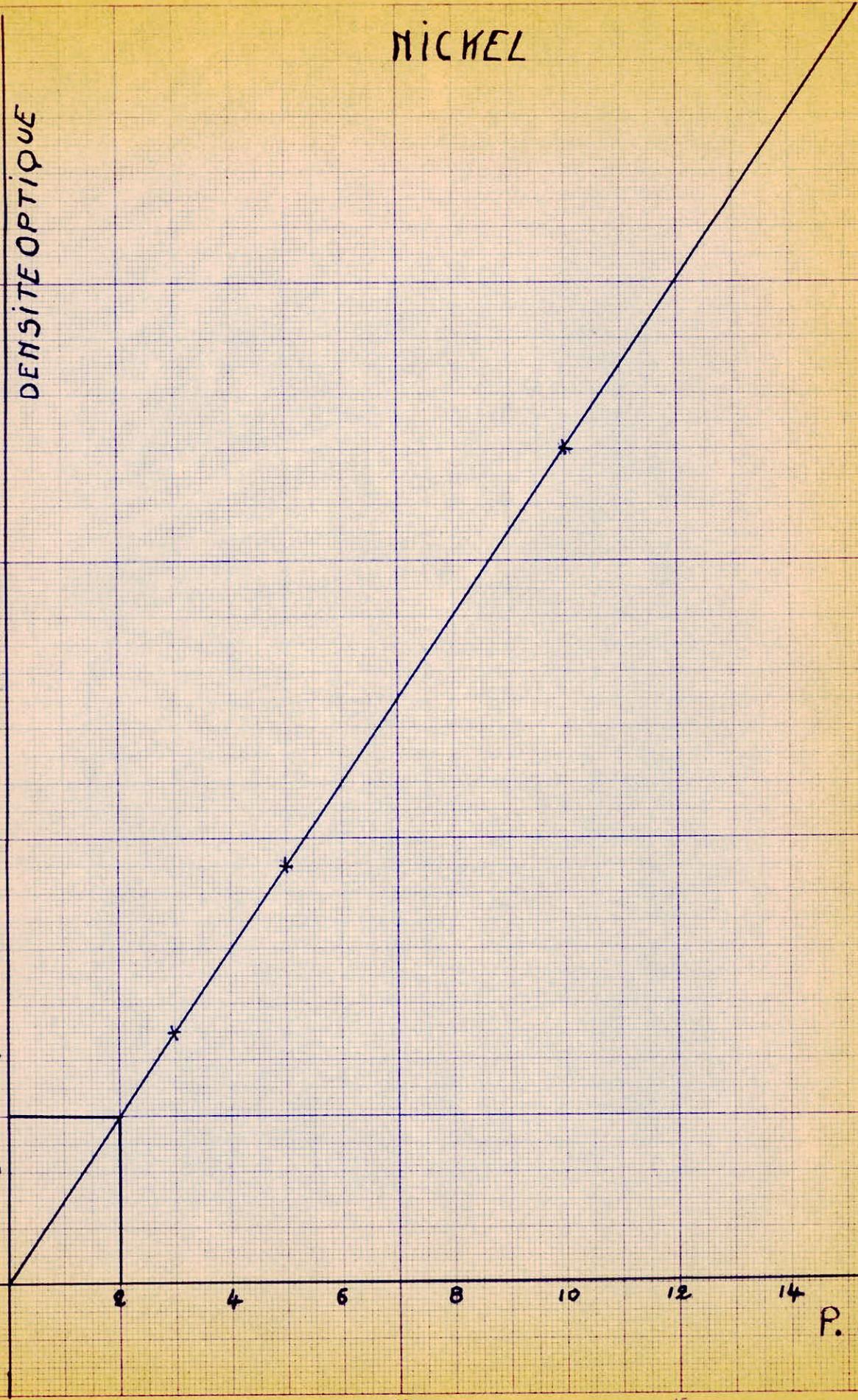
10

12

14

16

P.P.M



5

10

15

20

COLORIMETRIE DU MANGANESE (h)

La colorimétrie du permanganate est une méthode à la fois précise, spécifique et sensible. On oxyde Mn (II) en permanganate MnO_4^- au moyen de périodate. L'addition d'acide phosphorique empêche la précipitation d'oxyde et de périodate de manganèse; et éventuellement de périodate ferrique, décolore la solution ferrique et stabilise MnO_4^- . On peut opérer en milieu acide nitrique ou sulfurique. Dans le cas de l'oxydation par le périodate les solutions obtenues sont stables indéfiniment. Le Fer (III) est décoloré par l'addition de l'acide phosphorique.

Mode opératoire :

On ajoute à la solution de manganèse 10ml d'acide sulfurique concentré puis 10ml d'acide phosphorique concentré. On ajoute 0,3 à 0,4 g de périodate de potassium et on chauffe pendant 10 mn vers 90°. On refroidit la solution obtenue et on la complète à 100 ml. On effectue ensuite la colorimétrie à 526 m μ

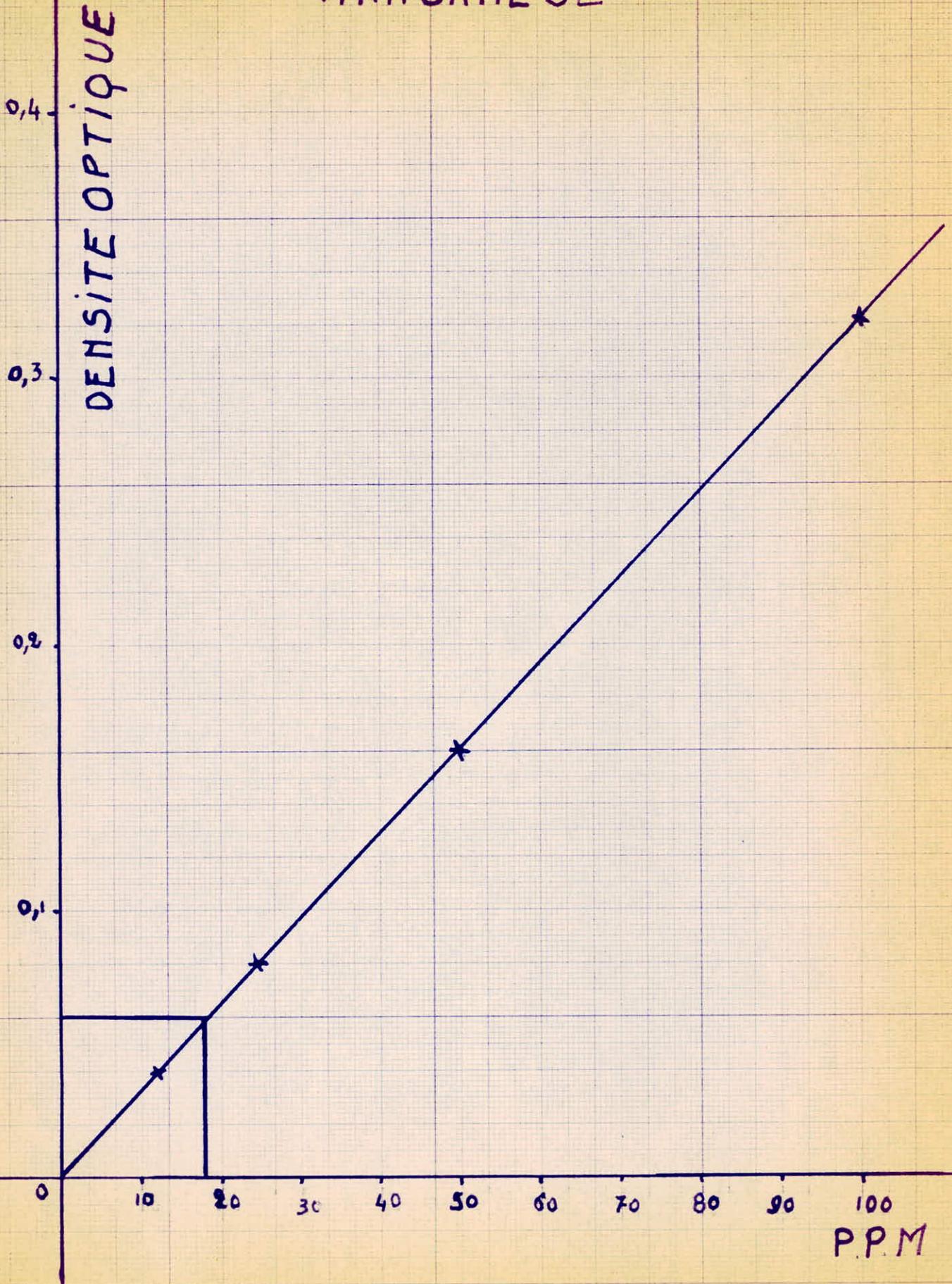
P. P. M.	: 100	: 50	: 25	: 12,5
Densité optique	: 0,32	: 0,16	: 0,08	: 0,04

Echantillon 2B :

On minéralise un g d'échantillon 2B. On complète la solution à 100 ml. On mesure la densité optique D de 10 ml de cette solution.

D = 0,06 (moyenne de 2 essais) ce qui correspond à une concentration en manganèse de 19 PPM;

MANGANÈSE



RADIOACTIVITE (a)

On utilise les propriétés radioactives et isotopiques des éléments dans leur détermination qualitative et quantitative. La recherche de traces infimes, indosables par les méthodes classiques, devient possible si ces traces ont été rendues radioactives sous l'action d'un flux de particules. C'est une méthode très employée et très précise pour la détermination de traces d'or.

ANALYSE PAR ACTIVATION

Principe :

Lorsqu'un Echantillon est soumis à un bombardement de particules de forte énergie tels que les Hélions obtenus dans un cyclotron ou les neutrons formés dans la réaction en chaîne d'une pile atomique, il y a formation de noyaux radioactifs dans l'Echantillon. Le nombre dN de noyaux formés à un instant dt à partir de l'élément étudié est exprimé par la différence entre la vitesse de formation des noyaux radioactifs et la vitesse de décroissance des noyaux.

$$\text{Soit : } \frac{dN}{dt} \equiv N_0 \sigma f - \lambda N$$

N = nombre de noyaux radioactifs formés à partir de l'élément

N_0 = nombre de noyaux soumis au bombardement

σ = probabilité de formation d'une réaction nucléaire particulière ou section efficace de la réaction en question.

f = intensité du flux des particules irradiantes

λ = constante de décomposition radioactive de l'élément.

t = temps de bombardement

Par intégration on a :

$$N = N_0 \sigma f (1 - e^{-\lambda t})$$

Cette équation montre que si G, f, λ sont connus N_0 est proportionnelle à N c'est à dire à la radioactivité produite.

Pratiquement la détermination d'une concentration s'effectue par référence à un échantillon de composition connue irradié puis mesuré dans les mêmes conditions.

Si l'échantillon contient plusieurs éléments activables trois possibilités s'offrent pour achever l'analyse.

1/ Une séparation chimique convenable permet de mesurer l'activité sur un produit radiochimiquement pur.

2/ Si les périodes des éléments activés sont suffisamment différentes, il est possible à l'aide de la courbe de décroissance radioactive de l'échantillon de déterminer la radioactivité propre à chacun des éléments avec le seul usage d'un compteur de mesure.

3/ La détermination de plusieurs radioéléments simultanément présents est possible par spectrométrie de masse.

URECH, LEDDICOTTE, REYNOLDS ont comparé les sensibilités de la méthode par activation et des méthodes physico-chimiques classiques (spectrographie, polarographie, spectrophotométrie d'absorption)

Le tableau suivant indique quelques valeurs de sensibilité en $\mu\text{g/ml}$.

Eléments	Radioactivation	Spectroscopie			Colorimétrie
		Cellule	Arc	Flamme	
AU	0,00015	0,2	-	200	0,1
AS	0,0001	5	10	-	0,1
AL	0,00005	0,1	0,2	20	0,002
Na	0,00035	0,1	20	0,002	
Cu	0,00035		0,2	0,1	0,03

La sensibilité de la méthode d'activation est 100 à 1 000 fois supérieure à celle des autres méthodes physico-chimiques.

La technique de dosage par radioactivation d'un élément E donné comprend les opérations suivantes :

1/ irradiation dans des conditions déterminées d'une quantité connue d'échantillon.

2/ mise en solution du produit irradié et addition à la solution d'une quantité connue de l'élément E non radioactif sous la même forme chimique pour entraîner l'isotope radioactif.

3/ séparation chimique de la totalité de l'élément E sous forme d'un composé chimique défini.

4/ détermination et comparaison des radioactivités des produits inconnus et témoins.

N.B. L'addition d'une quantité connue de l'élément dosé E permet d'effectuer ensuite la séparation d'un composé chimique de l'élément E en quantité convenable. Ceci évite des erreurs importantes généralement commises dans la séparation d'un élément "traces", de plus il faut disposer d'une masse suffisante d'échantillon pour mesurer l'activité du radioélément séparé.

C O N C L U S I O N

L'analyse classique nous a permis de déterminer la teneur de l'échantillon 2B en fer, soufre, calcium, aluminium. *silice*

L'analyse spectrophotographique nous a permis d'affirmer la présence dans l'échantillon 2B de fer de calcium, silice, aluminium et l'existence probable des éléments traces : Cu, Mn, principalement.

L'analyse spectrophotométrique nous a permis de déterminer la teneur en or, bismuth, cuivre, manganèse, nickel, **principaux éléments traces** contenus dans l'échantillon 2B.

Tableau récapitulatif :

COMPOSITION DE L'ECHANTILLON

(% Fe	(% S	(% <i>Si</i>	(% Al ₂ O ₃	(% Ca	(Au	(Bi	(Mn	(Cu	(Ni
(: : : : : : : : : :)	(: : : : : : : : : :)	(: : : : : : : : : :)	(: : : : : : : : : :)	(: : : : : : : : : :)	(: PPM : PPM : PPM : PPM : PPM)	(: PPM : PPM : PPM : PPM : PPM)	(: PPM : PPM : PPM : PPM : PPM)	(: PPM : PPM : PPM : PPM : PPM)	(: PPM : PPM : PPM : PPM : PPM)
(42,9	(46,2	(5,1	(3,62	(1,92	(1,2	(4	(18	(16,6	(2
(: : : : : : : : : :)	(: : : : : : : : : :)	(: : : : : : : : : :)	(: : : : : : : : : :)	(: : : : : : : : : :)	(: : : : : : : : : :)	(: : : : : : : : : :)	(: : : : : : : : : :)	(: : : : : : : : : :)	(: : : : : : : : : :)

Cr., Co,

- Fe → Fe²⁺ + KMnO₄ → 42,9
- S → SO₄Ba 46
- Si* → *SiO₂* 5,1
- Al → Al₂O₃ 3,62
- Ca → CaCO₃ 1,42%
- Au → hydrogène de H₂O₂ → 1,2
- Mn → H₂MnO₄
- Cu → Diéthylthio-carbamate
- Ni → diméthyl-glyoxime

BIBLIOGRAPHIE

- A. Recherche et dosage des éléments traces PINTA P.277..78
ed Dunod PARIS 1962
- B. Semiquantitative spectrochemistry (HARVEY)
- C. Analyse quantitative (V.ALEXEEV) P. 491-493 *ed de la paix*
Moscou
- D. Eléments de chimie analytique et analyse qualitative
minérale (DENYS MONNIER) P. 97-102 *ed Georg Geneve 1963*
- E. Dosages spectrophotométriques des éléments traces.
(CHARLOT)
- F. TREMILLON : CHIMIE analytique. *Armand Colin 1965*
- G. Analytique chemistry
- H. CHARLOT : les méthodes de la chimie analytique. 789 90
masson 1961 PARIS

