

I.5.5 - Séparation et préconcentration des éléments :

I.5.5.1 - Introduction :

La détermination spectrophotométrique des éléments est habituellement précédée par leur séparation des composants principaux (matrice) et des éléments interférents.

L'une des méthodes de préconcentration et séparation est l'extraction par solvant. Celle-ci est basée sur les différences dans les solubilités des éléments et leurs composés entre deux phases liquides non-miscibles. Habituellement, la phase initiale est une solution aqueuse du soluté et la deuxième phase est un solvant organique, non-miscible avec l'eau.

Le degré de transfert des espèces de la phase aqueuse vers la phase organique est défini en terme de coefficient de distribution (D). Il est défini comme le rapport de la concentration totale de l'élément, sous toutes ses formes, dans la phase organique (ΣC_o) à sa concentration totale dans la phase aqueuse (ΣC_a). A l'équilibre, il est établi par la loi de Nernst [57] :

$$D = \frac{\Sigma C_o}{\Sigma C_a} \quad (\text{éq.1})$$

L'efficacité d'extraction E (%) est aussi exprimée en tant que pourcentage d'extraction par l'équation suivante [57, 58] :

$$E (\%) = \frac{100 \cdot D}{\left(D + \frac{V_a}{V_o} \right)} \quad (\text{éq.2})$$

Où V_a et V_o sont les volumes respectifs de la phase aqueuse et de la phase organique.

Par ailleurs, l'opération d'extraction peut bien être menée plus efficacement, en reconduisant l'opération plusieurs fois de suite, en divisant le volume du solvant, comme cela peut être élucidé par l'équation suivante [58]:

$$X_n = X_0 \left(\frac{D \cdot V}{D \cdot V + v} \right)^n \quad (\text{éq.3})$$

Où X_n et X_0 sont, respectivement, les quantités du soluté, résiduelle et initiale, n est le nombre d'extractions effectuées, V est le volume de la solution aqueuse, v est le volume du solvant d'une seule extraction.

I.5.5.2 - Systèmes d'extractions :

Il existe deux types de systèmes; les espèces chargées (pairs d'ions associés) et les espèces non chargées (simples molécules ou chélates neutres).

Pour notre étude, on s'intéresse au dernier cas, celui des chélates. Ces derniers sont formés par réaction d'un métal ion avec des ligands comme le dithizone ou les dithiocarbamates. Ils sont extraits avec les solvants non polaires comme CCl_4 ou CHCl_3 [57].

Dans la plus part du temps, la séparation des mélanges doit être précédée par la conversion des principaux composants en des complexes stables, afin de les maintenir dans la solution et empêcher leur extraction avec les microcomposantes séparées. Ainsi, ils existe des agents masquants appropriés pour les différents éléments [57].

I.5.5.3 - Facteurs favorisant les extractions par solvants :

Il est bien évident que les sels inorganiques tendent à être plus solubles dans l'eau que dans les solvants organiques, alors que la solvation des substances organiques a une tendance inverse. Dans les analyses des métaux par extraction au solvant, la solubilité aqueuse des cations inorganiques peut bien être masquée par l'interaction avec des réactifs organiques appropriés. Le chemin le plus évident pour extraire une espèce ionique aqueuse est de neutraliser sa charge. Ceci peut être obtenu par formation d'un complexe neutre du métal. Avec les complexants neutres, la coordination d'un ion métal à une base organique polyfonctionnelle forme un stable composé comme l'acétylacétonate-Cu(II) ou le cupferrate-Fe(III) [58].

I.5.5.4 - Facteurs de stabilité :

Ils existe autant de facteurs influençant la stabilité du complexe formé, parmi eux, certains sont liés principalement au ligand [58]:

(1) la basicité : Plus le ligand est plus fortement basique plus le complexe est plus stable.

(2) l'effet des propriétés chélatantes : Cet effet se réfère à la capacité de multiplicité individuelle d'une molécule chélatante de se lier aux métaux. Plus élevée est la multiplicité, plus grande est la stabilité.

(3) l'effet stérique : l'encombrement stérique d'un groupe, lié à, ou voisin de l'atome liant du ligand, peut avoir un effet inhibiteur dans la formation du complexe.

(4) La nature de l'atome liant du ligand : Les ligands ayant des atomes appartenant à un type du 'soft-base' forment des complexes plus stables avec un ion métal du type 'soft-acid' et sont ainsi plus sélectifs (le dithizone en est un bon exemple).

D'autres facteurs peuvent être primordiaux, comme celui du **pH**. Il peut être élucidé dans la section qui suit (I.5.5.5).

I.5.5.5 - Aspect quantitatif de l'équilibre d'extraction :

Un complexe de métal neutre (MR_n) est formé à partir d'un agent chélatant (HR) et d'un ion métal (M^{n+}) selon la réaction :



L'extraction par solvant de ce complexe peut être exprimée à l'équilibre par la relation suivante [58]:

$$\log D = \log \left(\frac{E}{100-E} \right) = \log K + n \cdot pH \quad (\text{éq.4})$$

Où : n est la valence du métal, K est une fonction des constantes de dissociations et de distribution du ligand et du complexe entre les phases, E est le pourcentage d'extraction. Par un réarrangement de la formule (éq.4) on arrive à la relation suivante et qui est représentée graphiquement sur la fig. I.1:

$$E = \frac{K \cdot 10^{(n \cdot pH + 2)}}{1 + K \cdot 10^{n \cdot pH}} \quad (\text{éq.5})$$

La fig. I.1(b) illustre l'allure de la variation de la pente en fonction de (n) en vue d'élucider la facilité d'une séparation pour les métaux à valence plus élevée.

Si maintenant on se place à $E = 50\%$, l'équation (éq.4) devient :

$$pH_{1/2} = -\frac{1}{n} \cdot \log K \quad (\text{éq.6})$$

Le $pH_{1/2}$ est alors le pH de la demi-extraction.

Le décalage, à $pH_{1/2}$, des courbes sur la fig. I.1 (a), dépendant de la valeur de K , pour deux ions de métaux dans un système spécifique est une mesure de la facilité ou la difficulté de leur séparation.

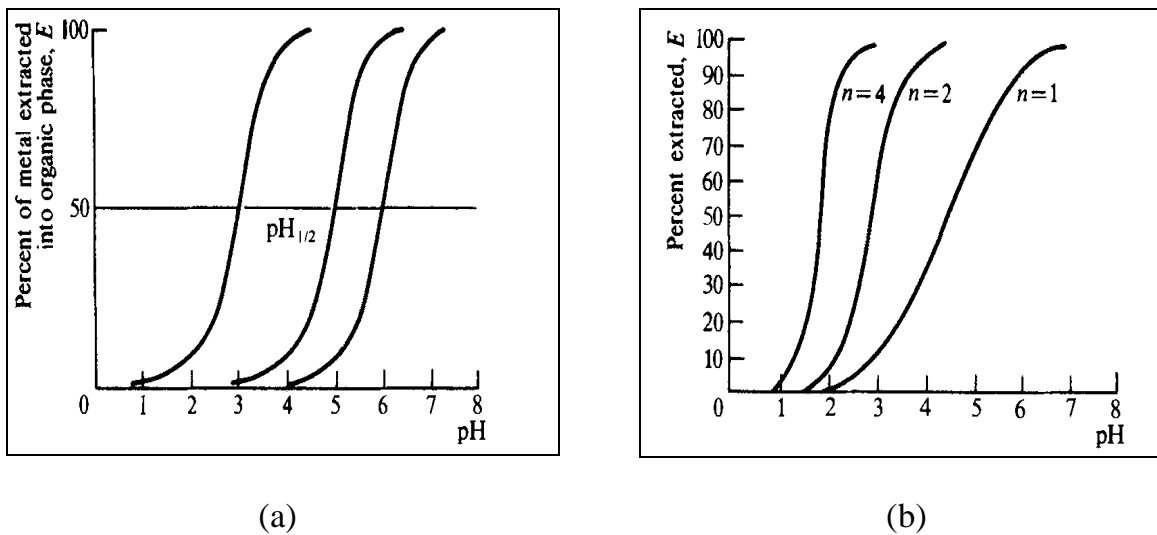


Fig. I.1

On peut déduire d'après (éq.4) que l'effet du changement de pH de 1 unité sur la variation de D sera d'un facteur 10 lorsque $n = 1$ (ML), d'un facteur 100 lorsque $n = 2$ (ML₂), et d'un facteur 1000 lorsque $n = 3$ (ML₃). Si les valeurs des $pH_{1/2}$ sont suffisamment différentes, une très bonne séparation peut être faite par un contrôle du pH, sinon avec l'utilisation d'une solution tampon, les métaux ayant des $pH_{1/2}$ dans la région seront tous extraits ensemble. Néanmoins, la sélectivité peut toujours être améliorée par l'utilisation d'agents masquants en dépit du pH.

I.5.5.6 - Réactifs spectrophotométriques : [57]

Les réactifs qui donnent des réactions colorées, sur lesquelles les méthodes spectrophotométriques sont basées, s'appellent les réactifs spectrophotométriques. La plupart des méthodes spectrophotométriques sont basées sur les réactifs organiques.

I.5.5.6.1 - Groupes de réactifs spectrophotométriques :

En ce qui suit on va passer en revue quelques groupes de réactifs spectrophotométriques les plus importants. Les réactifs de choix pour notre détermination (pour Zn et Cu) seront traités en dernier :

☞ **Réactifs Azo** : La sensibilité des réactions avec les réactifs azoïques augmente en présence des solvants organiques, tels que l'acétone, le propanol, ou l'acide acétique.

- ♦ Les composés N-hétérocycliques (PAN, PAR, dérivées (Br et Cl) PADAP, composés thiazole (TAN, TAR)).
- ♦ Les composés Arsoniques (Arsénazo I, Thoron I, Arsénazo III).
- ♦ Les composés O,o'-dihydroxyarylazo (Sulfochlorophénol S, Picramine-epsilon).

☞ **Triphénylméthanes** : Pyrocatéchol Violet, Eriochrome Cyanine R (ECR), Chrome Azurol S (CAS), Xylénol Orange, Méthylthymol Bleu.

☞ **Xanthènes** : Galléine, Bromopyrogallol rouge, Pyrogallol rouge, Calcéine, Fluorones.

☞ **Réactifs organiques non-chélatants** :

- ♦ **Colorants basiques** : Triarylméthane (Malachite verre, Brilliant verre, Cristal Violet, Méthyle Violet, Rhodamine B)
- ♦ **Colorants acides** : Xanthène acide (tétrabromofluoréscéine, tétraiodofluoréscéine, Rose Bengal B).

☛ **8-Hydroxyquinoline et dérivées** : oxine, bromo-oxine, ferron, 8-Mercaptoquinoline (thio-oxine).

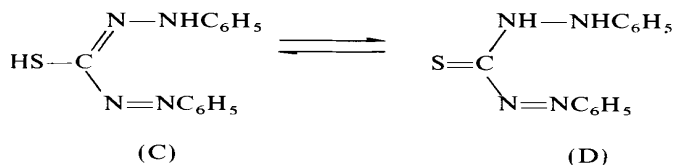
☛ **Autres réactifs** : Hydroxylamines dérivées (BPHA), Hydrazones (PAQH, Cuprizone), Dioximes (diméthylglyoxime, Formaldoxime), β -Dicétones (acétylacétone), Thio-Michler cétones, Macrocyces (4-Picrylaminobènzo-15-crown-5 crown éther).

☛ **Réactifs inorganiques** : Thiocyanates, Polyhétéro acides, Peroxyde d'hydrogène, Chlorures.

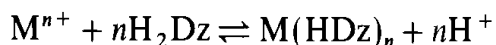
☛ **Dithizone** :

Le dithizone (H_2Dz , diphénylthiocarbazone) est un des premiers réactifs spectrophotométriques organiques. Il est la base de méthodes sensibles pour la détermination du Pb, du Zn, du Cd, de l'Ag, du Pd, de l'Hg, du Cu, du Bi, et d'autres métaux. Il est souvent utilisé dans la séparation extractive des traces de métaux avant leur détermination.

Le dithizone est insoluble dans les solutions aqueuses à $pH < 7$. Il se dissout dans des milieux alcalins, avec formation d'une solution orange des anions $(HDz)^-$. Le dithizone donne des solutions vertes dans CCl_4 , $CHCl_3$, les hydrocarbures, et les alcools. Les deux formes tautomériques du dithizone : cétonique (C) et énolique (D) co-existent dans les solvants organiques [57, 58]:



Généralement, un excès de dithizone en milieu acide favorise la formation du complexe $M(HDz)_n$, dit dithizonate de métal 'primaire', avec un métal ion (M^{n+}) selon la réaction [58]:



Quelques métaux, notamment le Cu, le Ag, le Au, le Hg, le Bi, le Pd, forment un second complexe, dit dithizonate de métal 'secondaire', à une gamme de pH plus élevée ou à manque de ligand [58]:



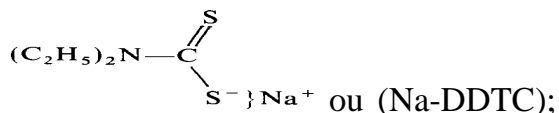
En général, le dithizonate 'primaire' est d'une grande utilité analytique plus que le 'secondaire' qui est moins stable et moins soluble dans les solvants organiques.

Les investigations sur les structures des dithizonates formées ont montré que le métal bivalent est lié aux atomes du soufre des deux molécules (H_2Dz) par remplacement de l'hydrogène dans le groupe thiol, et aussi par coordination à un atome d'azote.

Plus l'excès du dithizone est grand, plus le pH auquel le dithizonate se forme est inférieur. L'extraction pour le Zn, le Cu et le Pd est cinétiquement un peu plus lente que pour d'autres métaux.

On doit souligner que, vue la sensibilité du dithizone et son application pour la détermination des traces de métaux, la pureté est exigée, spécialement pour la forme oxydée $S = C(N = NC_6H_5)_2$ (diphénylthiocarbadiazone) qui a tendance à se former au dépend du dithizone. Il ne réagit pas avec les métaux. Son insolubilité dans l'ammoniaque et sa solubilité dans les solvants organiques ont éclairé le chemin de son élimination.

☛ Dithiocarbamates :



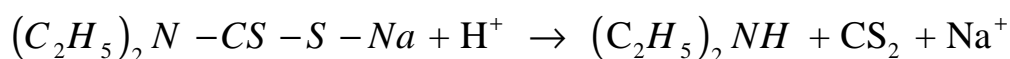
◆ Le Sodium diéthylthiocarbamate

est souvent le type de dithiocarbamates le plus utilisé dans les analyses spectrophotométriques. Les diéthylthiocarbamates de métaux sont solubles dans l'eau, mais se dissolvent également dans les solvants organiques tels que $CHCl_3$, CCl_4 , l'acétate amylique, ou l'acétone.

Les méthodes spectrophotométriques utilisant le Na-DDTC sont plutôt peu sensibles à cause des couleurs des complexes de métaux avec le DDTC qui ne sont pas intenses. Les complexes avec le Cu, le Bi, et le Mn sont parmi les diéthylthiocarbamates les plus intensément colorés.

Le tétrachlorure de carbone extrait les complexes de Bi, de Fe, de Cu, de Ni, de Co et de Pb dans la zone de pH 4-11. Les complexes de beaucoup de métaux peuvent être extraits dans le chloroforme à partir des solutions assez fortement acides, par exemple, à partir de 0.1 M HCl. Les diéthylthiocarbamates de Nb, de Ru, de Rh, de Os, de Ir et Pt sont plutôt médiocrement extractibles.

Les solutions Na-DDTC doivent être conservées en milieu alcalin (pH ~ 9) car elles se décomposent en milieu acide selon la réaction :



♦ **Autres dithiocarbamates :** Diéthylammonium diéthylthiocarbamate, dibenzyl dithiocarbamate, pyrazoline dithiocarbamate, glycine dithiocarbamate, pyrrolidine dithiocarbamate.

I.5.5.6.2 - Méthodes d'analyse :

En ce qui suit, on essaie de passer en revue quelques méthodes d'analyse du cuivre (Cu) et du zinc (Zn), réalisées par leurs auteurs et basées sur les réactifs déjà cités :

A - Méthodes d'analyse du Cu :

1- Une nouvelle méthode cinétique spectrophotométrique est proposée par (QI Yanxia et autres) [59] pour la détermination de traces de cuivre (II). La méthode est basée sur l'effet catalytique du cuivre (II) sur l'oxydation de **l'acide faible colorant bleu brillant (RAWL)** par le peroxyde d'hydrogène. Le cuivre (II) peut être déterminé spectrophotométriquement en mesurant la diminution de l'absorbance de RAWL à $\lambda = 626 \text{ nm}$ en utilisant la méthode du temps-fixe. Les conditions optimales de réaction sont comme suit : pH 7,20, solution tampon NaOH-KH₂PO₄,

RAWL (200 mg . l⁻¹) 5.00 ml, H₂O₂ (30%) 0,50 ml, la température 80 °C et le temps de réaction 20 minutes. La gamme linéaire de cette méthode est 0-12 µg . l⁻¹ et la limite de détection est 0,011 µg . l⁻¹, l'écart type relatif (RSD) dans cinq déterminations repliquat pour 2 et 8 µg . l⁻¹ de cuivre (II) sont 3,2% et 2,3%, respectivement. Vingt ions n'interfèrent pas dans la détermination du cuivre (II). La méthode a été appliquée d'une manière satisfaisante à la détermination du cuivre (II) dans les échantillons d'eau douce (eau du robinet et eau de rivière jaune de Lijin, Shandong, de Chine) et dans les échantillons d'eau de mer (de la mer de Chine du sud), les taux de recouvrement sont 98,0%, 102,5% et 96,0%, respectivement.

2- Le système poly(vinyle alcool)–acétone hydrosoluble pour la préconcentration et la séparation de Cu²⁺ dans des échantillons environnementaux d'eau a été développé par (Zhike Wang et autres) [60]. D'abord, l'alcool poly(vinyle) (PVA) peut former un complexe avec le Cu²⁺, et le produit de la réaction (Cu-PVA), est précipité dans un excès d'acétone. Séquentiellement, le précipité a été séparé par une décantation et dissous dans une quantité minimale d'eau. En conclusion, les ions de cuivre ont été déterminés par la méthode spectrophotométrique de **diéthylthiocarbamate de sodium**. Quelques paramètres qui pourraient affecter le recouvrement du cuivre ont été étudiés en détail. Sous les conditions expérimentales optimales, la limite de détection est 0,014 µg . ml⁻¹ et la gamme de linéarité est 0,025-3,00 µg . ml⁻¹. L'écart type relatif (n = 11) est 1,1%. La méthode a été appliquée, avec succès, à l'analyse du cuivre dans l'eau de source, l'eau souterraine, l'eau du robinet, l'eau du lac et les eaux résiduaires de galvanoplastie.

3- Une étude est effectuée par (D. Betteridge et R. Rangswamy) [61] sur l'utilisation de la **2-(4-toluènesulfonamido) aniline (TSA)** pour le dosage gravimétrique spécifique du cuivre (II); on a envisagé également la possibilité d'étendre l'application de ce réactif. On examine la nature de la réaction et des complexes par potentiométrie, extraction dans un solvant, polarographie et spectrophotométrie. Un complexe Cu-TSA (1 : 2) formé au pH 6 convient au

dosage gravimétrique. Un complexe violet ($\lambda=550$ nm, $\epsilon=6620$) de composition mal définie est formé au pH 10 et peut être utilisé pour le dosage spectrophotométrique du cuivre. Les centres de chélation sont déduits des spectres infrarouges du complexe et du réactif.

4- Une méthode très sensible est décrite par (E. J. Butler et G. E. Newman) [62] pour la détermination des traces de cuivre dans les substances biologiques. L'échantillon est minéralisé par une méthode de digestion humide avec un mélange d'acides sulfurique, nitrique et perchlorique et est introduit en solution avec du citrate et de l'ammoniaque. Le cuivre est séparé du fer, du zinc et des autres métaux par extraction à partir de cette solution à un pH de 4,5 environ avec des portions successives d'une solution de **dithizone** dans le tétrachlorure de carbone. Il est transféré ensuite vers une phase aqueuse en le secouant avec une solution de permanganate de potassium de laquelle il est réextrait avec du **dithizone** à un pH de 1,5 environ et déterminé absorptiométriquement. L'extraction finale est effectuée en présence de l'acide sulfureux pour éliminer l'excès du permanganate, l'iodure pour empêcher l'interférence du mercure, de l'argent et du bismuth. La procédure absorptiométrique utilisée évite les difficultés rencontrées dans les autres procédures résultant de l'instabilité du dithizone en solution, et elle corrige automatiquement la quantité du cuivre dans le blanc. Cette méthode peut être employée pour déterminer 1 μ g de cuivre ou moins avec une précision satisfaisante et est donc particulièrement **utile** pour les études de la **déficience** en cuivre et pour l'analyse des petits échantillons.

5- Une méthode pour la séparation du cuivre des milieux aqueux qui dépend de la réaction entre une **base de cuivre bivalent**, par exemple, le carbonate de Cu(II) ou son hydroxyde, et un **acide aliphatique**, est proposée par (Philip W. West et autres) [63]. Le sel de cuivre résultant peut être extrait par n'importe quel solvant organique parmi plusieurs. Il s'avère que le taux d'extraction du composé de la phase aqueuse dépend largement de la concentration des ions hydroxyle dans la solution et de la

quantité d'acide dans le solvant. L'extraction complète ne se produira que si la concentration molaire de l'acide est au moins deux fois la concentration molaire du cuivre après que des ions hydroxyle en excès aient été neutralisés. Il y a trois principaux avantages de la méthode proposée. Le premier est que la séparation complète du cuivre peut être effectuée avec une extraction simple; le second est que relativement peu d'interférences sont trouvées et le troisième est que la couleur de l'extrait est suffisamment intense, même à de basses concentrations du cuivre, pour permettre une détermination colorimétrique possible de cet élément.

6- (Jiř Adam et Rudolf Přebil) ont trouvé qu'une solution d'**acide phénylacétique** dans le chloroforme convient très bien pour l'extraction et le dosage colorimétrique du cuivre [64]. Le fer et l'uranium représentent les principales interférences, que l'on peut surmonter par dissimulation au fluorure d'ammonium. Dans ces conditions, seuls le Au (III), le Pt (IV) et le Pd (II) sont co-extraits mais leur coloration n'interfère pas avec la mesure de l'extrait vert du cuivre à 700 nm. On a appliqué la méthode au dosage du cuivre dans le fer, les aciers, l'uranium, les concentrats de plomb, et dans les alliages contenant du nickel, du cobalt, etc. On peut aussi utiliser la technique d'extraction pour éliminer l'interférence du fer, du cuivre et de l'uranium dans le dosage du manganèse par la formaldoxime.

7- Le réactif **Diallyldithiocarbamido-Hydrazine** ($C_3H_5-NH-CS-NH-NH-CS-NH-C_3H_5$) comme réactif analytique a été employé par (Gupta et K. P. Sen Sarma) pour la détermination colorimétrique du bismuth. L'application analytique du composé $C_3H_5-NH-CS-NH-NH-CS-NH-C_3H_5$ par (N. K. Dutt et K. P. Sen Sarma) [65] a été possible en raison de la présence du groupe mercapto potentiel qui entre en vigueur par énolisation avec le groupe amino ou imino voisin : $C_3H_5-N=C(SH)-NH-NH-C(SH)=N-C_3H_5$. Sous sa forme énolique, le composé agit comme un acide dibasique. On a remarqué que le réactif dans sa forme énolique, forme avec beaucoup de métaux bivalents comme le cuivre, le nickel, le zinc, le plomb, etc. des complexes insolubles qui sont précipités quantitativement de leurs solutions à des

valeurs de pH bien spécifiques. Le cuivre est précipité quantitativement entre pH 2,5 et 3,5, le plomb entre 5 et 6, le nickel entre 8 et 9 et le zinc entre 7,5 et 8,6. Il s'est avéré que ces complexes ont des compositions définies et qu'ils sont capables d'être directement pesé dans un creuset taré. Le nickel et les composés du zinc ont été préparé et analysé et se sont avérés avoir la composition, $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2) \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, [Ni 19.67, S 21.75, N 18.78]. La moitié de la molécule d'eau de cristallisation n'est pas éliminée à 105 °C et reste intacte après avoir séché pendant plusieurs heures; par conséquent, le composé a été séché à cette température et a été pesé. Le composé du zinc a la composition $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2)$, étant anhydre comme les composés du cuivre et du plomb correspondants, [Zn 22,05, S 22,02, N 19,22]. Une solution alcoolique du réactif a été utilisée pour les précipitations, et puisque le réactif était légèrement soluble dans l'eau, les précipités ont été finalement lavés dans un creuset avec de l'acétone dans le cas du Ni, du Zn et du Pb, et avec de l'alcool méthylique dans le cas du Cu (le composé du cuivre étant légèrement soluble dans l'acétone) jusqu'à ce qu'il soit exempt du réactif une fois examiné avec du bismuth.

8- La préparation du ligand **S,S'-bis(2-aminophényl)oxalate**, l'extraction et la détermination spectrophotométrique du cuivre(II) revient à (Sinan Nohut et autres) [66]. Le ligand, H_2L , forme un complexe 1:1 avec le cuivre (II) dans le méthanol. L'absorptivité molaire du complexe $\text{Cu}(\text{II})\text{-S,S'-bis(2-aminophényl)oxalate}$ dans le méthanol est de $5365 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 504 nm. La méthode a été appliquée pour la détermination du cuivre dans des formulations pharmaceutiques, environnementales et des produits alimentaires.

9- Une méthode sensible et sélective pour la détermination spectrophotométrique de petites quantités de cuivre, basée sur la formation d'un complexe $\text{Cu}(\text{II})\text{-TBTH}$ à partir du cuivre et du ligand **2-thiophènealdéhyde-2-benzothiazolylylhydrazone**, a été proposée par (Tsugikatsu Odashima et Hajime Hishii) [67]. L'extraction est faite dans le benzène depuis une solution tampon d'acétate à pH 5,1. L'extrait est

stable pour au moins 2 h. Le système complexe est conforme à la loi de Beer jusqu'à 12 µg/10 ml du cuivre extrait dans le benzène à 422 nm. L'absorptivité molaire est $4,4 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Les cations communs n'interfèrent pas.

10- Une nouvelle méthode spectrophotométrique extractive pour la détermination de traces de cuivre (II) avec le **4-(p-nitrophénylazo)-2-amino-3-pyridinol** est proposée par (M. Salillas et autres) [68]. La stoechiométrie établie et la constante d'extraction sont, respectivement, 2:1 ligand:métal et 1,55. L'absorptivité molaire du complexe est $5,19 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 560 nm. Les meilleures conditions de détermination et l'effet des autres ions ont été étudiés. La méthode proposée est appliquée dans la détermination du cuivre dans le whiskey, le foie des poissons, et l'eau de mer.

11- Le cuivre a été dosé par simple extraction sous forme d'un complexe avec le **dithizone** pour des quantités de 10^{-7} à 10^{-10} g/ml et analysé par **dilution isotopique** dans la méthode de (Jaromír Růžička et Jiří Starý) [69]. Dans l'analyse, même un grand excès de métaux, qui forment avec la dithizone des complexes extractibles, ne gêne pas. La méthode est très simple et rapide, car elle consiste en une extraction de la solution à analyser et en la mesure de l'activité du composé extrait. La méthode mise au point est beaucoup plus sensible que les autres méthodes de dosage du cuivre.

12- Des méthodes sélectives pour les déterminations spectrophotométrique, gravimétrique, et titrimétrique du Cuivre utilisant les réactifs :**1-Hydroxy-2-pyridinethione (HPT)** et **1-Hydroxy-4 méthyl-2-pyridinethione (HMPT)** ont été proposées par (M. Edrissi et autres) [70]. L'extraction des complexes de cuivre du HPT et du HMPT d'une solution alcaline aqueuse de tartrate dans le chloroforme était rapide sur une gamme de pH de 9,0 à 12,5. Une solution tampon (hydroxyde d'ammonium-chlorure d'ammonium) de pH 10 s'est avérée le milieu optimum pour l'extraction sélective du cuivre(II) par solvant . Les extraits de chloroforme peuvent être incolore, jaune, vert jaunâtre, ou rouge verdâtre selon l'augmentation de la

concentration du complexe. Le Ni(II), le Co(II), le Hg(II), le Pd(II) étaient également extractible dans le chloroforme au même pH. Le complexe de Ag(I) était peu extractible; et Au(II) n'était pas extractible. Les spectres des extraits du complexe dans le chloroforme ont été enregistrés contre un blanc de solvant dans le visible et le proche ultra-violet. Les réactifs organiques de la solution alcaline n'étaient pas extractibles par le chloroforme. Les graphiques de calibrage ont été obtenus par l'extraction de diverses quantités connues de cuivre par le procédé spectrophotométrique recommandé avec le réactif Na-HPT. Une relation linéaire a été trouvée entre la concentration et l'absorbance du cuivre pour la gamme 0,4-3,2 ppm de cuivre à 323 nm et 1,5-11 ppm de cuivre à 355 nm. Pour ce qui est des interférences : De toutes les procédures Ag(I) est masqué avec un excès de sulfocyanate et l'interférence de Co(II) est surmontée par son oxydation en Co(III), en utilisant le persulfate dans un milieu acide. L'effet des espèces ayant une interférence dans la précipitation hétérogène du cuivre a été étudié pour une quantité de 10,30 mg de cuivre pur. Dans la précipitation de Cu(II)-HMPT, des interférences sérieuses se sont avérées provoquées par le mercure et le palladium. Les rapports pondéraux tolérables de ces éléments au cuivre étaient de 0,1 et 0,04, respectivement. Dans une solution d'hydroxyde de sodium 1M et en présence d'ammoniaque, le nickel réagit avec les deux réactifs donnant une solution verdâtre mais aucun précipité de complexe de nickel n'a été formé. Un excès à 100 fois de Fe(II), Fe(III), Sn(IV), Ni(II), Pb(II), Mn(II), Ti(IV), Sb(III), Al(III), Cr(III), orthophosphate, et de fluorure a donné des erreurs dans la marge de $\pm 0,5\%$. L'interférence de Sn(II) a été empêchée par son oxydation en Sn(IV) par l'addition d'une quantité appropriée de FeCl₃ solide. Ceci empêche son hydrolyse dans le milieu alcalin de tartrate. La précipitation homogène du cuivre dans un milieu acide est modérément sélective. Le Fe(II), le Fe (III), le Pb (II), le Mo(VI), le Zn (IV), ont donné de sérieuses interférences ayant pour résultat de grandes erreurs positives.

13- Une étude spectrophotométrique de la réaction bien connue du **diéthylldithiocarbamate** pour le cuivre a été menée par (T. C. J. Ovenston et C. A.

Parker) [71]. On procède à une extraction au tétrachlorure de carbone, la solution aqueuse doit renfermer du citrate d'ammonium et suffisamment d'ammoniaque pour avoir une normalité de 2. La méthode décrite, permettant le dosage du μg de cuivre, fait partie d'un travail sur l'analyse des composés du béryllium. Des quantités de cuivre allant jusqu'à $0,2 \mu\text{g}$ peuvent être déterminées en employant une cuvette de 1 cm. D'autre part, on signale, en particulier, l'effet de la lumière sur la stabilité de la solution du cuivre complexé et les perturbations causées par d'autres éléments. Des quantités de Fe^{2+} jusqu'à 1mg et de Fe^{+3} jusqu'à 3 mg ne gênent pas.

14- (F. Bermejo-Martinez et J. Rodriguez-Campos) ont développé une détermination absorptiométrique de Cu(II) meilleure que celles des autres méthodes par formation d'un chélate bleu avec le **DTPA (acide diéthylènetriaminepentaacétique)** [72]. Les influences de la température, du temps, du pH et de la concentration du réactif ont été étudiées. La loi de Beer est obéie entre les limites de 9 à $1500 \mu\text{g/ml}$ de cuivre. Il y a un déplacement du maximum d'absorption vers l'ultra-violet par rapport à ceux obtenus avec les chélates d'autres chelons.

15- Trois nouveaux réactifs pour la détermination colorimétrique du Cu sont apparus dans la littérature et rapportés par (Robert Maurmeyer) [73]. **Le 1^{er}** avec (Gershuns) qui a pu montrer que le cuivre forme une couleur rouge-violette intense (maximum d'absorption à 560 nm) avec **l'acide 2,2'-bicinchoninique**. Aucune interférence avec le Ni, le Co, et le Fe. **Le 2^{ème}** avec (Hartkamp) qui a signalé que des microquantités de cuivre pourraient être déterminées rapidement avec le **6-méthylpyridine-2-aldoxime** dans des solutions légèrement acides ou fortement basiques. Le maximum d'absorption se produit à 422 nm. **Le 3^{ème}** avec (Koch, Svoboda, et Korbl) qui ont étudié la possibilité d'application des **dérivées métallochromiques du bleu de thymol** à la détermination spectrophotométrique de microquantités de cuivre.

16- Le Naphthazarin (5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone; Naph) est proposé comme réactif chromogène pour la détermination spectrophotométrique du cuivre (II) par (R. Chaisuksant et autres) [74]. Le complexe polynucléaire a un rapport molaire Cu : Naph de 4:6 dans un milieu éthanol:eau 50% (v:v) contenant l'acétate d'ammonium 0,1 M et le sulfate dodécyl de sodium 1,5% (m/v). Le complexe du cuivre présente un maximum d'absorption à 330 nm avec une absorptivité molaire de $1,84 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. La loi de Beer est obéie jusqu'à 4,5 ppm de cuivre (II). La méthode a été appliquée pour la détermination du cuivre dans les échantillons des alliages avec des résultats satisfaisants.

17- (Ömer Dalman et autres) réalisaient une détermination spectrophotométrique du cuivre avec le **3-2-[2-(2-hydroxyimino-1-méthyl-propylidèneamino)-éthylamino]-éthyl-imino-butane-2-one oxime, (H₂mdo)** [75]. Ce dernier réagit avec le cuivre (II) pour former un complexe fortement stable 1:1 en milieu alcalin à la température ambiante. Le complexe donne un maximum d'absorption à 570 nm avec un coefficient d'absorptivité molaire de $0,16 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Une méthode spectrophotométrique employant ce ligand a été développée et optimisée en termes de pH, de stabilité du complexe, de la quantité du réactif requise, de la sensibilité, des limites de linéarité et de tolérance de divers ions étrangers. La gamme de linéarité pour la détermination du cuivre est 0,2-225 mg / l. La méthode est sensible, précise et tolérante à beaucoup de substances étrangères, et, tous les réactifs utilisés sont stables sous des conditions. D'ailleurs, il est facile d'exécuter la méthode pour la détermination du cuivre dans les échantillons pharmaceutiques et biologiques.

18- Une étude est effectuée par (J. Hoste et autres) [76] sur le dosage spectrophotométrique de traces de cuivre, au moyen de **la Cuproïne**. Après avoir déterminé le spectre d'absorption du complexe, les auteurs ont examiné successivement le coefficient de partage eau/alcool isoamylique; la stabilité du complexe (coloration); les influences du pH, des ions étrangers, de la température,

de la qualité de l'alcool isoamylique, de l'excès de réactif; ainsi que la validité de la loi de Beer. Deux courbes d'étalonnage ont été tracées, l'une après extraction totale du complexe, l'autre basée sur une méthode empirique très rapide. Dans les deux cas, l'erreur moyenne est inférieure 1%. Ces méthodes ont été mises au point pour le dosage de traces de cuivre dans **les plantes**, dans l'eau, les tissus animaux et le sang, dans le noir de fumée et l'acier.

19- La porphyrine, $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tétraphénylporphine trisulfonate, hydrosoluble (**TPPS, H₂R**), s'est avéré très utile pour la détermination spectrophotométrique directe et le titrage photométrique du cuivre d'après (Jun-Ichi Itoh et autres) [77]. (L'absorptivité molaire de H₄R²⁺ à 434 nm est $5,0 \cdot 10^5$ et la sensibilité spectrophotométrique est $0,00013 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ de Cu pour $A = 0,001$. La loi de Beer est obéie dans la gamme $0,006-0,06 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ de Cu. Parmi vingt-deux éléments examinés, seulement le zinc (II) qui a interféré. Les constantes de dissociations acides et les effets des sels sur le spectre du TPPS ont été évalués.

20- Une méthode spectrophotométrique simple et sensible pour la détermination de traces de cuivre dans les échantillons d'eau a été proposée par (Dayou Fu et Dong Yuan) [78]. En présence de la solution tampon HAc-NaAc pH 4,6 et dans un milieu d'agent tensio-actif polyéthylène phényle octyl éther (**OP**), le cuivre réagit avec **le thio-michler cétone (TMK)** pour former un complexe stable 1:4. Le complexe Cu(II)-TMK-Op présente une absorbance maximale à 500 nm avec une valeur d'absorptivité molaire de $5,7 \cdot 10^4 \text{l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. La loi de Beer est obéie pour les concentrations de cuivre dans la gamme de 0-15 $\mu\text{g}/25 \text{ml}$. Le recouvrement moyen du cuivre est entre 95,8 et 106%. La méthode a été appliquée pour la détermination de traces de cuivre dans différents échantillons d'eau avec des résultats satisfaisants.

21- Une méthode spectrophotométrique simple, sélective et précise pour la détermination de traces de cuivre avec **le diéthylthiocarbamate (DDTC)** en présence de β -**cyclodextrine (β -CD)** en milieu ammoniacal, a été développée par Shihe Li et autres) [79]. L'absorptivité molaire apparente du complexe inclusion

Cu(II)-DDTC- β -CD est $1,3 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 436 nm, et loi de Beer est obéie pour le cuivre dans la gamme 0-150 $\mu\text{g} / 25 \text{ ml}$. La détection limite est $4,38 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ (S/B=3). La méthode proposée a été appliquée avec succès à la détermination du cuivre dans les alliages d'aluminium, dans les sols, le millet, la farine de blé, **les herbes**, les légumes et dans certaines **herbes de la médecine traditionnelle** Chinoise avec des résultats satisfaisants.

22- (R. W. Looyenga et D. F. Boltz) ont élaboré une nouvelle méthode pour la détermination spectrophotométrique de traces de cuivre [80]. La méthode est basée sur la formation d'un complexe stable 1:2 entre le cuivre et **le 1-pyrrolidinecarbodithioate** et la séparation de ce complexe par extraction dans le chloroforme. On mesure l'absorption à 269 ou 435 nm. La limite de détection est de 0,03 μg de cuivre par ml pour les mesures d'absorption à 435 nm.

23- Une méthode pour la détermination **Polarographique** du **Cuivre** et du **Zinc** dans **les Plantes** et dans les sols est proposée par (G. B. Jones) [81]. L'extraction et le dosage polarographique du cuivre et du zinc sont possibles avec un maximum de sensibilité. **Le cobalt** gêne, mais il est éliminé au préalable par extraction avec **le dithizone**, en présence du **diméthylglyoxime**. On utilise comme électrolyte de base une solution 0,1 molaire d'hydrogénophthalate de potassium permettant d'obtenir des vagues satisfaisantes, soit pour le cuivre, soit pour le zinc (avec une plus grande sensibilité pour le cuivre que ce n'est le cas avec l'électrolyte de base ammoniac-chlorure d'ammonium).

24- Dans la recherche menée par (H. R. Das et S. C. Shome) [82], le fer ou le cuivre ont été titrés avec l'**EDTA** en présence d'une solution de **N-benzoyl-N-phénylhydroxylamine (BPHA)** comme indicateur dans le chloroforme. Le fer et le cuivre forment des complexes, rougeâtre violet et verdâtre jaune, respectivement, qui peuvent être extraits par le chloroforme. L'avantage du BPHA comme indicateur de métal est que, dans la détermination du cuivre et au point d'équilibre le pic est pointu (la phase du chloroforme change du verdâtre jaune à l'incolore) et le cuivre

peut être titré en présence de beaucoup d'ions étrangers, par exemple Zn^{2+} , Cr^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Th^{4+} , et de petites quantités de Mn^{2+} . De même pour le titrage du fer (III), au point d'équilibre le pic est également pointu et même d'infimes quantités (50 μg) de fer (III) peuvent être déterminées; encore peu d'ions interfèrent.

25- Une méthode au cuprizone utilisée par (Middleton K.R.) pour la détermination du cuivre dans les plantes est rapportée en [83].

B - Méthodes d'analyse du Zn :

1- (Tetsuo Makino et autres) ont fait une détermination colorimétrique très sensible du zinc dans le sérum utilisant le colorant **pyridylazo hydrosoluble** [84]. Seulement 0,3 ml d'échantillon est nécessaire, en raison de l'utilisation d'un nouveau réactif, fortement sensible, **le 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(N-n-propylique-N-3-sulfopropylamino)-phénol** ($\epsilon_{554\text{ nm}} = 1,3 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), qui est hydrosoluble et stable à long terme. Les interférences du fer et du cuivre du sérum sont éliminées par la co-précipitation du complexe fluorure de fer avec le système (acide trichloracétique-précipité des protéines) et le complexe dithiocarboxy sarcosine de cuivre, respectivement. Dès le 1^{er} jour, et de jour en jour la précision (cv) varie dans la gamme 0,3-3,5% pour 5 repliquats journaliers avec une moyenne de 1,9-3,1% pendant 5 jours, dépendant de la teneur en zinc dans le sérum. Une bonne corrélation ($r = 0,98$, $p < 0,05$) a été obtenue entre cette méthode et la spectrométrie par absorption atomique. Contrairement aux méthodes calorimétriques précédentes, la méthode actuelle ne nécessite pas de chauffage, ni extraction par solvants organiques, ou un système masquant par cyanure.

2- (John H. Yoe et Richard M. Rush) [85] ont développé une méthode à **L'acide o-[α -(2-hydroxy-5-sulfophénylazo)-benzylidènehydrazino] benzoïque** qui forme un complexe bleu foncé avec le zinc; la sensibilité de la réaction est de $1 : 5 \cdot 10^7$ avec une cuve de 1 cm et un spectrophotomètre Beckman DU. La longueur d'onde du maximum d'absorption est 625 nm et le meilleur pH est compris entre 8,5 et 9,5.

Le cuivre, le fer, le cobalt et le nickel donnent également une réaction colorée avec ce composé. Une étude est en cours sur l'utilisation de ce nouveau réactif en colorimétrie, pour le dosage du zinc sous différentes formes.

3- Les travaux de (D. Mikac-Dević) ont aboutit au réactif spécifique **le di-β-naphthylthiocarbazon** [86], qui, dans le tétrachlorure de carbone, représente la base d'une méthode pour la détermination du zinc dans le sérum ou le plasma, les cellules rouges ou l'urine. Seulement 0,5 ml de sérum, ou **2** ml d'urine est nécessaire. La digestion humide est utilisée. Les analyses peuvent être faites en série. L'influence d'autres métaux a été étudiée. Des mesures photométriques sont effectuées à 553 nm, où l'absorption du complexe de zinc est maximale, alors que l'absorption du réactif coloré est très basse.

4- (Tetsuo Makino) proposait un simple et sensible essai colorimétrique direct pour le zinc dans des échantillons de 0,05 ml de sérum utilisant **la porphyrine cationique, le sel tétratoluenesulfonate de α,β,γ,δ-tétrakis(4-N-triméthylaminophényle) porphine** (ttmapp, $\varepsilon = 41,5 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 421 nm) [87]. L'acide 7-Iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonique (Ferron) comme accélérateur pour l'incorporation du zinc dans le ttmapp était le plus efficace. On peut éliminer l'interférence du fer, du cuivre et de la bilirubine conjuguée dans le sérum en présence des protéines telles que l'albumine dans le sérum. Dès le 1^{er} jour, et de jour en jour la précision (cv) varie dans la gamme 0,76-3,59% pour 5 repliquats journaliers avec une moyenne de 2,08-5,20% pendant 5 jours. On a observé une bonne corrélation entre ces méthodes et la spectrométrie par absorption atomique (AAS).

5- (G. Gumus et autres) ont pu déterminer le Bismuth et le Zinc dans les pharmaceutiques simultanément par spectrophotométrie **UV-Visible 1^{ère} dérivée** utilisant **le dithizone** [88], évitant une longue étape d'extraction. Les réactions du bismuth et du zinc avec le dithizone dans une solution à trois composants, préparée par un mélange d'eau, d'acétone et de n-propanol, ont été étudiées. Ces cations

réagissent avec le dithizone dans ce mélange à pH 5,0, formant le complexe coloré qui est stable pour au moins 2 h. La gamme linéaire était entre $3,0 \times 10^{-6}$ et $1,8 \times 10^{-5}$ mole/l pour le Zn et $2,4 \times 10^{-6}$ et $1,2 \times 10^{-5}$ mole/l pour le Bi. Les limites de détection pour le procédé analytique ont été trouvées 0,05 mg/l pour les deux cations. Les écart-type relatifs pour la détermination de 0,5mg/l de bismuth et de 0,5 mg/l de zinc étaient 1,2 et 1,1%, respectivement, pour cinq déterminations. Le procédé est simple, rapide et fiable. Une bonne concordance a été réalisée entre les résultats obtenus par la méthode proposée et les autres méthodes comparatives.

6- (R. Přibil et V. Veselý) ont fait les dosages successifs du Zinc et du Cadmium (en présence du cuivre) avec une méthode [89] basée sur la dissimulation du cadmium (cuivre) au moyen de l'acide β -mercaptopropionique (MPA), suivie du dosage direct du zinc à **l'acide triéthylènetétraminehexa-acétique (TTHA)**. Après addition de DCTA, le cadmium est dosé indirectement par titrage en retour au moyen d'une solution de **nitrate de zinc**. Tous les dosages sont menés en présence de Xylénol Orangé comme indicateur, en milieu légèrement acide, où les alcalino-terreux sont sans influence sur les résultats.

7- (N.V.V. Jyothi et autres) ont déterminé les teneurs en zinc, cuivre, plomb et cadmium dans quelques **feuilles médicinales** importantes par **Voltamétrie différentielle à impulsion en redissolution anodique (DPASV)** [90]. La minéralisation des échantillons est réalisée par une digestion à haute pression avec l'acide nitrique (HPA). L'exactitude de la méthode a été vérifiée par une analyse en parallèle de feuilles par spectroscopie (ICP-AES) et le taux de recouvrement a donné pour Zn, Cu, Pb, Cd 97-99%, 99-100%, 98-100%, et 97-99% respectivement. L'applicabilité de la procédure analytique a été confirmée par l'analyse de matières de référence standard.

8- (Moore), en employant 5% (m/v) de tri(iso-octyl)amine dans le xylène et le méthyle isobutyle cétone pour l'extraction de l'uranium et du plutonium, a noté que le zinc serait extrait également, avec d'autres éléments qui forment des complexes

anioniques des chlorures. (Rush et Yoe) ont constaté que **le 2-carboxy-2'-hydroxy-5-sulfoformazybenzène (Zincon)** a donné un précipité bleu-foncé (solution bleue à dilution élevée) avec le zinc et ont développé une méthode colorimétrique pour le zinc et le cuivre l'un en présence de l'autre. L'étude menée par (Lucy E. Scroggie et John A. Idean) [91] a utilisé la même procédure avec **le tri(iso-Octyle)amine** dans le méthyle isobutyle cétone et la détermination colorimétrique avec **le Zincon** en phase organique. La mesure est faite à 620 nm.

9- En se basant sur des études récentes qui ont prouvé que les sels d'ammonium quaternaire, une fois utilisés pour extraire les chélates sous forme de complexe ion-association, améliorent la qualité des méthodes spectrophotométriques, une simple et extrêmement sensible méthode spectrophotométrique pour la détermination du zinc a été développée par (D. Nonova et autres) pour l'étude de la réaction sensible entre le zinc(II) et **le 4-(2-pyridylazo)-résorcinol (PAR)** [92], en vue d'une amélioration par l'extraction en présence du chlorure de cetyldiméthylbenzylammonium (CDBA), juste comme la détermination du zinc avec le PAN qui est améliorée par l'addition de l'agent tensio-actif Triton-X-100. La couleur apparaît tout juste après la secousse et l'absorbance reste constante pour au moins 1 heure. La loi de Beer est valide jusqu'à une absorbance de 1.4, correspondant à une gamme de 0,2-1,2 ppm de zinc. Deux solutions standard tout à fait différentes de zinc (10^{-5} M et 1 ppm) ont été employées pour calculer l'absorptivité molaire conditionnelle, donnant $9,14 \pm 0,21 \times 10^4$ et $9,21 \pm 0,26 \times 10^4$ l.mole⁻¹.cm⁻¹ dans le chloroforme, respectivement comparées à $8,68 \times 10^4$ et $8,3 \times 10^4$ pour les solutions aqueuses. C'est une amélioration par rapport à la procédure du dithizone. Une série de solutions contenant 0,129-0,645 ppm en zinc a été soumise au procédé. Les recouvrements se sont étendus de 99,2 à 101,1%, avec un écart type de 0,0056 ppm.

10- Une **détermination isotopique** très sélective du Zinc par **le Dithizone** est menée par (Jiří Starý et Jaromír Ružička) [93]. Des quantités de 10^{-6} à 10^{-8} g de

Zn/ml avec une précision moyenne de $\pm 0,1\%$ et des quantités de 10^{-9} g de Zn/ml avec une précision moyenne de $\pm 15\%$. Même un grand excès de métaux qui forment des complexes extractibles par le dithizone ne gêne pas l'analyse. La méthode est plus sensible et plus précise que le dosage colorimétrique du zinc par le dithizone.

11- (O. Budevsky et autres) [94] ont proposé l'acide dithiocarbaminoacétique (TCA) comme agent masquant efficace dans le dosage du zinc par extraction au **dithizone** en présence du plomb, du cadmium et du cobalt. L'équilibre à l'extraction est traité quantitativement par deux voies : le "coefficient de partage conditionnel" et le programme de calculatrice HALTAFALL. Les deux méthodes donnent des résultats similaires et rendent possible la détermination des conditions les plus convenables pour la séparation et le dosage du zinc en présence des autres ions. On a fait un essai réussi de prédiction de la quantité maximale admissible d'éléments gênants. Le contrôle expérimental, réalisé dans diverses conditions, est en accord satisfaisant avec la théorie.

12- (Robert H. Maier) décrit dans ses travaux [95] l'utilisation du cyanoacétamide comme agent masquant sélectif pour le cuivre, dans la détermination de quantités au μg de zinc avec le **zincon**. Il est très possible que l'action masquante unique du composé puisse avoir une importance en éliminant l'interférence du cuivre dans d'autres procédures spectrophotométriques et titrimétriques pour le zinc réduisant de ce fait le temps requis pour accomplir l'analyse en diminuant ou en éliminant des techniques laborieuses de séparation ou d'extraction. La possibilité d'employer le cyanoacétamide comme agent masquant pour d'autres ions ne devrait pas être négligée.

13- (Satoru Sakuraba) [96] trouvait que le **phénylfluorone** réagit avec le zinc en présence du bromure de l'hexadécylpyridinium et de la pyridine pour former un chélate rouge hydrosoluble. Le maximum d'absorption du chélate est à 585 nm et son absorbance est constante dans la gamme de pH 7,7-8,2. A cette longueur

d'onde, la loi de Beer est obéie jusqu'à $1,53 \times 10^{-5}$ M de zinc. La sensibilité est très élevée et l'absorptivité molaire est de $8,0 \times 10^4$ l.mole⁻¹. cm⁻¹. Le chélate a été utilisé dans la détermination du zinc à l'échelle du µg. Le rapport du zinc au phénylfluorone dans le complexe est 1 : 1.

14- (H. Alexaki-Tzivanidou) [97], dans une microdétermination spectrophotométrique, propose un procédé simple, rapide, et sensible pour le Zinc, en présence du fer et du cuivre. Le zinc est déterminé avec **DPPH (2,2'-dipyridyl-2-pyridylhydrazone)**. La détermination est effectuée en solution aqueuse. Le fer et le cuivre sont réduits par l'acide ascorbique et masqués avec le cyanure. Le complexe Zn-DPPH est formé à pH $12 \pm 0,2$ et mesuré à 442 nm pas plus de 15 minutes après l'addition du DPPH. La loi de Beer est obéie sur la gamme de concentration d'environ 0,12 à 1,32 ppm de zinc.

15- (Wei-Feng Yang et autres) [98] ont développé un procédé fortement sensible et sélectif pour la détermination spectrophotométrique du zinc. À pH 10,6, en présence de l'émulsifiant p-octylpolyéthylène glycol phénylether (OP), le zinc forme un complexe rouge-orange avec l'**o-hydroxybenzènediazoaminoazobenzène (HDAA)** qui a un maximum d'absorption à 525 nm. L'absorptivité molaire est $1,50 \times 10^5$ l.mole⁻¹.cm⁻¹. La loi de Beer est obéie pour le zinc sur la gamme 0-13 µg/25 ml. La méthode a été appliquée à la détermination spectrophotométrique des traces de zinc dans l'alliage d'aluminium et dans les cheveux humains. La méthode proposée est simple, rapide et précise. Aucun chauffage ou séparation n'est exigé.

16- (H. Flaschka et R. Weiss) [99] ont déterminé le zinc dans le plomb de haute pureté par photométrie comme complexe du **I-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN)** après extraction dans le chloroforme. Des quantités massives d'iodure de potassium sont ajoutées à la solution de l'échantillon pour masquer le plomb. Le cadmium, le cuivre, le mercure, et l'argent sont également masqués par l'iodure. On ajoute un cyanure qui masque le nickel et le cobalt. Les limites de tolérance pour ces derniers et plusieurs autres interférents sont données. Les résultats sont fiables à plusieurs

dixièmes de microgrammes de zinc. Des échantillons contenant jusqu'à environ 0,5 g de plomb peuvent être manipulés. En utilisant un procédé simple, le zinc peut être déterminé à un ratio molaire plomb : zinc de 50.000 : 1; avec l'incorporation d'opérations additionnelles à même un ratio 250.000 : 1. Les études préliminaires indiquent que cette approche est également applicable à la détermination du zinc dans le cuivre, le mercure, ou l'argent au rapports molaires respectifs de la matrice métal:zinc de 50.000:1, 500.000 :1, et 300.000 :1.

17- (M. Benamor et autres) [100] ont proposé une méthode spectrophotométrique simple, rapide, et sensible pour la détermination du zinc (II), basé sur la coloration de la réaction entre l'ion métal et **le xylénol orange** en présence de **l'agent tensio-actif** cationique, **le chlorure de cétylpyridinium**. Les paramètres analytiques importants et leurs effets sur le système rapporté sont étudiés. Zinc (II) réagit avec le réactif et l'agent tensio-actif dans le rapport 1 : 2 : 4 (métal : ligand : surfactant) dans la gamme de pH 5,0-6,0 pour former un complexe ternaire avec un maximum d'absorption à 580 nm. La réaction était extrêmement rapide à la température ambiante, et la valeur d'absorbance reste inchangée pour au moins 168 h. La constante de stabilité apparente du complexe est $K = 1,05 \times 10^{10}$, et la méthode adhère à la loi de Beer pour 1-20 mg par 25 ml de zinc(II) avec l'absorptivité molaire apparente de $1,1 \times 10^4 \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. L'effet des ions étrangers a été examiné en prenant une concentration constante d'ion métal et en déterminant sa concentration en présence d'un grand nombre d'ions étrangers. La méthode a été appliquée pour la détermination du zinc (II) dans les onguents cutanés où d'excellent accord entre les résultats rapportés et obtenus ont été réalisés. L'écart type relatif était meilleur que 2%.

18- Une méthode au **Zincon** rapportée par (Ferreira J.R. et autres) en [101], a été appliquée pour la détermination du zinc dans **les plantes**.