

UNION INTERNATIONALE DE  
CHIMIE PURE ET APPLIQUEE  
DIVISION DE CHIMIE ANALYTIQUE  
COMMISSION DES METHODES MICROCHIMIQUES  
ET D'ANALYSE DES TRACES

ERREURS EN MICROANALYSE  
ORGANIQUE ELEMENTAIRE

*Rapporteur*  
ROGER LÉVY

LONDRES  
BUTTERWORTHS

- p. 414 11ème ligne après le titre; lire: réponse au lieu de réponse.
- p. 429 tableau 2.2, 2ème colonne, 10ème ligne; lire: Zimmerman<sup>79</sup> au lieu de Zimmerman<sup>79a<sub>2</sub></sup>.
- p. 429 tableau 2.2, 2ème colonne, 12ème ligne; lire: Zimmerman<sup>79</sup> au lieu de Zimmerman<sup>79a<sub>2</sub></sup>.
- p. 432 tableau 2.2 (suite), 4ème colonne, 2ème ligne; ajouter le mot: Formation avant les mots . . . . de carbonates et combustion incomplète . . .
- p. 441 25ème ligne; lire: . . . . (10mm); dans ce cas, . . . au lieu de . . . (10mm) dans ce cas; . . . .
- p. 452 tableau 2.5, 5ème colonne, 5ème ligne; lire: 15 au lieu de 28.
- p. 454 tableau 2.5 (suite), tête de la 4ème colonne; lire: *m\** au lieu de *m*.
- p. 455 tableau 2.5 (suite), 6ème colonne, 11ème ligne; lire: . . . . par excès) et . . . au lieu de . . . . par excès et . . . .
- p. 456 tableau 2.5 (suite), tête de la 4ème colonne; lire *m\** au lieu de *m*.
- p. 458, 460, 462, 464: même correction que sur la page 456.
- p. 478 9ème ligne, 3ème mot; lire: . . . . ont . . . au lieu de . . . one . . .

# DIVISION DE CHIMIE ANALYTIQUE

## COMMISSION DES METHODES MICROCHIMIQUES ET D'ANALYSE DES TRACES†

### ERREURS EN MICROANALYSE ORGANIQUE ELEMENTAIRE

Rapporteur: ROGER LÉVY

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

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

#### PREMIERE PARTIE

#### TABLE DES MATIERES

	Page
0. Introduction	414
1. Généralités	417
1.1 Erreurs systématiques inhérentes aux produits à analyser	417
1.11 Préparation, conditionnement et conservation des échantillons	417
1.12 Renseignements concernant les produits à analyser	417
1.13 Altérabilité des produits à analyser	417
1.14 Propriétés triboélectriques des produits à analyser	418
1.15 Etat et propriétés physiques des produits à analyser; leur effet sur les modes de prélèvements microanalytiques	419
1.16 Recherches des erreurs systématiques	420
1.2 Erreurs de pesées	421
1.21 Erreurs systématiques subjectives	421
1.211 Erreurs inconscientes	421
1.212 Erreurs conscientes	422
1.213 Effet des erreurs subjectives de pesées sur les résultats de dosages	422

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

	Page
<b>2. Microdosage du carbone et de l'hydrogène</b>	
<b>2.1 Méthodes comportant une combustion dans l'oxygène gazeux et les pesées de l'eau et du dioxyde de carbone en tubes absorbeurs</b>	423
<b>2.11 Erreurs de pesées</b>	423
<b>2.111 Erreurs dues aux propriétés des produits à analyser</b>	423
<b>2.112 Erreurs subjectives</b>	423
<b>2.112 Influence des paramètres d'ambiance</b>	423
<b>2.114 Influence de la fermeture des tubes absorbeurs</b>	423
<b>2.115 Influence de la manipulation des tubes absorbeurs</b>	423
<b>2.116 Erreurs systématiques d'essai à blanc</b>	424
<b>2.1161 Influence de la purification de l'oxygène</b>	424
<b>2.1162 Influence de la période de l'année</b>	425
<b>2.117 Erreurs de pesées des tubes absorbeurs</b>	426
<b>2.1171 Erreur systématique due à l'échauffement des tubes absorbeurs</b>	426
<b>2.1172 Erreurs aléatoires</b>	426
<b>2.12 Erreurs inhérentes à la volatilité des composés soumis à l'analyse</b>	427
<b>2.13 Erreurs inhérentes aux propriétés chimiques ou à la structure des composés soumis à l'analyse conjointement au principe de la combustion mis en oeuvre</b>	435
<b>2.14 Erreurs inhérentes à la rétention des oxydes acides de l'azote après le tube absorbeur d'eau par un réactif 'extérieur' au tube à combustion</b>	435
<b>2.141 Erreurs affectant le dosage de l'hydrogène</b>	435
<b>2.142 Erreurs affectant la teneur en carbone (cas de l'emploi du bioxyde de manganèse)</b>	437
<b>2.15 Erreurs inhérentes à la présence d'hétéroéléments dans les composés soumis à l'analyse</b>	438
<b>2.151 Combustions catalytiques du type 'Pregl' ou dérivées</b>	438
<b>2.1511 Effet de la présence du chlore ou du brome</b>	438
<b>2.1512 Effet de la présence du fluor</b>	439
<b>2.1513 Effet de la présence du phosphore (et de la présence simultanée du phosphore et du soufre)</b>	440
<b>2.1514 Effet de la présence d'arsenic</b>	442
<b>2.1515 Effet de la présence du bore</b>	442
<b>2.1516 Effet de la présence de métaux alcalins et alcalino-terreux</b>	443
<b>2.1517 Influence de la présence de mercure</b>	443
<b>2.1518 Effet de la présence d'éléments divers</b>	443
<b>2.152 Effet de la présence de métaux alcalins, de zinc, de phosphore et de bore</b>	443
<b>2.153 Effet de la présence de soufre et de mercure. Combustion statique d'après Ingram</b>	444
<b>2.154 Combustion pyrolytique en tube vide d'après Korshun et Klimova</b>	444
<b>2.1541 Effet de la présence des halogènes et du soufre</b>	444

	Page
2.1542 Effet de la présence d'hétéroéléments divers, de phosphore ou de bore	445
2.1543 Effet de la présence de sélénium (et de cuivre et de mercure)	446
2.1544 Effet de la présence d'antimoine, de plomb, d'étain, de bismuth, de molybdène et de thallium	447
2.2 Méthode comportant une combustion dans l'oxygène et les dosages conductimétriques du dioxyde de carbone et de l'eau	447
2.21 Dosage du carbone	447
2.22 Dosage de l'hydrogène	448
2.3 Méthode comportant une combustion dans l'oxygène et les dosages 'manométriques' du dioxyde de carbone et de l'eau	449
2.4 Microdosages simultanés du carbone, de l'hydrogène et d'un (ou de plusieurs) hétéroélément par combustion pyrolytique dans l'oxygène gazeux et gravimétrie	449
<b>3. Microdosage de l'azote</b>	<b>465</b>
3.1 Méthodes fondées sur le principe de Dumas	465
3.11 Erreurs associées aux pesages de prélèvements de composés liquides	465
3.12 Erreurs inhérentes aux propriétés physiques des composés soumis à l'analyse	466
3.13 Erreurs inhérentes aux propriétés explosives des composés soumis à l'analyse	466
3.14 Erreurs inhérentes à la nature chimique ou à la structure des composés soumis à l'analyse conjointement à la technique mise en oeuvre	466
3.141 Variantes de la méthode de Pregl	466
3.142 Variante de la méthode de Shelberg	468
3.143 Appareil 'Coleman'	468
3.144 Méthode de Večera-Synek	469
3.145 Méthode comportant une combustion 'en cartouche'	474
3.15 Erreurs inhérentes à la présence d'hétéroéléments dans les composés soumis à l'analyse	474
3.151 Iode, brome	474
3.152 Soufre	475
3.153 Phosphore	477
3.154 Fluor	477
3.155 Bore	478
3.156 Silicium	484
3.157 Etain	484
3.158 Plomb, uranium, thorium, etc.	484
3.2 Méthode fondée sur le principe de Kjeldahl	484
Bibliographie de la première partie	487
Table des auteurs des rapports individuels de la première partie	489

## 0. INTRODUCTION

Ce rapport a été élaboré sur la base d'une enquête auprès des laboratoires de microanalyse organique de tous pays, objet de deux annonces, en 1964 et 1965, dans les principaux périodiques de chimie analytique et au sein de diverses sociétés de chimie.

Cette enquête avait pour objet de rassembler les données de l'expérience acquise en ces laboratoires, relativement aux erreurs dont sont susceptibles d'être entachés les résultats des dosages microanalytiques élémentaires et, si possible, aux moyens d'y remédier, afin d'en faire bénéficier tous les intéressés\*, en les publiant dans un document de synthèse, en l'occurrence, le présent rapport.

Les difficultés d'étude des réponses obtenues, inhérentes à leur nombre et à la pluralité des langues rédactionnelles, ont retardé leur exploitation et, par conséquent, la parution du rapport final. Le *Tableau 0.1*, ci-après, fournit quelques données numériques concernant ces réponses et met en évidence leurs pays d'origine.

Parmi les rapports individuels reçus, plusieurs comportent exclusivement la description d'une technique de microanalyse et le mode opératoire précis permettant sa mise en oeuvre, sans mentions particulières concernant les erreurs.

Certains d'entre eux ont pu être partiellement exploités sous forme d'extraits, relatifs à des détails techniques (qui ne sont d'ailleurs pas nécessairement originaux), dont l'expérience propre du rapporteur ou de ses collaborateurs a permis de saisir l'importance quant à leur influence sur les erreurs possibles ; d'autres n'ont pu donner lieu à exploitation.

Des rapports individuels d'un autre type traitent au contraire exclusivement d'erreurs observées sur des résultats analytiques, sans description des méthodes de minéralisation ayant permis de les obtenir. Il n'a pas toujours été possible, dans ce cas, d'en tirer des conclusions utilisables.

Enfin des rapports individuels ou parties de rapports concernant des erreurs rencontrées lors du dosage de groupements fonctionnels, sortant du cadre de l'enquête limitée à l'analyse élémentaire, sont de ce fait restés inexploités.

En ce qui concerne les causes d'erreurs proprement dites qui sont décrites dans les rapports individuels, celles d'entre elles qui sont *classiques*<sup>†</sup> n'ont pas été retenues.

Les caractéristiques concernant l'installation du laboratoire de microanalyse, les balances microanalytiques, les méthodes mises en oeuvre, fournies par de nombreux auteurs n'ont été reproduites dans le présent rapport de synthèse que dans la mesure où elles exercent une influence sur les erreurs citées.

\* Les 'intéressés' ne sont pas exclusivement des microanalystes mais également les chimistes qui constituent la clientèle des laboratoires de microanalyse. C'est à l'intention de certains de ces derniers que sont rappelées, par exemple, des notions concernant le conditionnement des échantillons analytiques ou les renseignements relatifs aux produits soumis à l'analyse (cf. §§1.11 et 1.12) qui sont à la base de causes d'erreur très simplement évitables.

† Les causes d'erreurs décrites dans les ouvrages de microanalyse tels que celui de F. Pregl, par exemple, sont considérées comme *classiques*.

## ERREURS EN MICROANALYSE ORGANIQUE ELEMENTAIRE

*Tableau 0.0. Réponses à l'enquête sur les erreurs en microanalyse organique élémentaire*

Pays	Nombre d'auteurs*	Nombre de rapports et de lettres†	Observations
Allemagne (République Démocratique)	1	1	
Allemagne (République Fédérale)	2	2	
Etats-Unis d'Amérique	13	14	
France	7	19	
Grande Bretagne	5	14	
Inde	1	1	
Israël	1	1	
Italie	3	3	
Japon	4	6	1 rapport inexploité (analyse fonctionnelle)
Pays-Bas	3	8	Rapports sous forme de modes opératoires dont 5 partiellement exploités, 1 inexploité
Pologne	1	1	
Suisse	5	7	1 rapport inexploité (analyse fonctionnelle)
URSS	20	34	
Nombre totaux	66	111	2 rapports inexploités ayant trait à l'analyse fonctionnelle

\* Les coauteurs d'une même rapport sont recensés comme un seul auteur.

† Certains rapports ou lettres qui ne figurent que par une unité dans le dénombrement général des rapports comprennent plusieurs parties, alinéas ou paragraphes distincts.

Les erreurs recueillies dans les rapports individuels sont réparties en chapitres et rubriques qui apparaissent sur les tables des matières.

Par ailleurs, les noms des auteurs de rapports individuels et (ou) de leurs laboratoires d'appartenance figurent dans la 'Table des auteurs de rapports individuels', classés par ordre alphabétique avec les différents renseignements qui les concernent; ces noms sont suivis de la lettre (A) dans le présent texte.

# 1. GENERALITES

Certaines des méthodes citées dans le présent rapport sont *semimicroanalytiques*. Elles ont été retenues, bien que l'étude soit en principe exclusivement réservée aux domaines *microanalytiques*, à défaut de méthodes microanalytiques disponibles pour effectuer les dosages élémentaires considérés.

## 1.1 ERREURS SYSTEMATIQUES INHERENTES AUX PRODUITS A ANALYSER

### 1.1.1 Préparation, conditionnement et conservation des échantillons

Diuguid (A) insiste sur les difficultés que peuvent rencontrer les microanalystes du fait de certains chimistes organiciens qui leur soumettent des produits à analyser qu'ils n'ont pas été suffisamment entraînés à préparer pour la microanalyse (par application de méthodes appropriées permettant, par exemple, de les obtenir exempts de solvants, de fibres de papier filtre, de les dessécher), ou même à conditionner correctement. C'est ainsi par exemple que des échantillons peuvent être contaminés par l'action dissolvante de la paraffine de bouchons paraffinés, par leur altération en présence d'air, etc.

### 1.1.2 Renseignements concernant les produits à analyser

Diuguid (A) remarque également que bien des difficultés rencontrées par les microanalystes sont imputables à l'absence de renseignements adéquats concernant les produits à analyser et pourraient être évitées si les intéressés voulaient bien se soumettre à une discipline élémentaire et remplir les formulaires préparés à leur intention. Il cite l'exemple d'un échantillon de triazine (très difficile à pyrolyser) qui lui fut soumis pour le dosage de l'azote d'après le principe de Dumas, simplement porteur d'un numéro de référence et qui, analysé suivant la technique classique, conduisit à l'obtention de résultats erronés par défaut; la simple connaissance de la nature chimique du produit lui eût permis de choisir une variante de la méthode de Dumas, mise en œuvre dans son laboratoire, qui comporte l'emploi d'acétate de cuivre comme catalyseur, d'un brûleur de Fisher (avec prolongation de la durée de chauffage) et d'un tube à combustion en Vycor, ce qui aurait rendu possible la décomposition de l'échantillon.

Un autre exemple est celui d'un produit industriel, brut de fabrication, non purifié ni desséché et pour lequel le responsable, hautement placé, s'attendait à obtenir du laboratoire de microanalyse des résultats 'théoriques'.

La fiche de renseignements concernant les produits à analyser est, en conclusion, indispensable, car même lorsque les échantillons sont parfaitement séchés, purifiés, conditionnés, elle permet au microanalyste de déterminer si la présence de tel hétéroélément ou groupe fonctionnel, la structure cyclique, l'état physique, l'instabilité, etc. de l'échantillon exigent la mise au point de modifications des méthodes d'analyses courantes.

### 1.1.3 Alterabilité des produits à analyser

Lévy et Cousin (A) traitent de l'instabilité dans l'air ambiant des produits analysés (produits hygroscopiques, oxydables, carbonatables, etc.) à l'échelle des prélèvements milligrammiques. Afin d'éliminer cette cause d'erreur,

les prélèvements doivent être effectués en atmosphère d'azote pur et sec. Ces auteurs indiquent qu'il est commode d'utiliser à cette fin le simple appareillage et le mode opératoire décrits ci-après.

L'atmosphère d'azote est réalisée dans un entonnoir de Büchner, en porcelaine, de 20 à 30 cm de diamètre reposant sur un support approprié et par la queue duquel (bouchée par un bouchon à un trou), on fait arriver un courant d'azote pur préalablement desséché, si nécessaire, sur une colonne de silica gel\*. Le courant d'azote ne doit pas être trop violent afin d'éviter le soufflage de la substance. L'entonnoir de Büchner est tout d'abord rempli d'azote, ce qui doit être contrôlé; à cette fin, on approche la flamme d'une allumette au niveau de l'ouverture de l'entonnoir; elle doit s'éteindre si le remplissage d'azote est correct. La sole de l'entonnoir est ensuite utilisée comme table de travail pour les prélèvements analytiques (sur solides ou liquides); les manipulations sont effectuées à distance en utilisant des pinces de longueurs et de formes appropriées. Lors du prélèvement de liquides, ceux-ci sont d'abord transvasés, sous atmosphère d'azote, dans des microbéchers posés sur la sole de l'entonnoir et ensuite prélevés en ampoules classiques dans ces microbéchers. Une microflamme brûle extérieurement à proximité immédiate de l'ouverture de l'entonnoir pour permettre le chauffage ou le scellement des ampoules.

Ce mode de prélèvement et de manipulation n'exclut pas, bien entendu, les autres mesures classiques telles que l'emploi de microcochonnetts dans lesquels sont placées les nacelles de pesages, ou de tubes scellés (technique de prélèvement semblable à celle du 'micro-Rast'†) pour le pesage des substances solides altérables, etc.

Shrader (A) effectue les manipulations de prélèvement dans une boite à atmosphère contrôlée, remplie d'azote dont les traces d'oxygène sont éliminées à l'aide d'une solution du complexe de diphenylsodium placée dans un récipient à large ouverture (cristallisoir ou bécher) et agitée de temps en temps‡. Les prélèvements microanalytiques (5 à 10 mg) sont introduits dans des capsules d'étain tarées dont l'ouverture est ensuite fermée par sertissage et qui sont placées dans des microcochonnetts pour pesage.

### 1.14 Propriétés triboélectriques des produits à analyser

Shrader, déjà cité dans le précédent paragraphe, dispose du plutonium, sous grille-écran, dans la boite à prélèvements en vue de décharger les substances fortement électrisables.

Pour le pesage de telles substances solides en nacelle de platine, Lévy § recouvre ces dernières d'un petit couvercle en toile de platine, dont l'effet évite, par exemple, l'attraction des particules électrisées par la paroi interne d'un tube à combustion en silice lorsque ladite nacelle y est introduite.

\* Azote R de la Société 'L'Air Liquide'.

† Technique mise en oeuvre pour la détermination des masses moléculaires par la méthode de Rast.

‡ L'auteur décrit cette technique en vue des dosages du carbone et de l'hydrogène, mais elle est évidemment généralisable.

§ Note supplémentaire du rapporteur.

## 1.15 Etat et propriétés physiques des produits à analyser; leur effet sur les modes de prélèvements microanalytiques

Faass (A) rappelle que l'état du produit à analyser est la cause d'erreurs la plus fréquente: ainsi, un cristal solide qui (pour économie de substance ou du fait de sa sensibilité à l'air) n'a pas subi une pulvérisation complète se comporte plus défavorablement, lors d'une combustion éclair (*Blitzverbrennung*) qu'un prélèvement finement pulvérisé; par ailleurs, une substance volatile se vaporise souvent, partiellement, avant sa combustion, dans une fiole à oxygène (fiole de Schöniger).

Fennell (A) observe, en renvoyant à travail publié<sup>17</sup>, que certains composés recommandés par l'UICPA<sup>71</sup>, comme substances-types microanalytiques, sont satisfaisantes à l'échelle milligrammique mais qu'il convient de contrôler leur volatilité lorsqu'elles sont mises en oeuvre à de plus faibles échelles. C'est ainsi que l'auteur n'a pas pu peser, avec la précision requise, des prélèvements centimilligrammiques de perfluorodicyclohexyléthane. Même un composé comme l'acide *p*-fluorobenzoïque donne lieu, à la même échelle analytique, à une perte de masse à raison de 0,1 µg/heure; bien que dans ce cas, la perte de masse n'entraîne pas d'erreur de pesée, il n'en reste pas moins vrai qu'elle impose que les prélèvements ne doivent pas être mis en attente à l'air, pendant un temps appréciable, entre leur pesage et leur minéralisation.

Certaines erreurs dues à la volatilité des produits analysés se manifestent lors du dosage de l'oxygène et les moyens de les éviter sont étudiés dans le §4.4; il est possible de généraliser l'application de ces derniers aux techniques de dosage de différents éléments comportant *une combustion ou une pyrolyse dans un tube sous courant d'un gaz vecteur*.

A l'occasion des microdosages du carbone et de l'hydrogène dans des liquides volatils par mise en oeuvre d'une méthode du type 'Pregl', Shrader (A) signale également une technique de scellement des ampoules comportant l'emploi du soufre et susceptible de généralisation. Le mode opératoire en est le suivant.

Préparer une ampoule de verre ouverte à ses deux extrémités; sceller l'une des extrémités en la plongeant dans le soufre en fusion; introduire le prélèvement liquide dans l'ampoule et en sceller l'autre extrémité avec une microflamme; introduire l'ampoule dans le tube à combustion. La chaleur du four fera fondre le soufre permettant au produit de s'échapper de l'ampoule. Il n'est besoin que de quelques dixièmes de milligramme de soufre pour effectuer ce scellement.

Gouverneur (A) décrit une technique permettant d'effectuer des prélèvements de liquides volatils en vue de leur combustion en fiole à oxygène (fiole de Schöniger)\*<sup>66b</sup>.

A cette fin, il emploie des capsules préparées avec du ruban adhésif ('Sellotape')† de 1,3 cm de largeur en suivant le mode opératoire ci-après:

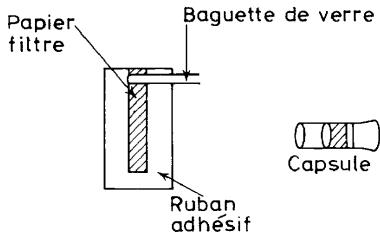
Couper une bande de ruban adhésif de  $1,3 \times 2$  cm et la doubler d'une bande de papier filtre sans cendre (Schleicher et Schüll No. 589<sup>2</sup>) de  $1,6 \times 0,3$  cm de façon à ménager une

\* Ces prélèvements sont effectués par Gouverneur en vue des dosages du soufre, ou de l'iode, ou du mercure et du chlore; ils ne doivent pas contenir plus de 1,5 mg de soufre, ou 3,5 mg d'iode ou encore 10 mg de mercure et 3,5 mg de chlore; ils sont donc le plus souvent semimicroanalytiques (maximum 30 mg) et sont pesés à 0,01 mg près. Il a semblé cependant intéressant de reproduire la technique mise en oeuvre dans le présent rapport.

† Ces capsules ont été antérieurement décrites par Corner<sup>12</sup> (Note du rapporteur).

bordure 'collante' le long de chaque grand côté et d'un seul petit côté du rectangle (*Figure 1.1*).

Enrouler ce rectangle, papier à l'intérieur, autour d'une baguette de verre de 3 mm de diamètre parallèle à son petit axe en commençant par l'extrémité partiellement couverte de papier. Sceller une extrémité du cylindre par pression et collage; extraire ensuite la baguette de verre de la capsule ainsi formée. La forme et les dimensions de la capsule autorisent un prélèvement d'environ 12 mg. Peser le prélèvement microanalytique dans la capsule scellée par pression et collage de son extrémité ouverte. Envelopper ensuite la capsule dans la bande de papier classique en vue de la combustion en fiole de Schöniger. Employer à cette fin une fiole de 500 ml. L'allumage de la capsule doit être ensuite effectué sans délai.



*Figure 1.1*

En ce qui concerne les liquides 'lourds' (peu volatils), Gouverneur décrit également une technique de prélèvement, pour combustion en fiole de Schöniger\*; le mode opératoire en est le suivant :

Disposer la bande de papier filtre classique sur le plateau de la balance de façon à ce qu'elle constitue une sorte de "tunnel" et la peser. Déposer une goutte du liquide à prélever sur le tunnel en son milieu et peser à nouveau. Plier la bande de papier filtre à l'intérieur d'une seconde, identique, et la serrer dans le V de toile de platine fixé au bouchon de la fiole de Schöniger de façon à laisser pendre librement vers le bas la bandelette d'allumage. Employer une fiole de 250 ml.

### 1.16 Recherches des erreurs systématiques

Faass (A) rappelle que certaines erreurs systématiques peuvent être mises en évidence par répétitions des déterminations sur des prélèvements de masses différentes. Dans ce cas, il convient d'effectuer à nouveau les déterminations litigieuses par mise en œuvre simultanée d'une autre méthode aussi différente que possible de la première. C'est ainsi qu'une combustion en fiole de Schöniger associée à un dosage titrimétrique sera complétée par une attaque de Carius associée à un dosage gravimétrique et qu'une détermination par chromatographie en phase gazeuse du carbone, de l'hydrogène et de l'azote (sur appareil F et M) sera complétée par des déterminations gravimétrique classiques du carbone et de l'hydrogène, volumétrique de l'azote, etc.

Il est ainsi possible de déceler nombre de minéralisations incomplètes comme causes d'erreurs: il est apparu, par exemple, que la combustion en fiole de Schöniger de composés phosphorés comportant la liaison C—P était plus efficace que l'attaque de Carius en présence d'acide sulfurique.

Les méthodes de titrage peuvent être également mises en défaut; c'est ainsi que lors d'un titrage final mercurimétrique, l'attaque de Carius devient

\* cf. note \* de la page 419.

## ERREURS EN MICROANALYSE ORGANIQUE ELEMENTAIRE

préférable à la combustion en fiole de Schöniger pour des substances porteuses de groupements nitriles ou sulfocyaniques car ces derniers donnent souvent lieu au titrage de pseudohalogènes.

### 1.2 ERREURS DE PESEES

#### 1.21 Erreurs systématiques subjectives

Gysel (A) traite, dans plusieurs publications<sup>28a, b, c</sup>, des erreurs inconscientes ou conscientes d'estimation des fractions décimales des divisions des échelles optiques micrométriques des microbalances commises par les analystes.

##### 1.211 Erreurs inconscientes

Sur la base d'études statistiques l'auteur montre que parmi les chiffres estimés (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9) des unités d'une pesée exprimée en microgrammes, les uns sont l'objet d'une préférence (*Vor zugszahlen*) et les autres d'une exclusion (*Auslasszahlen*); le chiffre le plus fréquemment estimé étant zéro.

Cette tendance subjective (psychologique) conduit à des erreurs de pesées qui peuvent être réduites soit par la réalisation de meilleures échelles micrométriques des balances microanalytiques soit par la mise en oeuvre d'une meilleure technique d'estimation des fractions décimales de chaque division de ces échelles.

Les meilleures échelles micrométriques comportent des traits de demi-divisions (tous les 5 µg); l'expérience montre qu'elles donnent lieu à une nette diminution statistique des erreurs d'estimation comparativement aux échelles ne comportant que des traits tous les 10 µg; l'emploi de verniers est également favorable.

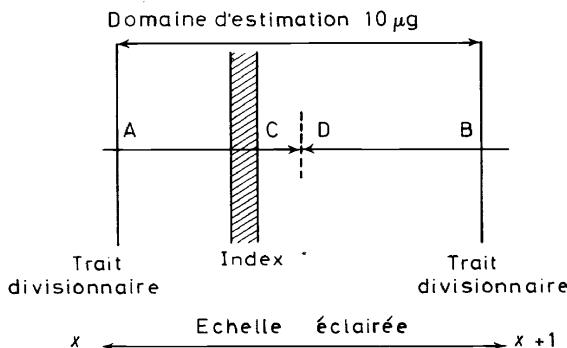


Figure 1.2

Quant aux techniques mêmes d'estimation des fractions décimales de divisions de l'échelle (Figure 1.2) la meilleure est celle qui résulte de la comparaison des segments AC et CB de chaque côté de l'index et non pas de

celles des segments AC (fraction à déterminer) et AB (division) qui semble le plus fréquemment utilisée par le personnel analyste\*.

L'enseignement de la première technique d'estimation s'avère surtout fructueuse pour les nouvelles recrues des laboratoires de microanalyse. Par ailleurs, contrairement à ce qu'enseignent les physiciens et les mathématiciens, la proportion des erreurs subjectives d'estimation est réduite d'étonnante façon lorsque les *lectures* des micromètres sont effectuées avec une précision supérieure à la précision et la sensibilité de la balance même.

### 1.212 Erreurs conscientes

Gysel (A) remarque enfin qu'une autre cause d'erreur subjective est la tendance des analystes, (la détermination d'une masse résultant de la différence de deux pesées), à choisir comme dernier chiffre estimé *a* de la seconde pesée soit le dernier chiffre déjà estimé de la première pesée (8 dans l'exemple cité en renvoi†), soit un chiffre élevé (9, 8, 7 ou 6). Le premier choix conduit à un calcul plus simple de la masse du prélèvement analytique et de son logarithme (nombre de trois chiffres au lieu de quatre) et le second à une soustraction plus simple de la première pesée de la seconde.

### 1.213 Effet des erreurs subjectives de pesées sur les résultats de dosages

L'influence des erreurs d'estimations subjectives inconscientes, sur les résultats de dosage du carbone, peut atteindre  $\pm 0,20$  unité de teneurs centésimales pour des prélèvements de l'ordre de grandeur de 3 mg; quant aux erreurs subjectives conscientes, elles sont généralement inférieures à 0,1 mais atteignent quelquefois 0,15 unité de teneurs centésimales. Ces erreurs s'ajoutant à celles dues aux méthodes mises en oeuvre conduisent à la conclusion que trois à cinq pour cent des microanalyses, comportant la pesée d'un prélèvement peuvent être fausses ou encore statistiquement parlant, doivent être fausses.

\* L'erreur serait due à la différence d'éclairage des deux moitiés AD et DB de l'échelle micrométrique due à l'image de l'index occultant partiellement la moitié AD.

† Exemple: 2 ème pesée = 6,37 $a$  mg  
1 ère pesée = 3,298 mg

$$\text{masse du prélèvement} = \text{différence}$$

## 2. MICRODOSAGES DU CARBONE ET DE L'HYDROGENE

### 2.1 METHODES COMPORTANT UNE COMBUSTION DANS L'OXYGENE GAZEUX ET LES PESEES DE L'EAU ET DU DIOXYDE DE CARBONE EN TUBES ABSORBEURS

#### 2.11 Erreurs de pesées

##### 2.111 *Erreurs dues aux propriétés des produits à analyser*

Sur les prélèvements microanalytiques de composés sensibles à l'air, à l'humidité et à l'oxygène ou électrisables (cf. Shrader §§1.13 et 1.14).

##### 2.112 *Erreurs subjectives*

Sur l'influence des erreurs d'estimation conscientes et inconscientes de pesées des prélèvements microanalytiques sur les résultats de dosages du carbone (cf. Gysel, §1.213).

##### 2.113 *Influence des paramètres d'ambiance*

Gouverneur (A) préconise l'alimentation du laboratoire où sont effectuées les déterminations par de l'air conditionné caractérisé par les paramètres suivants :

Température :  $21 \pm 1^\circ\text{C}$   
Etat hygrométrique ; 55 ± 5 pour cent

##### 2.114 *Influence de la fermeture des tubes absorbeurs*

Diuguid (A) emploie des tubes absorbeurs ouverts\* dont il obture les extrémités avec des fils de nichrome avant et pendant leur pesage afin de les isoler de l'air ambiant.

Gouverneur (A) emploie des tubes absorbeurs de Friedrich à joints sphériques rodés, non graissés†, il assure leur étanchéité à l'aide de rondelles toriques résistant à l'oxygène chaud. Il recommande par ailleurs (A) de pourvoir les balances d'un dispositif d'élimination des charges d'électricité statique des surfaces de verre des tubes absorbeurs\*.

Lévy avait indiqué que l'ionisation, à cette fin, de l'atmosphère de la cage de la balance à l'aide de pechblende est très peu efficace<sup>50b</sup>; il décharge les tubes, après nettoyage automatique sur la machine de Zimmermann, en les soumettant à l'action d'une électrode portée à un potentiel alternatif élevé et de haute fréquence à l'aide d'une bobine de Rhumkorff; le dispositif employé est pratiquement le générateur des appareils à effluves violets que l'on trouve dans le commerce pharmaceutique (en France, marque 'Holoélectron' par exemple).

##### 2.115 *Influence de la manipulation des tubes absorbeurs*

Bartos (A) manipule les tubes absorbeurs avec des gants de coton; Lebedeva et Nikolaeva (A) les essuient avec de la flanelle blanche avant pesage; Gouverneur (A) enfin manipule les tubes absorbeurs de Flaschen-

\* Du type de 'Pregl' (note du rapporteur).

† Cet auteur emploie également des tubes de Friedrich graissés avec de l'Apiezon L.

träger (nettoyés après leur garnissage avec une peau de chamois) exclusivement avec des gants en peau de chamois.

### 2.116 Erreurs systématiques d'essai à blanc

*2.1161 Influence de la purification de l'oxygène*—Siddiqui (A) signale des difficultés qu'il a rencontrées lors de la purification de l'oxygène\* à l'aide d'oxyde de cuivre dans un préchauffeur, décrit par Niederl<sup>60a</sup> qui s'est révélé inefficace; les essais à blanc conduisaient en effet à des augmentations de masses de 1 à 1,4 mg pour le tube absorbeur d'eau (tube à anhydrone) et de 0,5 à 0,8 mg pour le tube absorbeur de dioxyde de carbone (tube à ascarite) du fait du seul passage de l'oxygène. L'auteur, considérant le préchauffeur de Böck et Beaucourt<sup>64b</sup> à amiante platiné comme trop coûteux, le remplace par un dispositif mixte dans lequel sont alternées des couches d'amiante platiné et d'oxyde de cuivre (cf. *Figure 2.3*). Son emploi conduit, lors d'essais

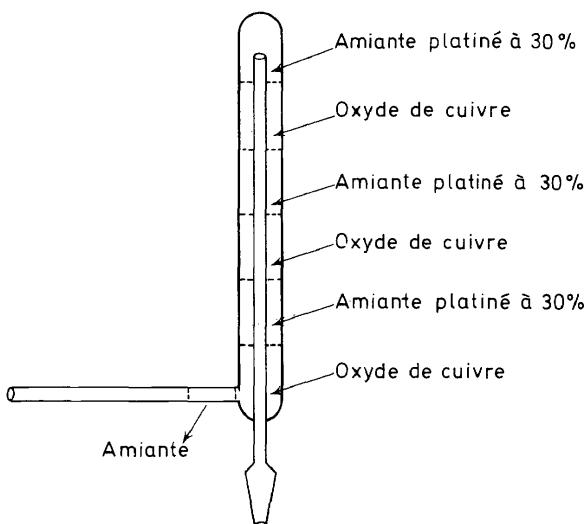


Figure 2.3

à blanc, à des augmentations de masses qui ne sont plus que de 0,02 à 0,03 mg pour les tubes absorbents d'eau et de dioxyde de carbone et lors de l'analyse de substances-types à des résultats corrects des dosages du carbone et de l'hydrogène.

Diuguid (A) signale également des corrections d'essais à blanc élevées lors de l'emploi de préchauffeurs de Niederl<sup>60b</sup> fournis par la firme Fisher. Afin de pallier cet inconvénient Diuguid a doublé le diamètre extérieur de ces préchauffeurs et les a garnis d'un mélange d'amiante platiné à cinq pour cent et de fil d'oxyde de cuivre dans le rapport volumique 1/1; en outre, il a élevé à 500°C la température de cette garniture.

\* Fournisseur: Indian Oxygen Ltd, New Delhi.

## ERREURS EN MICROANALYSE ORGANIQUE ELEMENTAIRE

**2.1162 Influence de la période de l'année**—Bazalickaya et Dzamaletdinova (A) font état de corrections d'essai à blanc déterminées par la combustion de substances-types lors de la mise en oeuvre de la méthode de combustion pyrolytique en tube vide<sup>45, 42, 43</sup>. Lors de l'analyse de composés azotés les oxydes de l'azote sont fixés par une solution de bichromate de potassium dans l'acide sulfurique sur substratum de gel de silice<sup>35</sup>; lors de l'analyse de composés halogénés (Cl, Br, I) ou soufrés, les halogènes sont fixés par de l'argent dans une cartouche en ‘quartz’\* dont l'augmentation de masse, déterminée par pesage, permet le dosage simultané de ces éléments<sup>76</sup>; lors de l'analyse de composés vanadiés, le vanadium est dosé simultanément par pesage de son résidu de combustion<sup>14</sup>. Les pesages sont effectués sur une balance VM 20 de l'usine Gosmetr (Leningrad), dans une salle de balances non conditionnée dont l'état hygrométrique moyen est de

*Tableau 2.1*

Substance analysée Mois	Saccharose		Acide picrique	
	Ecart de pesées (pesée réelle – pesée calculée) mg		Ecart de pesées (pesée réelle – pesée calculée) mg	
	Tube à CO <sub>2</sub>	Tube à H <sub>2</sub> O	Tube à CO <sub>2</sub>	Tube à H <sub>2</sub> O
Février	0,13	0,16		
	0,21	0,13		
	0,15	0,09		
Mars	0,01	0,03	0,38	0,25
	0,03	0,09	0,20	0,19
	0,02	0,07		
Avril	0,03	0,09	0,19	0,20
	0,02	0,07	0,02	0,32
	0,04	0,06		
Mai	0,02	0,14	0,07	0,03
	0,09	0,04		
Juin	0,02	0,14	0,08	0,10
	0,09	0,04		
Septembre			0,03	0,13
Octobre	0,05	0,12		
	0,06	0,13		
Novembre	0,04	0,18	0,05	0,10
	0,03	0,12	0,05	0,03
	0,02	0,08		
Décembre	0,05	0,05	0,03	0,02
	0,06	0,06	0,05	0,13

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

55 pour cent mais dont la température varie de 15° à 16° l'hiver, à 32° à 33° l'été (les écarts-types de pesées semblent varier de 0,4 à 1 µg; les auteurs écrivent en effet sans autre indication ( $s = 1,015 \mu\text{g}$ ;  $1,025 \mu\text{g}$ ;  $0,4 \mu\text{g}$ ).

Les auteurs ont étudié les variations des corrections des essais à blanc en fonction de la période de l'année, sur la base des écarts entre les pesées réelles des tubes absorbeurs de dioxyde de carbone et d'eau et les pesées 'calculées' en fonction des teneurs réelles en carbone et hydrogène de substances-types analysées. Les substances-types choisies sont le saccharose et l'acide picrique; les masses des prélèvements analytiques varient de 5,0 à 9,5 mg. Les écarts trouvés sont positifs (ils conduisent donc à des corrections négatives) et sont reproduits dans le *Tableau 2.1*.

### *2.117 Erreurs de pesées des tubes absorbeurs*

*2.1171 Erreur systématique due à l'échauffement des tubes absorbeurs*— Il advient que le microanalyste soit amené à faire des prélèvements analytiques dont la masse soit supérieure à la limite habituelle de 5 mg. C'est ainsi que Ratcliffe (A) fait des prélèvements de 10 à 25 mg en vue d'effectuer les dosages sur des échantillons de charbon. La quantité relativement grande de dioxyde de carbone formé donne alors lieu à un échauffement important du réactif alcalin qui l'absorbe; à la température ambiante, l'auteur a observé qu'il était alors nécessaire d'attendre trente minutes avant de pouvoir peser le tube. Afin de réduire ce temps, il utilise par ailleurs un dispositif de refroidissement. Dans ces conditions, sur analyseur Coleman, les dosages du carbone et de l'hydrogène effectués sur l'anthracène comportent des écarts-types de 0,096 C% et 0,04 H%.

A cet égard Lévy et Cousin (A) (cf. §2.13, *Tableau 2.2*, 'Hydrocarbures aromatiques à noyaux complexes', emploi d'oxyde cobaltocobaltique  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) ont également remarqué que si la masse du prélèvement analytique est élevée au-dessus de 6 mg, ou encore, pour ces hydrocarbures dont la teneur en carbone est voisine de 95 pour cent, si la pesée de dioxyde de carbone dépasse 20 mg, l'échauffement du tube absorbeur interdit son pesage immédiat qu'implique le mode opératoire normal.

*2.1172 Erreurs aléatoires*—Bartos (A) étudie la précision des pesées de tubes absorbeurs en verre des types Pregl et Flaschenträger sur balance microanalytique Bunge DK25, installée sur un socle en béton monté sur amortisseurs à huile dans un laboratoire alimenté par de l'air conditionné à la température de  $23^\circ \pm 0,5^\circ\text{C}$  et à l'état hygrométrique  $55 \pm 5$  pour cent. Dans ces conditions l'écart-type de la pesée d'une masse métallique (par la méthode de la double pesée) est égal à 3 µg. Le mode opératoire mis en oeuvre pour ce travail est le suivant.

A la sortie d'un tube à combustion pour le dosage du carbone et de l'hydrogène sont branchés successivement un tube de garde contenant de l'ascarite et de 'l'anhydrone', le tube absorbeur soumis à l'étude, puis un second tube de garde et un compte-bulles. Les joints sont constitués par du tube à vide en caoutchouc. L'ensemble est protégé du rayonnement des fours par une plaque de polystyrène. Le tube absorbeur est manipulé exclusivement avec des gants de coton; seules les extrémités en contact avec les joints de caoutchouc sont essuyées intérieurement et extérieurement avec du papier Joseph. Un courant d'oxygène purifié dont le débit est de  $15 \text{ cm}^3/\text{min}$  passe

## ERREURS EN MICROANALYSE ORGANIQUE ELEMENTAIRE

pendant trente minutes dans le tube absorbeur. Ce dernier est débranché, puis pesé après douze minutes de repos à côté de la balance.

Dans les essais qui comportent l'utilisation d'un second tube absorbeur comme tare\*, celui-ci est branché sur un circuit identique au précédent, monté parallèlement et alimenté par de l'oxygène, sous le même débit. Les écarts-types de pesées  $\sigma$  sont reportées ci-après ( $n$  étant le nombre des déterminations ayant servi au calcul de  $\sigma$ ).

### A. Tubes absorbeurs obturables du type Flaschenträger

A1. sans tube absorbeur tare	$n = 30$	15 écarts positifs	$\sigma = 25 \mu\text{g}$
		10 négatifs	
		5 nuls	

A2. avec tube absorbeur tare	$n = 27$	12 écarts positifs	$\sigma = 11 \mu\text{g}$
		11 négatifs	
		4 nuls	

### B. Tubes absorbeurs à capillaires du type Pregl

B1. sans tube absorbeur tare	$n = 25$	14 écarts positifs	$\sigma = 22 \mu\text{g}$
		11 négatifs	

B2. avec tube absorbeur tare	$n = 25$	14 écarts positifs	$\sigma = 11 \mu\text{g}$
		8 négatifs	
		3 nuls	

B3. avec tube absorbeur tare scellé aux extrémités†	$n = 25$	7 écarts positifs	$\sigma = 17 \mu\text{g}$
		17 négatifs	
		1 nul	

L'origine supposée de l'erreur est la variation de l'état de surface du verre par suite de la manipulation et des faibles écarts de température. Le passage du courant gazeux est également la source d'écarts de masses comme le montre la différence entre les écarts-types B2 et B3. Il ressort des essais de l'auteur que l'erreur de pesée des tubes absorbeurs peut être considérablement réduite par l'emploi de tubes absorbeurs servant de tares dans lesquels on fait passer un courant gazeux (oxygène) identique à celui qui traverse les tubes absorbeurs proprement dits.

## 2.12 Erreurs inhérentes à la volatilité des composés soumis à l'analyse

Sur l'effet de la volatilité des composés à analyser, au niveau des prélèvements analytiques, cf. §1.15, notamment la citation de Shrader. Ma (A) rappelle que l'analyse des liquides à bas point d'ébullition, et notamment des hydrocarbures, conduit souvent à des résultats erronés par défaut. Ces erreurs sont imputables soit à une perte de produit dans l'ampoule capillaire avant son introduction dans le tube à combustion, soit au passage trop rapide de la totalité du prélèvement sur la garniture permanente du tube à combustion (oxyde de cuivre ou oxyde de cuivre + chromate de plomb dans

\* Lors du pesage, le tube absorbeur proprement dit est placé sur l'un des plateaux de la balance et le tube absorbeur tare, sur l'autre plateau.

† Lévy<sup>50c</sup> a effectué des essais comparables sur un tube absorbeur du type Pregl scellé à ses deux extrémités, taré par un tube identique (le pesage étant effectué après nettoyage automatique sur machine de Zimmermann); les écarts-types ainsi déterminés sont  $\sigma = 9.8 \mu\text{g}$  pour le tube absorbeur à eau,  $\sigma = 12.4 \mu\text{g}$  pour le tube absorbeur à dioxyde de carbone. Ces résultats se rapprochent non pas de ceux de l'essai B3 (tube absorbeur et tube tare non identiques) mais de ceux de l'essai B2 (tube absorbeur et tube tare identiques).

Tableau 2.2

Composés	Principe de la combustion ou appareil mis en oeuvre	Erreurs observées (ordres de grandeur exprimés en teneurs centésimales)	Origine des erreurs	Moyens mis en oeuvre pour l'élimination des erreurs	Auteurs
Composés libérant une proportion élevée d'hydrogène ou de gaz explosifs lors de la combustion	Méthode mise en oeuvre par Shrader, comportant une garniture de tube à combustion contenant laine d'argent et granules de zinc pour retenir halogènes et soufre, oxyde de plomb pour fixer les oxydes de l'azote, oxyde de cuivre comme oxydant. Pesages de CO <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> O		Explosion	Tubes à combustion en silice transparente ( $\phi_1$ env. 15 mm) à deux tubes adducteurs latéraux dont l'un peut alimenter en argon et l'autre en oxygène. Combustion primaire du prélèvement analytique en atmosphère d'argon à la température de 300°C portée progressivement à 600°C. Hydrogène ou autres gaz explosifs sont émis sans explosion. Fin de combustion sous oxygène pur en portant la température du prélèvement à 1050°C	Shrader (A)
Composés à deux groupements méthyle angulaires ou sous tension (exemple : tétrahydrocannabinol)	Méthode de C. A. Rush <sup>65</sup> (Ag-CuO-Ag-Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ag-PbO <sub>2</sub> -Ag)	Erreur systématique $\Delta C\%^* < 0$	Combustion incomplète	Elévation à 850° (minimum) de la température de la garniture 'normalisée' et à 950° de la température du brûleur du prélèvement	Rush (A)

Hydrocarbures aromatiques à noyaux complexes (pyrène, chrysène, etc.)	Méthode de Zimmermann modifiée par R. Lévy et B. Cousin (CuO + ponce argentée) <sup>51</sup>	Erreur systématique $\Delta C\%^* = -0.50$	Combustion incomplète	(1) Abaissement de $m^\dagger$ à 2–3 mg (2) Remplacement dans le remplissage du four fixe de CuO à 800°C par $Co_3O_4$ à 750°C sans diminuer $m$ qui peut être portée à 5–6 mg	Lévy–Cousin (A)
Benzopyrène Dibenzo- 3,4,8,9, pyrène Dibenzopyrène quinone	Méthode de Zimmermann modifiée par R. Lévy et B. Cousin (CuO + ponce argentée) <sup>51</sup>	Erreur systématique $\Delta C\%^* = -1 \text{ à } -4$	Combustion incomplète	Abaissement de $m^\dagger$ à 2 mg et répartition du prélèvement finement pulvérisé sur un lit de $K_2Cr_2O_7$ pur et sec de grande surface (au fond d'une gouttière de platine de 35 × 5 mm <sup>53</sup> p. 102–118 ( $WO_3$ et $V_2O_5$ sans effet)	Pichat et Duvernier (A)
429 Composés aromatiques à noyaux condensés	Méthode de Zimmermann <sup>79a2</sup>	Erreur systématique $\Delta C\%^* < 0$	Combustion incomplète	Elévation de la température du brûleur mobile ou addition de CuO en poudre au prélèvement analytique	Rhône–Poulenc (A)
Composés exigeant une combustion progressive	Méthode de Zimmermann <sup>79a2</sup>			Introduction de la nacelle contenant le prélèvement analytique dans une cartouche de silice inversée (ouverture vers l'amont du tube à combustion)	Rhône–Poulenc (A)
Stéroïdes et autres composés à caractère réfractaire	Non précisé	Erreur systématique $\Delta C\%^* < 0$	Combustion incomplète	Emploi d'un catalyseur de combustion dans l'oxygène constitué par une <i>toile de platine</i> (longueur : 50 mm)	Alicino (A)

\*  $\Delta C\%$  —erreur sur le dosage du carbone exprimée en teneur centésimale. $\dagger m$ —masse du prélèvement analytique.

Tableau 2.2—suite

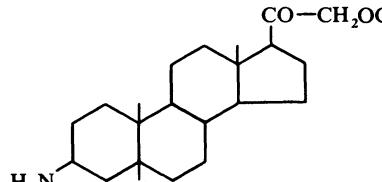
Composés	Principe de la combustion ou appareil mis en oeuvre	Erreurs observées (ordres de grandeur exprimés en teneurs centésimales)	Origine des erreurs	Moyens mis en oeuvre pour l'élimination des erreurs	Auteurs
Stéroïdes aminés‡	Méthode de Zimmerman modifiée par R. Lévy et B. Cousin (CuO + ponce argentée) <sup>51</sup>	Erreur systématique $\Delta C\%* = -1 \text{ à } -2$	Combustion incomplète		Raveux (A)
Dérivés de l'indole ( $F \approx 60^\circ \text{--} 80^\circ\text{C}$ )	Méthode de Zimmerman modifiée par R. Lévy et B. Cousin (CuO + ponce argentée) <sup>51</sup>		Combustion incomplète	Addition de MgO au prélevement analytique dans la nacelle afin de retarder la combustion	Raveux (A)
430 Peroxydes organiques Hydrocarbures très volatils Fluorocarbures	Méthode de Niederl et Nieder <sup>60b</sup> (cf. Hydrocarbures très volatils § 2.12)	Erreur systématique	Combustion déflagrante ou explosive du prélevement analytique	Emploi d'un tube de Vycor de vie plus longue que le Pyrex ou le quartz Emploi d'une étoile de platine de 4 cm entre nacelle et bouchon du tube à combustion (produits de combustion volatils) Emploi d'une nacelle de porcelaine; couverture du prélevement avec CuO; chauffage progressif avec flamme de bec Bunsen réglée à basse température pendant première combustion dans O <sub>2</sub> ; chauffage avec flamme fortement oxydante du bec Bunsen pendant balayage par l'air (seconde combustion)	Diuguid (A)

Acides nucléiques ptérines, triazines	Méthode de Niederl et Niederl <sup>60</sup> (cf. Hydro- carbures très volatils § 2.12)	Erreur systématique $\Delta C\%^* < 0$	Combustion incomplète	cf. ci-dessus + chauffage de la nacelle pendant 30 min à haute température avec bec de Fisher	Duiguid (A)
<i>N</i> -benzylorthocarbonate	'Technique usuelle' (non précisée)	Erreur systématique $\Delta C\%^* < 0$			Brancone (A)
Tétrazènes-2 térasub- stitués en 1,1,4,4	'Technique usuelle' (non précisée)	Erreur systématique $\Delta C\%^* < 0$			
Tétrazènes-2 térasub- stitués en 1,1,4,4	Analyseur CHN Fisher	Erreur systématique $\Delta C\%^* < 0$	Combustion explosive du prélevement analytique		

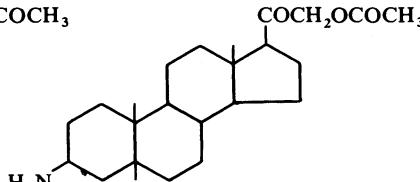
\*  $\Delta C\%$ —erreur sur le dosage du carbone expérimenté en teneur centésimale.

† les produits de cette série sont illustrés par les exemples suivants:

431



$\text{CH}_3\text{COOH}$ ,



$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ,

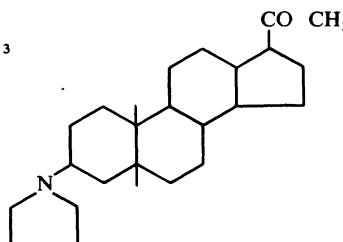
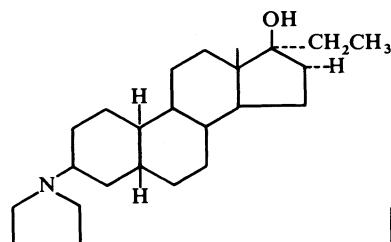
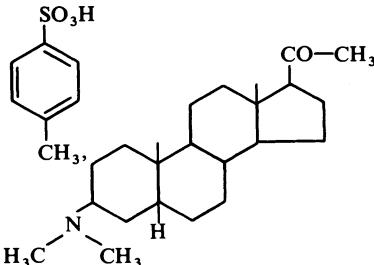
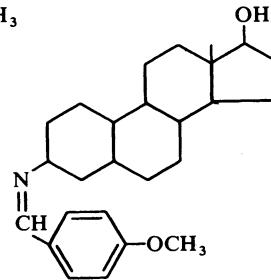
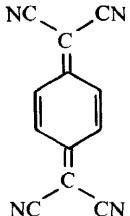
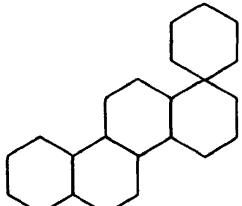


Tableau 2.2—suite

Composés	Principe de la combustion ou appareil mis en oeuvre	Erreurs observées (ordres de grandeur exprimés en teneurs centésimales)	Origine des erreurs	Moyens mis en oeuvre pour l'élimination des erreurs	Auteurs
Sels de sodium des-aryl- <i>l</i> - <i>N</i> -cyanotriazène-3-carboxamidines aryl- <i>N</i> -cyanotriazène-3-carboxamidines	'Technique usuelle' (non précisée) Analyseur CHN Fisher	Erreur systématique $\Delta C\%^* < 0$ $\Delta C\%^* < 0$ (erreur plus faible qu'avec la technique habituelle)	de carbonates et combustion incomplète		Brancone (A)
Polynitriles du type	Méthode de Belcher et Ingram par combustion en chambre vide à chicanes à 900°–925°C <sup>3</sup>	Erreurs systématiques $\Delta C\%^* = -10 \text{ à } -20$	Formation de résidus charbonneux stables	Remplacement de la chambre Butterworth (A) vide à chicane par un tube à garniture de $\text{Co}_3\text{O}_4$ à 650°C d'après Večera (éviter l'emploi de $\text{CuO}$ qui peut éventuellement réagir sur un polynitrile pour donner une phtalocyanine stable). Débit $\text{O}_2 = 25 \text{ ml/min}$ , four mobile électrique à 900°C	
	$m\dagger = 5 \text{ à } 10 \text{ mg}$	$\Delta H\%^{  } = -0,3 \text{ à } -1,5$			
	Combustion pyrolytique du prélèvement analytique dans une cartouche de 'quartz' en tube de 'quartz' vide à ouverture orientée vers l'aval du tube à combustion <sup>45, 42, 43</sup> (cf. § 2.4)	Erreur systématique $\Delta C\%^* = -1 \text{ à } -1,5$		Combustion en présence de $\text{Cr}_2\text{O}_3^{16}$	Bazalickaya et Dzhamaletdinova (A)
Composés pentacycliques triterpénoïdes de formule générale ci-dessus comportant plusieurs groupes méthyle angulaires	$m\dagger = 4,5 \text{ à } 9,5 \text{ mg}$				

Picrates	Combustion pyrolytique du prélèvement analytique dans une cartouche de 'quartz' en tube de 'quartz' vide à ouverture orientée vers l'aval du tube à combustion, de diamètre intérieur accru : $\phi = 19\text{--}20 \text{ mm}^{15}$ (cf. §2.4)	Erreur systématique $\Delta C\%^* < 0$ $\Delta H\%^{  } < 0$	Ralentissement de la combustion; refroidissement et calcination répétés de la cartouche pour brûler complètement les résidus carbonés	Volodina (A)
Dipicrates d'amines				
Dérivés de la pyrimidine				
<i>N</i> -oxydes de la pyridine				
<b>433</b> Esters et éthers à points d'ébullition élevés monométhacrylate de propylèneglycol 1-3 monométhacrylate de propylèneglycol 1-2 éther $\beta\beta'$ dipropionitrile ester diphenylique de l'acide sébacique ester éthylique de l'acide vinylcyclopropane-carboxylique	Combustion pyrolytique du prélèvement (3 à 8 mg) dans une cartouche de 'quartz' (longueur : 60 mm, $\phi_i = 5\text{--}6 \text{ mm}$ ), à ouverture orientée vers l'aval du tube à combustion, portée à 1000° dans un tube de 'quartz' ( $\phi_i = 9.5\text{--}10 \text{ mm}$ ) suivie d'une combustion catalytique, dans un four électrique de 200 mm de longueur, sur les catalyseurs et dans les conditions ci-après: (a) produit de décomposition de $\text{Ag MnO}_4$ d'après Körbl <sup>41a,b</sup> température : 450°–500°C; débit de l'oxygène : 18–20 ml/min; durée de combustion et de balayage : 15 min	Erreur systématique $\Delta C\%^* = -0.7 \text{ à } -2.5$	Formation en phase gazeuse d'un mélange (combustible + oxygène) trop pauvre en oxygène	(1) Augmentation du débit d'oxygène à 40 ml/min (expérimentée avec succès, dans le cas exclusif du catalyseur et des conditions (a) sur l'acide benzoïque et l'acide vinylcyclopropanecarboxylique). (2) Remplacement avec succès des catalyseurs (a) et (b) par un rouleau de toile de platine (longueur 100 à 120 mm), à 900°C, sous courant d'oxygène de 40 ml/min; (par essais de combustion sur l'acide benzoïque il a été montré que le débit optimal est de 30–40 ml/min); durée de combustion et de balayage : 15 min (méthode générale)
				Lebedeva et Nikolaeva

\*  $\Delta C\% \text{--- erreur sur le dosage du carbone exprimée en teneur centésimale.}$ †  $m \text{--- masse du prélèvement analytique.}$ ||  $\Delta H\% \text{--- erreur sur le dosage de l'hydrogène exprimée en teneur centésimale.}$

Tableau 2.2—suite

Composés	Principe de la combustion ou appareil mis en oeuvre	Erreurs observées (ordres de grandeur exprimés en teneurs centésimales)	Origine des erreurs	Moyens mis en oeuvre pour l'élimination des erreurs	Auteurs
suite 434	(b) $\text{Co}_3\text{O}_4$ sur alumine d'après Večera <sup>75</sup> , température: 650°–700°C débit de l'oxygène: 18–20 ml/min; durée de combustion et de balayage: 15 min.  Dans les cas (a) et (b) le remplissage est complété par de l'argent (fil, ponce argentée, limaille); les oxydes de l'azote sont fixés entre les tubes absorbeurs à eau et à dioxyde de carbone, sur dioxyde de manganèse (cf § 2.4)				
Taraxerone Lupénone (composés à noyaux condensés et à groupes méthyle angulaires)	Méthode rapide comportant la combustion pyrolytique décrite ci-dessus suivie d'une combustion catalytique sur le catalyseur et dans les conditions ci-après: rouleau de toile de platine (100–120 mm) à 900°C sous courant d'oxygène de 40 ml/min <i>Durée de combustion 3–5 min; durée de balayage 3 min</i> (cf § 2.4)	Erreur systématique $\Delta C\%^* = -0,7 \text{ à } -0,8$	Combustion incomplète	Allongement de la durée de combustion de 6–8 min à 15 mn, c'est-à-dire application de la méthode décrite ci-dessus (§2)	Lebedeva et Nikolaeva (A)

## ERREURS EN MICROANALYSE ORGANIQUE ELEMENTAIRE

le laboratoire de l'auteur). Pour pallier ces inconvénients, il est possible de refroidir l'ampoule ou la zone du tube à combustion où elle se trouve avec de la glace carbonique (cf. §4.4). Ma signale également les difficultés rencontrées lors de l'analyse de produits à bas point d'ébullition qui doivent être manipulés comme des gaz ; il est alors difficile de mesurer (masses ou volumes) les prélèvements analytiques et de trouver une soupape qui ne nécessite pas l'emploi d'un lubrifiant. Diuguid (A) mettant en oeuvre le 'combination band-filling' de Niederl<sup>60b</sup> le modifie par l'emploi d'une étoile de platine d'environ 4 cm de longueur qu'il dispose à mi-chemin entre la nacelle de platine et le bouchon de caoutchouc rouge dur\* ; il évite ainsi le retour de produits de combustion volatils qui se produit parfois lorsque la combustion est trop rapide.

Le même auteur signale également que pour la combustion d'hydrocarbures très volatils qui tendent à déflagrer ou à exploser il dispose le prélevement analytique (3 à 5 mg) dans une nacelle de porcelaine, le couvre d'oxyde de cuivre et le chauffe très progressivement avec un bec Bunsen, dont la flamme est réglée à basse température, pendant la première combustion en atmosphère d'oxygène.

### 2.13 Erreurs inhérentes aux propriétés chimiques ou à la structure des composés soumis à l'analyse conjointement au principe de la combustion mis en oeuvre

Les erreurs examinées dans cette rubrique sont rassemblées dans le *Tableau 2.2* ci-dessus.

### 2.14 Erreurs inhérentes à la rétention des oxydes acides de l'azote après le tube absorber d'eau par un réactif 'extérieur' au tube à combustion

#### 2.141 Erreurs affectant le dosage de l'hydrogène

De nombreux auteurs, Rush (A), Alicino (A), Lévy et Cousin (A), Frohofer (A), Padowetz (A), Marzadro (A), signalent l'erreur systématique positive affectant l'exactitude des résultats du dosage de l'hydrogène lors de l'emploi d'un réactif 'extérieur', tel que le bioxyde de manganèse, pour la rétention des oxydes de l'azote.

L'origine de l'erreur est la rétention des oxydes de l'azote dans le tube absorbeur d'eau, à perchlorate de magnésium, laquelle d'après Padowetz donne lieu à la formation d'acide nitrique. Cette erreur apparaît soit lorsque la teneur en azote des composés analysés est élevée soit lorsque ces composés ont une structure favorable à la formation des oxydes acides de l'azote.

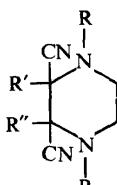
Lévy et Cousin mettant en oeuvre une méthode de Zimmermann modifiée<sup>51</sup> signalent un ordre de grandeur d'erreur absolue de 0,20 à 1 H % lorsque la teneur en azote est supérieure à vingt pour cent, dans des composés tels que : hexaméthylénététramine, acide picrique, chlorodinitrobenzène.

Frohofer utilise la méthode de Körbl<sup>40</sup> qu'il a modifiée en élevant d'environ 150°C la température du four à combustion, la portant ainsi à 700°C ; il emploie de l'anhydrone BDH et, lors de la combustion de ptérines ou de

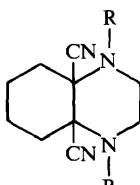
\* Fournisseur : A. H. Thomas Cy.

combinaisons nitrées il obtient des résultats parfois erronés de cent pour cent par excès par rapport à la teneur théorique calculée.

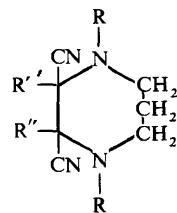
Marzadro, utilisant la méthode rapide de Večera, Snobl et Synek<sup>74</sup> fait état d'erreurs absolues atteignant 1-2 H% pour certains aminonitriles ayant les structures particulières suivantes:



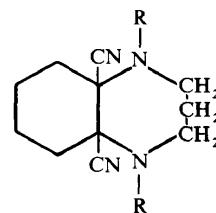
(I)



(II)



(III)



(IV)

dans lesquelles R = H, R' = R'' = CH<sub>3</sub> ou R = R' = CH<sub>3</sub>, R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou R = CH<sub>3</sub>, R' = R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (structure I), R = H ou R = CH<sub>3</sub> ou R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (structure II), R = H, R' = R'' = CH<sub>3</sub> (structure III), R = H (structure IV) et dont les teneurs en azote varient de 22 à 34 pour cent bien que par ailleurs l'analyse, par la même méthode, de substances-types à teneurs élevées en azote ou de substances de séries étudiées (composés cyanoéthylaminés) ait fourni des résultats parfaits.

Padowetz a également observé cet effet lors de l'analyse de composés polynitrés ou de la mélamine et de ses dérivés. Il énumère, par ailleurs, différentes précautions connues qu'il convient de prendre lors de la préparation du tube absorbeur d'eau, à savoir: remplacement du coton (ouate) par de la laine de verre ou de silice, chauffage du tube, emploi de perchlorate de magnésium poreux, etc.

Il insiste par ailleurs sur l'importance de la pureté du perchlorate de magnésium. Certains lots de produits commerciaux contiennent, en effet, des quantités variables d'impuretés sous forme d'oxydes. Il s'agit sans doute de produits de décomposition qui se forment lors de la déshydratation du perchlorate de magnésium à température élevée. La présence de ces oxydes conduit, malgré toutes précautions, à l'absorption des oxydes de l'azote et, par suite, aux résultats erronés constatés. Ces perturbations disparaissent lorsqu'il emploie, pour le tube absorbeur d'eau, des préparations neutres de perchlorate de magnésium; à cette fin il les contrôle en appliquant le mode opératoire suivant:

Peser 2 g du lot de perchlorate de magnésium à analyser et le dissoudre en 10 ml d'eau bidistillée exempte d'acide carbonique. Ajouter une goutte d'une solution éthanolique de rouge de méthyle (à 0.1 %), une goutte d'une solution éthanolique de bleu de méthylène (à 0.1 %) et titrer avec une solution acide 0.01N. Les produits de bonne qualité donnent lieu à une consommation d'acide 0.01N inférieure à 0.2 ml. Pour certains produits, inutilisables, cette consommation atteint 3 à 10 ml.

Indépendamment de la qualité du perchlorate de magnésium, différentes mesures tendent à éliminer ou diminuer l'effet incriminé: Rush recommande

## ERREURS EN MICROANALYSE ORGANIQUE ELEMENTAIRE

de renouveler fréquemment la charge du tube absorbeur d'eau, qui lorsqu'elle s'humidifie tend à absorber des quantités variables d'oxyde de l'azote; Alicino remarque que les débits d'oxygène inférieurs à 5 ml/min sont défavorables à cet égard et que les meilleurs résultats sont obtenus lorsqu'ils atteignent ou dépassent 10 ml/min; Lévy et Cousin agissent de même en portant le débit d'oxygène qui est de 5 ml/min pendant la période de combustion à 20 ml/min pendant la période de balayage final dont ils augmentent simultanément la durée de cinq minutes; ces derniers remarquent cependant que l'erreur est ainsi réduite mais non pas supprimée et qu'elle ne disparaît que lorsque les débits d'oxygène sont beaucoup plus élevés (combustions en tubes vides).

Quant à Frohofer (qui, par ailleurs, contrairement à d'autres auteurs a constaté que les tubes absorbeurs usagés et relativement humides donnent les meilleurs résultats), il montre également l'importance du temps de balayage en dosant l'hydrogène de l'acide picrique ( $H\% = 1,32$ ) par absorption de l'eau de combustion dans un tube à anhydrone (BDH) fraîchement préparé. La première valeur trouvée est  $H\% = 3,68$  le tube est alors soumis au balayage de l'oxygène pendant douze minutes supplémentaires et pesé à nouveau; d'après la masse trouvée la teneur en hydrogène calculée diminue et devient  $H\% = 3,12$ ; de nouveaux traitements semblables abaissent progressivement cette valeur de 3,02 % à 2,78 % à partir de laquelle la masse du tube absorbeur ne varie plus sous l'effet de balayages répétés. Il apparaît ainsi que les oxydes de l'azote (par ailleurs nettement visibles) sont adsorbés à la surface de l'anhydrone et ensuite déplacés par le courant d'oxygène (10 ml/min). Si cependant, pendant la combustion, le tube fraîchement rempli est entièrement recouvert d'un dispositif chauffant, il est possible d'abaisser l'erreur absolue à une valeur maximale de 0,4 H% cependant encore trop élevée. Enfin cet auteur obtient les meilleurs résultats en appliquant simultanément les mesures suivantes:

(i) chauffage du tube absorbeur d'eau entier pendant la durée de la combustion (6 min),

(ii) élévation du débit d'oxygène de 8–10 ml/min à environ 20 ml/min.

Dans ces conditions les erreurs entachant les teneurs en hydrogène trouvées sont comprises entre les limites habituelles de  $\pm 0,2 H\%$ .

Marzadro adopte une autre solution en réduisant les oxydes de l'azote sur du cuivre réduit à la température de 500°; elle utilise l'oxyde cobalto-cobaltique ( $Co_3O_4$ ) granulé comme catalyseur oxydant; la substance est brûlée sous addition d'oxygène et les gaz sont entraînés par de l'azote (débit 10 ml/min) et réduits sur cuivre. L'eau et le dioxyde de carbone sont pesés en absorbeurs de Pregl. La durée totale de l'analyse est de vingt cinq minutes (combustion et balayage: douze minutes, pesage: douze minutes). Les limites de l'erreur absolue du dosage de l'hydrogène sont alors  $\pm 0,2 H\%$ .

### 2.142 Erreurs affectant la teneur en carbone (cas de l'emploi du bioxyde de manganèse)

Hohl (A) employant pour la rétention 'extérieure' des oxydes de l'azote du bioxyde de manganèse Hopkin et Williams\*, dans un tube absorbeur de

\* Fournisseur: Hopkin et Williams Ltd, Chadwell Heath, Essex, Angleterre.

Belcher et Ingram<sup>4</sup>, du modèle pour faibles débits, indique qu'elle 'nourrit' tout d'abord la garniture d'un tube fraîchement rempli par la combustion d'un produit riche en azote; dans ces conditions, le premier essai suivant est généralement satisfaisant.

R. Lévy et B. Cousin (A) utilisant le même tube absorbeur signalent que le bioxyde de manganèse préparé par la méthode de Glemser<sup>25</sup>, dont ils avaient préconisé l'emploi<sup>51</sup>, est moins efficace et de moindre capacité d'absorption que le produit commercial de Hopkin et Williams; la durée d'usage de la garniture d'un tube de Belcher et Ingram est portée de trente à quarante heures lors du remplacement du premier réactif par le second.

Un inconvénient de l'emploi du bioxyde de manganèse réside dans le fait qu'il ne change pas d'aspect en 's'usant' et qu'en conséquence il n'est pas possible de déceler son épuisement. A cette fin, Gouverneur (A) intercale, dans la garniture d'un tube de Belcher et Ingram, entre l'extrémité d'aval de la colonne de bioxyde de manganèse\* et la garde de perchlorate de magnésium, entre deux tampons de laine de verre Pyrex, une colonne de 7 à 8 mm de vanadate d'argent. L'usure du bioxyde de manganèse se traduit par le virage de la couleur du métavanadate d'argent du brun jaunâtre à l'orangé jaunâtre. Le métavanadate d'argent est préparé suivant le mode opératoire ci-après:

Préparation du métavanadate d'argent 14–20 mesh. Dissoudre 4 g d'hydroxyde de sodium dans environ 200 ml d'eau distillée. Porter à l'ébullition, ajouter 11.7 g de métavanadate d'ammonium et faire barboter de l'air exempt de dioxyde de carbone dans la solution. Après élimination de l'ammoniac, faire cesser le barbotage et laisser refroidir à la température ambiante. Dissoudre 17.0 g de nitrate d'argent en 100 ml d'eau et ajouter cette solution, en agitant, à celle de vanadate de sodium. Après avoir laissé reposer le précipité, décanter et filtrer sur entonnoir de Büchner. Laver le précipité à l'eau distillée jusqu'à neutralité. Sécher à 175° C pendant une nuit, broyer et tamiser (14–20 mesh).

## 2.15 Erreurs inhérentes à la présence d'hétéroéléments dans les composés soumis à l'analyse

### 2.151 Combustions catalytiques du type 'Pregl' ou dérivées

Fennell (A) signale qu'une étude portant sur des résultats d'analyses fournis par divers laboratoires montre que l'emploi de tubes à combustion dans l'oxygène comportant des garnitures de réactifs (vraisemblablement classiques) et donnant satisfaction pour des composés ne contenant pas d'éléments tels que F (polymères perfluorés), Si, P, conduisent en général à des résultats aberrants de dosage du carbone et de l'hydrogène en la présence de ces hétéroéléments si la seule mesure à laquelle elle donne éventuellement lieu est la simple addition d'hémipentoxyle de vanadium aux prélèvements analytiques. Ces résultats peuvent d'ailleurs être précis sur la base de la comparaison de répétitions effectuées dans un même laboratoire, à un moment donné et par le même opérateur; ils n'en sont pas moins inexacts.

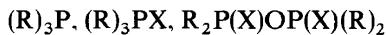
2.1511 Effet de la présence du chlore ou du brome—Binkowski (A) signale des erreurs systématiques par excès entachant les résultats du dosage de l'hydrogène lors de l'analyse de composés organiques phosphorés qui contiennent simultanément du chlore ou du brome. Il utilise une garniture

\* Fournisseur: Equipment Company, St Joseph, Michigan, USA. Catalog No. 501 C. Ce produit est broyé et tamisé 'à 14–20 mesh' puis chauffé pendant une nuit à 80°C avant emploi.

## ERREURS EN MICROANALYSE ORGANIQUE ELEMENTAIRE

du tube à combustion comportant (à contre-courant) les réactifs laine d'argent (40 mm à 450°–600°C)—oxyde cobaltocobaltique  $\text{Co}_3\text{O}_4$  finement granulé (110 mm à 750°C)—ponce argentée (65 mm à 650°C), sous courant d'oxygène de 12 ml/min, un four mobile (800° à 1000°C) à conduite manuelle (8 à 10 min), des tubes absorbeurs de Pregl à perchlorate de magnésium et amiante sodé, un tube ‘extérieur’ à bioxyde de manganèse pour la rétention des oxydes de l'azote, sans dispositif à dépression en fin du train d'absorption. Les tubes absorbeurs d'eau et de dioxyde de carbone comportent des joints en caoutchouc de silicone et le tube absorbeur d'eau et son rodage (disposé du côté d'amont) sont chauffés à la température de 90°C par un bloc d'aluminium sur une longueur de 40 mm. Les prélèvements sont pesés en nacelles de ‘quartz’ ou en ampoules de verre Supremax et sont placés dans un tube protecteur en ‘quartz’ avant leur introduction dans le tube à combustion.

Les produits analysés (halogénés ou non), pour la plupart des liquides bouillant entre 50° et 180°C sous 0,002 à 0,01 mm de mercure, répondent aux formules générales suivantes :



dans lesquelles :

X = O, S

R = alcoyle, aryle, O alcoyle, O aryle, S alcoyle, S aryle, O aryle Cl,  
O aryle Br, NH aryle, NH alcoyle, OH, SH, Cl, Br.

Seules les substances phosphorées qui contiennent du chlore ou du brome donnent lieu à des erreurs variant de +0,15 à +0,35 H% et atteignant souvent +0,50 H%; ces dernières sont vraisemblablement attribuables, lors d'un défaut d'oxygène gazeux, à l'action des halogènes sur le métal réduit de l'oxyde catalyseur, avec formation d'halogénures métalliques volatils qui, entraînés par le gaz vecteur se déposent dans le tube absorbeur d'eau (cf. Kirsten, <sup>33 bis\*</sup>). Bien que l'auteur n'ait pas étudié la possibilité de réduire cette erreur, il recommande de porter la longueur de la garniture de laine d'argent à 60 mm et de la chauffer à 650°C sur une longueur d'au moins 45 mm.

2.1512 *Effet de la présence du fluor*—Alicino (A), (sans préciser la nature de la garniture de son tube à combustion), signale qu'il est possible d'analyser les stéroïdes fluorés ne contenant qu'un atome de fluor, sans autre modification que l'emploi d'un long rouleau de toile d'argent; par contre, il lui est nécessaire d'utiliser un réactif d'absorption spécial de cet élément, lors de l'analyse de composés porteurs du groupe  $\text{CF}_3$ , ou à haute teneur en fluor, en vue d'obtenir des résultats exacts.

R. Lévy et B. Cousin (A), mettant en oeuvre une méthode de Zimmermann modifiée<sup>51</sup>, complètent la garniture du tube à combustion par une couche de fluorure de sodium, réactif de rétention du tétrafluorure de silicium, d'après Belcher et Goulden<sup>2</sup>. Cette garniture est alors constituée comme suit : (1) une section classique comprenant de la ponce cobaltocobaltique et de la ponce argentée portées à 800°C, sans tampon-frein (cf. également § 2.13, Tableau 2.2)

(2) une section de fluorure de sodium granulé et de ponce argentée portées à

\* Note du rapporteur.

270° à 300°C faisant suite à la première dans le sens du courant d'oxygène. Dans ces conditions ces auteurs mettent en évidence une erreur systématique par défaut affectant les résultats des microdosages de l'hydrogène dont la valeur absolue croît proportionnellement à la teneur en hydrogène, lors de l'analyse de substances à teneurs en hydrogène supérieures à sept pour cent. Cette erreur a pour cause la rétention partielle de l'eau dans la partie la plus froide de la garniture de fluorure de sodium. Il est possible de l'éliminer par augmentation du débit de l'oxygène et augmentation du temps de balayage final du tube à combustion par ce gaz.

De nombreux auteurs rappellent le recours à la magnésie pour la fixation des produits de combustion fluorés; Ma (A) intercale une nacelle chargée de magnésie entre une couche d'oxyde de cuivre et un rouleau de toile de platine ou d'argent; Shrader (A) fait précédé l'oxyde de cuivre par une courte couche de magnésie portée à la même température; les microanalystes de Rhône-Poulenc (A) intercalent également, dans un tube de Zimmermann, de la magnésie mélangée avec de la ponce granulée ou déposée sur ce substratum et portée à la température de 800°C; Gouverneur (A) utilise une garniture du tube à combustion comprenant toile de platine, magnésie et toile d'argent et portée à la température de 820° ± 10°C sous courant d'oxygène de 22 ml/min (la magnésie y remplace le catalyseur 'AgMnO<sub>2</sub>'\* qu'il emploie pour l'analyse de produits non fluorés); Carroll (A) dispose des couches de magnésie avant et après la garniture de permanganate d'argent d'un analyseur Coleman.

Par ailleurs, Rush (A) employant une garniture 'normalisée' du tube à combustion constituée successivement par Ag-CuO-Ag-Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ag-PbO<sub>2</sub>-Ag<sup>65</sup> signale qu'il analyse ainsi les fluorocarbures sans difficulté jusqu'à CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>-R; par contre il obtient des résultats douteux pour l'analyse de composés tels que CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>-CHF-R et des teneurs en carbone qui deviennent faibles pour une substitution encore plus élevée en fluor. Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser MgAlO<sub>4</sub> comme garniture du tube à combustion et d'élèver sa température à 950°C; cependant il obtient toujours des résultats corrects lors de l'analyse du polytétrafluoroéthylène (téflon) avec le tube à combustion 'normalisé', ce qui constitue une exception à la règle générale.

Sur la combustion des fluorocarbures avec un tube à combustion comportant une garniture dite 'combination band filling' d'après Niederl, cf. également Diuguid (A) (§ 2.12).

Sur l'emploi d'une garniture spéciale pour l'analyse de composés fluorés, cf. également Pichat-Duvernier (A) (§ 2.1513).

*2.1513 Effet de la présence du phosphore (et de la présence simultanée du phosphore et du soufre)*—Diuguid (A) rappelle que les composés phosphorés tendent à donner naissance à des résidus de combustion vitreux qui peuvent enrober le carbone qui échappe ainsi à la combustion. Plusieurs auteurs rappellent l'emploi de l'hémipent oxyde de vanadium (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ou du trioxyde de tungstène (WO<sub>3</sub>).

Boos (A) et Rush (A) couvrent le prélèvement analytique d'hémipent oxyde de vanadium afin d'éviter l'obtention de résultats d'analyses erronés par défaut, pour la teneur en carbone. Dans le cas des liaisons C—P, le dernier

---

\* Produit de décomposition thermique de AgMnO<sub>4</sub> d'après Körbl<sup>40</sup>.

## ERREURS EN MICROANALYSE ORGANIQUE ELEMENTAIRE

auteur, utilisant sa garniture ‘normalisée’ du tube à combustion (cf. § 2.1512) indique qu'il est également possible d'obtenir des résultats corrects en portant à 850°C la température du brûleur du prélèvement; par contre, lors de l'analyse de composés porteurs des liaisons C—P—S il est nécessaire d'ajouter V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et d'élever simultanément à 850°C la température du brûleur.

Alicino (A) préfère le trioxyde de tungstène à tous autres réactifs oxydants ajoutés au prélèvement analytique pour son efficacité et du fait qu'il peut être porté à température élevée sans se répandre.

Pichat et Duvernier (A) employant la méthode de Zimmermann modifiée par Lévy et Cousin<sup>51</sup> introduisent une nacelle de trioxyde de tungstène dans la partie d'amont de la garniture du tube à combustion qui, en contre-sens du courant d'oxygène, prend la composition suivante: ponce argentée (10 mm), tampon frein—ponce argentée (40 mm), mélange à mi-parties de ponce argentée et d'oxyde de cuivre (35 mm)—oxyde de cuivre (30 mm)—chambre pour nacelle de trioxyde de tungstène (40 mm); la température de cette garniture ne doit pas dépasser 700°C pour éviter la ‘décomposition de l'oxyde tungstique’. Malgré cette précaution les auteurs indiquent que la ‘longueur’ de 40 mm d'oxyde tungstique est épuisée après quatre à cinq analyses.

Les mêmes auteurs ont également obtenu des résultats satisfaisants en utilisant une garniture de tube à combustion différente ayant la composition suivante: ponce argentée (40 mm)—mélange d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb (70 mm)—oxyde de plomb (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) enrobé de toile fine de platine (30 mm)—toile fine de platine (10 mm)—toile d'argent ou ponce argentée (10 mm): dans ce cas; la température du four à combustion ne doit pas dépasser 590°C dans les zones de la garniture contenant du chromate ou de l'oxyde de plomb.

Pichat et Duvernier ont contrôlé l'efficacité des deux garnitures par des dosages de carbone et d'hydrogène sur le phosphate triphénylique qui fournissait ainsi des résultats normaux alors qu'avec des garnitures courantes, ces derniers eussent été entachés d'erreurs par défaut. Ils ont utilisé la même garniture pour l'analyse de composés contenant d'autres éléments gênants tels que fluor, arsenic, étain, antimoine et bismuth.

Gouverneur (A) utilisant la garniture du tube à combustion toile de platine—‘AgMnO<sub>2</sub>’—toile d'argent portée à la température de 500° ± 10°C dans la zone de ‘AgMnO<sub>2</sub>’, sous courant d'oxygène de 22 ml/min, recouvre les prélèvements analytiques d'un mélange à parties égales d'hémipentoxyle de vanadium et de trioxyde de tungstène lorsqu'il analyse des composés phosphorés.

Les microanalystes de Rhône-Poulenc (A) signalent que la garniture d'un tube à combustion selon Zimmermann (oxyde de cuivre et ponce argentée à 800°C; cf. réf.<sup>79</sup>) est rapidement détérioré lors de la présence de phosphore dans les produits analysés; elle résiste cependant beaucoup plus longtemps lorsqu'elle comporte une couche de magnésie; dans le cas de composés phosphorés réfractaires il est en outre nécessaire d'ajouter un peu d'oxyde de cuivre en poudre au prélèvement analytique pour permettre sa combustion complète.

Nara et Kobayashi (A) utilisant une garniture de combustion du même type (oxyde de cuivre à 800°C—toile d'argent à 500°C), un four stationnaire

pour chauffer les prélèvements analytiques de la température ambiante à 800°C en vingt quatre minutes et le bioxyde de manganèse comme réactif 'extérieur' de rétention des oxydes de l'azote, signalent que même après addition de trioxyde de tungstène aux prélèvements, les résultats de dosages du carbone sont erronés par défaut lors de l'analyse de certains phosphates organiques; ils obtiennent des résultats corrects, comportant des écarts normaux avec les valeurs attendues lorsque la température à laquelle est portée le prélèvement analytique est élevée à 1000°C et que la durée du chauffage est prolongée. Les exemples donnés portent sur les dosages du carbone et de l'hydrogène dans des produits dérivés du phosphate de phényle ou du phosphate de glycéryle dont les teneurs en carbone varient de 47 à 71 pour cent et qui donnent lieu à des résidus de combustion de 50 à 200 µg.

*2.1514 Effet de la présence d'arsenic*—Afin d'éliminer les sources d'erreurs dues à la présence d'arsenic dans les composés analysés, Shrader (A) emploie une garniture du tube à combustion comportant oxyde de cuivre et magnésie (cf. § 2.1512) et Pichat-Duvernier (A) une garniture à base d'argent, d'oxyde de cuivre, de chromate de plomb et d'oxyde de plomb ( $Pb_3O_4$ ) (cf. § 2.1513).

*2.1515 Effet de la présence du bore*—Lévy et Cousin (A), mettant en oeuvre la méthode de Zimmermann<sup>51</sup>, font état d'une erreur systématique par défaut affectant l'exactitude des résultats des dosages du carbone et de l'hydrogène lors de l'analyse de composés borés solides (dérivés des boranes). L'une des causes de cette erreur pourrait être liée à la formation dans la nacelle d'un résidu de combustion contenant un carbure de bore réfractaire. En vue d'éliminer cette erreur, les auteurs prennent les mesures suivantes:

- (i) disposition dans le tube à combustion d'une micronacelle de porcelaine contenant du trioxyde de tungstène immédiatement avant la garniture du tube à combustion située à l'intérieur du four fixe;
- (ii) addition d'un mélange de trioxyde de tungstène et d'hémipentoxyle de vanadium en quantités égales, (3 à 4 mg) au prélèvement analytique auquel il est intimement mélangé au moyen d'un petit fil de platine qui est ensuite laissé dans la nacelle;
- (iii) emploi d'un four électrique mobile\* susceptible de porter la nacelle et le prélèvement qu'elle contient à la température de 1000°C. Les résultats ainsi obtenus sont satisfaisants dans un grand nombre de cas.

Mizukami (A) employant la méthode de Mitsui et coll.<sup>56</sup>, signale également l'obtention de résultats erronés par défaut tant pour le dosage du carbone que pour le dosage de l'hydrogène, du fait d'une combustion incomplète (cf. également réf. 58), lors de l'analyse de composés tels que la *N*-Tris (*p*-*N,N*, diméthylaminophényl) *B*-triéthylborazine, l'hexaméthylborazine, et l'hexaphénylboration. Ces erreurs sont attribuables à l'enrobage par l'oxyde borique d'un résidu de combustion contenant du carbone et de l'acide borique contenant de l'hydrogène. Dans ce cas Mizukami couvre les prélèvements analytiques d'environ 100 mg de trioxyde de tungstène et chauffe jusqu'à une température finale de 1000°C (au lieu de 800° à 850°C pour les produits organiques habituels), les dérivés des borazines; presque tous les composés borés sont brûlés complètement et décomposés dans ces conditions. Sur l'effet

\* Four décrit par Lévy et Cousin pour 'le microdosage de l'azote' d'après le principe de Dumas<sup>52</sup>.

## ERREURS EN MICROANALYSE ORGANIQUE ELEMENTAIRE

de l'élévation de la température du prélèvement analytique, cf. également Butterworth (A) (§ 2.152).

Les microanalystes de Rhône-Poulenc (A) font les mêmes remarques et prennent les mêmes mesures pour l'analyse des composés borés que pour celle des composés phosphorés (cf. § 2.1513).

2.1516 *Effet de la présence de métaux alcalins et alcalino-terreux*—Différents auteurs rappellent quelques mesures bien connues permettant l'élimination des erreurs en présence de métaux alcalins et alcalino-terreux. Alicino (A) (cf. § 2.1513) et les microanalystes de Rhône-Poulenc (A) utilisant la garniture de Zimmermann (cf. *Tableau 2.2*) du tube à combustion, ajoutent à cette fin du trioxyde de tungstène au prélèvement analytique dans la nacelle ; Gouverneur (A) (cf. § 2.1513) recouvre ce prélèvement d'hémipent oxyde de vanadium.

Les microanalystes de Rhône-Poulenc utilisent également le bichromate de potassium, à l'instar de Zimmermann, en addition, non plus au prélèvement analytique, mais au résidu de combustion qui est ensuite réchauffé à haute température sous courant d'oxygène, dans le tube à combustion, en vue de libérer le dioxyde de carbone des carbonates alcalins ou alcalino-terreux éventuellement formés qui ne subissent pas une dissociation thermique complète. Pour certains composés qui contiennent simultanément des éléments 'acides' tels que le phosphore ou le soufre, en quantité suffisante, le dégagement du dioxyde de carbone peut se parfaire sans addition d'oxydes acides d'origine externe.

2.1517 *Influence de la présence de mercure*—Shrader (A) rappelle qu'il suffit de placer dans l'extrémité d'amont d'un tube à combustion une petite garniture d'or à la place d'une partie de la garniture d'argent ; le mercure est fixé par l'or sous forme d'amalgame. L'or peut encore être introduit sous forme d'un fil de faible diamètre dans la sortie capillaire du tube à combustion où on le laisse encore pendant quelques analyses suivantes (cf. également Lévy<sup>50a</sup>).

2.1518 *Effet de la présence d'éléments divers*—Boos (A) rappelle l'addition d'hémipent oxyde de vanadium au prélèvement analytique lors de l'analyse de composés contenant des métaux en vue d'éviter l'obtention de résultats de dosages du carbone erronés par défaut.

Sur l'emploi d'une garniture spéciale du tube à combustion lors de l'analyse de composés contenant de l'étain, de l'antimoine ou du bismuth, cf. également Pichat-Duvernier (A), § 2.1513.

2.152 *Effet de la présence de métaux alcalins, de zinc, de phosphore et de bore*

Combustion en tube vide d'après Belcher et Ingram. Butterworth (A) analysant des prélèvements analytiques de 5 à 10 mg par combustion en tube vide d'après Belcher et Ingram<sup>3</sup> signale la nécessité d'ajouter du trioxyde de tungstène à certains composés contenant du sodium, du potassium, du zinc et du phosphore comme l'ont publié, par ailleurs, Belcher et collaborateurs<sup>1</sup>.

En ce qui concerne les composés organiques borés, Butterworth rappelle la pratique de l'addition de bichromate de potassium ou de trioxyde de tungstène à l'échantillon, dans la nacelle, en vue de brûler le résidu charbonneux qui, autrement, resterait enrobé dans le 'verre' borique. Cette

mesure se révèle cependant insuffisante dans les cas extrêmes de composés très réfractaires. Butterworth porte alors le prélèvement à une température de volatilisation de 1300°C à l'aide d'un dispositif de chauffage par induction à haute fréquence<sup>9</sup>.

### *2.153 Effet de la présence de soufre et de mercure*

Combustion statique d'après Ingram. Dixon (A) met en oeuvre la méthode de combustion statique dans l'oxygène à 850°C décrite par Ingram<sup>30</sup>. Lors des dosages du carbone et de l'hydrogène dans les composés soufrés, les oxydes du soufre formés par combustion sont fixés par de l'argent électrolytique chauffé à 400° à 450°C. Il apparaît que l'efficacité de la laine d'argent classique ou de l'argent électrolytique décroît lorsque croît la teneur en soufre de la substance analysée. Des déterminations peu fréquentes effectuées sur des composés ne contenant pas plus de 20 pour cent de soufre peuvent fournir des résultats corrects. Au-dessus de cette limite, les oxydes du soufre ne sont plus absorbés quantitativement, ce qui conduit à l'obtention de teneurs en carbone erronées par excès. C'est ainsi que l'analyse d'un produit contenant 70 pour cent de soufre et 10 pour cent de carbone peut fournir un résultat de dosage du carbone excédant la valeur calculée de 100 pour cent. Dans ce cas, il convient de parfaire l'absorption des oxydes du soufre en intercalant un tube contenant du bioxyde de manganèse granulé à la sortie du tube à combustion; il n'est plus alors possible de doser l'hydrogène mais les résultats trouvés pour le carbone sont corrects. Il convient cependant de remarquer que la teneur en hydrogène est alors si faible que sa détermination perd de son intérêt.

Dans le cas de l'analyse de composés mercuriels Dixon (A) recouvre le prélèvement analytique de trioxyde de tungstène, dans la nacelle; elle observe une rétention incomplète du mercure par le réactif qui se manifeste par l'apparition d'une coloration grise à l'entrée du tube absorbeur d'eau et donne lieu également à condensation du métal dans le tube absorbeur de dioxyde de carbone, ce qui rend inutilisable les résultats des dosages du carbone et de l'hydrogène. Pour pallier cette difficulté, l'auteur intercale entre la sortie du tube à combustion et le tube absorbeur d'eau un tube de verre Pyrex (3 mm × 7,5 mm) rempli de laine d'or qui retient efficacement tout le mercure qui n'a pas été fixé par le trioxyde de tungstène en virant au gris; les résultats du dosage de l'hydrogène ne sont d'ailleurs pas affectés par la présence du tube à or car le débit de 50 ml/min de l'oxygène est suffisant pour éviter toute condensation d'eau dans la laine d'or à la température ambiante.

### *2.154 Combustion pyrolytique en tube vide d'après Korshun et Klimova<sup>45</sup> (sur la description de cette méthode cf. § 2.4)*

*2.1541 Effet de la présence des halogènes et du soufre*—Reznickaya (A), appliquant la méthode de combustion pyrolytique en tube vide, emploie une cartouche de 'quartz' transparent, chargée d'argent et chauffée à 600°C, pour fixer les produits de combustion halogénés et soufrés<sup>44</sup>. La vie des tubes à combustion en 'quartz' est ainsi plus longue que s'ils étaient directement garnis d'argent. L'auteur signale que lors de l'analyse de composés à teneurs élevées en halogènes ou en soufre, il obtient parfois des résultats de dosage de carbone erronés par excès, ce qui est vraisemblablement du à une rétention

## ERREURS EN MICROANALYSE ORGANIQUE ELEMENTAIRE

incomplète des produits de combustion halogénés et soufrés par l'argent. Il a par ailleurs rencontré, au cours de ses longues années d'expérience, un cas concernant l'emploi de l'argent métallique comme réactif d'absorption, où une feuille d'argent n'absorbait pas les produits de combustion halogénés et soufrés bien qu'elle contient 99,99 pour cent d'argent; il fallut avant son emploi la traiter par l'hydrogène.

*2.1542 Effet de la présence d'hétéroéléments divers, de phosphore ou de bore*—Gel'man, Sheveleva et Bryushkova (A), appliquant la même méthode en tube vide, font état de la formation de résidus noirs ou de revêtements noirs sur les parois de la cartouche de combustion pyrolytique lors des dosages du carbone et de l'hydrogène en présence de certains hétéroéléments et pensent qu'il se produit dans ces conditions une 'scorification' des particules de carbone imbrûlées. La combustion en nacelle ne permet pas alors une combustion quantitative du carbone pas plus que l'élévation de la température de combustion à 1000° à 1100°C ne conduit toujours à l'obtention de résultats corrects.

*Phosphore*—Les auteurs ont observé le précédent comportement lors de l'analyse de produits tels que les arylimidophosphates ou de composés similaires qui sont des liquides à points d'ébullition élevés, distillant dans le vide. L'application de la méthode de combustion pyrolytique nécessite, dans ce cas, la répétition de refroidissements et de réchauffages successifs de la cartouche contenant le résidu et exige la scrupuleuse attention de l'analyste. Les résultats obtenus sont cependant irréguliers, tantôt corrects, tantôt erronés par défaut; de minces revêtements de carbone imbrûlé subsistent en outre fréquemment sur la silice.

Il est alors nécessaire d'effectuer la combustion dans un espace plus riche en oxygène, c'est à dire dans une cartouche plus largement dimensionnée (diamètre ~ 20 mm)<sup>24</sup> dans le fond de laquelle est disposée une couche de ponce granulée de 15 à 20 mm d'épaisseur; la cartouche elle-même est disposée dans une partie du tube à combustion spécialement agrandie à cette fin. Dans ces conditions, la combustion de la substance a lieu sur les grains de ponce, rapidement (en trois à cinq minutes) et quantitativement et l'hémipentoxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ) formé reste partiellement lié au substratum de ponce; la fraction qui se volatilise est retenue, avec les halogènes, sur la couche de ponce argentée chauffée qui est disposée à l'extrémité de sortie du tube à combustion. Le Tableau 2.3 montre un exemple des résultats obtenus.

*Bore*—Les mêmes auteurs signalent également, lors de l'analyse de

*Tableau 2.3*  
Combustion du composé  $(CH_3O)_3P=N-C_6H_4Br$

Conditions expérimentales	C %		H %	
	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé
Combustion pyrolytique sur 'quartz'	36,75	35,78 35,79	4,46	4,48 4,78
Combustion en espace riche en oxygène sur grains de ponce		36,59 36,35		4,49 4,55

composés borés ('barènes'), la formation de scories de combustion contenant un mélange d'hémitrioxyde de bore ( $B_2O_3$ ) et de particules de carbone imbrûlé. Ils recommandent alors de mélanger le prélèvement analytique avec de la magnésie granulée (sans support) ce qui permet une combustion complète mais n'autorise pas la détermination du résidu du fait de l'hydroscopicité de la magnésie<sup>21</sup>. Il convient d'appliquer à cette fin le mode opératoire suivant :

- (i) Effectuer le prélèvement dans une cartouche de 'quartz' de 65 mm de longueur.
- (ii) Calciner la magnésie granulée (grains de 1 à 2 mm) à 1000° à 1100°C dans un tube réservé à cette fin, sous courant d'oxygène<sup>21</sup>, et la conserver dans des ampoules scellées. La quantité de magnésie contenue dans chaque ampoule correspond à la moitié du volume d'une cartouche de combustion. La même fraction de magnésie est utilisée pour les déterminations successives effectuées pendant une journée de travail : après chaque combustion la magnésie reste dans le tube à combustion et n'en est extraite qu'au moment de son mélange avec le prélevement analytique suivant.

Ce mode opératoire implique des corrections d'environ 100 µg pour la pesée de dioxyde de carbone et de 250 µg pour la pesée d'eau ; elles sont déterminées à partir d'analyses effectuées sur des substances-types (saccharose, etc.). Le *Tableau 2.4* montre des exemples de résultats obtenus.

*Tableau 2.4. Combustion de composés borés ('barènes')*

Composé	Conditions expérimentales	C%		H%	
		Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé
A	Combustion pyrolytique avec 'quartz' granulé dans la cartouche	55,17	47,26	6,79	6,97
			48,94		6,90
	Combustion pyrolytique avec MgO dans la cartouche	—	55,43	—	7,11
			55,29		6,93
B	Combustion pyrolytique avec 'quartz' granulé dans la cartouche	43,74	42,74	6,48	6,64
			41,49		6,91
			40,45		7,27
	Combustion pyrolytique avec MgO dans la cartouche	—	44,07	—	7,00
			43,99		6,67
			44,03		6,60

**2.1543 Effet de la présence de sélénum (et de cuivre et de mercure)**— Volodina (A) applique également la méthode de combustion pyrolytique avec les modifications apportées par Zabrodina et Levina<sup>78</sup> pour l'analyse de composés organiques sélénés. Le tube à combustion n'est plus vide mais contient un catalyseur de platine porté à la température de 900° à 950°C et éventuellement une feuille d'argent, lorsque le composé à analyser contient simultanément du soufre ou des halogènes. Le prélèvement analytique est placé dans une petite cartouche en 'quartz' que l'on dispose dans le tube à combustion à une distance de 60 à 70 mm de la zone d'oxydation. La combustion est effectuée à l'aide d'un brûleur que l'on déplace depuis l'extrémité ouverte de la cartouche vers son extrémité fermée sous courant d'oxygène de 18 à 25 ml/min. Le dioxyde de sélénum ( $SeO_2$ ) formé se dépose sous forme de cristaux blancs sur les parois du tube à combustion, entre la cartouche et la zone d'oxydation. Le tube à combustion est suivi par un tube

## ERREURS EN MICROANALYSE ORGANIQUE ELEMENTAIRE

garni de 'quartz' concassé qui filtre le dioxyde de sélénium finement dispersé dans la phase gazeuse, puis par des absorbeurs d'eau et de dioxyde de carbone du modèle de Pregl. Les oxydes de l'azote sont retenus sur un réactif extérieur (solution sulfurique de dichromate de potassium sur gel de silice<sup>35</sup>). Afin d'éviter que le dioxyde de sélénium atteigne l'absorbeur à 'anhydrone' (perchlorate de magnésium), ce qui conduit à des résultats erronés par excès des dosages de l'hydrogène (environ 0,3 H%), il est nécessaire de changer la garniture de 'quartz' concassé toutes les 40 ou 50 déterminations. L'auteur a ainsi analysé des dérivés du sélénophène qui sont généralement des substances solides (plus rarement des liquides à points d'ébullition élevés) instables à l'air. Lorsque ces composés contiennent simultanément du sélénium et du cuivre, les résultats des dosages du carbone sont parfois erronés par défaut de 0,5 à 0,6 C% pour des raisons non élucidées. S'ils contiennent simultanément du sélénium et du mercure, il convient de les brûler beaucoup plus lentement (1,5 à 2 fois); la durée de la combustion atteint alors au moins 25 à 30 minutes; le mercure est retenu par un fil ou une feuille d'or insérés dans la sortie effilée du tube à combustion.

**2.1544 Effet de la présence d'antimoine, de plomb, d'étain, de bismuth, de molybdène et de thallium**—Gel'man, Sheveleva et Bryushkova (A) d'une part (cf. § 2.4) et Volodina (A) d'autre part (cf. § 2.4, Tableau 2.5, n° 6) décrivent les mesures qu'il convient de prendre pour permettre les dosages corrects du carbone et de l'hydrogène en présence des éléments Sb, Pb, Sn, Bi, Mo, Tl, et simultanément, d'halogènes en modifiant tant la garniture du tube à combustion (fixation des halogénures volatils stables de ces éléments) que celle de la cartouche de combustion (ralentissement des combustions 'explosives').

## 2.2 METHODE COMPORTANT UNE COMBUSTION DANS L'OXYGENE ET LES DOSAGES CONDUCTIMETRIQUES DU DIOXYDE DE CARBONE ET DE L'EAU

### 2.21 Dosage du carbone

Greenfield (A) met en oeuvre une combustion dans l'oxygène sur un appareil commandé manuellement et qui comporte un tube à combustion pourvu des garnitures recommandées par Večera<sup>74</sup>; les produits de combustion halogénés et soufrés sont retenus sur argent métallique à 600°C et les oxydes de l'azote sur bioxyde de plomb à 190°C; les oxydes du phosphore sont fixés par une couche de trioxyde de tungstène déposée sur le prélèvement analytique, dans la nacelle, ainsi que par une autre fraction du même réactif placée dans une nacelle avant le grand four à combustion.

Le dioxyde de carbone formé est séché par passage dans l'acide sulfurique à 99,83 pour cent puis absorbé dans une solution de potasse 0,05N. La variation de conductibilité électrique de cette solution fournit une mesure de la quantité de dioxyde de carbone à doser<sup>26, 27</sup>; les quantités de carbone déterminées varient de 1 à 2,5 mg pour des prélèvements de 3 à 6 mg.

La précision du dosage du carbone dans l'acide benzoïque, par cette méthode, est caractérisée par un écart-type  $\sigma_C = 0,061C\%$  calculé pour dix déterminations. L'auteur signale qu'il est indispensable que soient réalisées les conditions suivantes pour éliminer les erreurs correspondantes :

- (i) rétention complète des produits halogénés, des oxydes de l'azote et

du soufre ainsi que de la vapeur d'eau avant absorption du dioxyde de carbone dans la potasse car ces impuretés provoqueraient également une variation de la conductibilité électrique de la solution; sous cette réserve des éléments tels que O, N, P, S, Cl, Br, I, F, Si, ne devraient pas gêner la détermination.

(ii) réglage rigoureux du débit d'oxygène à une valeur constante afin d'éliminer les erreurs commises sur la valeur de la dérivé de la conductibilité due à l'entraînement de vapeur d'eau par le gaz et la concentration subséquente de l'électrolyte.

(iii) emploi de raccords verre contre verre dans la mesure du possible et de joints de caoutchouc naturel ou de néoprène imprégnés de cire.

Greenfield a étudié l'erreur due à l'effet des variations de température sur la conductibilité électrique de la solution de potasse 0,05N. Le coefficient de température de cette conductibilité étant négatif, l'emploi d'une thermistance dont le coefficient de température est également négatif montée en parallèle avec une résistance appropriée dans l'une des branches du pont de mesure de la conductibilité, permet de réduire considérablement l'effet de température<sup>26</sup>. Avec ce dispositif, et une solution fraîchement préparée de potasse 0,05N, la conductibilité varie de  $\pm 0,5$  pour cent pour une variation de température de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ; si la solution de potasse a déjà servi (absorption d'environ 36 mg de  $\text{CO}_2$  en 100 ml de solution) les variations de température qui peuvent être tolérées doivent être comprises entre les limites de  $-0,40^{\circ}\text{C}$  et  $+0,50^{\circ}\text{C}$ .

## 2.22 Dosage de l'hydrogène

Greenfield (A) emploie pour le dosage de l'hydrogène la méthode et l'appareil de combustion décrits au § 2.21 pour le dosage du carbone. L'eau formée est absorbée dans l'acide sulfurique à 99,83 pour cent. La variation de conductibilité électrique de cette solution fournit une mesure de la quantité d'eau à doser<sup>27</sup>; les quantités d'hydrogène déterminées varient de 0,25 à 0,50 mg pour des prélèvements de 3 à 6 mg. La précision du dosage de l'hydrogène dans l'acide benzoïque, par cette méthode, est caractérisée par un écart-type  $\sigma_H = 0,033H\%$  calculé pour dix déterminations.

L'auteur signale qu'il est indispensable que soient réalisées les conditions suivantes pour éliminer les erreurs correspondantes:

(i) élimination complète des produits halogénés, des oxydes de l'azote et du soufre, avant absorption de l'eau dans l'acide sulfurique, car ces impuretés provoqueraient également une variation de la conductibilité électrique de la solution; sous cette réserve, des éléments tels que O, N, P, S, Cl, Br, I, F, Si ne devraient pas gêner la détermination.

(ii) évitement d'une dessiccation excessive du bioxyde de plomb employé pour la rétention des oxydes de l'azote en vue de l'obtention de valeurs convenables de la dérive de la conductibilité.

(iii) réglage rigoureux du débit d'oxygène à une valeur constante afin d'éliminer les erreurs commises sur la valeur de la dérive de la conductibilité due à l'absorption de l'eau contenue dans l'oxygène par l'acide sulfurique à 99,83 pour cent, ce dernier étant un meilleur réactif de dessiccation que le perchlorate de magnésium employé pour dessécher l'oxygène.

(iv) emploi de raccords verre contre verre dans la mesure du possible et de joints de caoutchouc naturel ou de néoprène imprégnés de cire.

## ERREURS EN MICROANALYSE ORGANIQUE ELEMENTAIRE

(v) emploi d'un tube de jonction, entre le tube à combustion et la cellule de conductibilité, ayant une lumière aussi petite que possible afin d'éviter le dépôt de gouttelettes d'eau.

Greenfield a étudié l'erreur due à l'effet des variations de température sur la conductibilité électrique de l'acide sulfurique à 99,83 pour cent. Le coefficient de température de cette conductibilité étant négatif, il le compense par l'emploi d'une thermistance dans le pont de mesure comme dans le cas du dosage du carbone (cf. § 2.21).

La variation de conductibilité électrique de l'acide sulfurique, en fonction de la quantité d'eau absorbée, n'est linéaire que dans un très étroit domaine. Ce dernier peut être déterminé en mélangeant des acides sulfuriques à 101 pour cent et 'AnalalR' en proportions variables et en reportant sur un graphique les valeurs de la conductibilité en fonction des concentrations de ces mélanges; ainsi il a été établi que les limites de linéarité sont 99,83 et 99,75 pour cent. En conséquence, l'acide sulfurique employé pour l'absorption de l'eau est préparé en mélangeant les acides à 101 pour cent et AnalalR et en ajustant la concentration de façon que l'appareil de mesure indique la valeur de la conductibilité correspondant à l'acide à 99,83 pour cent. Avec le dispositif de compensation d'effet thermique, précédemment décrit, la conductibilité thermique varie de  $\pm 1$  pour cent pour des variations de température qui dépendent de la concentration de l'acide sulfurique:

$$\begin{aligned} &\pm 0,4^\circ\text{C pour l'acide à } 99,83\% \text{ et} \\ &\pm 0,05^\circ\text{C pour l'acide à } 99,75\%. \end{aligned}$$

### 2.3 METHODE COMPORTANT UNE COMBUSTION DANS L'OXYGENE ET LES DOSAGES 'MANOMETRIQUES' DU DIOXYDE DE CARBONE ET DE L'EAU

Gouverneur (A) mettant en oeuvre une combustion catalytique dans l'oxygène en présence du réactif 'AgMnO<sub>2</sub>' procède à une condensation fractionnée de l'eau à  $-80^\circ\text{C}$ , et du dioxyde de carbone, à  $-190^\circ\text{C}$ . Il détermine ensuite les pressions  $P_{\text{CO}_2}$  et  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  de chacun de ces produits après leur gazéification, par mesure de volumes correspondants de mercure à l'aide d'une burette micrométrique à piston.

A cette fin, une variation de pression  $\Delta p$ , exprimée en variation de hauteur de mercure  $\Delta h(\text{Hg})$  d'un manomètre à mercure, est transformée en variation de volume de mercure  $\Delta v(\text{Hg})$  de la burette grâce à l'emploi d'un tube de verre Pyrex cylindrique à lumière calibrée de section constante  $S$ ; il en résulte

$$\Delta v = S \times \Delta h$$

L'auteur signale que la présence dans les composés analysés d'azote, de phosphore, de fluor et de métaux dont les carbonates ne sont pas dissociables dans les conditions de la méthode mise en oeuvre fausse les résultats.

### 2.4 MICRODOSAGES SIMULTANES DU CARBONE, DE L'HYDROGENE ET D'UN (OU DE PLUSIEURS) HETERO-ELEMENT PAR COMBUSTION PYROLYTIQUE DANS L'OXYGENE GAZEUX ET GRAVIMETRIE

Gel'man, Sheveleva et Bryushkova (A) rappellent que les microanalystes

de l'école soviétique dosent simultanément le carbone, l'hydrogène et de nombreux hétéroéléments des molécules organiques, après combustion pyrolytique dans l'oxygène (cf. § 2.154 comprenant §§ 2.1541 à 2.1544), par pesages du dioxyde de carbone et de l'eau d'une part, et du 'résidu de combustion de l'hétéroélément', d'autre part. Cette méthode, initialement mise au point pour les dosages du carbone et de l'hydrogène, comporte une combustion dite pyrolytique dans une cartouche de 'quartz' (sorte de tube à essais) disposée dans un tube à combustion, sous courant rapide d'oxygène<sup>45, 43, 42</sup>.

Elle a été éprouvée par l'école soviétique pendant de longues années et se prête à de multiples possibilités pour le dosage des éléments.

Elle est caractérisée par le fait que le chauffage du prélèvement analytique placé au fond de la cartouche est effectué à partir de l'extrémité ouverte de cette dernière; il en résulte que la combustion se produit à l'intérieur de la cartouche où se trouve retenu tout éventuel résidu de combustion qui est ensuite pesé *in situ*. Suivant la façon de brûler du composé soumis à l'analyse (douce ou violente), sa décomposition peut être effectuée soit dans une cartouche vide (de 65 à 90 mm de longueur), soit dans une cartouche remplie de grains de 'quartz' (de 1 à 2 mm de diamètre). L'emploi de ces grains de silice a pour effets :

- (i) d'éviter toute perte mécanique de particules du résidu de combustion;
- (ii) d'étaler la combustion du prélèvement, ce qui permet une répartition uniforme des particules du résidu sur les grains de silice (exemples du ferrocène et de certains de ses dérivés, de nombreux composés organiques du bore, etc...)<sup>19</sup>;
- (iii) de fixer le résidu d'oxyde phosphorique  $P_2O_5$  sous forme de  $P_2O_5 \cdot SiO_2$ .<sup>49</sup>

Les produits de combustion volatils d'autres hétéroéléments, présents dans le composé, tels que Hg, Cl, Br, S, etc.<sup>44, 46</sup>, sont entraînés par le courant d'oxygène qui balaye la cartouche et absorbés dans des tubes spéciaux de 'quartz', contenant des garnitures appropriées, dénommés 'tubes d'insertion' ou encore 'manchons', ouverts à chaque extrémité et placés dans le tube à combustion.

Le dioxyde de carbone et l'eau sont absorbés dans des tubes de Pregl par les réactifs habituels.

La zone de combustion où est placée la cartouche contenant le prélèvement analytique est chauffée à l'aide d'un four électrique mobile et ouvrant de 60 mm de longueur, jusqu'à une température de 900° à 950°C. Elle est suivie de la zone d'absorption des produits de combustion volatils qui est portée à une température fonction des propriétés du composé à absorber. Vient ensuite une zone d'oxydation de 60 mm de longueur située à l'extrémité du tube à combustion et dont la température est de 900° à 950°C.

En règle générale, lorsque le composé à analyser contient simultanément un halogène et un élément formant des halogénures stables à haute température (tels que Sb, Pb, Sn, Bi, Mo, etc.) (cf. également *Tableau 2.5, n° 6*), cet élément ne peut être dosé; dans ce cas, la zone d'oxydation est suivie d'une garniture chauffée de ponce argentée, de 60 à 100 mm de longueur, en vue de retenir les halogénures volatils à l'extrémité du tube à combustion.

Si enfin la substance analysée contient simultanément deux éléments

## ERREURS EN MICROANALYSE ORGANIQUE ELEMENTAIRE

(tels que Si et P, Ti et P, P et d'autres éléments) qui donnent lieu, par combustion, à la formation d'oxydes non volatils, il n'est pas toujours possible de calculer les teneurs de ces éléments à partir du poids du résidu.

Diverses erreurs, citées par plusieurs auteurs, survenues lors de dosages simultanés du carbone, de l'hydrogène et de différents éléments, par la méthode de combustion pyrolytique ci-dessus décrite (ou l'une de ses variantes), sont reportées dans le *Tableau 2.5*, ainsi que les dispositions appliquées en vue de les éliminer.

*Tableau 2.5*  
**Dosages simultanés du carbone, de l'hydrogène et de divers éléments par combustion pyrolytique et gravimétrie.**  
**Erreurs et variantes mises en oeuvre pour leur élimination**

No. repère	Hétéro- éléments dosés	Méthodes mises en oeuvre (références)	<i>m*</i> mg	Caractéristiques techniques et modes de dosage de l'hétéro- élément.  Nature des produits analysés	Erreurs observées et sources	Elimination des erreurs	Auteurs des rapports
1	P	Méthode générale 45, 43, 47	3-5	Pesage en salle de balances à air conditionné. Tube à combustion de grand diamètre garni d'argent métallique <sup>28</sup> si les halogènes sont présents. Pesage de $P_2O_5$ dans la cartouche.	(1) Erreur due à l'altérabilité des esters ou des chloranhydrides des acides alcoylphosphinéos oxydables ou hydrolysables à l'air. (2) Combustion souvent incomplète (formation de dépôts noirs) des dérivés des acides alcoylphosphinéos donnant lieu à une erreur par défaut du dosage du carbone lorsque la 'cartouche' de combustion est garnie de 'quartz' (cf. également § 2.1542, phosphore).	(1) Prélèvements analytiques en chambre sèche sous courant de gaz inerté. (2) Combustion lente et emploi d'une 'cartouche' garnie de pierre ponce au lieu de silice. Obtention dans ces conditions de résultats satisfaisants.	Volodina (A)
2	P P + S P + X (X = Cl Br ou I)	Méthode générale <sup>45, 43</sup> Méthode CHP <sup>49, 48</sup> Méthode CHP + S ou CHP + X avec tube d'insertion <sup>44</sup>	4-8	Tube à combustion comportant un tube d'insertion dans le cas de la présence de S, Cl, Br ou I pour leur rétention et leur pesage simultanés 'Cartouche' de 90 mm de longueur garni d'une couche de 60-70 mm de 'quartz' en grains recouvrant le prévèlement	(1) Erreurs systématiques par défaut sur le dosage du phosphore de l'ordre de grandeur de 0,5 à 1,5 P % dues au dépôt de $P_2O_5$ sur les parois intérieures de la cartouche lorsqu'elle est utilisée pour des répétitions successives des dosages sans nettoyage intermédiaire. Cet oxyde $P_2O_5$ provient de l'hydrolyse du composé non volatil $P_2O_5 \cdot SiO_2$ formé lors du précédent dosage, par la vapeur d'eau engendrée lors de la combustion en cours ; il s'évapore et se dépose sur les parois de la cartouche puis provoque, du fait de sa volatilité, des pertes pouvant atteindre 0,2 à 0,3 mg $P_2O_5$ .	(1) Préparation du 'quartz' en grains : lavage par l'acide nitrique dilué, puis à l'eau, séchage et chauffage. On a en effet remarqué que les composés organophosphorés brûlent mieux lorsque les grains de silice ne sont pas traités par un alcali. (2) Emploi d'une garniture neuve de 'quartz' en grains pour chaque combustion.	Gel'man, Sheveleva et Bryushkova (A)

- analytique et placée dans le tube à combustion vide (P) ou dans le tube d'insertion (P + S ou P + X). Pesage de  $P_2O_5$  dans la cartouche ouverte sous forme de  $P_2O_5 \cdot SiO_2$  non volatil et non hygroscopique<sup>49, 48</sup>. Analyse d'oxydes et de dioxydes de phosphine, d'acides dialcoyl et diarylphosphoniques, d'acides dialcoylphosphineux et leurs esters, d'arylimidophosphates et de phosphonitriles, etc. (produits à points d'ébullition élevés distillés dans le vide ou solides).
- (2) Minéralisation incomplète dans quelques cas. Le chauffage répété et prolongé de la cartouche remplie de 'quartz' en grains laisse subsister des taches et de minces revêtements noirs et incombustibles sur les parois et les grains de silice. Il en résulte des résultats de dosages erronés par excès pour le phosphore et par défaut pour le carbone d'environ 0,5 à 1 exprimés en teneurs centésimales absolues. Il semble s'être formé des 'scories' avec des inclusions de particules de carbone.
- (3) Combustion en cartouche de 90 mm.  
 (4) Emploi de la même cartouche, sans nettoyage, pour 2 à 3 combustions au maximum. S'il se produit un dépôt de  $P_2O_5$  au-delà de la garniture de grains de 'quartz', près de l'ouverture de la cartouche, il ne faut pas réemployer cette dernière pour une nouvelle combustion. Il convient alors de la nettoyer avec une solution chaude de soude à 0,5-1 % de NaOH, puis de la laver à l'eau, la sécher et la calciner. Ce cas n'est pas fréquent, la combustion se faisant généralement près du fond de la cartouche où  $P_2O_5$  se concentre. Si malgré les précautions (1) (2) (3) (4) la combustion n'est pas 'quantitative', il convient de déterminer C et H par une autre méthode<sup>24</sup> (cf. § 2.1542, phosphore) et P sur un autre prélèvement par dosage spectrophotométrique du complexe phosphomolybdique<sup>23</sup>.

\* masse du prélèvement analytique.

Tableau 2.5—suite

No.	Hétéro-repère	Méthodes mises en oeuvre (références)	<i>m</i> mg	Caractéristiques techniques et modes de dosage de l'hétéro-élément. Nature des produits analysés	Erreurs observées et sources	Elimination des erreurs	Auteurs des rapports
3	P (P + Si)	Méthode CHP <sup>49, 48</sup>	3–10	Pesage de $P_2O_5$ sous forme de $P_2O_5 \cdot SiO_2$ formé sur grains de 'quartz' broyés. Analyse de dérivés de l'acide méthylphosphinique. Analyse de mélanges synthétiques de composés phosphorés et de composés siliciés et d'une substance contenant simultanément Si et P.	Erreurs systématiques par défaut sur le dosage du phosphore se produisant le plus souvent lors de l'analyse de composés du phosphore trivalent. Influence possible de la tendance des composés analysés à l'oxydation et à l'hydrolyse. Erreurs systématiques par défaut sur la pesée des oxydes $SiO_2 + P_2O_5$ lors de la présence simultanée de Si et de P bien que C% et H% soient corrects.	Essai de dosage colorimétrique du phosphore sous forme de bleu de molybdène après dissolution hydrolytique de $P_2O_5$ , (résidu de combustion), par une solution 0,5N d'acide sulfurique. Cet essai conduit à des résultats erronés par défaut de 3 à 6%. Dans ce cas, lors de l'analyses de substances liquides, la présence du verre de l'ampoule capillaire qui a servi au prélèvement et qui a été portée à haute température en présence des grains de silice gêne ensuite la dissolution hydrolytique quantitative de $P_2O_5$ .	Jamaleev. Kuznecova et Skurko (A)

B Méthode générale<sup>45, 43</sup>  
 B + X (X = Cl, Br ou I) Méthode CHB + X avec tube d'insertion<sup>44</sup>

4-8 Tube à combustion : cf. ce tableau No. repère 2.  
 Cartouche de 90 mm de longueur garnie d'une couche de 30–40 mm de 'quartz' en grains recouvrant le prélevement analytique.  
 Pesage de  $\text{B}_2\text{O}_3$  dans la cartouche après combustion.  
 Analyse de barèmes de structure générale,  
 $\text{R}-\text{C}(\text{H})-\text{C}-\text{R}$   
 $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  contenant jusqu'à 75 % de bore et de stabilité thermique élevée. Analyse d'alcoylbores du type  $\text{R}=\text{B}-\text{R}-\text{B}=\text{R}$  ou  $\text{X}_2\text{B}-\text{R}-\text{BX}_2$  contenant 8 à 12 % de bore, hydrolyposables à l'air et se décomposant aisément par chauffage, pesés en courant de gaz inerte<sup>19</sup>.

Erreurs systématiques sur les dosages du bore et de l'hydrogène de l'ordre de grandeur de  $\pm 0.5$  à  $-1 \text{ B\%}$  dc  $+0.5$  à  $1 \text{ H\%}$  dues à l'hygroscopicité de  $\text{B}_2\text{O}_3$  et à son entraînement par la vapeur d'eau lorsque la cartouche est utilisée pour deux analyses successives. Dans ce cas, en effet, lors de l'analyse en cours,  $\text{B}_2\text{O}_3$  résiduaire (provenant de la précédente détermination), hydraté du fait de son hygroscopicité, est entraîné dans le tube à combustion. Il se produit donc simultanément récupération de l'eau d'hydratation ( $\text{H\%}$  erroné par excès et perte de  $\text{B}_2\text{O}_3$  (100 à 150 µg) par entraînement par la vapeur d'eau ( $\text{B\%}$  erroné par défaut). Erreurs systématiques par excès sur le dosage du bore, même dans le cas de l'utilisation d'une cartouche fraîchement remplie pour chaque dosage du fait de l'hygroscopicité de  $\text{B}_2\text{O}_3$  et de la fixation d'eau qui s'ensuit pendant son pesage dans la cartouche.

(1) Nettoyage de la cartouche de 'quartz' par une solution alcaline diluée puis par l'eau. séchage et calcination à température élevée après chaque détermination portant sur un composé organoboré. (2) Refroidissement de la cartouche contenant le résidu de  $\text{B}_2\text{O}_3$  jusqu'à la température ambiante, à l'intérieur du tube à combustion. (3) Pesage de la cartouche (non bouchée) après un temps déterminé (10 à 15 min) suivant son extraction du tube à combustion. Pendant ces 10 à 15 premières minutes, en effet,  $\text{O}_2$  est complètement remplacé par l'air, dans la cartouche, et l'absorption de vapeur d'eau par  $\text{B}_2\text{O}_3$  n'excède pas 40 à 60 µg, la salle des balances étant alimentée par de l'air conditionné à la température de 22°C et à l'état hygrométrique de 50 %. Au-delà de ce temps, les erreurs dépassent la limite supérieure tolérée (environ  $+0.3 \text{ B\%}$ ). Ces différentes mesures conduisent à des résultats satisfaisants pour tous les éléments dosés.

\* masse du prélevement analytique

Gel'man,  
 Sheveleva et  
 Bryushkova (A)

Tableau 2.5—suite

No. repère	Hétéro- éléments dosés	Méthodes mises en oeuvre (références)	<i>m</i> mg	Caractéristiques techniques et modes de dosage de l'hétéro- élément. Nature des produits analysés	Erreurs observées et sources	Elimination des erreurs	Auteurs des rapports
5	B B + S	Méthode générale <sup>45</sup> Méthode CHB <sup>37</sup> Méthode CHBS <sup>39</sup>	5-12	Cartouche garnie d'une couche de $V_2O_5$ et d'amiante ou d'amiante et de 'quartz' recouvrant le prélèvement analytique. Fixation de S (produit de combustion) sur argent moléculaire <sup>39</sup> . Pesage de $B_2O_3$ dans la cartouche après combustion.	Erreurs systématiques par défaut pour le dosage du bore et par excès pour le dosage du soufre de l'ordre de grandeur de 1,5 B % ou  S %  et indépendante de la structure du composé analysé.		Klimova (A)
6	Si	Méthode génér- ale <sup>45, 43, 47</sup> Méthode CHSi <sup>36, 38</sup>	3-5	Tube à combustion garni d'argent métallique en présence d'halogènes et de soufre et d'un contact de platine dans la zone d'oxydation en présence d'halogènes. Analyse de composés organosiliciques contenant notamment la liaison Si—C.	Erreur systématique par défaut pour le dosage du carbone, de l'ordre de grandeur de -(0,5 à 0,6) C % avec présence dans la cartouche, d'un résidu noir vraisemblablement composé de SiC; impossibilité de dosage de Si.	Essais d'addition de catalyseurs oxydants tels que $Cr_2O_3$ , $V_2O_5$ , $WO_3$ . Ces essais n'améliorent pas la combustion. Combustion lente des composés réfractaires en cartouche vide <sup>36</sup> ; la combustion est complète et permet de doser Si par pesage du résidu de $SiO_2$ dans la cartouche.	Volodina (A)

Si Méthode  
CHSi<sup>38</sup>

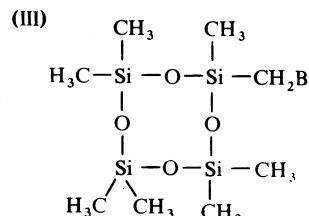
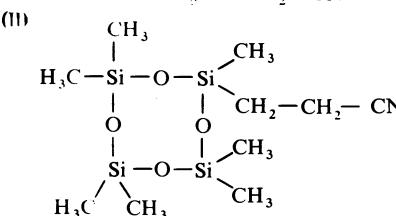
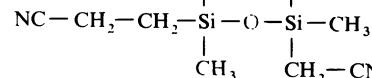
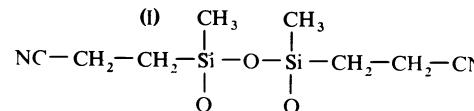
2-4 Débit O<sub>2</sub>: 35 à 40 ml/min.  
Cartouche garnie d'un mélange d'amiant et de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recouvrant le prélevement analytique.  
Pesage de SiO<sub>2</sub> dans la cartouche après combustion.

Modifications apportées par les auteurs du rapport

- (i) augmentation à 30–35 min de la durée du chauffage de la cartouche;
- (ii) augmentation à 980°C de la température de chauffage de la cartouche.

Analyse de composés organosiliciques thermostables, solides ou liquides à points d'ébullition élevés ( $E = 250^\circ \text{ à } 350^\circ\text{C}$  sous 760 mm de mercure)

Erreur systématique par excès, pour les dosages du carbone et de l'hydrogène, de l'ordre de grandeur de 2 C % et 1 H % lors de l'analyse de tétracyclosiloxanes à alcoyles substitués tels que



(suite ci-après)

Remplacement de la méthode citée<sup>38</sup> par les suivantes plus spécifiques :

*Carbone-hydrogène*

D'après Korshun et

Gel'man<sup>43</sup> mais en

substituant au 'tube vide' un tube uniformément garni d'une couche de 200 à 250 mm de magnésie granulée chauffée à 900°–950°C et en chauffant la cartouche à 950°–980°C.

Les masses des prélevements analytiques sont alors portées à 3–4 mg, la durée de la combustion est de 35–40 min. Les ordres de grandeur des erreurs sont abaissés à 0,4 à 0,5 C % et 0,2 à 0,3 H % (méthode modifiée non publiée).

*Silicium*<sup>59</sup>

Minéralisation de 35 à 40 mg de prélevement analytique par six fois sa masse de sodium métallique et 1 g de peroxyde de sodium en bombe de nickel à couvercle vissé, à 1000°C en four à moufle, pendant une heure. Après reprise par l'eau dosage titrimétrique du silicium sur une partie aliquote d'après Sir et Komers<sup>68</sup>.

L'ordre de grandeur de l'erreur est de 0,03 à 0,6 Si %.

\* masse du prélevement analytique

Tableau 2.5— suite

No. repère	Hétéro- éléments dosés	Méthodes mises en oeuvre (références)	<i>m</i> mg	Caractéristiques techniques et modes de dosage de l'hétéro- élément. Nature des produits analysés	Erreurs observées et sources	Elimination des erreurs	Auteurs des rapports	
8	Pd Pd + X (X = Cl, Br ou I)	Méthode génér- ale <sup>45, 43</sup> Méthode avec tube d'insertion <sup>44</sup>	4-8	Cartouche de 65 mm de longueur. Pesage de Pd sous forme de résidu dans la cartouche. Analyse de complexes allylés et allylcyclopentadiénylés du palladium.	dont les teneurs élémentaires ont des ordres de grandeur de 25 à 45 C %, 6 à 7 H % et 25 à 35 Si %. Les résultats du dosage du silicium considérés comme satisfaisants sont entachés d'une erreur moyenne de ±0,5 Si %.	Les erreurs sur les dosages du carbone et de l'hydrogène pourraient être dues à la formation de produits intermédiaires donnant des complexes volatils avec le catalyseur oxydant ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) lors de la calcination des composés thermostables.	Essai de dosage du Pd sous forme d'oxyde $\text{PdO}$ ; ce dosage est impossible car la température de chauffage de la cartouche (830°C), à laquelle $\text{PdO}$ est encore stable <sup>13</sup> , n'est pas suffisamment élevée pour permettre la minéralisation complète des composés organopalladiés. L'expérience a montré qu'à cette fin il est nécessaire d'atteindre 1000° à 1050°C. Ainsi l'analyse du bisallylchlorure de palladium	Gel'man, Sheveleva et Bryushkova (A)

				(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ·PdCl) <sub>2</sub> qui contient 58,23 % de palladium fournit les teneurs suivantes à 940°–980°C : 59,08 et 60,75 Pd %, à 1030°–1070°C : 58,35 et 58,65 Pd %.
9 Sb	Méthode générale <sup>45, 43</sup> Méthode CH Sb <sup>19</sup>	4–8	Pesage de Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dans la cartouche après combustion. Analyse de composés tels que R <sub>3</sub> Sb, R <sub>3</sub> Sb et R <sub>2</sub> SbH. Pesage des prélèvements analytiques de composés instables en courant de gaz inerte <sup>19</sup> .	Erreurs systématiques par défaut pour le dosage de l'antimoine, de l'ordre de grandeur de 1 à 2 Sb %, dues à la formation, lors de la combustion, d'un mince revêtement d'oxydes d'antimoine sur la paroi de la capsule au bord de son extrémité ouverte. Erreurs systématiques par défaut pour le dosage du carbone, de l'ordre de grandeur de 0,5 C %, et par excès pour le dosage de l'antimoine lors de l'analyse de composés tels que (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sb dues à une combustion incomplète se manifestant par des taches noires subsistant sur la paroi de la cartouche.
	Méthode avec tube d'insertion <sup>44, 46</sup>			Emploi d'une cartouche de 90 mm de longueur où le prélèvement analytique est disposé sur une couche de 'quartz' en grains de 30 mm d'épaisseur, au sein de laquelle il est réparti. Emploi d'un tube d'insertion <sup>44, 46</sup> dont la partie étroite n'est pas chauffée, afin de recueillir Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> s'échappant de la cartouche (cf. dosage simultané de Mo, ce tableau repère No. 13). Il convient de ne pas effectuer plus de 2 ou 3 combustions dans le même tube. La teneur en antimoine est calculée à partir de la somme des accroissements des masses de la cartouche et du tube d'insertion. Du fait du facteur de calcul défavorable la tolérance d'erreur admise est 0,6 à 0,7 Sb %.

\* masse du prélèvement analytique

Tableau 2.5—suite

No.	Hétéro- repère dosés	Méthodes mises en oeuvre (références)	<i>m</i> mg	Caractéristiques techniques et modes de dosage de l'hétéro- élément. Nature des produits analysés	Erreurs observées et sources	Elimination des erreurs	Auteurs des rapports
10	Tl	Méthode générale <sup>45, 43</sup>  Méthode avec tube d'inser- tion <sup>44, 46</sup>	4-8	Pesage de $\text{Ti}_2\text{O}$ sous forme de résidu dans la cartouche.	Erreurs systématiques par excès, pour les dosages du carbone et de l'hydrogène, lors de l'analyse de composés $\text{R}_2\text{TiX}$ ou $\text{RTiX}_2$ par information de $\text{TiCl}$ volatil qui se dépose dans les tubes absorbants.	Refroidissement de la zone de 60 à 80 mm située entre les zones de combustion et d'oxydation afin de retenir $\text{TiX}$ dans le tube à combustion. Lors de l'analyse de composés du type $\text{RTiX}_2$ il est nécessaire de disposer l'argent chauffé entre les zones d'oxydation et de refroidissement afin d'absorber les halogènes. Lors de l'analyse de composés du type $\text{R}_2\text{TiX}$ il apparaît parfois possible d'utiliser les tubes d'insertion <sup>44, 46</sup> comme zones froides en vue d'y condenser quantitativement ou quasi quantitativement $\text{TiX}$ et de le peser. De cette façon C, H, Tl et Cl ont été dosés sur un prélèvement unique de $(\text{O}-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{TiCl}$ . Toutefois le dosage de $\text{TiX}$ ne fournit pas toujours des résultats corrects ; c'est ainsi que lors de l'analyse de $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TiCl}$ les teneurs trouvées sont erronées par défaut de 2 Tl % et de 0,4 Cl %, les résultats C % et H % étant satisfaisants.	Gel'man, Sheveleva et Bryushkova (A)

11	Bi, Tl, Sn, Sb	Méthode générale <sup>45, 43, 47</sup> Méthode <sup>19</sup> CHBi CHTi CHSn CHSb	3-5	cf. ce tableau, repère No. 1. Pesage du résidu de combustion dans la cartouche.	Erreurs systématiques dues à la combustion 'explosive' des complexes formés par des composés azoïques et les halogénures de Bi et de Sb. Impossibilité des dosages de Bi, Tl, Sn et Sb en présence d'halogènes du fait de la volatilité de leurs halogénures.	Recouvrement du prélèvement analytique dans la cartouche par du 'quartz' broyé ou par de l'oxyde de cuivre pour rendre la combustion plus 'calme'; sous cette condition les résultats obtenus pour les microdosages du carbone et de l'hydrogène sont corrects. Lors de la combustion des composés organométalliques contenant des chlorures (de Bi, Tl, Sn, Sb) la présence d'oxyde de cuivre diminue l'importance de leur passage dans le tube à combustion par volatilisation mais le dosage du métal reste impossible.	Volodina (A)
12	Ge + Cl	Méthode générale <sup>45</sup> Méthode CHGe + Cl <sup>39</sup>	5-10	Remplissage de la cartouche d'amiante <sup>39</sup> . Fixation et pesage du chlore sur 'argent moléculaire' <sup>39</sup> . Pesage du résidu de combustion ( $\text{GeO}_2$ ) dans la cartouche. Analyse de produits organogermaniés porteurs de radicaux aliphatiques et aromatiques, contenant ou ne contenant pas d'halogènes (Cl et Br).	Erreurs systématiques par défaut pour les dosages de l'halogène et du germanium, de l'ordre de grandeur de 3 unités de teneur centésimale, dues vraisemblablement à la volatilité du tétrachlorure de germanium formé lors de la 'combustion' des composés organogermaniés chlorés. Les erreurs sont plus élevées pour l'analyse de composés dans lesquels un atome de germanium est accompagné de plus d'un atome d'halogène.	Essais d'addition d'eau au prélèvement analytique. Ils n'améliorent pas les résultats ce qui tient sûrement à la stabilité et à la volatilité du tétrachlorure de germanium.	Klimova (A)

\* masse du prélèvement analytique

Tableau 2.5—suite

No. repère	Hétéro- éléments dosés	Méthodes mises en oeuvre (références)	<i>m</i> mg	Caractéristiques techniques et modes de dosage de l'hétéro- élément. Nature des produits analysés	Erreurs observées et sources	Elimination des erreurs	Auteurs des rapports
13	Mo	Méthode géné- rale <sup>45, 43</sup>  Méthode avec tube d'insér- tion <sup>44, 46</sup>	4-8	Pesage de MoO <sub>3</sub> dans la cartouche.  Analyse de produits tels que Mo(CO) <sub>6</sub> , [C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mo(CO) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> et d'autres dérivés du molybdène carbonyle.	Erreur systématique par défaut, pour le dosage du molybdène, du fait de la volatilité de MoO <sub>3</sub> ; son ordre de grandeur est inférieur à celui que laisserait prévoir la volatilité de MoO <sub>3</sub> déterminée par thermogravimétrie <sup>13</sup> ; bien que la température de combustion soit élevée (900°– 950°C), un résidu de 2 à 3 mg de MoO <sub>3</sub> ne perd pas plus de 200 à 300 µg par évaporation; dans certains cas il n'est que de 10 à 20 µg. Cette observation conduit à supposer que MoO <sub>3</sub> réagit avec la silice de la paroi pour former un composé non volatile (ce problème reste à l'étude).	Emploi d'une cartouche de 90 mm de longueur et d'un tube d'insertion vide <sup>44, 46</sup> pour condenser MoO <sub>3</sub> dans sa partie froide. Le tube à combustion peut alors se diviser en 3 zones: (1) la zone de combustion (cartouche), à la tem- pérature de 900°–950°C; (2) la zone de condensation du MoO <sub>3</sub> évaporé (partie étroite du tube d'insertion de 60– 80 mm de longueur) à la température de 25°–30°C; (3) la zone d'oxydation (60 mm de longueur) à 900°–950°C.  La teneur en Mo est calculée à partir de la somme des accroissements des masses de la cartouche et du tube d'insertion.  Dans ces conditions les erreurs systématiques de dosage du molybdène sont éliminées (écart de 0,07 Mo %, pour une moyenne de 10 dosages, de la teneur attendue, pour le dosage de Mo dans un composé en	Gel'man. Sheveleva et Bryushkova (A)

14	Re	Méthode générale <sup>45, 43</sup> Méthode avec tube d'insertion <sup>44, 46</sup>	4-8	Emploi d'une cartouche de 65 mm de long. Emploi d'un tube d'insertion garni d'argent métallique chauffé à 400° à 430°. Pesage de AgReO <sub>4</sub> formé dans le tube d'insertion. Analyse de dérivés du rhénium carbonyle tels que : Re(CO) <sub>5</sub> Re(CO) <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Ge—Re(CO) <sub>5</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )Sn[Re(CO) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub>	Erreurs systématiques en la présence simultanée de Ge ou de Sn dont les oxydes fixés restant dans la cartouche retiennent partiellement Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . l'erreur sur le dosage du rhénium peut atteindre 2 à 3% Re % par défaut et 3 à 4% Me % pour Ge ou Sn.	Gel'man Sheveleva et Bryushkova (A)
15	F	Méthode générale <sup>43</sup> Méthode pour composés fluorés très volatils <sup>20</sup>	2-6,5	Emploi d'un dispositif pour ouverture de l'ampoule de prélèvement à l'intérieur du tube à combustion lors de l'analyse de composés très volatils à bas point d'ébullition <sup>20</sup> et entraînement direct du produit par l'oxygène au contact de la magnésie chauffée à l'incandescence sur laquelle le fluor est fixé sous forme de fluorure de magnésium. (suite ci-après)	Erreurs accidentelles immédiatement décelées sur les dosages du carbone ou du fluor du fait de combustions ou de pyrohydrolyses incomplètes. Erreurs systématiques par défaut sur le dosage du fluor dans les perfluoroéthers tels que : (I) CF <sub>3</sub> —O—CF <sub>2</sub> —CF <sub>2</sub> Br (II) CF <sub>3</sub> —O—CF <sub>2</sub> —CF <sub>2</sub> Cl (III) CF <sub>3</sub> —O—CF—CF <sub>2</sub>              CF <sub>3</sub> —O—CF—CF <sub>2</sub> (suite ci-après)	Emploi de coefficients empiriques de correction de la teneur en fluor, variables avec cette teneur, à savoir : 1,065 pour une teneur en fluor de 50% 1,140 pour une teneur en fluor de 60% 1,125 pour une teneur en fluor de 70%  Mogilevskaya et Levina (A)

\* masse du prélèvement analytique.

Tableau 2.5—suite

No. repère	Hétéro- éléments dosés	Méthodes mises en oeuvre (références)	<i>m</i> mg	Caractéristiques techniques et modes de dosage de l'hétéro- élément.  Nature des produits analysés	Erreurs observées et sources	Elimination des erreurs	Auteurs des rapports
Suite de la page précédente		Dosages du carbone et du fluor à <i>l'exclusion de</i> l'hydrogène, par la méthode habituelle <sup>43</sup> , pour le carbone, et par titrage thoriométrique (en présence d'alizarine- sulfonate de sodium) des ions F <sup>-</sup> obtenus par pyrohydro- lyse du fluorure de magnésium dans un appareil spécial <sup>20</sup> . Modifications par les auteurs de la méthode de réf. <sup>20</sup> : <ol style="list-style-type: none"> <li>(1) augmentation de la température de la cartouche à 950° à 980°C;</li> <li>(2) augmentation de la durée de la combustion à 25–30 min;</li> <li>(3) chauffage immédiat de toute la couche de magnésie (au lieu de chauffage progressif par four électrique mobile);</li> <li>(4) augmentation de la durée de la pyrohy- drolyse à 40 min.</li> </ol>		Ces erreurs croissent, en valeurs absolues, dans le même sens que la teneur en fluor des composés analysés; c'est ainsi qu'elles atteignent des valeurs maximales respectives d'environ 4, 7 et 13 F % pour les composés I, II et III qui contiennent 50,18 60,31 et 68,67 F %. Leur origine reste inconnue; les auteurs supposent qu'il se forme, dans la magnésie, une certaine quantité de fluorure non pyrohydrolysable.			

### 3. MICRODOSAGE DE L'AZOTE

#### 3.1 METHODES FONDEES SUR LE PRINCIPE DE DUMAS

##### 3.11 Erreurs associées aux pesages de prélèvements de composés liquides

Buckles (A) met en oeuvre une méthode de Dumas comportant l'emploi d'oxyde de nickel à 900°C comme garniture mobile et du système cuivre-oxyde de cuivre à 800°C comme garniture fixe du tube à combustion<sup>8</sup>. Elle signale des erreurs systématiques dues à l'air piégé dans les ampoules capillaires lors du prélèvement analytique de composés liquides à analyser (emploi d'ampoules de 1,0 mm de diamètre extérieur contenant un cristal de chlorate de potassium à l'extrémité scellée opposée au capillaire)<sup>8</sup>. Pour le nitrobenzène (11,38 N%), substance de référence, alors que la valeur moyenne, non corrigée de dix déterminations est  $\bar{x} = 11,747$  et l'écart-type  $s = 0,115$ , les résultats individuels s'écartent du résultat calculé de +0,22 N% pour le prélèvement analytique le plus lourd (5,578 mg) à +0,61% pour le prélèvement le plus léger (2,537 mg). Pour des composés de recherche dont les teneurs centésimales en azote varient de 3,54 à 23,45 N%, les valeurs non corrigées de 25 dosages présentent des écarts avec les résultats calculés qui dépendent du volume total d'azote recueilli. Lorsque la masse choisie pour le prélèvement est optimale, relativement à la teneur en azote à déterminer, l'ordre de grandeur moyen de l'erreur est +0,36 N%; lorsque cette masse est de 22,377 mg, pour une teneur attendue de 5,20 N%, il est de +0,07%; si au contraire la masse disponible n'est que de 1,577 mg, pour 10,84 N%, il atteint +0,92 N%.

Au lieu d'essayer d'estimer le volume d'air contenu dans chaque ampoule capillaire comme le suggère Kirsten<sup>31</sup>, en vue de diminuer l'erreur, Buckles a déterminé comme suit la correction de volume moyenne: huit ampoules de 1 mm de diamètre extérieur nominal sont choisies pour représenter les dimensions 'moyennes', 'maximales' et 'minimales'; leur diamètre intérieur est mesuré à l'aide d'un microscope (les rayons mesurés correspondants sont 0,3655, 0,3698, 0,3850, 0,3806, 0,3850, 0,3893, 0,4196 et 0,3547 mm); la longueur moyenne de la partie remplie d'air est estimée à 45 mm (comptenu d'une longueur totale limitée à 70 mm, distance entre le four mobile et le four fixe au début de la combustion, et de la longueur occupée par le perchlorate de potassium et le prélèvement analytique); le volume d'air moyen emprisonné dans l'ampoule qui correspond à ces dimensions est de 0,02053 ml soit 0,0162 ml pour le volume d'azote (79 pour cent).

En effectuant cette correction pour le nitrobenzène la valeur moyenne de dix déterminations devient  $\bar{x} = 11,321$  et l'écart-type  $s = 0,063$ ; les résultats individuels s'écartent du résultat calculé de +0,02 à -0,15 N%; quant aux écarts relatifs aux prélèvements, le plus lourd et le plus léger, ils sont tous deux égaux à -0,11 N%. Pour les composés de recherche, les valeurs corrigées des 25 résultats ne s'écartent plus des valeurs attendues que de +0,16 à -0,24 N%, ce dernier écart, relatif au prélèvement de 1,577 mg, est d'ailleurs le seul de la série qui dépasse la limite normale de l'erreur tolérée pour la méthode mise en oeuvre (cf. également réf.7)

### 3.12 Erreurs inhérentes aux propriétés physiques des composés soumis à l'analyse

Levy et Cousin (A), mettant en oeuvre une méthode qu'ils ont par ailleurs décrite<sup>52</sup>, observent une erreur systématique d'ordre de grandeur variable affectant les résultats du microdosage de l'azote, inhérente à la volatilité de certains composés solides. Elle est due à une perte de prélèvement analytique pendant la période de balayage de ce dernier par le dioxyde de carbone. Afin d'éliminer cette erreur, les auteurs refroidissent le prélèvement analytique pendant la période de balayage avec un appareil et suivant une technique qui seront décrits ultérieurement (cf. Microdosage de l'oxygène, § 4.4).

Sur l'obtention de résultats améliorés pour le microdosage de l'azote, dans les composés volatils, grâce à l'emploi d'oxyde cobaltocobaltique, cf. également Butterworth § 3.14.

### 3.13 Erreurs inhérentes aux propriétés explosives des composés soumis à l'analyse

Diuguid (A) utilise la méthode classique de Pregl avec brûleurs à gaz mobile et fixe avec un tube à combustion en Vycor No. 7900 qui permet de porter la température du four fixe à  $700^\circ \pm 20^\circ\text{C}$ . Il rencontre des difficultés pour l'analyse de composés explosifs tels que des styphnates de plomb, uranium, thorium, etc. Pour les éliminer, il apporte deux modifications au mode opératoire habituel, à savoir :

(i) multiplication par dix de la quantité d'oxyde de cuivre pulvérulent mélangée au prélèvement analytique avant son introduction dans le tube à combustion ;

(ii) ralentissement du mouvement du brûleur mobile sur la zone de combustion et augmentation corrélative de la durée de la combustion initiale qui est portée à environ 30 minutes.

Il se produit encore une série de très faibles explosions qui, cependant, ne perturbent plus sérieusement la vitesse du dégagement gazeux.

Shrader (A) met en oeuvre un analyseur d'azote Coleman ; lors de l'analyse de composés explosifs, le four automatique est lentement baissé sur le prélèvement analytique (centimètre par centimètre) alors qu'en fonctionnement normal il avance directement sur le prélèvement.

### 3.14 Erreurs inhérentes à la nature chimique ou à la structure des composés soumis à l'analyse conjointement à la technique mise en oeuvre

#### 3.141 Variantes de la méthode de Pregl

Ma (A) observe que lors de la présence de deux (ou plus de deux) atomes d'azote dans le cycle de composés cycliques, il se produit quelquefois une combustion incomplète qui conduit à l'obtention de résultats erronés par défaut\*. L'introduction d'une faible proportion d'oxygène dans le gaz vecteur facilite la combustion mais est génératrice d'autres causes d'erreurs. Pour éliminer la difficulté, l'auteur trouve commode de broyer finement le prélèvement dans un mortier d'agate et de le mélanger intimement avec une grande quantité d'oxyde de cuivre. La zone du tube à combustion qui contient le prélèvement est chauffée lentement à l'aide d'une forte flamme.

---

\* l'auteur emploie la méthode de Pregl.

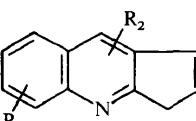
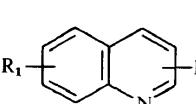
## ERREURS EN MICROANALYSE ORGANIQUE ELEMENTAIRE

Steyerman (A) utilisant un appareil de Pregl-Dumas semi-automatique, avec four électrique permettant d'effectuer la combustion à 680°C, fait état d'erreurs systématiques par excès de quelques unités de la teneur centésimale, lors de l'analyse de stéroïdes porteurs de groupements méthyle angulaires et contenant 4 à 8 N%. Ces erreurs sont probablement dues à la formation de méthane; elles sont quelquefois éliminées par l'emploi d'un mélange de chlorate de potassium et d'acétate de cuivre, ou d'hémipentoxyle de vanadium ou de trioxyde de tungstène; dans le cas contraire il convient d'avoir recours, si possible, à la méthode de Kjeldahl ou l'une de ses variantes qui fournit de bons résultats.

Diuguid (A) (cf. § 3.13) signale que pour obtenir des résultats satisfaisants du dosage de l'azote lors de l'analyse de triazine, d'acide nucléique et de ptérines, il doit porter à température élevée, à l'aide d'un brûleur de Fisher, le mélange du prélevement analytique avec l'oxyde de cuivre en présence d'acétate de cuivre comme catalyseur.

Nara et Hasegawa (A) utilisant un tube à combustion comportant une garniture d'oxyde de cuivre à 800°C suivie de cuivre à 550°C et un contre-balayage par le dioxyde de carbone, après introduction de la nacelle contenant le prélèvement analytique additionné d'oxyde cobaltique pulvérulent, obtiennent des résultats erronés par défaut, pour l'analyse de dérivés du quinindène ou de la quinoléine, lorsque les prélèvements analytiques sont chauffés jusqu'à une température maximale de 800°C. Si cette température est portée au-dessus de 900°C les résultats obtenus deviennent satisfaisants (cf. *Tableau 3.6*).

*Tableau 3.6*

Produit analysé	Point de fusion, °C	N %		
		Calculé	Trouvé	
			800° C	> 900° C
<b>Dérivés du quinindène</b>				
				
	156	15,21	13,16	15,01
	235	12,17	9,41– 9,56	11,81
	229	7,35		6,95– 7,13
	182	15,21		14,94
<b>Dérivés de la quinoléine</b>				
				
	246	8,58	8,28	
	197	6,45	5,57– 5,66	6,38
	207	5,44	4,60	5,28
<b>Composés organophosphorés</b>				
	237	15,45		15,40
	188	2,16		1,75
	151	1,87		1,39
		1,41	0,99	
	25	1,91	1,26	1,54

Brancone (A) fait état de semblables difficultés pour l'analyse des indoloquinones; pour nombre d'entre elles il est nécessaire de porter à 900° à 950°C la température de combustion du prélèvement analytique pour améliorer les résultats, tandis que d'autres composés appartenant aux mêmes séries brûlent correctement à la température normale de 850°C. Il fait la même remarque pour certaines pyrimidines (mais non pas pour l'ensemble de ces composés).

Boos (A) signale qu'il ne rencontre plus de difficultés pour le dosage des pyrimidines depuis qu'il emploie un appareil comportant deux tubes, l'un contenant de l'oxyde de cuivre à 950°C et l'autre du cuivre réduit à 500°C; il pèse les prélèvements analytiques dans une nacelle de platine et les recouvre d'oxyde de cuivre fin; il fait ensuite brûler rapidement les prélèvements sous courant de dioxyde de carbone.

Sur la mise en défaut de la méthode de Dumas-Pregl pour le dosage de l'azote dans les polynitriles, cf. également Butterworth (§ 3.144).

C. A. Rush (A) mentionne l'obtention de résultats erronés par défaut pour le dosage de l'azote dans la cystine, les pyrimidines, les triazines, etc., lors de l'emploi de garnitures d'oxyde de cuivre, avec ou sans réactifs oxydants. Il emploie désormais une garniture mobile d'oxyde de nickel s'étendant jusqu'à la garniture fixe de cuivre réduit (elle-même suivie d'oxyde de cuivre) et obtient des résultats satisfaisants (cf. réf. 8).

### *3.142 Variante de la méthode de Shelberg*

Lévy et Cousin (A) mettant en oeuvre une modification<sup>52</sup> de la méthode de Shelberg et Schöniger signalent une erreur systématique par excès affectant les résultats du dosage de l'azote lors de l'analyse de composés dont la teneur en azote est égale ou supérieure à 40 pour cent tels que : hexaméthylène tétramine, mélamine, diméthylhydrazine. Son ordre de grandeur atteint une unité de la teneur centésimale.

Cette erreur est éliminée par diminution de la masse du prélèvement analytique et diminution du débit de dioxyde de carbone lors du balayage de l'appareil après combustion; ce débit, très élevé pour l'analyse de composés à teneur 'normale' en azote, doit être réduit au débit classique de Pregl (deux bulles en trois secondes dans le microazotomètre) pour les hautes teneurs considérées.

### *3.143 Appareil 'Coleman'*

L'analyseur d'azote automatique 'Coleman' est l'objet d'opinions diverses de la part de collaborateurs à la présente étude.

Rush (A) fait état de l'obtention de mauvais résultats quant à leur précision (cf. réf. 8) et à leur exactitude, lors de l'analyse de nombreux composés purs mais réfractaires, se traduisant par l'obtention de teneurs centésimales erronées par défaut de plus de 2 N% pour une valeur attendue de 10 N%.

L'auteur pense que la diversité des opinions émises peut être attribuée au fait que peu nombreux sont les laboratoires qui ont une grande expérience des composés difficiles à analyser.

Rogozinsky (A) qui a utilisé l'analyseur Coleman, modèle 29, pendant trois années, indique l'obtention de résultats généralement satisfaisants, à l'exception de résultats erronés par défaut dans le cas de l'analyse de quelques

## ERREURS EN MICROANALYSE ORGANIQUE ELEMENTAIRE

polyaminoacides, comparativement à ceux obtenus par la méthode de Kjeldahl. Par ailleurs, elle a modifié comme suit les conditions d'emploi de l'analyseur.

(i) La fibre d'amiante est remplacée par la laine de 'quartz'\* comme garniture du tube à combustion et du tube de post-chauffage (d'après un conseil verbal de W. Schöniger, Bâle 1964);

(ii) La température du dispositif de chauffage postérieur (post-heater) est portée à 700°C (d'après un conseil verbal de Schöniger, 1964);

(iii) La température des fours haut et bas atteint 750° à 800°C; l'emploi de catalyseurs n'est plus alors nécessaire car il ne donne pas lieu à l'obtention de résultats plus élevés du dosage de l'azote;

(iv) L'entretien de l'appareil est effectué suivant les instructions relatives à l'analyseur d'azote Coleman, modèle 29.

L'auteur obtient dans ces conditions d'excellents résultats pour le dosage de l'azote dans les acides aminés ou leur dérivés, avec l'analyseur Coleman, modèle 29 (cf. également § 3.2, *Tableau 3.9*).

Carroll (A) signale qu'elle analyse les composés hétérocycliques en les soumettant au cycle automatique complet sur l'analyseur Coleman (durée: onze minutes); elle ajoute du chromate de plomb si nécessaire. Elle analyse également avec succès les pyrimidines sans conditions spéciales, les sulfamides avec addition de bichromate de potassium, les composés comportant des groupements  $-\text{NCH}_3$  avec addition d'acétate de cuivre; par ailleurs elle prolonge de cinq minutes la combustion des sulfamides et des ptéridines.

L'auteur signale encore qu'elle emploie de l'oxyde de cuivre régénéré, après lavage à l'acide acétique à dix pour cent, par chauffage à l'air sur bec Méker. L'essai à blanc effectué avec un tube à combustion nouvellement rempli fournit environ 10 µl d'azote.

Alicino (A) remarque que les analyses de composés à faibles teneurs en azote (1 à 2 N %), porteurs du groupement méthyle, qui, par application de la méthode de Dumas classique, fournissent souvent des résultats erronés par excès, du fait de la formation de méthane, conduisent au contraire à des résultats satisfaisants, avec l'analyseur Coleman, si l'on augmente et porte à environ 700°C la température du dispositif de chauffage postérieur (tube à cuivre réduit).

Quant aux analyses de composés réfractaires, dont des ptéridines variées, elles fournissent des résultats extrêmement exacts sous la seule réserve de porter à 850°C la température de combustion; dans ces conditions d'ailleurs, la correction d'essai à blanc ne croît pas. Enfin l'auteur recommande le mélange intime du prélèvement analytique avec de l'oxyde de cuivre pulvérulent plutôt que l'emploi de nacelles d'aluminium ou de porcelaine.

### 3.144 Méthode de Večera-Synek

Butterworth (A) met en oeuvre la méthode de Večera et Synek<sup>75</sup> qui comporte la combustion du prélèvement analytique à 850°C (four électrique à conduite manuelle), sous courant de dioxyde de carbone additionné d'oxygène (engendré dans un électrolyseur), et le passage des gaz de

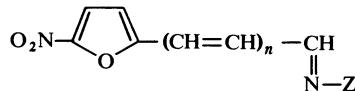
\* Fournisseur: Dr Beuder et Dr Hobein AG, Zürich 6, Suisse.

Tableau 3.7

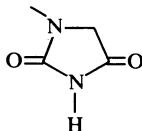
Variante de la méthode Dumas-Pregl initialement mise en oeuvre (I)	Masse des prélevements analytiques mg	Nature des composés analysés (dosages de l'azote aberrants par la méthode I, satisfaisants par la méthode II). Nature et grandeur des erreurs (méthode I)	Méthode substituée à la variante de Dumas-Pregl, comportant une combustion en cartouche de silice transparente dans un tube à combustion à garniture fixe (II)	Auteurs								
Méthode de Dumas-Pregl <sup>64a</sup>	Quelques mg	Nitriles, amides, composés hétérocycliques, composés macromoléculaires, produits de traitement du pétrole, etc.	<p><i>Garniture fixe universelle</i> (à partir du 'bec' du tube à combustion):</p> <table> <tr><td>hopcalite</td><td>40 mm</td></tr> <tr><td>CuO</td><td>90 mm</td></tr> <tr><td>Cu réduit</td><td>60 mm</td></tr> <tr><td>CuO</td><td>50 mm</td></tr> </table> <p><i>Cartouche de silice</i>: prélevement analytique recouvert d'oxydes variables suivant la nature du composé analysé :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>(i) mélange de NiO et CuO<sup>34</sup>;</li> <li>(ii) NiO<sup>14</sup>, pour les composés triterpéniques;</li> <li>(iii) Cu activé<sup>6</sup> pour les produits pétroliers (teneurs en azote : 0,2 à 0,3 N%)</li> </ul>	hopcalite	40 mm	CuO	90 mm	Cu réduit	60 mm	CuO	50 mm	Bazalickaya et Dzamaletdinova (A)
hopcalite	40 mm											
CuO	90 mm											
Cu réduit	60 mm											
CuO	50 mm											
Méthode de Dumas-Pregl	5 à 8	Dérivés alcoylés du dihydroindol, de la tétrahydroquinoléine et leurs picrates; sels quaternaires de la dialcoylaminophénylpyridine. Erreurs systématiques par défaut, du fait de combustions incomplètes, de l'ordre de grandeur de quelques unités de la teneur centésimale N%	<p>Tube à combustion à adduction latérale de gaz.</p> <p><i>Garniture fixe</i>, cf. méthode de Dumas-Pregl</p> <p><i>Cartouche de silice</i>: longueur 65-70 mm ; diamètre intérieur 5-6 mm</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>(i) prélevement analytique recouvert de NiO<sup>10</sup></li> <li>(ii) calcination de NiO à 1100° à 1200°C jusqu'à obtention d'une couleur vert clair.</li> <li>(iii) conduite lente de la combustion jusqu'à 1100°-1200°C pendant 30-35 min</li> <li>(iv) lecture du volume de N<sub>2</sub> 10 min après la fin du déplacement</li> </ul>	Piotrovskaya, Larčenko et Tugaj (A)								

Méthode de Dumas-Pregl (variante) 2 à 5  
*Tube à combustion :*  
*Garniture fixe* : (dans le sens du courant de O<sub>2</sub>)  
 (i) CuO en fils : longueur 60 mm ; température 800°C;  
 (ii) Cu réduit en fils : longueur 50 mm ; température 650°C;  
 (iii) CuO en fils : longueur 90 mm ; température 650°C  
*Garniture mobile :*  
 (i) prélevement en nacelle de 'quartz' recouvert de CuO;  
 (ii) disposition de la nacelle dans le tube à combustion au sein de CuO en fils  
*Four électrique mobile escamotable* : longueur 60 mm, température 850°C

Composés de la série nitrofurannique du type



$n = 0, 1, 2 \text{ ou } 3$   
 $Z = -\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$   
 ou



*Garniture fixe* : même composition que pour la méthode de Dumas-Pregl (cf. 1ère colonne)

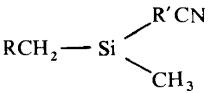
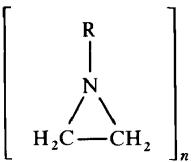
*Cartouche de silice* : longueur 65 à 70 mm  
 (i) prélèvement analytique recouvert de grenaille de NiO;  
 (ii) combustion à 900°C avec four mobile escamotable de 60 mm de longueur

Egert,  
 Priedite  
 et  
 Venter (A)

Tableau 3.7—suite

472

Variante de la méthode Dumas-Pregl initialement mise en oeuvre (I)	Masses des prélevements analytiques	Nature des composés analysés (dosages de l'azote aberrants par la méthode I, satisfaisant par la méthode II). Nature et grandeur des erreurs (méthode I)	Méthode substituée à la variante de Dumas-Pregl, comportant une combustion en cartouche de silice transparente dans un tube à combustion à garniture fixe (II)	Auteurs
Méthode de Dumas-Pregl	2 à 6 mg	Composés à groupements méthyle angulaires, composés à groupements aziridinyle.   et composés organosiliciques à liaison Si—C contenant 4 à 20 N %. Exemples de composés analysés :  $\text{H}_5\text{C}_6-\overset{\text{N}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}=\underset{\text{R}}{\text{C}}-\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	Tube à combustion à adduction latérale de gaz. <i>Garniture fixe</i> classique d'après Pregl suivie, par branchement sur le capillaire du tube à combustion, par un tube absorbeur d'Abrahamcik rempli d'anhydrone et un tube à hopcalite (longueur de la couche de réactif: 60 mm; température 160° à 165° atteinte par chauffage électrique). <i>Cartouche de silice</i> : longueur 70 mm; (i) prélevement analytique recouvert de NiO (les prélevements de substances volatiles sont effectuées en ampoules de 'quartz' et disposées dans la cartouche); (ii) combustion à 1000°C <i>Remarque</i> : en l'absence d'hopcalite les résultats peuvent être erronés (d'après les exemples cités) de 4 à 6 N% pour des teneurs nominales de 5 et 9 N%	Čudakova et Lukina (A)



$R = R'$  = alcoyles ou aryles

Erreurs systématiques par excès de l'ordre de grandeur de 1,5 à 2 N% ou encore plus élevées

473 Méthode de Dumas–Pregl

4

Composés fluorés

cf. § 3.154

Mogilevskaya  
et  
Levina (A)

combustion sur garnitures d'oxyde cobaltocobaltique à 750°C et de cuivre fraîchement réduit, à 550°C, pour la rétention de l'oxygène en excès et la réduction des oxydes de l'azote.

L'auteur indique que l'emploi de cette méthode lui a permis de résoudre différents problèmes insolubles par la méthode de Dumas-Pregl ou ses variantes. Elle cite, parmi les composés ayant mis en défaut ces dernières, les polynitriles (cf. *Tableau 2.2* du § 2.13) qu'elles ne permettent pas d'oxyder complètement et pour lesquels, en conséquence, les résultats obtenus pour les dosages de l'azote sont fortement erronés par défaut et très variables.

Un autre inconvénient de la méthode de Pregl ou de ses variantes est que certains polynitriles ont tendance à se combiner à la garniture de cuivre en donnant lieu à la formation de phthalocyanines cuivrées, ce qui fausse non seulement la détermination en cours, mais également les suivantes car l'azote de ces combinaisons est ensuite libéré graduellement.

Cette difficulté disparaît lors de l'emploi de la méthode de Večera-Synek, car la précédente réaction ne se produit pas avec l'oxyde cobaltocobaltique.

Par ailleurs, Butterworth indique également que la méthode de Dumas-Pregl est souvent mise en défaut pour l'analyse de composés volatils, du fait de leur combustion incomplète; l'oxydation par l'oxyde cobaltocobaltique est plus rapide.

La méthode de Večera-Synek est donc plus universelle; l'auteur l'a également éprouvée avec succès pour l'analyse de composés borés (borazines substituées).

### *3.145 Méthode comportant une combustion 'en cartouche'*

Plusieurs microanalystes de l'école soviétique font état de la mise en défaut de la méthode de Dumas-Pregl ou de ses variantes pour le dosage de l'azote en divers composés. Ils ont ainsi été conduits à mettre en oeuvre une méthode différente, qui comporte toujours un tube à combustion à garniture fixe mais sans garniture mobile. Cette dernière est remplacée par une cartouche de 'quartz' dans laquelle est déposé le prélèvement analytique recouvert de réactifs appropriés (oxydes métalliques). La cartouche est introduite dans le tube à combustion au sein duquel son chauffage, à partir de son extrémité ouverte vers son extrémité fermée, donne lieu à la combustion du prélèvement et au dégagement de l'azote à mesurer. Les observations des auteurs soviétiques sont reportées dans le *Tableau 3.7*.

## **3.15 Erreurs inhérentes à la présence d'hétéroéléments dans les composés soumis à l'analyse**

### *3.151 Iode, brome*

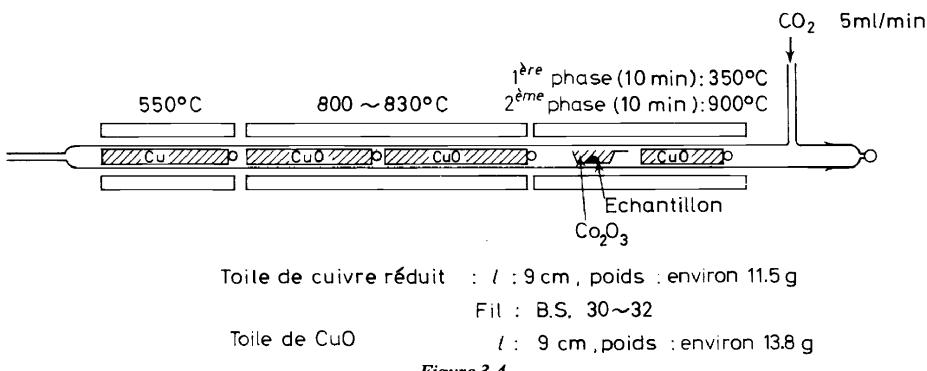
Mizukami (A) met en oeuvre une modification de la méthode de Mitsui, à deux phases de chauffe du prélèvement analytique<sup>55</sup>. Le tube à combustion et sa garniture sont représentés sur la *Figure 3.4*.

Il ajoute tout d'abord de l'oxyde cobaltique  $\text{Co}_2\text{O}_3$  au prélèvement analytique, dans la nacelle<sup>57</sup>. Celle-ci est disposée dans une zone du tube à combustion où il élève la température lentement, pendant les dix premières minutes, jusqu'à 350°C puis rapidement, pendant les dix minutes suivantes, jusqu'à environ 900°C. La combustion complète de tous composés organiques est assurée grâce à l'addition de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  et à la température de

## ERREURS EN MICROANALYSE ORGANIQUE ELEMENTAIRE

900°C. Lors du dosage de l'azote dans un composé iodé, l'auteur constate que le résultat de la détermination suivante est entaché d'une erreur par excès, bien que le composé analysé ne contienne pas d'halogène.

Le même phénomène se produit souvent après l'analyse d'un composé bromé. Il suppose que le rouleau de toile de cuivre réduit (par le méthanol) a été corrodé par l'halogène, surtout par l'iode, et, de ce fait, a perdu son



*Figure 3.4*

activité; il est ainsi conduit à supposer que l'erreur observée est due au dégagement de monoxyde d'azote ( $\text{NO}$ ), non soluble dans la lessive de potasse de l'azotomètre; il a d'ailleurs nettement caractérisé la présence de bioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) par le réactif de Runge (solution d' $\alpha$  naphthylamine et d'acide sulfanilique dans l'acide acétique dilué). Il en conclut que l'importante erreur constatée est provoquée par la corrosion du rouleau de cuivre réduit par le composé iodé. Il a par ailleurs montré que le rouleau de toile de cuivre peut être efficacement protégé contre cette corrosion s'il est précédé, dans le tube à combustion, par un rouleau de toile d'argent porté à la température de 400° à 430°C. Il suggère enfin la possibilité de remplacer l'argent par d'autres réactifs de fixation des halogènes tels que le 'Sulfix' c'est-à-dire le mélange  $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{MnO}_2 +$  granules d'argent, etc.

Il signale enfin que si le rouleau de toile de cuivre réduit par le méthanol est immédiatement corrodé, du fait de l'analyse d'un seul composé iodé, il n'en est pas de même d'un rouleau fritté, réduit par l'hydrogène, dont l'activité ne diminue qu'après l'analyse de cinq ou six composés iodés tandis que les cuivres 'Merck' ou 'Coleman' permettent l'analyse de douze à treize composés iodés, sans changer la garniture.

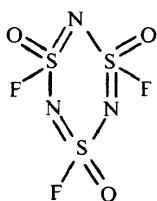
Quant aux composés chlorés ils n'apportent aucune perturbation ce qui peut être lié au fait que le point de fusion du chlorure de cuivre est plus faible que ceux des autres halogénures de cuivre.

### 3.152 Soufre

Nemeth (A) emploie la méthode de Shelberg<sup>67</sup> à deux tubes (mobile et fixe), avec combustion manuelle, brûleur de Fisher et brûleur à gaz et air comprimé. Il fait état de difficultés rencontrées lors du dosage de l'azote dans des substances soufrées. L'analyse de la plupart de ces composés fournit cependant des résultats corrects lorsque la durée du chauffage à température

élevée de la zone du tube à combustion mobile où se trouve le prélèvement analytique est portée à quelques minutes.

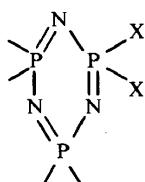
Cependant la méthode est mise en défaut de façon caractéristique lors de l'analyse de composés de formule générale dans laquelle les atomes de fluor



sont partiellement ou complètement remplacés par des groupements aminés. Pour une quinzaine de tels composés analysés, les résultats du dosage de l'azote sont erronés par défaut de 1 à 1,5 N% pour des teneurs variant de 16 à 23 N%. L'utilisation d'un tube à combustion fraîchement préparé, calciné et refroidi sous dioxyde de carbone, avant la détermination, permet d'obtenir un résultat dont l'écart avec la teneur calculée est compris entre 0,2 et 0,5%; l'utilisation du même tube pour une seconde détermination conduit par contre, invariablement, à un résultat inférieur au premier d'environ 1 N%. Après un certain nombre de déterminations il apparaît un dépôt de soufre sur la garniture fixe d'oxyde de cuivre du tube à combustion mobile. Si l'on effectue alors un essai à blanc en portant cette garniture à température aussi élevée que le permet la tenue des joints de caoutchouc, le volume de gaz recueilli dans l'azotomètre est beaucoup plus élevé que celui d'un essai à blanc normal.

L'élimination du soufre par calcination énergique sous courant d'oxygène donne lieu à une amélioration considérable de l'analyse suivante. Bien que certains composés analysés (qui par ailleurs ont été contrôlés par les dosages du carbone, de l'hydrogène et du soufre ainsi que par la détermination des masses moléculaires) ne soient probablement pas microanalytiquement purs, l'auteur pense avoir montré que c'est la méthode qui est responsable des erreurs constatées.

Il mentionne d'ailleurs, à titre de comparaison, qu'il a dosé l'azote sans difficulté dans un grand nombre de composés phosphorés; de formule générale semblable dans laquelle X est un halogène (F, Br ou Cl) pouvant



être partiellement ou complètement remplacé par des groupements aminés.

Il signale enfin qu'en ce qui concerne les composés soufrés, il a négligé de rechercher l'effet de l'addition au prélèvement analytique d'un catalyseur

## ERREURS EN MICROANALYSE ORGANIQUE ELEMENTAIRE

donneur d'oxygène qui aurait pu favoriser la combustion du soufre et, par suite, sa rétention dans la garniture mobile du tube à combustion mobile.

### 3.153 Phosphore

Brancone (A), sans préciser la méthode qu'il utilise, signale des difficultés du dosage de l'azote des *phosphoramides*; il indique cependant que les résultats sont améliorés soit par l'élévation de la température du brûleur mobile à au moins 900°C, soit par l'addition d'oxyde cobaltocobaltique au prélèvement analytique, dans la nacelle.

Nara et Hasegawa (A) rencontrent pour le dosage de l'azote dans les composés organiques phosphorés des difficultés semblables à celles qu'ils ont décrites pour les dérivés du quinindène et de la quinoléine; ils les surmontent de façon semblable pour les trois types de composés (cf. § 3.141 et Tableau 3.6).

### 3.154 Fluor

Jamaleev, Kuznecova et Skurko (A) font état de résultats aberrants du dosage de l'azote dans certains composés fluorés par la méthode de Dumas-Pregl<sup>64a, 18</sup>. Tandis qu'ils sont satisfaisants pour les composés monofluorés, ils sont erronés par défaut de 1 à 2 N% pour les fluoramides et par excès, de 1 à 5 N% pour des composés fortement fluorés.

Les auteurs ont obtenu des résultats satisfaisants en remplaçant la précédente méthode par celle de Kirsten<sup>33</sup>, modifiée par Belcher et Macdonald<sup>5</sup>, et caractérisée par une combustion effectuée sous courant de dioxyde de carbone et un tube à combustion ( $\phi_i = 12$  mm) comportant (à partir du bec) une garniture fixe constituée par un tampon d'amiante, une couche de 30 mm d'hopcalite, en nacelle chauffée à 150°C par un four de 60 mm, une couche de grenaille de nickel de 170 mm, chauffée à 1000°C dans un four de 230 mm, un tampon d'amiante, et une garniture mobile constituée par une nacelle de toile de nickel (diamètre du fil: environ 0,5 mm) de 70 mm de longueur, chargée d'un mélange d'oxyde de nickel (grains de 1 à 2 mm) et de 'quartz' concassé, à raison de deux parties de NiO pour une partie de SiO<sub>2</sub>.

Les auteurs emploient des tubes épais (2 mm) afin d'éviter leur destruction rapide dans la zone d'incandescence. Ils indiquent enfin que l'appareil se bouche périodiquement par dépôt de silice à l'entrée de l'azotomètre. La combustion du prélèvement analytique est effectuée en nacelle, sous courant de dioxyde de carbone, à l'aide d'un four mobile.

Moguilevskaya et Levina (A) mettent en oeuvre la méthode de l'école soviétique de microanalyse dans laquelle le tube à combustion comporte exclusivement une garniture fixe et où la combustion du prélèvement analytique est effectuée dans une cartouche en 'quartz' placée dans ce tube (cf. § 3.145).

Pour l'analyse de composés du fluor, ils utilisent soit la garniture fixe normale soit une garniture fixe modifiée, d'après Gel'man et Larina<sup>22</sup>, par l'introduction d'un mélange d'oxydes de nickel et de magnésium. Cette garniture est alors composée des couches suivantes (en commençant par le bec du tube à combustion) dont les longueurs et les températures auxquelles elles sont portées sont indiquées entre parenthèses:

oxyde de cuivre (80 à 90 mm—650°C)

cuivre réduit (40 à 60 mm—650°C)

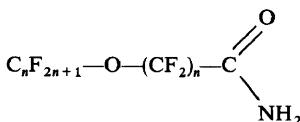
oxyde de cuivre (60 mm—850°C)

mélange oxyde de nickel + magnésie (60 mm—850°C).

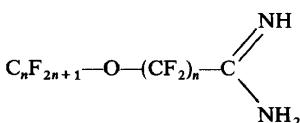
Par ailleurs, le prélèvement analytique (3 à 4 mg) placé dans la cartouche y est recouvert d'oxyde de cuivre; la combustion est effectuée à l'aide d'un four électrique se déplaçant de l'extrémité ouverte de la cartouche à son extrémité fermée et qui la porte à la température de 980°C.

Les auteurs ont analysé des amides, des amidines et des triazines fluorées qui se présentent sous forme de solides ou de liquides à points d'ébullition  $E_{760}$  compris entre 160° et 190°C et dont les formules générales sont les suivantes:

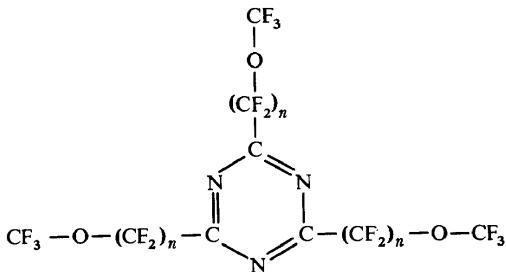
Amides:



Amidines:



Triazines:



Lors de l'emploi de la garniture fixe normale, le dosage de l'azote dans de tels composés fournit des résultats erronés par excès de 0,8 N%; l'emploi de la garniture modifiée comportant une couche de mélange NiO + MgO à la place d'oxyde de cuivre donne lieu à une augmentation de l'erreur précédente sans que les auteurs en aient décelé la cause. Ils supposent que pendant la combustion il se forme des produits gazeux insolubles dans la lessive de potasse de l'azotomètre.

### 3.155 Bore

Lévy et Cousin (A), mettant en oeuvre une modification de la méthode de Shelberg et Schöniger<sup>52</sup> signalent des résultats du dosage de l'azote erronés par défaut lors de l'analyse de certains produits solides borés (dérivés des boranes); ils sont probablement dus à la formation de nitrures de bore réfractaires pendant le processus de combustion du prélèvement analytique.

## ERREURS EN MICROANALYSE ORGANIQUE ELEMENTAIRE

Afin d'éliminer cette erreur, les auteurs ménagent un espace vide dans la garniture mobile d'oxyde de cuivre, à la place habituelle du mélange de cet oxyde avec le prélèvement analytique. Ils pèsent ce prélèvement dans une nacelle de porcelaine et le mélangent *in situ* avec un mélange à parties égales (2-3 mg) de trioxyde de tungstène et d'hémipentoxyle de vanadium. Ils disposent la nacelle ainsi chargée dans l'espace vide ménagé dans l'oxyde de cuivre. Pendant la combustion par avance automatique du four mobile, ce dernier s'arrête sur la nacelle, au contact du 'four d'arrêt' (cf. réf. 52), et sa température est élevée à 1000°C pendant un temps pouvant atteindre dix minutes. Cette variante permet d'obtenir des résultats d'analyse corrects pour les produits du type cité.

Shrader (A) fait également état d'erreurs par défaut pour le dosage de l'azote dans des composés borés sur l'analyseur semi-automatique Coleman ; il les élimine en maintenant le four sur le prélèvement analytique pendant cinq minutes 'supplémentaires'.

Wiele (A) indique que la méthode de Würzschnitt (fondée sur le principe de Dumas)<sup>77</sup> est mise en défaut pour le microdosage de l'azote dans des combinaisons organiques borées, stannées ou siliciées. L'importante consommation d'oxygène, provoquée notamment par la présence de ces hétéro-éléments, conduit le plus souvent à la réduction de toute la couche d'oxyde de cuivre située dans la zone du prélèvement analytique, dans le tube à combustion ; corrélativement, la combustion est incomplète et donne lieu à la formation de quantités variables d'oxyde de carbone CO et de suboxyde de carbone C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> qui se dégagent dans l'azotomètre, provoquant des erreurs par excès du dosage de l'azote.

L'auteur a mis en évidence la présence d'oxyde de carbone dans les gaz de combustion à l'aide d'un tube de 'Draeger' pour l'identification de l'oxyde de carbone, alors que le gaz vecteur (dioxyde de carbone) n'en contient pas, non plus que les gaz de combustion de substances organiques azotées normales. Il n'a mis en évidence le suboxyde de carbone que par voie indirecte (cf. ci-après). Afin d'éliminer cette erreur, Wiele a essayé soit d'absorber l'oxyde de carbone dans une solution neutre de chlorure cuivreux, soit d'oxyder l'oxyde en dioxyde de carbone sur l'acide anhydroiodique à 118°C, d'après Unterzaucher<sup>72</sup>. Ces essais effectués sur deux composés stannés ont fourni les résultats reportés dans le Tableau 3.8 (après correction d'essai à blanc de 0,7 %).

*Tableau 3.8*

Composé	Teneur calculée	N%			Teneurs trouvées :
		après combustion normale	après lavage des gaz de combustion en solution de CuCl	après oxydation des gaz de combustion sur acide anhydroiodique	
J/1159	6,02	7,13	6,89	6,12	
J/1164	4,0	5,38	4,99	4,01	

Tableau 3.9. Comparaison des résultats obtenus par la mise en oeuvre de réactifs divers pour la digestion de Kjeldahl

Composé	Masses du prélèvement mg	Digestion par	Durée de digestion h	Azote trouvé %	Azote calculé %	Azote récupéré lors du dosage %	Remarques
L-Tryptophane	5.92	D	5	12.20	13.72	88.92	Addition d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	5.83	D	5	12.22		89.07	Addition d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	5.67	D	5	12.12		88.34	Addition d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	6.16	E	5	13.44		97.96	Addition d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	4.55	E	5	13.41		97.74	Addition d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	5.63	E	5	13.36		97.38	Addition d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	8.40	A	22	11.30		82.36	Addition d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	7.92	A	5	12.32		89.79	Addition d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	9.70	B	22	13.92		101.45	Addition d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	11.42	B	22	12.95		94.39	
	5.73	C	1	13.34		97.23	
	6.41	C	2	13.21		96.29	
	6.16	C	2	13.21		96.29	
	7.59	C	2	13.02		94.90	
	5.135	C	3	13.50		98.40	
	6.22	C	5	13.30		96.94	
	6.73	C	22	13.37		97.45	
	6.43	C	22	13.55		98.76	
	4.847	Dumas*		13.55		98.76	
	6.109	Dumas*		13.80		100.58	

\* cf. § 3.143.

Tableau 3.9—suite

482

ROGER LÉVY

Composé	masse du prélevement mg	Digestion par	Durée de digestion h	Azote trouvé %	Azote calculé %	Azote récupéré lors du dosage %	Remarques
cf. page précédente							
	12,00	B	22	10,29		96,71	
	12,97	B	22	10,45		98,21	
	7,775	C	2	10,38		97,56	présence de carbone
	8,420	C	2	10,75		101,03	présence de carbone
	9,790	C	2	10,70		100,56	présence de carbone
	7,485	C	5	10,34		97,18	
	7,615	C	5	10,52		98,87	obtention de solutions claires
	7,530	C	5	10,60		99,62	obtention de solutions claires
	7,12	C	8	10,62		99,81	obtention de solutions claires
	7,52	C	8	10,56		99,25	obtention de solutions claires
	8,65	C	8	10,76		101,13	obtention de solutions claires
	10,704	Dumas†		10,54		99,06	
	6,272	Dumas†		10,66		100,19	
Poly-L-histidiné (C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ON <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> /2 H <sub>2</sub> O (c) DP = 10000 (f)	8,45	C	22	28,10	28,6	98,25	
	8,55	C	22	27,90		97,55	
	1,895	Dumas(†)	(†)	27,30		95,45	
	3,242	Dumas(†)	(†)	27,40		95,80	
Poly-L-histidine (C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ON <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> (d)	8,55	A	5	30,15	30,64	98,40	
	7,55	A	3	30,62		99,93	
	10,60	B	3	28,95		94,48	
	8,95	B	3	30,10		98,25	
	9,05	C	22	29,80		97,26	
	5,115	C	22	29,86		97,45	
	10,05	C	22	30,10		98,24	
	6,375	C	22	30,09		98,21	
	6,542	Dumas(†)	(†)	28,35		92,53	
	7,385	Dumas(†)	(†)	28,45		92,85	

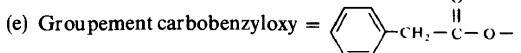
N,N-Di-benzylglycine	10.50 11.80 11.45 12.65 6.87 9.64 10.30 10.80 10.30 9.60 9.00 6.230 6.235	A A A B B B B C C C Dumas Dumas	22 22 22 5 26 26 26 5 5 26 26 5.58 5.53	5.08 5.24 5.36 2.36 5.10 5.08 5.12 4.64 4.87 5.32 5.44 92.70 95.62 97.81 43.07 93.07 92.68 93.43 84.67 88.87 97.08 99.27 101.82 100.92	5.48	Addition d'eau oxygénée Addition d'eau oxygénée Addition d'eau oxygénée
----------------------	---	--	---	---	------	---

† cf. § 3.143.

‡ des essais de différents catalyseurs n'ont pas amélioré ces résultats.

#### Renvois du Tableau 3.9

- 483 (a) L'échantillon de L-histidine HCl-H<sub>2</sub>O a été fourni par 'Light'; il a été séché à 110°C pendant environ dix heures. Les résultats montrent que la molécule d'eau n'a pas été complètement éliminée; en conséquence la proportion d'azote récupéré lors du dosage est faible.  
 (b) Sans addition de Hg<sup>2+</sup>.  
 (c) Dans la littérature<sup>63</sup> est décrite une préparation de poly-L-histidine comportant un séchage dans le vide sur hémpentoxyde de phosphore à 100°C, jusqu'à poids constant et conduisant à un résidu retenant  $\frac{1}{2}$  molécule d'eau par molécule. Le calcul de la teneur centésimale en azote pour (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>3</sub>)<sub>n</sub> n/2 H<sub>2</sub>O conduit à 28,6 N %. L'échantillon analysé a été desséché dans les mêmes conditions pendant 22 heures; les résultats trouvés correspondent à ceux qui avaient été antérieurement rapportés.  
 (d) Cette seconde préparation de poly-L-histidine, desséchée dans les mêmes conditions (cf. c) ne donne pas lieu à l'obtention de résultats de dosage de l'azote indiquant le présence d'eau dans le produit obtenu. Cette non reproductibilité peut être due à l'hygroscopicité élevée de la poly-L-histidine.



- (f)  $\overline{DP}$  = degré moyen de polymérisation déterminé par sédimentation et diffusion.

A—1.5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 98 %  
 2.0 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 0.5 ml HgSO<sub>4</sub>

} d'après McKenzie et Wallace<sup>54</sup>

B—1 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 98 %  
 catalyseur mixte d'après Ingram<sup>29</sup>: 32 parties de sulfate de potassium, 5 parties de sulfate mercurique et une partie de poudre de sélénium (soigneusement mélangées); 500 mg par détermination.

C—Combinaison d'acides, de catalyseurs et de persulfate de potassium de la méthode décrite par l'auteur.

D—1 ml du mélange d'acides et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> exclusivement.

E—1 ml du mélange d'acides, 0,5 ml de la solution de HgSO<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## ROGER LÉVY

La différence des résultats trouvés, après lavage en solution de chlorure cuivreux ou oxydation sur acide anhydroiodique des gaz de combustion, conduit à conclure à la présence de suboxyde de carbone  $C_3O_2$  qui n'est pas absorbé dans la solution de chlorure cuivreux mais est oxydé par l'acide anhydroiodique.

Toutefois l'auteur n'est satisfait de l'une ni de l'autre de ces méthodes du point de vue de la durée; c'est pourquoi il a essayé, en troisième lieu, l'hopcalite pour oxyder l'oxyde de carbone en dioxyde à la température ambiante<sup>61</sup>; il a éprouvé ce réactif à l'aide d'une substance-type borée, le triethylamine borane  $(C_2H_5)_3NBH_3$  dont la teneur en azote est 12, 18 N%, sans hopcalite; il a constaté que le dosage est alors pratiquement impossible du fait de la formation de grandes quantités d'oxyde de carbone; avec hopcalite il a obtenu les résultats suivants; 12,13 et 12, 12 N%. Il a enfin observé des erreurs semblables lors du dosage de l'azote dans des composés organosiliciés et les a également éliminées par l'emploi d'hopcalite.

### 3.156 Silicium

Sur le dosage de l'azote dans les composés organosiliciés, voir Čudakova et Lukina (A) (§3.145, Tableau 3.7) et Wiele (A) (§3.155).

### 3.157 Etain

Sur le dosage de l'azote dans les composés organostanniés, voir Wiele (A) (§3.155).

### 3.158 Plomb, uranium, thorium, etc.

Sur l'analyse de stypnates métalliques (de Pb, U, Th, etc....) explosifs voir Diuguid (A) (§3.13).

## 3.2 METHODE FONDEE SUR LE PRINCIPE DE KJELDAHL

Rogozinsky (A) met en oeuvre une méthode de Kjeldahl<sup>70, 29</sup> comportant l'emploi du mélange des acides sulfurique et phosphorique, d'après van Slyke<sup>73</sup>, pour la digestion, du persulfate de potassium recommandé par Wong<sup>76</sup> et utilisé par van Slyke<sup>73</sup>, pour l'oxydation, du mercure recommandé par McKenzie et Wallace<sup>54</sup>, comme catalyseur, pour l'analyse du plus réfractaire des aminoacides, le tryptophane. L'auteur a également mis en évidence l'efficacité de ce catalyseur pour l'analyse de la lysine, de la polylysine et de tous autres peptides et leurs dérivés. Il distille l'ammoniac dans l'appareil en verre, normalisé, de Parnas et Wagner<sup>62, 29</sup> et le reçoit dans l'acide borique<sup>54</sup>.

Rogozinsky effectue des prélèvements analytiques contenant 5 à 100 µmole d'azote, pèse les solides sur microbalance (prélèvements de 0,5 à 7 mg) ou sur semi-microbalance (prélèvements supérieurs à 7 mg) et prélève les solutions aqueuses par fractions aliquotes de 0,1 à 10 ml à l'aide de pipettes de van Slyke-Ostwald; son mode opératoire comporte ensuite les opérations suivantes (méthode C): addition dans le matras de Kjeldahl de 1 ml d'eau aux prélèvements solides ou ajustement à ce volume des prélèvements aqueux contenant moins d'un millilitre d'eau; évaporation éventuelle

## ERREURS EN MICROANALYSE ORGANIQUE ELEMENTAIRE

*Tableau 3.10. Composés analysés par la méthode C*

Composé	Masse du prélèvement mg	Azote		Azote récupéré lors du dosage %
		trouvé %	calculé %	
Poly- <i>O</i> -cbz-L-tyrosine (a)	7,17–11,63	4,86– 4,80	4,72	103,00– 97,46
Ester dibenzylique de l'acide <i>N</i> -cbz-L-aspartique	12,30–11,37	3,01– 3,03	3,12	96,47– 97,11
Di-cbz-L-tyrosine	12,20–12,50	3,08– 2,97	3,11	99,03– 95,50
<i>N</i> -cbz-sérine- <i>O</i> -benzyle	10,67–10,73	4,22– 4,22	4,27	98,83– 98,83
<i>N</i> -cbz-phénylalanylvaline	12,25– 8,35	7,08– 7,10	7,04	100,60–100,90
L-histidyl-L-sérine	12,58–10,40	23,00–23,00	23,10	99,56– 99,56
<i>N</i> -cbz-L-methionine amide- bromure de <i>S</i> -méthylsulfonium	14,05– 8,70	7,32– 7,34	7,43	98,52– 98,79
Poly- <i>S</i> -acetyl-L-cystéine (Prép. I)	9,69– 7,54	9,38– 9,48	9,67	97,00– 98,03
Poly- <i>S</i> -acétyl-L-cystéine (Prép. II)	11,97– 8,88	9,87– 9,66	9,67	102,30– 99,90
Poly-cbz-L-lysine (Prép. I)	11,95–12,20	10,60–10,59	10,64	99,81– 99,53– 99,63
DP = 78900(b)	13,20	10,60		
Poly-cbz-L-lysine-(Prép. II)	8,00–11,03	10,62–10,55	10,64	99,81– 99,15–103,40
DP = 28000(b)	7,30	10,90		
Poly-cbz-L-lysine (Prép. III)	11,80– 7,90	10,56–10,54	10,64	99,25– 99,06–102,40
DP = 2400 (c)	10,45	10,89		

(a) cbz = groupement carbobenzoyloxy.

(b) DP : degré moyen de polymérisation déterminé par sédimentation et diffusion.

(c) DP : degré moyen de polymérisation calculé d'après le rapport de l'azoté correspondant au groupement terminal  $\alpha$ -NH<sub>2</sub> (déterminé par la méthode de van Slyke), à l'azote total.

par chauffage au bain-marie des solvants non aqueux volatils tels que alcools, acide acétique, acide dichloroacétique (prélèvements en solution); addition de 1 ml du mélange d'acides (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 98% : trois parties; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 88% : une partie); addition de 0,5 ml d'une solution de sulfate mercurique (dissolution de 10 g d'oxyde mercurique rouge dans l'acide sulfurique 4N et dilution à 100 ml avec le même acide); évaporation éventuelle des fractions aliquotes de solutions de grands volumes; addition de 200 mg de persulfate de potassium; chauffage à ébullition jusqu'à apparition de fumées blanches, (durée d'ébullition variable suivant la nature du composé analysé: 15 min à 3–4 h); refroidissement; addition d'une seconde fraction de 200 mg de persulfate de potassium, puis de 1 ml d'eau; digestion finale (aucune perte d'azote n'est observée quelle que soit la durée totale de la digestion qui est variable et atteint 45 min pour les composés aisés à minéraliser); additions d'eau oxygénée à 30 pour cent, après refroidissement, par portions de 0,1 ml, pour clarifier la solution, si nécessaire; distillation de l'ammoniac qui est recueilli en fiole d'Erlenmeyer de 50 ml au sein de 5 ml d'une solution d'acide borique à deux pour cent\* (ou encore à un pour cent pour des quantités d'azote inférieures à 10  $\mu$ M); titrage par l'acide chlorhydrique 0,1N ou 0,01N (suivant l'importance des prélèvements analytiques) en présence de l'indicateur mixte rouge de méthyl-bleu de méthylène (solution A: 0,2% de rouge de méthyle dans l'éthanol à 95%; solution B: 0,2% de bleu de méthylène dans l'éthanol à 95%).

\* d'après Stetten de Witt<sup>69</sup> l'emploi de l'acide borique à quatre pour cent conduit à des résultats erronés pour les concentrations d'ammoniac obtenues dans le laboratoire de Rogozinsky.

## ROGER LÉVY

Rogozinsky présente dans le *Tableau 3.9* une comparaison des résultats obtenus pour le dosage de l'azote dans quelques composés réfractaires, lors de l'emploi de divers réactifs de minéralisation; il apparaît qu'il est nécessaire de faire appel à un oxydant tel que l'eau oxygénée, même pour l'analyse d'aminoacides simples tels que le tryptophane et l'histidine, lorsqu'on emploie les méthodes A, B, D, E (deux additions de 0,1 à 0,2 ml d'eau oxygénée à 30 pour cent en vue de clarifier les solutions d'attaque), sans pour autant obtenir des résultats corrects.

Pour l'analyse de dérivés d'aminoacides tels que l'ester benzylique de l- $\epsilon$ -carbobenzoyloxy-L-lysine ou de polyaminoacides bloqués tels que la poly L- $\epsilon$ -carbobenzoyloxy-L-lysine, l'addition d'eau oxygénée lors de l'emploi des méthodes A et B ne permet pas de clarifier les solutions d'attaque même après 22 heures de digestion; l'obtention de résultats satisfaisants du dosage

*Tableau 3.11. Détermination des erreurs apportées par la méthode C*

Composé	Masse du prélevement mg	Azote trouvé %	Azote calculé %	Ecart à la teneur calculée %
Carbobenzoyloxyglycine	8,625	6,58	6,70	-0,12
	7,615	6,80		+0,10
	4,970	6,70		0,00
	7,175	6,67		-0,03
	6,440	6,80		+0,10
	5,950	6,71		+0,01
	6,480	6,59		-0,11
	5,645	6,62		-0,08
	6,325	6,52		-0,18
	7,660	6,64		-0,06
				<i>s</i> =0,10 (b)
Poly-L- $\epsilon$ -carbobenzoyloxy-L-lysine $\overline{DP} = 26\,200$ (a)	5,510	10,55	10,64	-0,09
	6,655	10,64		0,00
	7,085	10,67		+0,03
	7,965	10,67		+0,03
	6,390	10,52		+0,12
	7,735	10,59		-0,05
	5,555	10,54		-0,10
	7,565	10,63		-0,01
	7,930	10,65		+0,01
	6,320	10,54		-0,10
				<i>s</i> =0,07 (b)

(a)  $\overline{DP}$ : degré moyen de polymérisation déterminé par sédimentation et diffusion.

(b) *s* = écart-type.

de l'azote malgré la présence d'importantes quantités de carbone est alors inattendue; ce phénomène a d'ailleurs été antérieurement observé mais il ne se produit pas régulièrement. Il n'est possible d'obtenir des solutions d'attaque claires que pour des combinaisons appropriées d'acides, de catalyseurs et de réactifs oxydants; il est d'ailleurs nécessaire de prolonger la durée de la digestion, non seulement du fait de la présence du carbone, mais également pour tenir compte de la difficulté de digestion des groupements de

## ERREURS EN MICROANALYSE ORGANIQUE ELEMENTAIRE

blocage tels que le 'carbobenzyloxy' et de la nature polymère du composé analysé.

La combinaison d'acides, de catalyseur et de réactifs oxydants adoptée par l'auteur sous la dénomination de 'méthode C' donne des résultats satisfaisants pour toutes les analyses de composés réfractaires reportées sur le Tableau 3.9.

Les résultats erronés par défaut pour la polyhystidine obtenus par la méthode de Dumas (cf. § 3.143) n'ont pas été contrôlés par de nombreuses répétitions du fait de la difficulté de préparation du composé.

Dans le Tableau 3.10 l'auteur indique des erreurs de dosage de l'azote sur des composés typiques analysés en série dans son laboratoire, pour contrôle de pureté.

Dans le Tableau 3.11 apparaît enfin une étude de la précision des résultats obtenus par la méthode C.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> R. Belcher, J. E. Fildes et A. J. Nutten, *Anal. Chim. Acta*, **1**, 431 (1955).
- <sup>2</sup> R. Belcher et R. Goulden, *Mikrochim. ver. Mikrochim. Acta*, **36-37**, 679 (1951).
- <sup>3</sup> R. Belcher et G. Ingram, *Anal. Chim. Acta*, **4**, 118 (1950).
- <sup>4</sup> R. Belcher et G. Ingram, *Anal. Chim. Acta*, **4**, 401 (1950).
- <sup>5</sup> R. Belcher et A. M. G. Macdonald, *Mikrochim. Acta*, 1111 (1956).
- <sup>6</sup> N. N. Bezingier, G. D. Gal'pern et T. I. Ovečkina, *Méthodes d'analyse des composés du pétrole, de leurs mélanges et dérivés*, p. 132. Recueil 1 : Moscou (1960).
- <sup>7</sup> M. F. Buckles, *Microchem. J.* **9**, 449 (1965).
- <sup>8</sup> M. F. Buckles, C. A. Rush et J. M. Corliss, *Microchem. J. Symp. Ser.* **2**, 535 (1962).
- <sup>9</sup> D. E. Butterworth, *Analyst*, **86**, 357 (1961).
- <sup>10</sup> M. N. Chumachenko, *Izvest. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* 1893 (1963).
- <sup>11</sup> M. N. Chumachenko, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1894 (1963).
- <sup>12</sup> M. Corner, *Analyst*, **84**, 41 (1959).
- <sup>13</sup> C. Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*. Elsevier : Amsterdam (1963).
- <sup>14</sup> M. K. Dzhamaletdinova et L. V. Ivanova, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk.* 112 (1962).
- <sup>15</sup> N. F. Egorova et A. S. Zabrodina, *Vestn. Moskov. Univ. Ser. Mat. Mekh. Astron. Fiz. Khim.* **13**, 235 (1958).
- <sup>16</sup> P. N. Fedoseev et M. M. Pavlenko, *Zh. Anal. Khim.* **5**, 296 (1950).
- <sup>17</sup> T. R. F. W. Fennell et J. R. Webb, *Microchem. J.* **10**, 456 (1966).
- <sup>18</sup> A. Friedrich, *La pratique de la microanalyse organique quantitative*, Moscou (1934).
- <sup>19</sup> N. E. Gel'man et I. I. Bryushkova, *Zh. Anal. Khim.* **19**, 369 (1964).
- <sup>20</sup> N. E. Gel'man, M. O. Korshun et K. I. Novoshilova, *Zh. Anal. Khim.* **15**, 628 (1960).
- <sup>21</sup> N. E. Gel'man, M. O. Korshun et N. S. Sheveleva, *Zh. Anal. Khim.* **12**, 526 (1957).
- <sup>22</sup> N. E. Gel'man et N. I. Larina, *Zh. Anal. Khim.* **18**, 1100 (1963).
- <sup>23</sup> N. E. Gel'man et T. M. Shanina, *Zh. Anal. Khim.* **17**, 998 (1962).
- <sup>24</sup> N. E. Gel'man et N. S. Sheveleva, *Zh. Anal. Khim.* **20**, 719 (1965).
- <sup>25</sup> O. Glemser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **72B**, 1879 (1939).
- <sup>26</sup> S. Greenfield, *Analyst*, **85**, 486 (1960).
- <sup>27</sup> S. Greenfield et R. A. D. Smith, *Analyst*, **88**, 886 (1963).
- <sup>28</sup> H. Gysel, (a) *Mikrochim. Acta*, 266 (1953); (b) *Mikrochim. Acta*, 577 (1956); (c) *Chimia*, **13**, 253 (1959).
- <sup>29</sup> G. Ingram, *Methods of Organic Elemental Microanalysis*. Reinhold : New York (1962).
- <sup>30</sup> G. Ingram, *Analyst*, **86**, 411 (1961).
- <sup>31</sup> W. J. Kirsten, *Comprehensive Analytical Chemistry* [C. L. Wilson et D. W. Wilson, eds], Vol. IB, p 489. Elsevier : Amsterdam (1959).
- <sup>32</sup> W. J. Kirsten, *Mikrochim. ver. Mikrochim. Acta*, **36-37**, 609 (1951).

# ROGER LÉVY

- <sup>33</sup> W. J. Kirsten, *Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta*, **40**, 121 (1953).  
<sup>33 bis</sup> W. J. Kirsten, *Mikrochem. et Ichnoanal. Acta*, 487 (1964).  
<sup>34</sup> V. A. Klimova et I. F. Dubinina, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk*, 129 (1958).  
<sup>35</sup> V. A. Klimova et M. O. Korshun, *Zh. Anal. Khim.* **6**, 230 (1951).  
<sup>36</sup> V. A. Klimova, M. O. Korshun et E. G. Bereznitskaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **84**, 1175 (1925).  
<sup>37</sup> V. A. Klimova, M. O. Korshun et E. G. Bereznitskaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **96**, 81 (1954).  
<sup>38</sup> V. A. Klimova, M. O. Korshun et E. G. Bereznitskaya, *Zh. Anal. Khim.* **11**, 223 (1956).  
<sup>39</sup> V. A. Klimova et E. N. Merkulova, *Zh. Anal. Khim.* **17**, 142 (1962).  
<sup>40</sup> J. Körbl, *Mikrochim. Acta*, 1705 (1956).  
<sup>41 a</sup> J. Körbl, *Chem. Listy*, **49**, 858 (1955).  
<sup>41 b</sup> J. Körbl, *Chem. Listy*, **49**, 862 (1955).  
<sup>42</sup> M. O. Korshun, *Zh. Anal. Khim.* **7**, 96 (1952).  
<sup>43</sup> M. O. Korshun et N. E. Gel'man, *Nouvelles méthodes de microanalyse élémentaire*, Ghoshkhimizdat M. L.: Moscou (1949).  
<sup>44</sup> M. O. Korshun, N. E. Gel'man et N. S. Sheveleva, *Zh. Anal. Khim.* **13**, 695 (1958).  
<sup>45</sup> M. O. Korshun et V. A. Klimova, *Zh. Anal. Khim.* **2**, 274 (1947).  
<sup>46</sup> M. O. Korshun, N. S. Sheveleva et N. E. Gel'man, *Zh. Anal. Khim.* **15**, 99 (1960).  
<sup>47</sup> M. O. Korshun et N. S. Sheveleva, *Zh. Anal. Khim.* **11**, 376 (1956).  
<sup>48</sup> M. O. Korshun et E. A. Terent'eva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **100**, 707 (1955).  
<sup>49</sup> M. O. Korshun, E. A. Terent'eva et V. A. Klimova, *Zh. Anal. Khim.* **9**, 275 (1954).  
<sup>50</sup> R. Lévy, *Monographies de chimie organique IV, Microanalyse élémentaire*, Masson: Paris (1961); (a) p 47; (b) p 64; (c) p 65; (d) pp 88, 89; (e) p 91.  
<sup>51</sup> R. Lévy et B. Cousin, *Bull. Soc. Chim. France*, 728 (1952).  
<sup>52</sup> R. Lévy et B. Cousin, *Mikrochim. Acta*, 854 (1960).  
<sup>53</sup> R. Lévy et B. Cousin, *Méthodes sélectionnées de microanalyse organique quantitative—I. Le laboratoire de microanalyse—Balances et pesées microanalytiques*, Dunod: Paris (1961).  
<sup>54</sup> M. A. McKenzie et H. S. Wallace, *Austral. J. Chem.* **7**, 55 (1954).  
<sup>55</sup> T. Mitsui, *Bull. Res. Inst. Food Sci., Kyoto Univ.*, **11**, 24 (1953).  
<sup>56</sup> T. Mitsui, K. Yoshikawa et C. Furuki, *Mikrochim. Acta*, 385 (1962).  
<sup>57</sup> S. Mizukami et K. Miyahara, *J. Pharm. Soc. Japan*, **77**, 312 (1957).  
<sup>58</sup> S. Mizukami et T. Yeki, *Microchem. J.* **7**, 485 (1963).  
<sup>59</sup> R. A. Moguilevskaya et A. I. Nikitina, [C.R. Inst. Etudes Exp. Caoutchouc Synth.] Ottcheit VNIIISK, No. 1647 (1960-61).  
<sup>60</sup> J. B. Niederl et V. Niederl, *Micromethods of Quantitative Organic Analysis*, 2nd ed. Wiley: New York (1946); (a) p 103; (b) p 108.  
<sup>61</sup> B. Neumann, C. Kröger et R. Iwanowski, *Z. Elektrochem.* **37**, 121 (1931).  
<sup>62</sup> J. K. Parnas et R. Wagner, BS 1428, Part B1. British Standards Institution: London (1953).  
<sup>63</sup> A. Patchornik, A. Berger et E. Katchalski, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5227 (1957).  
<sup>64 a</sup> F. Pregl, *Microanalyse organique quantitative*, Goskhimizdat M. L.: Moscou (1934).  
<sup>64 b</sup> F. Pregl, *Quantitative Organic Microanalysis*, p 51. Churchill: London (1951).  
<sup>65</sup> C. A. Rush, *Actas do Congresso IUPAC*, Vol. I, p 279, Lisbonne (1957).  
<sup>66</sup> W. Schöninger, *Mikrochim. Acta*, (a) 123 (1955); (b) 869 (1956).  
<sup>67</sup> E. S. Shelberg, *Analyt. Chem.* **23**, 1492 (1951).  
<sup>68</sup> Z. Sir et K. Komers, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **21**, 873 (1956); *Chem. Listy*, **50**, 88 (1956).  
<sup>69</sup> Stetten de Witt Jr, *Analyt. Chem.* **23**, 1177 (1951).  
<sup>70</sup> A. Steyermark, *Quantitative Organic Microanalysis*, 2nd ed. Academic Press: New York (1961).  
<sup>71</sup> IUPAC Commission on Microchemical Techniques: Recommended test substances for the microdetermination of carbon and hydrogen. *Pure Appl. Chem.* **1**, 143 (1960).  
<sup>72</sup> J. Unterzacher, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **73B**, 391 (1940).  
<sup>73</sup> D. D. van Slyke, *J. Biol. Chem.* **235**, 11 (1927).  
<sup>74</sup> M. Večera, D. Snobl et L. Synek, *Mikrochim. Acta*, 9 (1958).  
<sup>75</sup> M. Večera et L. Synek, *Mikrochim. Acta*, 208 (1960).  
<sup>76</sup> S. Y. Wong, *J. Biol. Chem.* **427**, 55 (1923).  
<sup>77</sup> B. Wurzschmitt, *Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta*, **36-37**, 614 (1951).  
<sup>78</sup> A. S. Zabrodina et S. Ya. Levina, *Vestn. Moskov. Univ. Ser. Mat. Mekh. Astron. Fiz. Khim.* **12**, 181 (1957).  
<sup>79</sup> W. Zimmermann, *Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta*, **31**, 149 (1943).

# TABLE DES AUTEURS DES RAPPORTS INDIVIDUELS

Auteurs des rapports individuels	Laboratoire des auteurs	Dates des rapports ou lettres	Thèmes et numérotation (eventuelle) des rapports ou paragraphes des lettres des auteurs	Citations dans le rapport de synthèse. Numéros des paragraphes
J. F. Alicino	Squibb Institute for Medical Research, New Brunswick, N.J. (USA)	20.05.1964	Carbone-hydrogène (lettre : § C—H) Azote (lettre : §N) Soufre (lettre : §S)	2.13 ( <i>Tableau 2.2</i> ) ; 2.141 ; 2.1512 ; 2.1513 ; 2.1516 3.143 7.212
D. Bartos	S. A. Roussel—UCLAF, 102 et 111, route de Noisy, 93—Romainville (France)	2.09.1964	Carbone-hydrogène (rapport)	2.115 ; 2.1172
V. S. Bazalickaya et M. K. Dzamaletdinova	Institut de chimie de l'Académie des Sciences de la République S.S. de Kazakhstan, Alma-Ata (URSS)	19.10.1964	Carbone-hydrogène (rapport I) Azote (rapport II)	2.1162 ; 2.13 ( <i>Tableau 2.2</i> ) 3.145 ( <i>Tableau 3.7</i> )
J. Binkowski	Zaklad Mikroanalizy, Politechnika Łódzka, Łódź, Swirki 3a (Pologne)	28.12.1965	Carbone-hydrogène (rapport)	2.1511
D. Boos	Merck, Sharp and Dohm Research Laboratories, Rahway, N.J. 07065 (USA)	13.08.1965	Carbone-hydrogène (lettre ; §C—H) Azote (lettre ; §N)	2.1513 ; 2.1518 3.141
L. M. Brancone	Lederle Laboratories, Organic Chemical Research Section, Pearl River, New York (USA)	2.07.1964	Carbone-hydrogène (lettre ; §C—H) Azote (lettre ; §N)	2.13 ( <i>Tableau 2.2</i> ) 3.141 ; 3.153
		4.10.1965	Halogénés (lettre ; §Hal.) Azote (rapport)	5.6 3.11
M. F. Buckles	Chemical Research Division, Edgewood Arsenal, Maryland 21010 (USA)			
D. E. Butterworth	National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex (Angleterre)	10.08.1964	Carbone-hydrogène (rapport ; §C—H) Azote (rapport ; §N)	2.13 ( <i>Tableau 2.2</i> ) ; 2.1515 ; 2.152 3.144
			Chlore/Brome (rapport ; §Cl/Br) Soufre (rapport ; §S)	5.31 ; 5.32 ; 5.36 7.224
			Bore (rapport ; §B)	10.1
M. A. Carroll	Smith, Kline and French Laboratories, 1500 Spring Garden Street, Philadelphia 1, Pa (USA)	17.08.1965	Carbone-hydrogène (lettre ; §C—H) Azote (lettre ; §N)	2.1512 3.143
			Oxygène (lettre ; §O)	4.64
			Halogénés et Soufre (lettre ; §Hal. et S)	5.32 ; 5.35 ; 6.13 ; 7.211 ; 8.112
B. Cousin et R. Lévy	Voir : R. Lévy et B. Cousin			
I. K. Čudakova et G. G. Lukina	Institut de Synthèse Pétrochimique de l'Académie des Sciences de l'URSS, Moscou (URSS)	28.10.1964	Azote/Silicium (rapport)	3.145 ( <i>Tableau 3.7</i> ) ; 3.156
L. I. Diuguid	Du-Good Chemical Laboratory, 1215 Jefferson, St Louis 4, Mo (USA)	29.06.1964	Soufre (rapport ; §I—S) Carbone-hydrogène (rapport ; §II—C—H) Azote (rapport ; §III—N) Phosphore (rapport ; §IV—P) Tous éléments (rapport ; introduction)	7.4 2.114 ; 2.1161 ; 2.12 ; 2.13 ( <i>Tableau 2.2</i> ) ; 2.1512 ; 2.1513 3.13 ; 3.141 ; 3.158 9.212 1.11 ; 1.12

Auteurs des rapports individuels	Laboratoire des auteurs	Dates des rapports ou lettres	Thèmes et numération (eventuelle) des rapports ou paragraphes des lettres des auteurs	Citations dans le rapport de synthèse. Numéros des paragraphes
J. P. Dixon	'Shell'. Thornton Research Centre, P.O. Box 1, Chester (Grande Bretagne)	12.06.1964	Soufre/Phosphore (rapport A) Phosphore/Soufre (rapport B) Carbone-hydrogène/Soufre (rapport C) Carbone-hydrogène/Mercure (rapport D)	7.212; 7.4 9.11 2.153 2.153
V. E. Egert, I. P. Priedite et K. K. Venter	Institut de Synthèse Organique de l'Académie des Sciences de l'URSS, Riga (URSS)	28.10.1964	Azote (rapport III)	3.145 ( <i>Tableau 3.7</i> )
U. Faass	Organisch Chemisches Institut, Technische Universität, 1-Berlin 12, Hardenbergstrasse 34, (RDA)	29.12.1965	Généralités et Chlore-brome (lettre)	1.15; 1.16; 5.38; 5.5
R. W. Fennell	Royal Aircraft Establishment, Chemistry, Physics and Metallurgy Dept, Farnborough, Hants (Angleterre)	17.07.1964 et 30.07.1964	Généralités (lettre) Carbone-hydrogène (lettre) Phosphore (lettre) Carbone-hydrogène (rapport)	1.15 2.151 9.213 2.141
H. Frohofer	Organisch Chemisches Institut der Universität, Zürich (Suisse)	7.07.1964	Carbone-hydrogène (rapport)	2.1542
N. E. Gel'man, N. S. Sheveleva et I. I. Bryushkova	Institut des Composés Organoélémentaires de l'Academie des Sciences de l'URSS, Moscou (URSS)	28.10.1964	Introduction (rapport) Carbone-hydrogène/Bore et Halogénes (rapport) Carbone-hydrogène/Phosphore, Soufre et Halogénés (rapport) Carbone-hydrogène/Molybdène (rapport) Carbone-hydrogène/Palladium et Halogénés (rapport) Carbone-hydrogène/Antimoine (rapport) Carbone-hydrogène/Rhénium (rapport) Carbone-hydrogène/Thallium (rapport)	2.1544; 2.4 2.4 ( <i>Tableau 2.5</i> ) 2.4 ( <i>Tableau 2.5</i> )
P. Gouverneur	Koninklijke/Shell Laboratorium, Badhuisweg 3, Amsterdam (Pays-Bas)	4.08.1964	Carbone-hydrogène (rapport No. 1) Carbone-hydrogène (rapport No. 2) Soufre (rapport No. 4) Iode (rapport No. 5) Chlore et mercure (rapport No. 6)	2.113; 2.114; 2.115; 2.142; 2.1512; 2.1513; 2.1516 2.3 1.15; 5.31; 5.32; 7.211; 7.22 1.15; 5.31; 5.32; 6.21 1.15; 5.31; 5.32; 5.36
S. Greenfield	Analytical Methods Section, Research Dept, Albright and Wilson (Mfg) Ltd, P.O. Box 3, Oldbury, Birmingham (Grande Bretagne)	2.07.1964	Carbone (rapport C) Hydrogène (rapport H)	2.21 2.22
H. Gysel	Mikroanalytisches Laboratorium, Ciba, Bâle (Suisse)	—	Tirés à part de publications (cf. bibliographie réf. 28a, b, c)	1.21; 1.211; 1.212; 1.213; 2.112
D. Hohl	Givaudan SA, Vernier, Genève (Suisse)	25.06.1964	Carbone-hydrogène (lettre)	2.142
I. Ja. Jamaleev, V. K. Kuznecova et V. N. Skurko	Institut du Comité d'Etat de la Chimie, Moscou (URSS)	28.10.1964	Carbone-hydrogène/Phosphore (rapport I) Soufre (rapport II) Azote-fluor (rapport III) Chlore (rapport IV)	2.4 ( <i>Tableau 2.5</i> ) 7.222; 7.4 3.154 5.1

V. A. Klimova	Institut Zelinsky de Chimie Organique de l'Académie des Sciences de l'URSS. Moscou (URSS)	28.10.1964	Carbone-hydrogène-bore-soufre (rapport) Carbone-hydrogène-chlore-germanium (rapport) Carbone-hydrogène (rapport) Soufre (rapport)	2.4 ( <i>Tableau 2.5</i> ) 2.4 ( <i>Tableau 2.5</i> ) 2.115; 2.13 ( <i>Tableau 2.2</i> ) 7.222; 7.4
A. I. Lebedeva et N. A. Nikolaeva	Institut des Composés Macromoléculaires de l'Académie des Sciences de l'URSS Leningrad (URSS)	20.10.1964		
R. Lévy et B. Cousin	Service Central de Microanalyse du CNRS, 2 rue H. Dunant. 94-Thiais (France)	29.12.1964	Carbone-hydrogène/Azote (rapport No. 9-1) Carbone-hydrogène (hydrocarbures aromatiques) (rapport No. 9-2) Carbone-hydrogène/Fluor (rapport No. 9-3) Carbone-hydrogène/Azote (rapport No. 9-4) Carbone-hydrogène/Bore (rapport No. 9-5) Azote (Hautes teneurs) (rapport No. 10-1) Azote (Composés volatils) (rapport No. 10-2) Azote/Bore (rapport No. 10-3) Oxygène (Essais à blanc) (rapport No. 11-1) Oxygène (Teneurs élevées) (rapport No. 11-2) Oxygène/Soufre (rapport No. 11-3) Oxygène/Soufre (rapport No. 11-4) Oxygène (Composés volatils) (rapport No. 11-5) Soufre (rapports Nos. 12-1 et 12-2) Tous éléments (rapport No. 13) Carbone-hydrogène (rapport: %CH) Azote (rapport: %N) Carbone-hydrogène (rapport)	2.141 2.1171; 2.13 ( <i>Tableau 2.2</i> ) 2.1512 2.142 2.1515 3.142 3.12 3.155 4.62; 4.63 4.5 4.22; 4.64 4.64 4.4 7.3 1.13 2.12; 2.1512 3.141 2.141
491 T. S. Ma	Brooklyn College, City University of New York, Brooklyn, N.Y. (USA)	14.07.1964		
M. Marzadro	Institut Supérieur de Santé. Département microanalytique. Viale Regina Elena 299, Rome (Italie)	22.12.1965		
S. Mizukami	Shionogi Research Laboratory, Shionogi and Co. Ltd, Fukushima-ku, Osaka (Japon)	20.06.1964	Carbone-hydrogène (rapport 1) Oxygène (rapport 2) Azote (rapport 3)	2.1515 4.4 3.151
R. A. Moguilevskaja et N. G. Levina	Institut 'Acadiémicien S.V. Lebedeva' d'Etudes Experimentales du Caoutchouc Synthétique, Leningrad (URSS)	28.10.1964	Carbone-hydrogène-silicium (rapport 1) Carbone-fluor (rapport 2) Azote/Fluor (rapport 3)	2.4 ( <i>Tableau 2.5</i> ) 2.4 ( <i>Tableau 2.5</i> ) 3.145 ( <i>Tableau 3.7</i> ); 3.154
A. Nara et K. Hasegawa	Pharmaceutical Research Laboratories, Kowa Co. Ltd, Tokyo (Japon)	27.06.1964	Azote/Phosphore (rapport)	3.141; 3.153
A. Nara et N. Kobayashi	Pharmaceutical Research Laboratories, Kowa Co. Ltd. Tokyo (Japon)	27.06.1964	Carbone/Phosphore (rapport)	2.1513
J. Nemeth	University of Illinois, 151 Noyes Laboratory, Urbana, Ill. 61803 (USA)	17.09.1965	Azote (lettre)	3.152
W. Padowitz	Analytische Abteilung der Ciba AG, 4000-Bâle (Suisse)	7.07.1964	Carbone-hydrogène (rapport)	2.141

Auteurs des rapports individuels	Laboratoire des auteurs	Dates des rapports ou lettres	Thèmes et numérotation (éventuelle) des rapports ou paragraphes des lettres des auteurs	Citations dans le rapport de synthèse. Numéros des paragraphes
L. Pichat et S. Duvernier	Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Section des Molécules Marquées, B.P. No. 2, 91 Gif/Yvette (France)	23.06.1964	Carbone-hydrogène [rapport : §CH/P et CH (structure)]	2.13 ( <i>Tableau 2.2</i> ); 2.1512; 2.1513; 2.1514; 2.1518
L. G. Piotrovskaya, L. N. Larčenko et A. D. Tugaj	Institut de Recherches Scientifiques sur les Réactifs Chimiques et les Substances chimiques de haute pureté, Donetsk (URSS)	28.10.1964	Azote (rapport)	3.145 ( <i>Tableau 3.7</i> )
D. B. Ratcliffe	Central Electricity Generating Board, Research and Development Dept, Marchwood Engineering Laboratories, Marchwood, Southampton Hants. (Angleterre)	3.11.1965	Carbone-hydrogène (lettre : §CH) Chlore (lettre : §Cl)	2.1171 5.31
R. Raveux	Etablissements Clin-Byla, Centre de Recherches, 20 rue des Fossés St Jacques, 75 Paris V <sup>e</sup> (France)	31.12.1965	Carbone-hydrogène (rapport)	2.13 ( <i>Tableau 2.2</i> )
T. V. Reznickaja	Institut de Recherches Scientifiques sur les produits organiques intermédiaires et les colorants, Moscou (URSS)	26.10.1964	Carbone-hydrogène/Halogénés et Soufre (rapport) Soufre (rapport)	2.1541 7.212; 7.4
Rhône Poulenc	Rhône Poulen-Direction Scientifique, 22 av. Montaigne, 75-Paris (France)	15.10.1964	Carbone-hydrogène (rapport) Phosphore (rapport)	2.13 ( <i>Tableau 2.2</i> ); 2.1512; 2.1513; 2.1515; 2.1516
S. Rogozinsky	Weizmann Institute of Science, Dept of Biophysics, Rehovoth (Israël)	27.12.1965	Azote (rapport : N—Kjeldahl et Dumas)	9.11; 9.12; 9.13; 9.321; 9.322; 9.323; 9.324 3.143; 3.2
C. A. Rush	Chemical Research Division, Edgewood Arsenal, Maryland 21010 (USA)	12.10.1965	Carbone-hydrogène (lettre : §CH) Azote (lettre : §N) Oxygène (lettre)	2.13 ( <i>Tableau 2.2</i> ); 2.141; 2.1512; 2.1513 3.141; 3.143; 4.66; 4.67 4.65
S. A. Shrader	Dow Chemical Co., Special Services Laboratory, 574 Building, Midland, Michigan (USA)	21.09.1965 15.06.1964	Carbone-hydrogène (composés instables) (lettre : §I) Oxygène (lettre : §II) Carbone-hydrogène/Bore: Fluor, Arsenic et Mercure, Liquides volatils (lettre: § III) Azote/Bore (lettre: §IV) Halogénés (lettre: §V) Carbone-hydrogène (rapport)	2.111; 2.12; 2.13 ( <i>Tableau 2.2</i> ); 2.1512; 2.1514; 2.1517; 1.15 3.13; 3.155 5.32 1.13; 1.14 4.4
A. H. Siddiqui	Dept of Chemistry, Indian Institute of Technology, Kampur, U.P. (Inde)	22.12.1965	Carbone-hydrogène (rapport)	2.1161
A. Steyermark	Hoffmann-La Roche, Nutley 10, N.J. (USA)	29.07.1964	Azote (rapport) Chlore-brome-iode-soufre (rapport)	3.141 5.5; 6.3; 7.4
M. A. Vołodina	Faculté de Chimie de l'Université d'Etat de Moscou, Moscou (URSS)	28.10.1964	Carbone-hydrogène (composés réfractaires) (rapport I) Carbone-hydrogène/Sélénum (rapport II) Carbone-hydrogène-bismuth-thallium-étain-antimoine (rapport III) Azote/Etain, Bore, Silicium (lettre)	2.13 ( <i>Tableau 2.2</i> ) 2.1543 2.1544 ; 2.4 ( <i>Tableau 2.5</i> ) 3.155; 3.156; 3.157
H. Wiele	Kali-Chemie AG, Analytische Haupt-laboratorium, Hans Böckler Allee 20, 3 Hanovre (Allemagne)	10.11.1965		