

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie

Thèse de Doctorat

Présentée par

SAOUD Abdesselam

Filière : Génie des Procédés

Option : Chimie Appliquée

Extraction Liquide-Liquide et Dosage Spectrophotométrique du Mo(VI) et du W(VI) à l'aide d'Ether Couronne (DB-18-C-6). Application pour l'Analyse des Formes Médicamenteuses et des Produits Industriels

Soutenue publiquement le Mercredi 21 mai 2014

Devant le jury :

KADDOUR	Omar	Prof	UMBB	Président
AMARA	Mourad	Prof	USTHB	Examineur
SHABANOV	A.L	Prof	GPOGC- Baku	Examineur
NIBOU	Djamel	Prof	USTHB	Examineur
HAMMOUDI	Khaled	Prof	UMBB	Examineur
NABIEV	Mohamed	Prof	UMBB	Rapporteur

ملخص

تطبيق أثيرات التاج للإستخراج يعرف في السنوات الأخيرة، نجاحا كبيرا في العديد من المجالات العلمية والتقنية. وهذا يدعمه أعمال العديد من مشاهير الكيميائيين من أمثال تشارلز جون بيدرسن، د.ج. غرام و ج م لان، الحائزين على جائزة نوبل. وبالفعل فالبنية داخل الجزيء للأثيرات التاجية تساعد جاذبية النسبية لبعض الكاتيونات والأنيونات المعدنية والعضوية. ونظرا لبساطة بنيته الكيميائية والهندسية فإن الأثيرثنائي بنزو- 18- تاج-6 (DB-18-C-6) هو الأكثر إستعمالا ويمثل خصائص فيزيوكيميائية خاصة، تسمح له بالتعقيد ونقل الأيونات البسيطة والمركبة من طور إلى آخر.

الأثيرات التاجية تجذب انتقائيا بعض الكاتيونات كـ: Li^+ ، Na^+ ، K^+ ، NH_4^+ بحملها إيجابيا. وهذا يسهل الاستخراج الأمثل لأيونات اليوديد، السيانيد وثيوسيانات المعادن ذات التكافؤات المتغيرة. وقد بينا كيفية الإستخراج عن طريق القياس الطيفي الذي يمكن من مراقبة كمية Mo و W في صناعة الأدوية و نسب إحتوائها في الحديد الصلب ومختلف المعادن.

هذه الطريقة مستعملة في إطار تحديد كمية الموليبدينوم والتنغستن في الأنظمة الصناعية والبيولوجية المعقدة. الهدف من هذا العمل هو استعمال الخصائص الغشائية للأثيرات التاجية لزيادة الانتقائية و ضبط وتحديد أيونات الموليبدينوم (VI) والتنغستن (VI) في مختلف المركبات الصناعية والصيدلانية. وقد تم التعرف على حدود الكشف بفضل طيف الإمتصاص و تأثير الكواشف الضرورية و حموضة الوسط اللازم لتعقيد والإستخراج الكامل للتنغستن (VI) و/أو الموليبدينوم (VI) بواسطة الأثير التاجي و مفعول الأيونات المعدنية المتعددة التكافؤ و كذلك حدود الحساسية والانتقائية. هذا العمل يعرض أهم النتائج المثلى لكيفية إستخراج الأيونات المركبة $[WO(SCN)_5]^{-2}$ و $[MoO(SCN)_5]^{-2}$ بمحلول كلوروفورم مع الأثير التاجي بنزو-18-تاج-6. الطريقة التي تم التوصل إليها تطبق في تحديد مقادير الكميات المنخفضة جدا من Mo(VI) في أشكال مختلفة صيدلانية من الأدوية ومحاليل للحقن وأقراص.

وقد قمنا بتطوير طريقة يتم من خلالها تطبيق التحليل الصلب السريع HS2-9-1-8 الذي يحتوي على 2% من W و 9% من Mo (VI) و 1% من V و 8% من Co (II). المعالجة الرياضية للنتائج التي تم التوصل إليها تبين أن الطريقة التي بينها صحيحة بصفة مرضية ويمكن تطبيقها في تحديد المقادير في المواد الصناعية و الصيدلانية التي تحتوي على Mo (VI) و W (VI).

الطرق الموضوعية لتعبير و ضبط كميات الموليبدينوم (VI) والتنغستن (VI) في محلوليهما الذين يضمن الأملاح الخالصة أو عند تواجدهما في نفس الوقت في عينة واحدة. فإن النتائج تبين بأن الطرق الموضوعية صحيحة بصفة مرضية و يمكن تطبيقها لتحديد الكمية و ضبط كميات Mo و W (VI) في العديد من المواد الصناعية والصيدلانية.

الكلمات الرئيسية: إثير التاج، بنزو-18-تاج-6، استخلاص السائل - السائل، تقرير الطيفي، Mo(VI)، W(VI)، Co(II)

Abstract

The application of ethers crown extraction has a resounding success in several scientific and technical domains. This fact is moreover ascertained through the research done by well-known chemist as prestigious Nobel price Charles John Pederson, D.J Gram and J.M Lehn. Indeed, the intermolecular structure of the ethers crown promotes the relative attraction of certain metallic and organic cations and anions. Due to the simplicity of the chemical and geometric structure, the dibenzo-18-crown-6 is the more commonly used and it presents particular physico-chemical properties allowing a complexation and transfer of simple and complex ions from a phase to another. The ethers crown attract selectively certain cations as Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ become positively charged, The optimal extraction of complex iodide ions, of cyanides as of variable metal thiocyanates of valences becomes, in this way, largely favoured.

We developed a method of extraction-spectrophotométrique which, on the one hand, increases the control of the quantity of Mo and W in the manufacturing of the drugs and the processes of administration, and on the other hand, determines their content in steels and various metals. This method applies well still to know the concentrations out of Mo and of W in the industrial and biological systems complex.

This work involves the use of membrane properties of crown ethers for increasing the selectivity and accuracy in the determination of ions molybdenum (VI) and tungsten (VI) in various industrial and pharmaceutical products.

We used spectrum absorption to identify the effect of the necessary reagents and the acidity of the necessary environment in order to complex and extract tungsten (VI) completely and/or molybdenum (VI) applying the ether crown and the effect of multivalent metallic ions and also the sensibility, the selectivity and the detection limit were determined. This work exposes further the main results of the optimization process of extraction complex ions $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{-2}$ and $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{-2}$ with ether crown chloroformed solution the Dibenzo-18-Crown-6. These methods have been developed to quantify micro-quantities of Mo (VI) in different forms of medicine (Drugs as Injections, tablets etc). We worked out a method which applied to analyse the rapid steel HS2-9-1-8, containing 2% of W, 9% of Mo(VI), 1% of V and 8% of Co(II). The mathematical treatment of the obtained results shows that the worked out method is sufficiently accurate and can be applied in the industrial and pharmaceutical mixture products containing W (VI) and Mo (VI).

The determination of molybdenum (VI) and tungsten (VI) in solutions containing pure or when salts are present simultaneously in a single test sample, show, finally, that all the methods developed are acceptable sensitivity and accuracy. They may still serve, quantification of W (VI) and Mo (VI) in many industrial and pharmaceutical products.

Keywords: Crown ether, Dibenzo-18-crown-6, liquid-liquid extraction, spectrophotometric determination, Mo (VI), W (VI), Co (II)

Résumé

L'application des éthers couronne pour l'extraction, connaît ces dernières années, un succès retentissant, dans de nombreux domaines scientifiques et techniques. Ce fait est, d'ailleurs, corroboré à travers les travaux de recherche d'éminents chimistes comme le prestigieux Prix Nobel Charles John Pedersen, D.J. Gram et J.M. Lehn. En effet, la structure intramoléculaire des éthers couronne favorise l'attraction relative de certains cations et anions métalliques et organiques. De par la simplicité de sa structure chimique et géométrique, le dibenzo-18-couronne-6 est le plus couramment employé. Il présente des propriétés physico-chimiques particulières, lui permettant la complexation aussi bien que le transfert d'ions simples et complexes d'une phase à l'autre. Les éthers couronne en attirant sélectivement certains cations tels que Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , se chargent positivement. L'extraction optimale d'ions complexes d'iodures, de cyanures ainsi que de thiocyanates de métaux de valences variables devient, de cette manière, largement favorisée.

Nous avons développé une méthode d'extraction-spectrophotométrique qui, d'une part, accroît le contrôle de la quantité de Mo et de W dans la fabrication des médicaments et des processus d'administration, et d'autre part, détermine leur teneur dans les aciers et les différents métaux. Cette méthode s'applique bien encore pour connaître les concentrations en Mo et du W dans les systèmes industriels et biologiques complexes.

Ce travail a fait appel à l'utilisation des propriétés membranaires des éthers couronne pour l'augmentation de la sélectivité et de la précision, lors de la détermination des ions Molybdène(VI) et Tungstène(VI) dans les différents produits industriels et pharmaceutiques. L'identification grâce au spectre d'absorption, l'influence des réactifs nécessaires, l'acidité du milieu approprié à la complexation et à l'extraction complète du tungstène(VI) et ou du molybdène (VI) à l'aide d'éthers couronne, l'influence des ions métalliques multivalents, ainsi que la sensibilité, la sélectivité ainsi que les limites de détection, ont été étudiées.

Le présent travail expose, en outre, les principaux résultats d'optimisation du processus d'extraction des ions complexes $[\text{MoO}(\text{SCN})]^{2-}$ et $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$, par une solution chloroformée d'éther couronne, le Dibenzo-18-Crown-6. Ces méthodes ont été élaborées à la quantification de micro-quantités de Mo(VI) sous diverses formes médicamenteuses (solution injectable, comprimés). Nous avons, également, mis au point une méthode spécifique à l'analyse de l'acier rapide HS2-9-1-8, renfermant 2% de W, 9% de Mo(VI), 1% de V et 8% de Co(II). Le traitement mathématique des résultats obtenus prouve que la méthode proposée est suffisamment exacte et peut parfaitement, convenir au dosage de produits contenant le W(VI) et le Mo(VI).

Le dosage du Molybdène (VI) et du Tungstène (VI), dans leurs solutions renfermant les sels purs ou lorsqu'ils sont présents simultanément dans une seule prise d'essai, montrent, enfin, que toutes les méthodes élaborées sont acceptables par leur sensibilité et leur précision. Elles pourront, encore, servir, à la quantification du W(VI) et du Mo(VI) dans de nombreux produits industriels et pharmaceutiques.

Mots-clés: Ether couronne, Dibenzo-18-Couronne-6, Extraction liquide-liquide, Dosage spectrophotométrique, Mo(VI), W(VI), Co(II)

Remerciements

A l'issue de la rédaction de cette recherche, je suis convaincu que la thèse est loin d'être un travail individuel. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail, sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la gentillesse, la bonne humeur et l'intérêt manifestés à l'égard de ma recherche m'ont permis de progresser dans cette phase délicate.

En premier lieu, je tiens à exprimer, plus particulièrement, mes vifs remerciements à mon directeur de thèse, le professeur M. NABIEV, pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral, pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a consacrées à diriger cette recherche. J'aimerais également lui dire à quel point j'ai apprécié sa grande disponibilité et son respect sans faille des délais serrés de relecture des documents que je lui ai adressés. Enfin, j'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de cette thèse. Qu'il trouve, encore, ici, l'expression de ma grande reconnaissance, de ma gratitude et de plus profond respect que je lui porte, pour ses encouragements et sa remarquable générosité.

Je souhaiterais, aussi, adresser mes sincères remerciements, à Monsieur le Professeur O. KADDOUR qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Mes remerciements vont également à Monsieur K. HAMMOUDI Professeur à l'U.M.B.B, à Monsieur A.L. SHABANOV, Professeur à L'Institut de Recherche Scientifique G.P.O.G.C de l'Académie du pétrolière d'Etat Azerbaïdjan, à Monsieur M. AMARA, Professeur à l'U.S.T.H.B et à Monsieur D. NIBOU Professeur à l'U.S.T.H.B, de m'avoir fait l'honneur d'examiner et de juger cette thèse.

Je sais infiniment gré à Monsieur K. HAMMOUDI, Monsieur B. HAMADA, Monsieur K. BADDARI, et Monsieur NATHAN D. McClenaghan, de m'avoir prodigué leurs judicieux conseils, pour leurs vastes compétences scientifiques, mais aussi pour leurs qualités humaines ainsi que leurs visions d'organisation de la recherche. Qu'ils trouvent, ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Je tiens à remercier Monsieur C. ABDELOUAHAB, Monsieur BEN TAHAR, Le Commandant MEKKI et Monsieur H. MIMOUN pour leurs enthousiasmes, pour leurs grandes disponibilités et leurs précieux conseils. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'aide qu'ils m'ont apportée tout au long de la réalisation de cette thèse.

Ces remerciements seraient incomplets si je n'en adressais pas à l'ensemble du personnel de la faculté des Hydrocarbures et de la Chimie de L'UMBB, à tous les membres du Laboratoire de Synthèse Pétrochimique, à tous les membres de l'UFC, les membres de l'association des anciens élèves de l'INH, pour leur soutien logistique et moral ainsi que pour la très bonne ambiance que j'ai toujours trouvée et les bons moments que j'ai vécus au quotidien, avec eux.

Enfin, mon infini reconnaissance va, surtout, à ceux qui ont assuré le soutien affectif de ce travail doctoral : ma femme, mes enfants ainsi que tous mes proches.

Liste des Tableaux

Tableau I.1 :	Classification des éthers couronnes.....	10
Tableau IV.1 :	Méthodes photométriques pour la détermination des métaux, après extraction sélective des éthers couronnes.....	42
Tableau V.1 :	Les réactifs pour la détermination spectrophotométrique de molybdène(VI)	52
Tableau VI.1 :	Influence de la concentration du DB-18-C-6 sur le degré d'extraction du Mo(V).	62
Tableau VI.2 :	Influence de la quantité de réducteur (SnCl ₂) sur le degré d'extraction du Mo(V).	63
Tableau VI.3 :	Détermination de l'influence de la quantité d'acide ascorbique sur le degré d'extraction du Mo(V).	64
Tableau VI.4 :	Optimisation de la quantité de NH ₄ SCN.	65
Tableau VI.5 :	L'analyse quantitative du complexe extrait : [DB-18-C-6·NH ₄ ⁺] ₂ [MoO(SCN) ₅] ²⁻	69
Tableau VI.6 :	Dosage du molybdène dans le tungstène métallique	74
Tableau VI.7 :	Dosage du molybdène dans l'alliage de NICROFER 5923 hMo – alliage59	75
Tableau VII.1 :	Dosage du Molybdène(VI) dans la solution injectable AGUETTANT 20 µg/ml.	80
Tableau VII.2 :	Les valeurs de critères – t	80
Tableau VII.3 :	Dosage du Mo(VI) dans la solution injectable TRACITRANS - 48.4 µg/ampoule	81
Tableau VIII.1 :	Dosage du Mo(VI) en présence de cobalt(II)	84
Tableau VIII.2 :	Dosage du cobalt(II) en présence de Mo(VI)	85
Tableau VIII.3 :	Dosage du Mo(VI) et du Co(II) lorsqu'ils sont présents simultanément dans une seule prise d'essai	86
Tableau VIII.4 :	Dosage du Mo(VI) et du cobalt(II) dans le comprimé –Oligovit ...	87
Tableau VIII.5 :	Dosage du Co(II) dans le comprimé -OLIGOVIT	88
Tableau VIII.6 :	Dosage du Mo(VI) dans le comprimé –OLIGOVIT	88
Tableau VIII.7 :	Dosage du Mo(VI) et du Co(II) dans l'Oligo-éléments Aguettant solution pour perfusion enf/nour	89
Tableau VIII.8 :	Dosage du Co(II) dans l'Oligo-éléments Aguettant solution pour perfusion enf/nour	89
Tableau VIII.9 :	Dosage du Mo (VI) dans l'Oligo-éléments Aguettant solution pour perfusion enf/nour	90
Tableau IX.1 :	Détermination quantitative du Mo(VI) dans sa solution propre	92
Tableau IX.2 :	Détermination quantitative du Mo(VI) dans les solutions médicamenteuses	94
Tableau IX.3 :	Test de Student	95
Tableau IX.4 :	Dépendance à l'égard de l'exactitude des données obtenues à	

	partir de temps τ (jour)	96
Tableau X.1 :	L'analyse quantitative de complexe extrait : $[\text{DB-18-C-6 NH}_4]^+_2$ $[\text{WO (CNS)}_5]^{2-}$	104
Tableau X. 2 :	Etude de la dépendance entre le degré de l'extraction du complexe anionique $[\text{WO(SCN)}_5]^{2-}$, avec certains éthers couronnes de différentes concentrations	105
Tableau X.3 :	Etude de l'influence de différents solvants, sur le rendement de l'extraction du complexe anionique $[\text{WO(SCN)}_5]^{2-}$	106
Tableau X.4 :	Optimisation de la quantité de DB-18-C-6 sur le degré d'extraction du W(V)	108
Tableau X.5 :	Optimisation de la quantité de réducteur (SnCl_2) sur le degré d'extraction du W(V)	108
Tableau X.6 :	Détermination de l'influence de la quantité d'acide ascorbique (réducteur) sur le degré d'extraction du W(V)	109
Tableau X.7 :	Détermination du temps de réduction du W(VI) par l'acide ascorbique	110
Tableau X.8 :	Optimisation de la quantité de NH_4SCN	112
Tableau X.9 :	Dosage du W(VI) dans l'acier rapide : HS2-9-1-8	114
Tableau X.10 :	Détermination quantitative du W(VI) dans sa solution propre. ...	116
Tableau X.11 :	Test de Student.	117
Tableau X.12 :	Influence du temps τ (jour) sur l'exactitude des données obtenues.	118
Tableau XI.1 :	Dosage du Mo(VI) en présence de W(VI)	124
Tableau XI.2 :	Dosage du W(VI) en présence de Mo(VI)	125
Tableau XI.3 :	Dosage du Mo(VI) et du W(VI) lorsqu'ils sont présents simultanément dans une seule prise d'essai	126
Tableau XI.4 :	Dosage du W(VI) dans l'acier rapide : HS2-9-1-8	127
Tableau XI.5 :	Dosage du Mo(VI) dans l'acier rapide : HS2-9-1-8	128
Tableau A :	Table infrarouge – IR.	Annexe

Liste des figures

Figure I.1 :	Exemples d'éthers couronnes	5
Figure I.1 :	Exemples d'éthers couronnes Suite	7
Figure VI.1 :	Spectre d'absorption du complexe $DB-18-C-6 \cdot NH_4]^+_2$ $MoO(SCN)_5]^{2-}$	61
Figure VI.2 :	Influence de la concentration du DB-18-C-6 sur le degré d'extraction du Mo(V)	62
Figure VI.3 :	l'influence de la quantité de réducteur ($SnCl_2$) sur le degré de l'extraction du Mo(V)	63
Figure VI.4 :	Optimisation de l'acidité du milieu de l'extraction	64
Figure VI.5 :	Optimisation de la quantité de NH_4SCN pour la complexion complète du Mo(V)	65
Figure VI.6 :	Courbe d'étalonnage	66
Figure VI.7 :	La dépendance entre le degré de l'extraction du Mo(V) et certains éthers couronnes de différentes concentrations.....	67
Figure VI.8 :	Etude de l'influence de différents solvants, sur le rendement de l'extraction	67
Figure VI.9 :	Influence de différentes concentrations d'ions métalliques sur la détermination quantitative de Mo(VI)	71
Figure VII.1:	Courbe d'étalonnage	78
Figure IX.1 :	Courbe d'étalonnage	94
Figure X.1 :	Spectre d'absorption du complexe de $[DB-18-C-6 \cdot NH_4]^+_2 \cdot$ $[WO(SCN)_5]^{2-}$	102
Figure X.2 :	Etude de la dépendance entre le degré de l'extraction du complexe anionique $[WO(SCN)_5]^{2-}$ et certains éthers couronne de différentes concentrations	105
Figure X.3 :	Influence de la concentration du DB-18-C-6 sur le degré d'extraction du W(V).	107
Figure X.4 :	Optimisation de l'acidité du milieu de l'extraction du $[WO(SCN)_5]^{2-}$	111
Figure X.5 :	Courbe d'étalonnage	112
Figure I :	Resultat d'analyse au CGMS.	Annexe
Figure II :	Spectre de masse de référence du Dibenzo-18-crown-6.	Annexe
Figure III :	Spectre d'IR de Dibenzo-18-crown-6.	Annexe
Figure IV :	Spectre d'IR de référence de Dibenzo-18-crown-6.	Annexe

SOMMAIRE

	INTRODUCTION	1
	BIBLIOGRAPHIE	
Chapitre I	LES COMPOSES MACROCYCLIQUES (LES ETHERS COURONNES)	4
I.1	Classification et nomenclature des composés couronnés	4
I.2	Synthèse des composés macrocycliques (éthers couronnes)	11
Chapitre II	Extraction par des éthers couronnes	14
II.1	Généralités	14
II.2	Utilisation des capacités de complexation sélective, pour la séparation et le transfert des cations	16
II.3	Extractibilité et stabilité des complexes	18
II.4	Equilibres d'extraction	19
Chapitre III	Application des composés macrocycliques (éthers couronnes) dans la détermination des différents ions métalliques en chimie analytique	23
III.1	Domaines d'utilisation des composés macrocycliques (éthers couronnes)	23
III.2	Application des composés macrocycliques dans différentes méthodes analytiques	24
Chapitre IV	Dosage des métaux par extraction-spectrophotométrie à l'aide des éthers couronnes	34
IV.1	Utilisation des éthers couronnes dans les méthodes d'analyse	34
IV.2	Extraction des ions métalliques	36
IV.3	Masquage des ions gênants	39
IV.4	Extraction des métaux lourds par les contre-ions	41
IV.5	Extraction des complexes anioniques	43
CHAPITRE V	Recherche bibliographique sur les dosages spectrophotométrique des ions Mo(VI) et W(VI) par différents réactifs	47
V.1	Dosages spectrophotométriques du molybdène(VI) par différents réactifs	47
V.2	Dosages spectrophotométrie des ions W(VI) par différents réactifs. .	53
V.3	Conclusion	56
	PARTIE EXPERIMENTALE	
CHAPITRE VI	Méthode de dosage spectrophotométrique du Mo(VI) par complexation au thiocyanate, à l'aide d'éther couronne (DB-18-C-6).	57
VI.1	Introduction	57
VI.2	Procédés d'extraction de l'ion complexe $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$	57
VI.3	Les appareils et les réactifs utilisés	59
VI.4	Spectre d'absorption du complexe	61
VI.5	Quantité de réactifs nécessaires	61
VI.6	Courbe d'étalonnage	66
VI.7	Etude du rendement de l'extraction du Mo(V), avec divers éthers couronnes, à différentes concentrations	66
VI.8	Etude de l'influence de différents solvants, sur le rendement de l'extraction	67
VI.9	Identification du Molybdène (VI)	68

VI.10	L'étude de la sensibilité de la réaction	68
VI.11	Analyse qualitative et quantitative du complexe $[\text{DB-18-C-6}\cdot\text{NH}_4^+]_2$ $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$	68
VI.12	Influence de la présence d'ions d'autres métaux	70
VI.13	Comparaison de la méthode élaborée avec d'autres méthodes	72
VI.14	Dosage du Mo dans le Tungstène métallique	73
VI.15	Dosage du molybdène dans l'alliage de NICROFER 5923 hMo alliage59 (NO6059)	74
VI.16	Régénération et réutilisation des réactifs précieux	76
VI.17	Conclusion	76
CHAPITRE VII	Application des éthers couronnes pour l'extraction de microquantités de Molybdène (VI) par complexion à partir d'une forme médicamenteuse (solutions injectables 20 µg/ml, 48,4 µg / ampoule).	77
VII.1	Introduction	77
VII.2	Détermination de la droite de régression pour les solutions médicamenteuses. (courbe d'étalonnage)	77
VII.3	Influence de la présence d'ions d'autres métaux	78
VII.4	Dosage du Mo(VI) dans la solution injectable Aguetant- 20 µg/ml ...	78
VII.5	Dosage du Mo(VI) dans la TRACITRANS solution injectable de 48,4 µg/ampoule	81
VII.6	Conclusion	81
CHAPITRE VIII	Dosage spectrophotométrique du Mo(VI) et du Co(II) lorsqu'ils sont présents simultanément à l'aide d'éther couronne (DB-18-C-6) dans différentes formes médicamenteuses	82
VIII.1	Introduction	82
VIII.2	Dosage du Mo(VI) et du Co(II) lorsqu'ils sont présents simultanément à l'aide d'éther couronne (DB-18-C-6) dans les différentes formes médicamenteuses	82
VIII.3	Dosage du Mo(VI) en présence de cobalt(II)	83
VIII.4	Dosage du cobalt(II) en présence de Mo(VI)	84
VIII.5	Dosage du Mo(VI) et du Co(II) lorsqu'ils sont présents simultanément dans une seule prise d'essai	85
VIII.6	Analyse des préparats médicamenteux renfermant des ions de Mo(VI) et de Co(II)	86
VIII.7	Conclusion	90
Chapitre IX	Traitement statistique de la détermination quantitative du Mo(VI) dans des solutions de sels purs et de préparas médicamenteux	91
IX.1	Etude de linearite	92
IX.2	Détermination de la droite de régression	93
IX.3	Détermination de la droite de régression pour les solutions médicamenteuses	93
IX.4	Etude de la fidélité (Exactitude)	95
IX.5	Test d'homogénéité des variances (Test de COCHRAN)	98
CHAPITRE X	Détermination par extraction spectrophotométrie du Tungstène (VI) à l'aide de réactif macrocyclique (DB-18-C-6) sous forme de complexe thiocyanate $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$	100
X.1	Introduction	100
X.2	Complexation du $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ par des éthers couronnes	101
X.3	Spectre d'absorption	102
X.4	Analyse qualitative et quantitative de complexe extrait par le	

	chloroforme	103
X.5	Le choix des éthers couronnes pour l'extraction complète du complexe anionique $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$	104
X.6	Etude de l'influence de différents solvants, sur le rendement de l'extraction du complexe anionique $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$	106
X.7	Quantité des réactifs utilisés	107
X.8	Courbe d'étalonnage	112
X.9	Influence de la présence d'ions d'autres métaux	113
X.10	Application de la méthode élaborée pour le dosage du Tungstène dans l'acier rapide (<i>high speed steels</i>) : HS2-9-1-8 contenant 2% de W, 9 % de Mo, 1% de V et 8% de Co	113
X.11	Comparaison de la méthode élaborée avec d'autres méthodes	114
X.12	Traitement statistique de la détermination quantitative du W(VI) dans des solutions de sels.	116
X.13	Conclusion	122
CHAPITRE XI	Dosage du W(VI) et du Mo(VI) lorsqu'ils sont présents simultanément à l'aide d'éther couronne (DB-18-C-6) dans les solutions pures et dans l'acier rapide HS2-9-1-8	123
XI.1	Dosage du W(VI) et de Mo(VI) lorsqu'ils sont présents simultanément	123
XI.2	Dosage du Mo(VI) en présence de W(VI)	124
XI.3	Dosage du W(VI) en présence de Mo(VI)	125
XI.4	Dosage du Mo(VI) et W(VI) lorsqu'ils sont présents simultanément dans une seule prise d'essai	126
XI.5	Application de la méthode pour le dosage du Tungstène et du Mo(VI) dans l'acier rapide (<i>high speed steels</i>) : HS2-9-1-8	127
XI.6	Conclusion	129
	CONCLUSION GENERALE	130
	Bibliographie	132
	Annexe	149

INTRODUCTION

L'intérêt grandissant pour les composés macrocycliques organiques est né à la suite du succès des travaux réalisés en 1967 par Charles John Pedersen. Plus tard, D.J. Gram et J.M. Lehn, ont reçu le Prix Nobel pour leurs travaux.

Ces composés, et en premier lieu, ceux oxygénés (éthers couronnes), à côté d'autres composés plus utiles, ont ouvert une nouvelle ère dans l'analyse chimique, grâce à une sélectivité d'action très élevée et parfois, à des propriétés particulières remarquables.

On appelle composés macrocycliques, tous les produits organiques, renfermant dans leurs structures des cycles d'au moins neuf atomes dont trois au moins sont hétérogènes. En général, ces derniers sont des atomes d'oxygène, d'azote et de soufre, mais parfois on peut trouver du phosphore, de l'arsenic et du silicium.

On connaît des composés macrocycliques naturels du type porphyrine et leurs complexes avec les métaux, parmi lesquels, on peut citer les composants de base de la chlorophylle, du sang (hémoglobine) ou de la vitamine B12.

Cependant, pour les besoins d'analyses chimiques, les composés macrocycliques synthétiques sont ceux qui trouvent le plus d'applications.

L'apparition de ce nouveau type de composés s'avère être un événement exceptionnel pour les chimistes analystes, d'autant plus qu'ils se caractérisent par une spécificité élevée vis-à-vis des ions métalliques et de certaines molécules organiques.

L'application des éthers couronne pour l'extraction, connaît ces dernières années, un essor retentissant, dans de nombreux domaines scientifiques et techniques. En effet, la structure intramoléculaire des éthers couronnes favorise l'attraction relative de certains cations et anions métalliques et organiques. De par la simplicité de sa structure chimique et géométrique, le dibenzo-18-couronne-6 est le plus couramment employé; il présente des propriétés physico-chimiques particulières, lui permettant la complexation ainsi que le transfert d'ions simples et complexes d'une phase à l'autre. Les éthers couronnes attirent sélectivement certains cations tels que Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , en se chargeant positivement. Ce qui favorise l'extraction optimale d'ions complexes d'iodures, de cyanures et de thiocyanates de métaux de différentes valences.

Pour le traitement des maladies dues au stress, on doit mettre au point de nouveaux préparats à base de bismuth, de cobalt, de molybdène, de tungstène, de vanadium etc. Les ions de métaux occupant une place importante telle, que ces médicaments sont utilisés le plus souvent pour des sujets atteints de maladies du système nerveux et immunitaire, ainsi que des maladies gastro-intestinales, qui constituent les parties les plus faibles du corps

humain. Après avoir étudié la composition d'un grand nombre de préparats contenant les métaux mentionnés ci-dessus, on doit, également, tenir compte de leur toxicité, et par conséquent, veiller à ne jamais dépasser les concentrations permises. Il est devenu évident que la rapidité d'un contrôle précis du nombre d'éléments dans la production de médicaments serait souhaitable dans l'analyse des tâches dans l'industrie pharmaceutique.

Les méthodes spectrophotométriques de détermination des ions métalliques tels que Co, Bi, Mo, W, V dans les produits industriels et pharmaceutiques sont basées sur l'utilisation de réactifs tels que le diétyldithiocarbamate, EDTA, dithiozone, nitrozo-R-sel, thio-urée, NH_4SCN , KI etc. Elles ne répondent pas aux exigences de l'industrie moderne et ont de gros inconvénients, à savoir la lenteur du contrôle de qualité du produit. À cet égard, il y a nécessité de développer une nouvelle méthode de contrôle rapide et précise. Cette recherche est réalisée en conformité avec le plan du laboratoire de synthèse pétrochimique. L'objectif de ces travaux est l'utilisation des propriétés membranaires des éthers couronnes qui servent à augmenter la sélectivité, la précision et la détermination des ions Molybdène(VI) et Tungstène(VI) dans les différents produits industriels et pharmaceutiques.

La nouveauté scientifique de ces travaux réside, d'abord, dans l'augmentation de la sélectivité de la méthode de détermination des Mo(VI) et W(VI) dans diverses drogues et alliages, qui, avant d'améliorer, à leur tour, d'autres paramètres analytiques, fera que cette méthode devienne expresse et précise. Elle permettra ainsi l'élimination des influences négatives des composants inorganiques et organiques contenus dans les produits industriels ou pharmaceutiques. L'application d'agents d'extraction et de complexation à haute sélectivité des éthers-couronnes possédant des propriétés membranaires, aboutira, ensuite, à une méthode intermédiaire entre l'extraction et la spectrophotométrie pour la détermination du Mo et du W dans la drogue. Enfin, il est développé une méthode d'extraction des complexes anioniques de Mo et de W sous forme de paires d'ions. On a appliqué un additif qui favorise le changement des constantes diélectriques de la phase organique. A la suite de ce changement un transfert de complexes anioniques de la couche aqueuse à la phase organique est favorisé. Il s'agit d'un nouveau point de vue sur le mécanisme d'action d'additifs sur le processus d'extraction tels que la formation d'associats polaires. On peut, en outre, régler la quantité d'additifs polaires, par le calcul de la constante diélectrique de la solution, qui assure un maximum d'extraction d'anions métalliques.

L'important est, surtout, d'avoir développé la méthode d'extraction-spectrophotométrique qui permet de contrôler la quantité de Mo et de W dans la fabrication des médicaments et

des processus d'administration, ainsi que, leur teneur dans les aciers et les différents métaux. Dans le cadre de la détermination du Mo et du W dans les systèmes industriels et biologiques complexes, on a mis au point les moyens de se préparer à l'analyse des compositions pharmaceutiques et d'éliminer les facteurs qui empêchent sa réalisation.

Le contenu de la thèse est réparti comme suit :

Une Recherche Bibliographique constituée par une étude approfondie sur les éthers couronnes. Elle est suivie d'une application des composés macrocycliques dans les différents domaines d'analyses, de même il a été considéré les utilisations diverses de ces composés dans la spectrophotométrie, dans le dosage des métaux. On a détaillé les méthodes appliquées au dosage spectrophotométrique des ions Mo(VI) et W(VI).

La partie expérimentale a porté essentiellement sur le dosage spectrophotométrique des métaux Mo(VI) et W(VI) ainsi que sur leurs extractions.

Bibliographie

Chapitre I

LES COMPOSES MACROCYCLIQUES (ETHERS COURONNES)

I.1 Classification et nomenclature des composés couronnés

Les composés couronnes ont reçu ce nom en raison de leur structure chimique et de la forme du complexe, qui est formé par l'introduction d'ions métalliques dans leur cavité. Tous les composés couronnés synthétisés par Ch. J. Pedersen sont des polyéthers macrocycliques, les cadres principaux ont été les oligomères d'époxyalkanes, principalement de l'oxyde d'éthylène, associé à un ou plusieurs anneaux benzyliques ou cyclohexaniques. Après la publication de Ch. J. Pedersen, il a été synthétisé un certain nombre d'autres composés macrocycliques renfermant des atomes d'azote et (ou) de soufre en qualité d'électrodonneurs [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Actuellement les composés couronnés prennent une vaste place dans les composés cycliques, y compris des composés polyéthers macrocycliques caractérisés par J. Pedersen, désormais connu sous le nom d'éthers couronnes. Les polyéthers macrocycliques ayant des atomes électrodonneurs, uniquement des atomes d'oxygène, connus sous le nom d'éthers couronnes. Charles John Pedersen a proposé des noms courts, commodes pour les éthers couronnes, parce que leurs noms chimiques ici, sans aucun doute en conformité avec les règles de nomenclature internationale est assez longue et compliquée. Par exemple, l'éther couronne (5), qui a été synthétisé en premier, a le nom chimique complet suivant: 2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,13,16 – hexa-oxa-cyclo-octadecadien-2,11. Les noms sont classés selon les formules de structure d'éthers couronnes typiques dans la Fig. I.1, conformément à leurs formules "par Pedersen". Les règles générales proposées de la nomenclature des composés couronnés sont les suivants: le nom d'éther couronne, ayant des cycles aromatiques et ou cyclohexanoïques comprend :

- 1) Le type et le nombre de groupes substitués dans le cycle du polyether
- 2) Le nombre total d'atomes (correspondant à la taille de la cavité) qui forment un cycle de composés couronnes
- 3) le terme «Couronne»
- 4) le nombre d'atomes d'oxygène, c. à d. nombre de maillons (chaînon) d'éthers dans le cycle de composés couronnés séparés par des tirets, par exemple dibenzo-18-couronne-6. Cette règle de nomenclature n'est pas toujours décrite avec précision, le type de liaison de

la communication, ainsi que le type et la position des groupes allylène dans l'anneau de couronnes composés est aléatoire, mais ils sont très pratiques pour les éthers couronnes ordinaires symétriques ou des structures relativement simples. De tels signes sont maintenant acceptés et utilisés dans les revues scientifiques y compris le "Chemical Abstracts». Fig.I.1

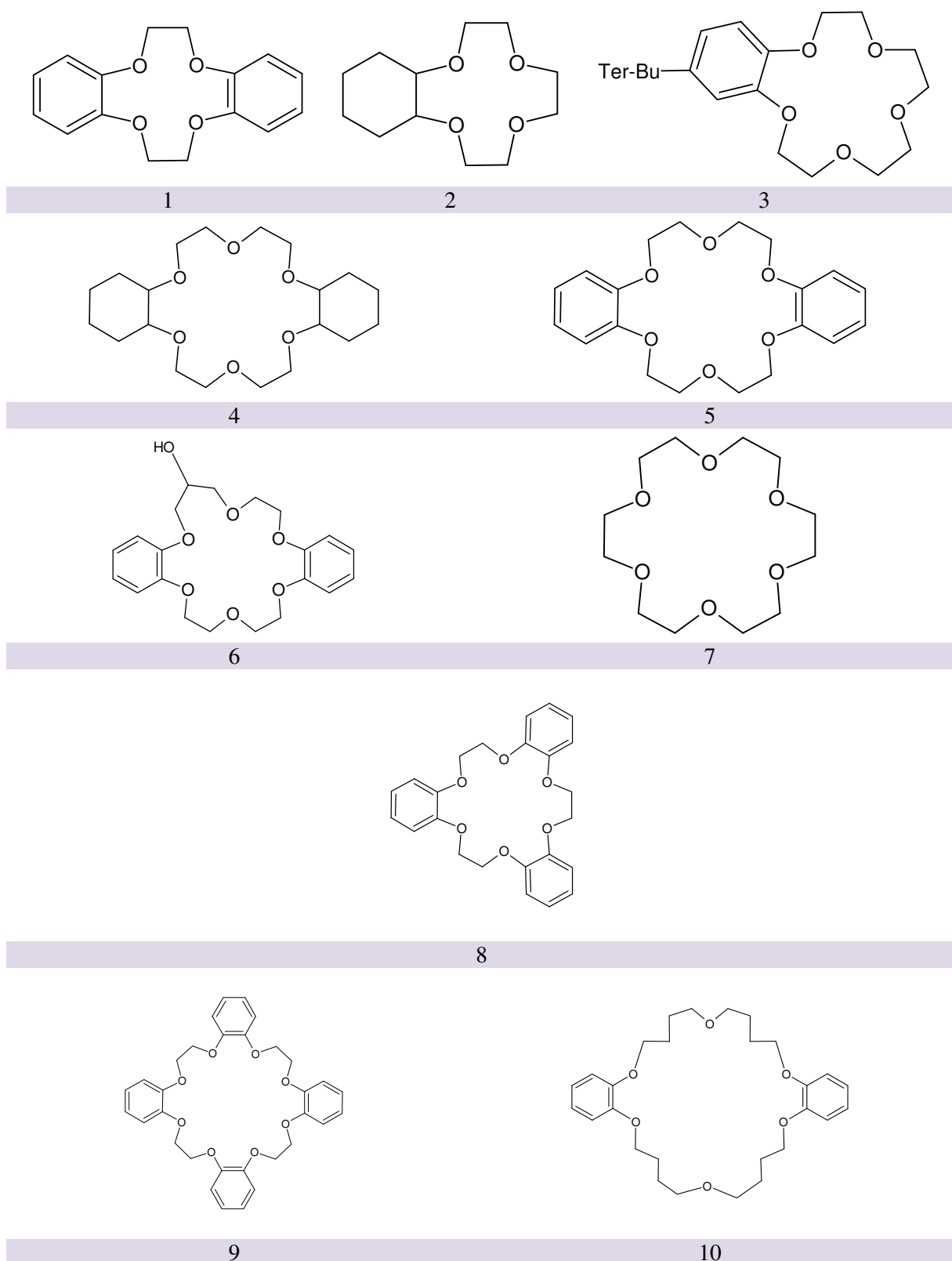


Fig. I.1 : Exemples d'éthers couronnes

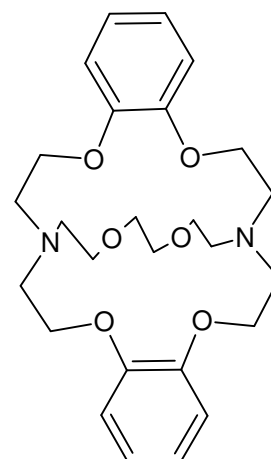
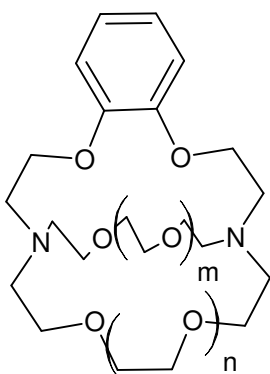
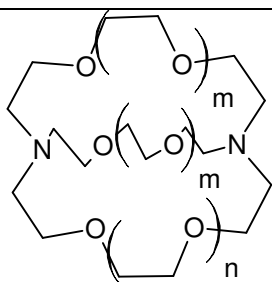
Les aminoéthers cycliques, dans lesquels un des atomes d'oxygène est substitué par un atome d'azote, sont désignés sous le nom d'éthers asacouronnes, et les éthers polysulfures cycliques, dans lesquels plusieurs atomes donneurs d'oxygène sont remplacés par des atomes de soufre, sont appelés les éthers thiacycouronnes. Les composés cycliques avec trois types d'atomes donneurs O, N et S sont appelés éthers asathiacycouronnes. De même, les polyamines poly-macrocycliques n'ayant que les atomes donneurs d'azote, sont dénommées composés aza-couronnes, et les polysulfures macrocycliques ne contenant que des atomes donneurs de soufre, sont des composés thiacycouronnes.

Parmi les composés couronnés polycycliques connus, on peut citer celui de structure bicyclique de type "Cellules" (11) synthétisée par J. M. Lehn. Dans ces composés, sur la tête de pont se trouvent des atomes d'azote tertiaire (Fig.I.1). Ces composés couronnés bicycliques de type « cellulaire » sont appelés par J. Lehn et ses collaborateurs cryptands et leurs complexes, cryptates du mot grec (-se cacher, masquer), désigne la cavité, les grottes (sur le même mot, il y avait aussi le nom du krypton- gaz inerte). La classification de différents types de composés couronnés est donnée sur le tableau I.1, et leurs exemples typiques sont présentés dans la Fig. I.1 [7].

Pour les éthers asacycouronnes et thiacycouronnes, on utilise parfois l'idiomatique des noms similaires, tels que les 18-diasacycouronne-6 (ou diamino-18-couronne-6 (30), 1,10-dithia-18-couronne-6 (ou 18-dithiacycouronne-6) (33).

J. M. Lehn (8,9) a proposé la nomenclature, qui selon le type et le nombre d'hétéroatomes dans l'anneau et le type d'utilisations, alterné trois chiffres ou des lettres entre crochets, comme cryptant [1,1,1] ou [2,2,2]. Les complexes de cryptands bi cycliques et tricycliques sont parfois appelés, respectivement dans leur ensemble [2]-cryptates et [3]-cryptates [7].

Le cryptand le plus courant est le $N[CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2]_3N$, dont la formule IUPAC est le 1,10-diazote-4,7,13,16,21,24-hexaoxobicyclo[8.8.8]hexacosane (11). Ce composé est appelé cryptand[2,2,2], où les chiffres indiquent le nombre de fonctions éthers dans chacun des trois points entre les « capsules » d'azote amine.



11

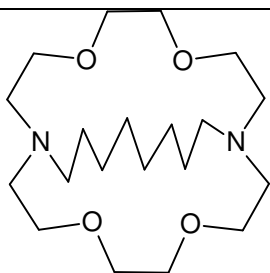
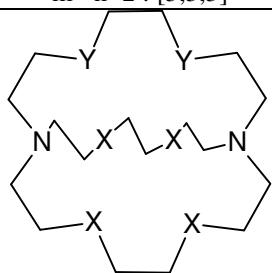
$m=n=0$: [1,1,1]
 $m=0, n=1$: [2,1,1]
 $m=1, n=0$: [2,2,1]
 $m= n=1$: [2,2,2]
 $m=1, n=2$: [3,2,2]
 $m=2, n=1$: [3,3,2]
 $m= n=2$: [3,3,3]

12

$m=n=0$: [2_B,1,1]
 $m=0, n=1$: [2_B,2,1]
 $m= n=1$: [2_B,2,2]

13

[2_B, 2_B,2]

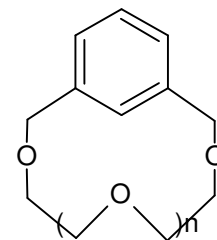
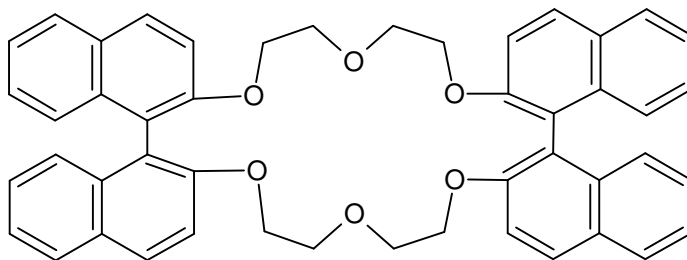
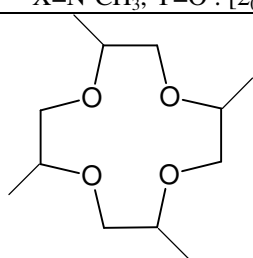


14

15

$X=O, Y=S$: [2₀,2₀,2_S]
 $3X=O, X+2Y=S$: [2₀,2_{0S},2_S]
 $X=S, Y=O$: [2₀,2_S,2_S]
 $X=Y=S$: [2_S,2_S,2_S]
 $X=O, Y=N-CH_3$: [2₀,2₀,2_N]
 $X=N-CH_3, Y=O$: [2₀,2_N,2_N]

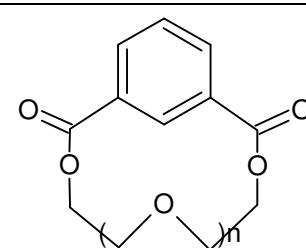
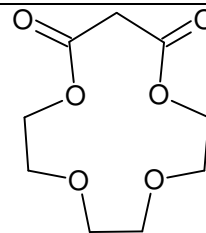
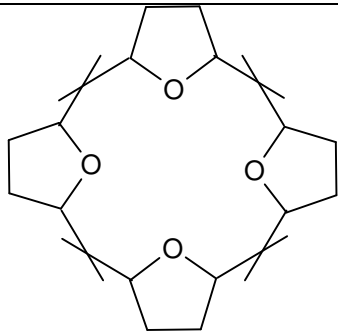
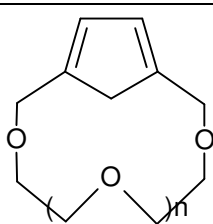
[2, 2,C₈]



16

17

18



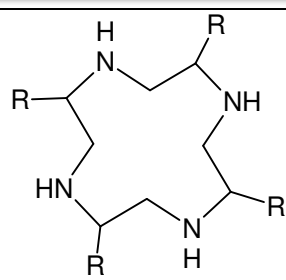
19

20

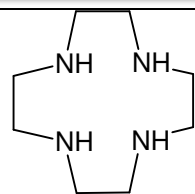
21

22

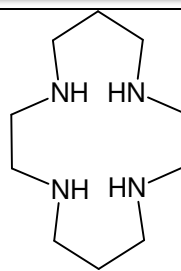
LES COMPOSES MACROCYCLIQUES (ETHERS COURONNES)



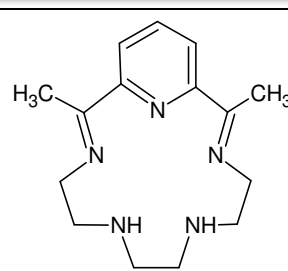
23



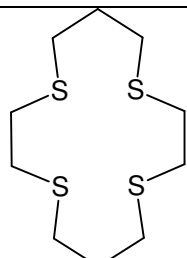
24



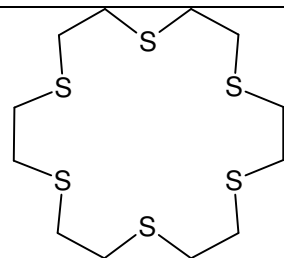
25



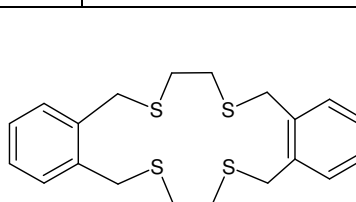
26



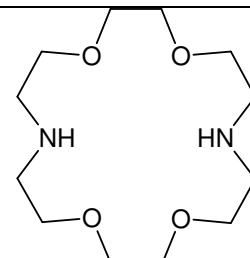
27



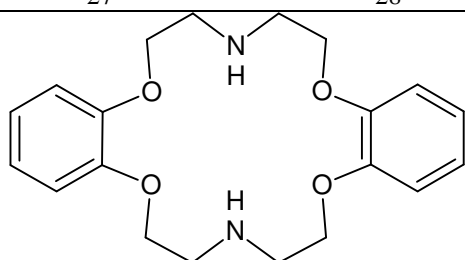
28



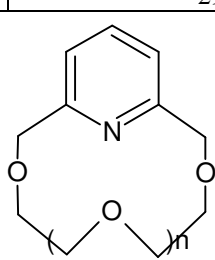
29



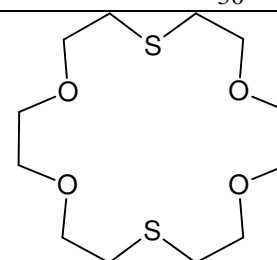
30



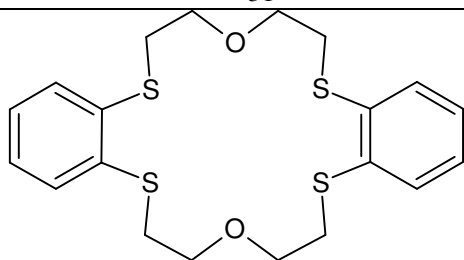
31



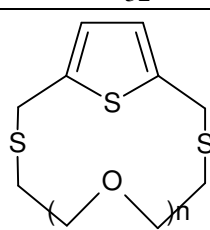
32



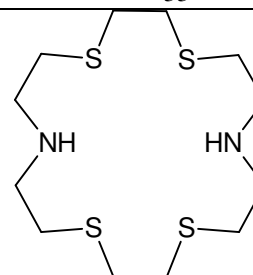
33



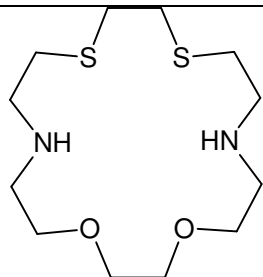
34



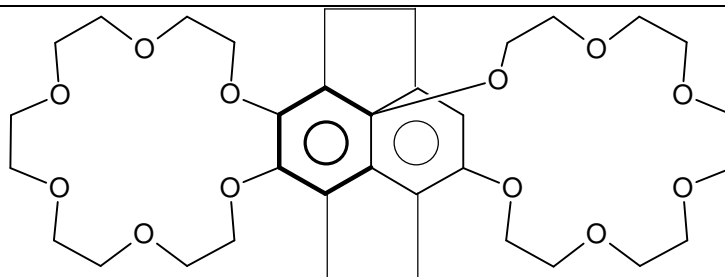
35



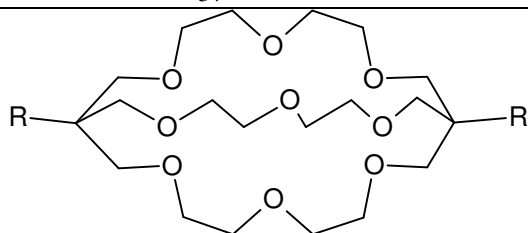
36



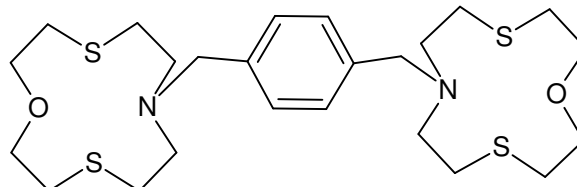
37



38



39



40

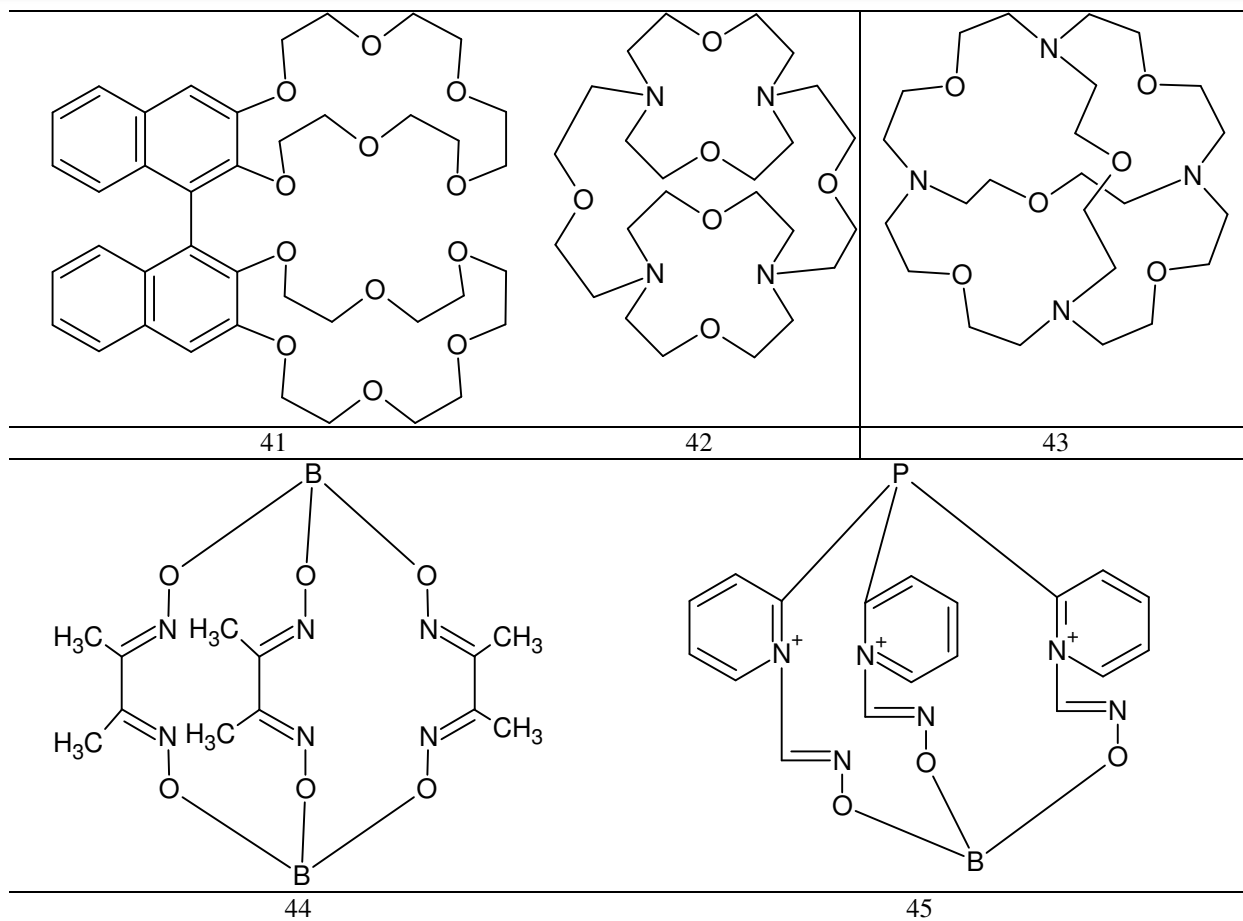


Fig. I.1 : Exemples d'éthers couronnes Suite

Classification des éthers couronnes

Tableau I.1

Le nombre de cycles-couronnés dans la molécule		Classification d'après les hétéroatomes donneurs	Sous classe	Exemples
Composés couronnés monocycliques	Les composés couronnés avec un atome donneur d'un seul type	O (oxygène) polyéthers cycliques	Ethers-couronnes aliphatiques Ethers couronnes aromatiques	Oligomères d'oxyde d'éthylène (7,16) benzo-(2,4,5,8,9,10), binaphtyle-(17) - éthers couronnes substitués, éthers de type cyclophanovique (18) etc.
			Ethers couronnes alicycliques Ethers couronnes hétérocycliques Polyéthers cyclique renfermant les fragments des éthers complexes	Ethers couronnes avec le fragment de cyclohexane (3,6) Composés renfermant les cycles furanique(19) et tétra- hydrofuranique (20) Macrocycliques lactoniques (21,22)
		N (azote) les polyamines cycliques	Les oligomères cycliques d'aspidine Les polyamines cycliques	Oligomères cycliques de dérivés d'aspidine (23) Cyclène(24), cyclène(25). Composés renfermant le cycle pyridinique (26) etc.
		S (soufre) Polythiaéthers cycliques	Les polysulfures cycliques	Polyalkylènesulfures de types 27,28,29 etc.
Composés couronnés monocycliques	Composés couronnés avec des atomes donneurs de différents types	O Ethers d'asacouronnes N	Ethers d'asacouronnes aliphatiques Ethers d'asacouronnes aromatiques Ethers d'asacouronnes hétérocycliques	Ethers d'aminocouronnes (30) Ethers diaminocouronnes(31) Ethers d'aminocouronnes renfermant le cycle pyridinique(32)
		O Ethers thiocouronnes S	Ethers thiocouronnes alyphatiques Ethers thiocouronnes aromatiques Ethers thiocouronnes Alicycliques Ethers thiocouronnes hétérocycliques	Ethers couronnes dans lesquels une partie d'atomes d'oxygène est substitué par des atomes soufre (33) Le type de benzo dérivés (31), composés de type cyclophanovique. Ethers d'thiocouronnes renfermant le fragment de cyclohexane Composés contenant le cycle thiophénique et phuranique (35)
		N Composés d'asathiacouronnes S	Asathiacouronnes	Composés de type 36 aliphatiques
		O Ethers d'asathiacouronnes N S	Asathiaethers-couronnes aliphatiques Asathia ethers-couronnes aromatiques Asathiaéthers-couronnes hétérocycliques	composés de type 37

Composés couronnés polycycliques	Composés couronnés polycycliques avec les atomes donneurs par un seul type.	O éthers couronnés polycycliques	Ethers couronnés composés par quelques macrocycles séparés Ethers couronnés bicycliques dans lesquels en deux parties de pont se trouvent les atomes de carbone	Composés 38,41 Composé 39 (qui peut être considéré comme un cryptand)
	Composés polycycliques renfermant les atomes donneurs de différents types.	O composés couronnés N avec quelques macrocycles S séparés, renfermant les atomes donneurs de différents types.	Ethers d'asathiacouronnés avec les macrocycles séparés	Composés 40
	Cryptands	O Cryptands N	Asaéthers-couronnés bicycliques(en deux parties du pont se trouvent les atomes de soufre Asaéthers- couronnés tricycliques(en quatre parties du pont se trouvent les atomes d'azote Les cryptands sphériques en quatre parties du pont se trouvent les atomes d'azote	Composé 42 Composé 43.
		N S	Asaéthers-couronnés bicycliques (les atomes d'azote se trouvent en deux parties du pont et dans les fragments de polyéthers	Composé 14 (X = O, Y=N-CH ₃ ; X = N-CH ₃ , Y = O)
		O N S	Composés d' asathia-couronnés bicycliques (dans les deux parties du pont se trouvent les atomes d'azote.	Composé 14 (X=Y=S)
		O N B P	Asathiaéthers-couronnés bicycliques(dans les deux parties du pont se trouvent les atomes d'azote). Les cryptands dans lesquels sur la tête de pont sont disposés les atomes de bore ou de phosphore	Composé 14 (X = O, Y=S ; 3X = O, X+2Y=S ; X=S, Y=O) Composés 44,45

I.2 Synthèse des composés macrocycliques (éthers couronnés)

De nombreuses découvertes importantes dans l'histoire de la chimie des composés couronnés ont été obtenues par hasard, ce qui n'est pas le cas pour la synthèse particulière. La première information sur les composés couronnés (éthers couronnés) a été publiée par le savant américain Ch. J. Pedersen [1] en 1967. Il a trouvé que lors de la synthèse du

Bis[2-(o-hydroxyphenoxy)ethyl] éther (1), l'un des groupements hydroxylique du pyrocatechol qui est protégé par le substituant de tetrahydropyranyle, réagit avec l'éther de dichlordiéthylique en formant une petite quantité de produit supplémentaire de cristaux blanc fibreux. La recherche de la structure de produit supplémentaire a montré que ce composé lui-même est un polyéther macrocyclique (2).

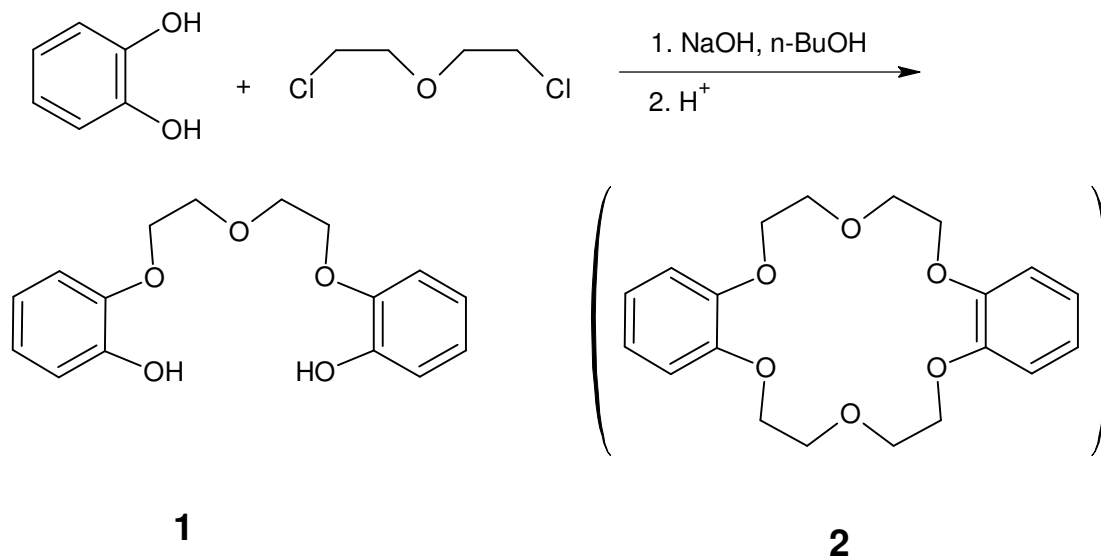


Schéma (I.1) : Synthèse des composés couronnés, on utilise la réaction de Williamson [7]. Pedersen, a déterminé que la solubilité de ce macrocycle dans le méthanol, est augmentée en présence de soude. C'est pour cette raison, qu'il a décidé d'étudier sa propriété plus en détail.

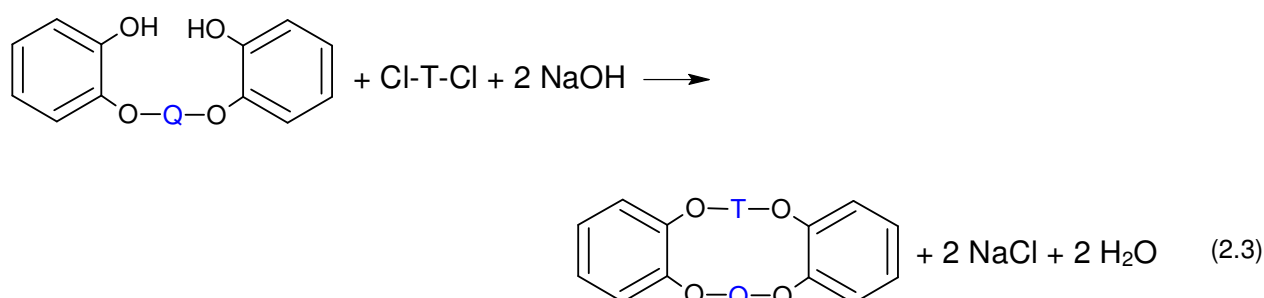
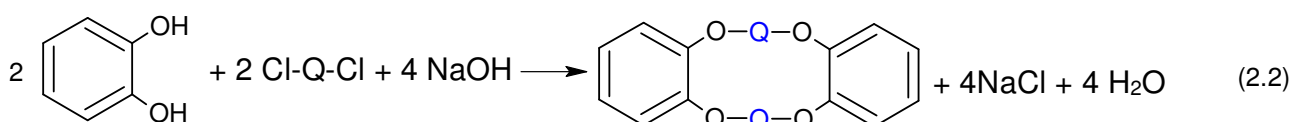
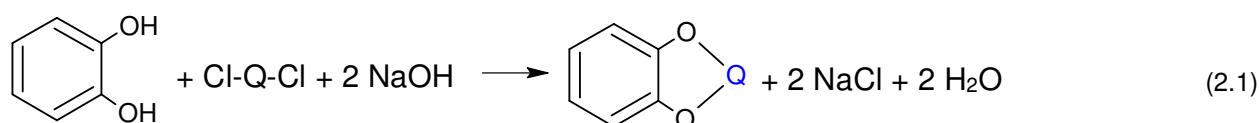
I.2.1 L'état général

Les composés couronnés présentés dans la figure 1.3 et classifiés dans le tableau 1.1, peuvent être caractérisés comme des composés généralement macrocycliques qui contiennent une structure cyclique d'atomes électro donneurs, tels que O, N et S. Ce concept comprend des composés couronnés bi et polycycliques, tels que les cryptands, qui peuvent se composer de deux ou plusieurs anneaux. Naturellement, il existe de nombreuses méthodes pour la synthèse des composés couronnés, mais l'aspect le plus important de l'une d'entre elles consiste à supprimer les réactions indésirables, conduisant à des polymères linéaires. Habituellement, pour la synthèse des composés couronnés on utilise la réaction de Williamson [schéma (I.1)] ou d'autres méthodes connues pour l'obtention des éthers, des amines secondaires, thio éthers qui peuvent être appliquées aussi pour les composés bi fonctionnels.

I.2.2 Les éthers-couronnes aromatiques

L'éther couronne aromatiques présente lui-même un oligomère cyclique de l'oxyde d'allylène, dans la structure qui comprend un ou plusieurs cycles aromatiques. Les éthers couronnes aromatiques typiques sont le benzo et le dibenzo substitués des éthers couronnes, y compris le dibenzo-18-couronne-6, qui a été synthétisé pour la première fois. La principale méthode de synthèse des éthers couronnes aromatiques, qui a été utilisé par J. Pedersen [2], est la réaction de Williamson, selon laquelle en tant que source de réactifs sont utilisés le catéchol et l'éther dichlorodiéthylique.

Les réactions sont présentées (2.1) - (2.3).



En général, le Q et T sont des groupes organiques divalents $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ ($n \geq 1$), le schéma (2.3) illustre le procédé de condensation des deux étapes. Initialement, l'un des groupes hydroxyliques de pyrocatechol est bloqué par un groupe de protection, tels que le benzyle ou tétrahydropyranilique, qui est stable en milieu alcalin, puis 2 moles d'un produit réagissent avec le Cl-Q-Cl, suivis par l'élimination du groupe protecteur et la condensation supplémentaire avec Cl-T-Cl.

Depuis 1978, on produit à l'échelle industrielle, par les méthodes mentionnées, les éthers couronnes aromatiques et alicycliques, comme les dibenzo-18-couronne-6, dibenzo-24-couronne-8, dicyclohexyl-18-couronne-6, et l'oxyde d'éthylène oligomère cyclique, comme les 15-couronne-5 et 18-couronne-6. Ils sont commercialisés par "Nippon Soda" [7] au Japon, ainsi que «Aldrich Chimiques», «Parrish chemical» et «PCR» aux États-Unis. D'autres cryptands, sont proposés à la vente par «Merck» (Allemagne) [7].

Chapitre II

Extraction par des éthers couronnes

II.1 Généralités

Les éthers couronnes sont des polyéthers macrocycliques neutres contenant des atomes d'oxygène de 4 à 20 séparés les uns des autres par deux ou plusieurs atomes de carbone. La propriété la plus importante et à peu près unique, caractéristique des polyéthers macrocycliques est leur capacité à former des complexes avec les sels des métaux alcalins et alcalino-terreux.

Lors de la complexation, le cation fait partie de la cavité intérieure de l'éther couronne et est maintenu par l'ion-dipôle grâce à l'interaction avec l'oxygène du cycle. Les propriétés spécifiques des éthers couronnes sont la grande sélectivité des réactions de complexation. Parmi les autres facteurs influant sur la stabilité des complexes formés, on note la densité de la charge du cation, et dans la solution, la capacité du milieu de solvation.

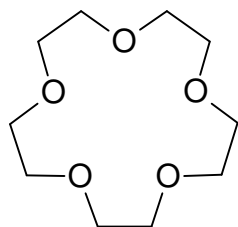
Il a été synthétisé des complexes contenant des éthers couronnes de 5 à 15 atomes d'oxygène, avec des sels de différents métaux, notamment des ions métalliques, l'ensemble du groupe IB, IIA certains ions de métaux des groupes IIB, IIIA, IIIB, IVB (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ ; Ag^+ , Au^+ ; Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} ; Cd^{++} , Hg^{++} ; La^{3+} , Ce^{3+} ; Ti^+ ; Pb^{2+} [7].

La combinaison unique des propriétés contrastées, la cavité hydrophile formée par les atomes donneurs d'électrons, et l'enveloppe extérieure hydrophobe, permettent l'utilisation des éthers couronnes, non seulement comme un moyen très efficace et sélectif de ligands polydentés, mais comme agents d'extraction. Beaucoup d'éthers couronnes et leurs complexes sont plus solubles dans les solvants organiques peu polaires que dans l'eau, et d'avance, sont largement utilisés pour l'extraction.

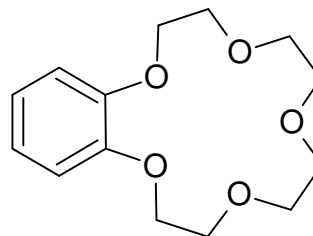
Les éthers couronnes extraient des ions métalliques sous forme d'ions associés. Le métal extrait, le plus souvent entre dans la composition de la partie cationique de l'associé ionique en formant avec le macrocycle un complexe cationique stable. L'extraction des ions associés n'est efficace que dans le cas des grands anions fortement polarisés, tels que l'ion picrate. On utilise moins souvent les éthers couronnes pour l'extraction des métaux en solution aqueuse sous forme d'anioniques acidocomplexes; dans ce dernier cas, le cation se présente sous forme de complexe entre l'éther couronne avec d'autres cations métalliques.

Extraction par des éthers couronnes

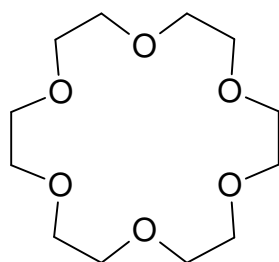
Parmi les nombreux éthers couronnes synthétisés pour l'extraction, les plus fréquemment utilisés sont : 15-C-5, B-15-C-6, 18-C-6, DB-18-C-6, DCH-18-C-6, le DB-24-C-8, 6-hydroxy-DB-19-C-6



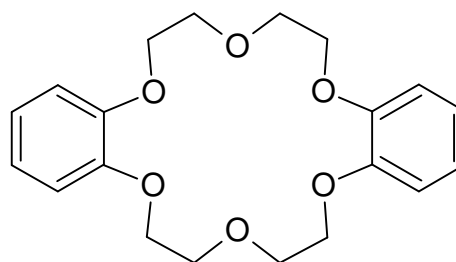
15- Crown -5



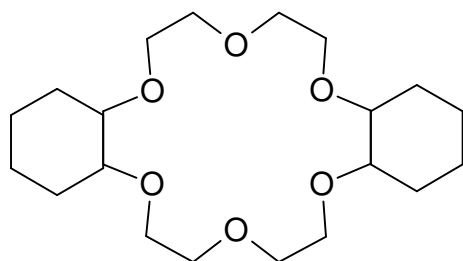
Benzo -15- Crown- 6



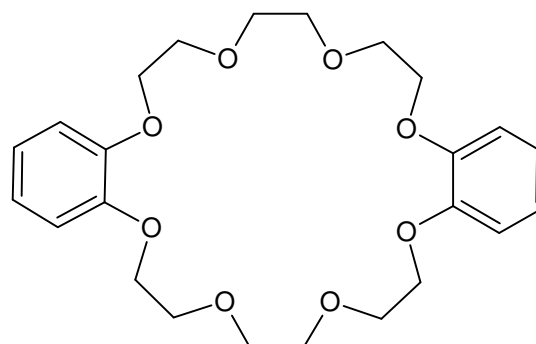
18- Crown- 6



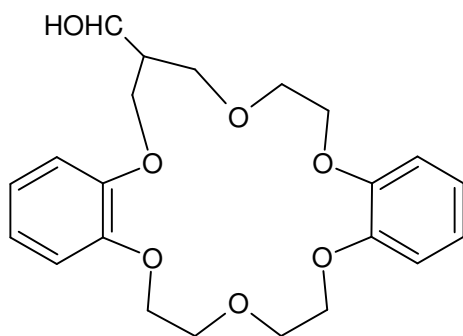
DB-18 -Crown- 6



DCH-18- Crown 6



DB -24- Crown- 8



6-hydroxy-DB-19-C-6

II.2 Utilisation des capacités de complexation sélective, pour la séparation et le transfert des cations

II.2.1 Le rôle de la structure de l'éther couronne.

Une importante caractéristique des composés macrocycliques est la taille de la cavité, définie en première approximation, par le nombre d'atomes dans le cycle. Selon la présentation des chercheurs [8-12], le plus stable est le complexe formé lorsque le cation a un diamètre qui correspond à la taille de la cavité de l'éther couronne; si le diamètre du cation est inférieur ou supérieur, le complexe devient moins stable. La relation étroite entre la stabilité des complexes et les dimensions de l'éther couronne a été confirmée par analyse aux rayons X du complexe cristallin [1,13], et par la mesure de la constante de stabilité et d'extraction.

Le principe de correspondance de diamètre de l'ion avec la cavité et la taille de l'éther couronne jouent un rôle décisif dans l'étude de la nature de l'effet macrocyclique. Mais ce n'est pas le seul facteur principal, déterminant la sélectivité de la complexation et de l'extraction. On ne peut pas expliquer sur sa base, les anomalies observées dans ces processus, dans le cas des éthers couronnes contenant plus de six atomes d'oxygène dans le cycle, ainsi que celui des éthers couronnes ayant différents substituants [14].

En général, la sélectivité et l'interaction des éthers couronnes avec le métal sont déterminées non seulement par la taille de l'ion et la taille de la cavité, mais aussi par le nombre et la position des atomes donneurs dans la molécule de ligand, la structure globale de la molécule, les éventuels changements dans la conformation de l'éther couronne dans l'interaction avec le métal, et d'autres facteurs.

II.2.2 Effet de conformation

Le même ensemble d'atomes donneurs et la même cavité moléculaire des éthers couronnes ayant différente conformation du cycle peuvent extraire des ions métalliques de diverses manières.

II.2.3 La symétrie de la molécule

Il a été étudié l'influence des groupements méthyléniques supplémentaires, introduits dans l'anneau du polyéther, sur les propriétés de complexation et d'extraction des 15-17 membres-penta- et 18-20 membre -hexa-éthers couronne [15, 16, 17].

Par comparaison avec 15C5 et 18C6 éthers couronne symétriques contenant dans leur cycle plus de méthylène liens supplémentaire; les métaux sont faiblement extraits, le changement le plus significatif sur les constantes est observé lors de l'introduction du

premier groupe de CH₂ c'est-à-dire lors de la transition de 15C5 à 16C5 et de 18C6 à 19C6. Au fur et à mesure de l'augmentation du nombre de groupes méthyléniques dans le cycle, les valeurs des constantes d'extraction diminuent pour une série d'ions métalliques, sauf pour le sodium.

II.2.4 Influence des substituants

L'introduction de différents substituants dans l'anneau de polyéthers provoque, d'une part un changement de la conformation du macrocycle libre ainsi que du complexe, d'autre part une influence sur la capacité d'électrodonneurs des hétéroatomes. Cela conduit à un changement radical du lg K_{ex}. L'introduction dans le cycle aromatique d'un substituant électronégatif conduit à une réduction brusque de la complexation et de la capacité d'extraction des éthers couronnes. L'influence de différents substituants des alkyles dans l'anneau de polyester et le degré d'extraction des picrates des métaux alcalins diminuent. Cela signifie que l'effet d'induction des électro donneurs des groupes alkyles est négligeable; la principale raison de ce changement se trouve dans les différentes conformations.

II.2.5 Nature des contre-ions

Pour l'extraction des complexes cationiques formés à l'équilibre, avec l'éther couronne et les contre-ions qui peuvent être transférés à l'interphase (ML⁺A⁻ dans le cas le plus simple), il y a formation d'une paire ionique avec les cations, qui peuvent être captés par l'interphase. Avec les mêmes concentrations de M et L, l'extraction sera d'autant plus élevée que ΔG solvation est négatif, ceci est dû à l'excès d'anions A⁻ (la différence des énergies de solvation et l'hydratation par des solvants organiques). En pratique, il est important de fournir à faible hydratation, des anions utilisés comme contre -ions; dans le cadre de cette exigence, l'anion doit avoir:

- a) un substituant fortement hydrophobe (les radicaux de carbures d'hydrogènes)
- b) la charge délocalisée.

La deuxième exigence dépend de la taille des anions, par exemple la densité de la charge superficielle de perchlorate est inférieure à celle des chlorures. Dans la pratique on a identifié des contres ions plus efficaces, par exemple la première exigence, les alkyles et naphthyle-sulfonâtes et pour la deuxième exigence les picrates, dipicryl-amine, les différents colorants, qui portent une charge négative des substituants accepteurs dans le cycle benzénique. On a étudié de nombreux autres composés organiques ou inorganiques en qualité de contres ions (thiocyanate, halogénure, permanganate, etc.)[18].

II.3 Extractibilité et stabilité des complexes

Les réactions de complexation jouent un rôle décisif dans l'extraction des métaux par les éthers couronnes.

La constante d'extraction du complexe triple - MLA peut être écrite sous la forme : [19]

$$K_{\text{ex}} = K_{\text{D, L}}^{-1} \cdot \beta_{\text{E}} \cdot K_{\text{as, MLA}} \cdot K_{\text{D, MLA}} \quad (1)$$

où- $K_{\text{D, L}}^{-1}$ - constant de distribution du macrocycle,

β_{E} – constante de la stabilité de son complexe en solution aqueuse,

$K_{\text{as, MLA}}$ – constante d'association de paire ionique -MLA dans la phase aqueuse,

$K_{\text{D, MLA}}$ – constante de distribution $K_{\text{D, MLA}}$.

De l'équation (1) on voit que, pour que la valeur K_{ex} soit probablement plus élevée, il est nécessaire, d'une part, que le complexe cationique extrait avec l'éther couronne ait une grande stabilité, d'autre part, que la constante d'association des paires ioniques en solution aqueuse soit grande. La constante de distribution du réactif doit avoir la plus petite valeur possible et la constante de distribution de paires ioniques extraites doit avoir la valeur la plus grande.

La stabilité des complexes avec les éthers-couronnes est déterminée par de nombreux facteurs, parmi lesquels les plus importants, d'après Pedersen [7,8-10], sont :

1. La taille relative des cations et de la cavité des éthers couronnes : plus ils sont compatibles, plus stables seront les complexes formés.
2. Le nombre d'atomes d'oxygènes donneurs : avec l'augmentation de leur nombre, croit généralement, la stabilité des complexes est bien meilleure.
3. La position de l'oxygène atomes donneurs: les complexes sont plus stables, quand les atomes donneurs sont situés dans un même plan.
4. Symétrie: plus les atomes d'oxygène sont symétriques, plus les complexes sont stables.
5. La basicité de l'éther-couronne: la stabilité des complexes augmente avec la basicité. La basicité d'un atome d'oxygène, lié à des atomes de carbone aliphatiques, est plus élevée que la basicité d'atomes d'oxygène, liés au noyau aromatique.
6. Plus la diminution de l'obstacle stérique de l'anneau de polyester est basse, plus élevée est la stabilité du complexe.
7. Solvatation du cation: un complexe formé dans un solvant est plus stable, si la solvatation du cation est faible. L'énergie de solvatation diminue avec l'augmentation de rayon ionique du cation.
8. Charge du cation.

Le premier facteur est le plus important (3,4), c'est lui qui conditionne la capture sélective des cations, selon le type de l'éther couronne.

Certains métaux ayant la constante d'extraction K_{EX} et la stabilité β_E , peuvent changer parallèlement (c'est-à-dire, avoir des complexes plus stables, donc favoriser l'extraction).

Le plus souvent, les complexes stables sont extraits plus facilement, et l'ordre de changement des constantes d'extraction et des constantes de stabilité sont similaires, ce qui indique une corrélation de ces constantes. Ces dépendances ont été construites sur la base des constantes de stabilité des complexes dans l'eau et les constantes d'extraction des picrates de métaux dans le benzène.

Cette corrélation est indiquée par l'équation (1), si on change la nature du métal, $K_{D,MLA}$ varie peu. Dans d'autres cas, la dépendance linéaire ne l'est pas, car en plus de la formation du complexe au détriment de l'extraction, l'influence d'autres facteurs liés à la solvation des ions métalliques libres et associées au macrocycle, ainsi que les différents circuits de répartition des complexes dans les phases des deux systèmes, est constatée. Le résultat du traitement par l'extraction sélective est parfois intéressant pour la chimie analytique, lors de l'extraction par des éthers couronnes ou les cryptâtes, les meilleures valeurs K_D et β_E changent dans le cas du potassium et du NH_4^+ , mais pas dans le cas de sodium et de césium [20]. La préférence de la fixation d'un cation avec l'éther couronne par rapport à d'autres cations est exprimée par la valeur de la constante de sélectivité, c'est-à-dire, le rapport des constantes correspondantes ou de la différence $\Delta \lg K$, lorsque la valeur de la constante de sélectivité est élevée, il devient possible alors de séparer des cations.

Le DB18C6 permet sélectivement la séparation des ions potassium à partir d'un mélange d'ions de lithium, de sodium et de césium.

On pense que la sélectivité des éthers couronnes est essentiellement due à la structure rigide de l'espace et une cavité bien prononcée [13]. La sélectivité dans l'extraction est conditionnée non seulement par la sélectivité de taille, mais aussi par la coordination des interactions ou des interactions du type de paire d'ions de contre ion avec les ions de métaux situés dans le macrocycle, mais encore par les propriétés de solvant, en particulier sa capacité de solvation de l'anion et du cation extraits sous forme de paire d'ions.

II.4 Equilibres d'extraction

Dans ce qui suit, on examine l'équilibre dans le cas de l'extraction des composés macrocycliques de métaux, ainsi que les méthodes de calcul des constantes d'équilibre.

II.4.1 Equilibres avec la participation des métaux à extraire.

Si on considère l'équilibre d'extraction du métal seul, le complexe peut être déterminé graphiquement - la méthode graphique [21] (déplacement de l'équilibre). Pour cela on construit une relation entre les coordonnées $\lg D$ et $\lg C_k$.

Où D est le facteur de distribution,

C_k - concentration totale du composant C , qui est déterminé par la composition. La tangente de l'angle de l'inclinaison indique le nombre de particules dans l'extraction du complexe K . Il existe un certain nombre de systèmes avec la participation des composés macrocycliques, où le seul processus important pour le cas d'un cation mono chargé est l'équilibre suivant:



Si le macrocycle contient des groupes ionisants, l'extraction est possible sans contre-ions.

Dans ce cas, l'équilibre est le suivant:



Cependant le plus souvent, les processus de type (1) et (2) sont accompagnés par d'autres équilibres examinés ci-dessous.

II.4.2 La dissociation du complexe en phase organique

II.4.2.1 Effet du solvant.

La nature du solvant organique utilisé, influe fortement sur l'extraction complète et sélective des métaux par des éthers couronnes. Selon l'équation (1) l'influence du solvant est réduite à un changement dans les valeurs $K_{D,MLA}$ et $K_{D,L}$, ainsi que les relations entre elles, ainsi que les constantes $K_{d,MLA}$ (constante de dissociation). Il existe une certaine relation entre la constante d'extraction (K_{ex}), la constante de distribution de l'éther couronne $K_{D,L}$ et des complexes - KLA ($K_{D,KLA}$) et éventuellement, la constante de stabilité des complexes dans un solvant organique. Les valeurs maximales K_{ex} obtenues, lors de l'utilisation des solvants assurant des valeurs élevées de $K_{D,KLA}$ et les faibles valeurs $K_{D,L}$, la contribution $K_{D,KLA}$, sont probablement plus importantes. Les valeurs élevées de $K_{D,KLA}$ sont obtenues avec les solvants qui peuvent faire une bonne solvatisation (alcools et cétones). Parmi les solvants inertes, on donne une préférence, pour les solvants, ayant relativement une haute perméabilité diélectrique assurant une dissociation partielle des paires d'ions extraits. Les solvants pour l'extraction de métaux avec des éthers couronnes sont [22, 23, 24] le chlorure de méthylène, [25, 26], le 1,2-dichloroéthane [27, 28], le benzène [29 - 35] et le nitrobenzène [36].

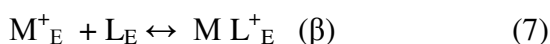
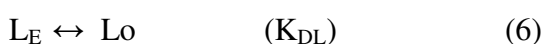
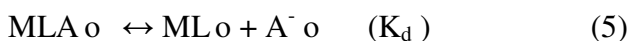
II.4.2.2 Equilibre du type $K_d.MLA_o$

Nous examinerons ici les systèmes avec les équilibres du type K_d



Un tel processus est possible pour les complexes macrocycliques, qui ont la paire d'ions (comme la majorité). Une faible dissociation selon l'équation (3) est plutôt exceptionnelle, réalisée dans les milieux peu polaires ou en cas de forte (la liaison de covalence) interaction métal-anion.

Une dissociation visible est possible pour les solvants fortement polaires (le nitrobenzène), et les solvants peu polaires (chloroforme, le 1,2 dichlore-éthane). Les processus de type (3) influencent l'aspect des courbes d'extractions. Si en l'absence de la dissociation des paires d'ions MLA la pente graphique $\lg D - \lg CA$ (ou $\lg CL$) est égal à l'unité, mais lors de la dissociation complète elle sera égale à 0,5, lorsque la dissociation partielle avec la même pente sera intermédiaire [37,38]. Pour calculer les constantes de dissociation (parfois définissant les constantes de l'association égale $1/K_d$), on utilise l'optimisation du K_d et de la constante extraction K_{ex} , en ayant recours à des données sur la répartition du métal. Dans les premiers travaux sur l'extraction des métaux alcalins et alcalino-terreux par des éthers couronnes, les équations d'équilibre suivantes ont été utilisées :



Les équations de bilan matière et l'électro neutralité dans ce cas (CM , CL , CA – les concentrations totales du métal, l'éther couronne et les contre- ions)

$$C_L = [L]_o + [L]_E + [M L^+]_E + [M L^+]_o + [MLA]_o \quad (8)$$

$$C_A = [A^-]_o + [A^-]_E + [MLA]_o \quad (9)$$

$$C_M = [M^+]_E + [M L^+]_E + [M L^+]_o + [MLA]_o \quad (10)$$

$$[M L^+]_o = [A^-]_o \quad (11)$$

Si le contrôle de la distribution du métal conduit selon l'absorption de la lumière par de l'anion,

$$A/\epsilon l = b = [MLA]_o + [A^-]_o, \quad (12)$$

Lorsque A-densité optique, ε - coefficient d'absorption molaire des contre -ions, l - longueur de la couche d'absorption.

Ainsi, nous avons un système de neuf équations à dix inconnues, y compris l'expression des constantes d'équilibre (4) - (7) et l'équation (9,8) - (12). Le système peut être réduit à une équation à deux inconnues K_{ex} et K_d (13) [39].

$$K_{ex} = \frac{(2A + K_d - \sqrt{K_d^2 + 4A K_d}) (1 + 1/ K_{DL} + \beta\gamma (C_M - b) / K_{DL})}{2 \gamma (C_M - b) (C_L - b) (C_A - b)} \quad (13)$$

Où γ – le coefficient de l'activité du métal dans la solution aqueuse.

Constante de ML^+ et la constante distribution de l'éther-couronne K_{DL} sont déterminés de façon indépendante. On optimise les constantes K_{EX} et K_d , avec des paramètres d'optimisation qui sont utilisés pour déterminer la différence des valeurs expérimentale et calculée, sur la base du système (4) - (12) ou l'équation (13) les valeurs de densité optique:

$$\sum (A_{calculé} - A_{exper.})^2 \rightarrow \min,$$

Où la somme est prise sur tous les points expérimentaux [39,40]

En revanche, la densité optique de la valeur mesurée peut être, par exemple, le taux de distribution du métal. Puis, au lieu de l'équation (12) on obtient

$$D = \frac{[MLA]_o + [ML^+]_o}{[M^+]_E + [ML^+]_E} \quad (14)$$

D'autres calculs K_{EX} et K_d sont décrits ci-dessus.

Chapitre III

Application des composés macrocycliques (éthers couronnes) dans la détermination des différents ions métalliques en chimie analytique

III.1 Domaines d'utilisation des composés macrocycliques les éthers couronnes

Ils peuvent être classés selon leur fonction, en relation avec leurs propriétés exclusives [18], par exemple :

- a) La séparation ou la concentration des ions de métaux alcalins et alcalino-terreux, tels que Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Sr^{2+} ;
- b) La fixation, l'extraction, la séparation, la concentration ou la purification des métaux précieux et des métaux lourds, par exemple Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} et Pb^{2+} ;
- c) la séparation des lanthanides;
- d) la séparation des isotopes;
- e) l'analyse des métaux;
- f) la préparation des électrodes ion-sélectifs;
- g) la préparation des membranes d'échange d'ions, y compris les membranes liquides;
- h) l'application en biochimie et en biophysique en qualité des inophores synthétiques;
- i) l'application des éthers couronnes physiologiquement activés en médecine et en agriculture;
- j) l'étude du mécanisme des réactions organiques en utilisant un masquage efficace de cations;
- k) la séparation des isomères optiques à l'aide des éthers couronnes actifs optiquement;
- l) la catalyse par les complexes des métaux de transition en utilisant principalement des éthers d'azacouronnes;
- m) l'étude des réactions biochimiques et des processus biophysiques par application en qualité de modèle des composés d'azacouronnes ou de thiocouronnes.

On met en application la propriété des éthers couronnes pour augmenter la solubilité des sels inorganiques ou des métaux alcalins dans les solvants organiques pour l'activation des anions.

De nos jours, on trouve d'importantes applications dans de nombreux domaines des composés macrocycliques tels que : la chimie inorganique, la métallurgie, l'énergie atomique, la synthèse des différents composés organiques, la synthèse et l'analyse des polymères, la chimie de l'écologie, la biochimie, la biophysique, la chimie des engrais et les corps chimiques toxiques, médecine etc. [7]

III.2 Application des composés macrocycliques dans différentes méthodes analytiques.

Les éthers couronnes (EC) sont largement utilisés en chimie analytique. Les éléments structurels des composés macrocycliques, et l'évolution de la taille de leur cycle, le type, le nombre et la position des atomes donneurs dans le cycle permettent d'assurer une grande sélectivité pour un cation déterminé. Etant donné que les complexes formés dans le processus analytique sont électro-neutres. La complexation de certains sels est caractérisée par la constante de sélectivité, c'est-à-dire, le rapport de deux constantes de stabilité. Lorsque la valeur de la sélectivité augmente, la séparation et le dosage des cations et des anions est possible [2,7,41].

Dans cette partie nous n'avons pas l'intention de poursuivre l'étude documentaire de nombreux ouvrages et revues. Appliquons nous à résumer les résultats des travaux analytiques sur la base d'éthers couronnes publiés pour la période 2000-2009. Les éthers couronnes pour la première période de leur application en chimie analytique sont largement utilisés en qualité d'agent d'extraction à haute sélectivité pour l'extraction des ions alcalins et des métaux alcalino-terreux. La remarquable propriété d'extraction de ces réactifs basée sur la formation des complexes entre les ions alcalins et alcalino-terreux de métaux et de composés des éthers couronnes. A la base des résultats expérimentaux au début des années 1970, on a constaté que les composés hétérocycliques, en vertu de laquelle, la sélectivité de la liaison des ions métalliques avec les composés macro-hétérocyclique se produit si le rayon ionique du métal est conforme à la taille de la cavité de la molécule d'éther couronne. Cette règle, formulée par Pedersen, ne reflète pas encore les lois fondamentales de l'étude expérimentale des différentes générations de chercheurs. Des recherches plus poussées dans ce domaine ont conduit à la sélectivité de la liaison des ions métalliques, non seulement définis par les règles de J. Pedersen, mais dépendant aussi des configurations, conformations, et d'autres facteurs structurels. Par conséquent, la structure de la couronne influe fortement sur la capacité d'extraction des éthers couronnes; il est nécessaire de tenir compte de ces facteurs structurels. Des chercheurs ont également constaté que les composés macrocycliques avaient des atomes d'oxygène dans le cycle de

polyester, utilisés pour séparer et identifier les éléments du premier et deuxième groupe du système périodique. Les composés dont la couronne est formée par des atomes d'azote, le macrocycle fixe efficacement les ions de métaux de transition. Au lieu de cela, les composés dont la couronne est formée par des atomes de soufre, le polyester peut alors fixer dans leur cavité les ions suivants: Pb, Ag, Hg, etc. [42].

Ainsi, la sélectivité de fixation de l'ion par des éthers couronnes peut être obtenue non seulement par le changement de la taille de la cavité macrocyclique, mais également par l'ion qui est déterminé par le type et le nombre de donneurs, ainsi que par de la position des atomes dans le cycle. L'application des éthers couronne (EC) en chimie analytique, a également donné un nouvel élan à l'émancipation de toutes les méthodes d'analyse physico-chimique. Tout d'abord, l'application des EC a énormément amélioré la sélectivité et la sensibilité de la méthode d'analyse physico-chimique et physique. Pour de faibles concentrations de l'élément déterminé par l'éther couronne, il est possible d'augmenter la sensibilité de la méthode d'analyse physique et physico-chimique de deux à trois fois l'ordre de grandeur. L'utilisation des composés macrocycliques permet de développer des méthodes efficaces de séparation, le masquage, et l'extraction. Ils sont utilisés dans la chromatographie d'extraction, la photométrie, potentiométrie, conductimétrie, polarographie, voltamétrie. Ils sont également utilisés dans la fabrication de membranes pour électrodes ion-sélectives dans la colonne de chromatographie (chromatographie liquide de haute et à basse pression, chromatographie ionique), dans la colonne électrophorèse, chromatographie sur couche mince, électrophorèse sur couche mince.

L'extraction sélective des éléments à l'aide de molécules macrocycliques a trouvé une large et diverse application en chimie analytique, la radiochimie, l'hydrométallurgie et en médecine. L'extraction est utilisée pour la séparation et la concentration d'éléments à déterminer, ainsi que pour la séparation de micro-éléments à partir des produits pharmaceutiques, technologiques et des micro-mélanges (les traces d'éléments) de substances de haute pureté. L'utilisation de macrocycles est utile si une méthode de définition n'est pas trop sélective, dans le processus d'analyse il est nécessaire de contrôler un ou deux points. Parmi les méthodes de détermination combinées à l'extraction sélective des éléments, la plus utilisable est la spectrophotométrie et la fluorimétrie.

La spectrophotométrie, étant l'une des méthodes les plus répandues d'analyse, de grande sélectivité, de céder la place à de nombreuses autres méthodes, de sorte que la recherche d'extractants sélectifs est un problème d'actualité. Une des directions prometteuses dans le

domaine de l'analyse et l'extraction-spectrophotométrique est basée sur l'utilisation de réactifs macrocycliques.

Il y a au moins cinq variantes pour l'utilisation des macrocycles dans la spectrophotométrie [43].

1. La formation d'ions associés, dont la composition des complexes cationiques des métaux avec le macrocycle et les anions colorés.
2. La formation d'ions associés contenant deux métaux, l'un dans la partie cationique et l'autre dans la partie anionique, l'élément à déterminer est utilisé dans la partie anionique colorée sous forme de complexe avec des ligands organiques et inorganiques.
3. Les métaux extraits, après séparation sélective par un macrocycle, sont dosés par spectrophotométrie.
4. L'utilisation de deux réactifs, quand le premier réactif-macrocycle – assure la séparation sélective, le deuxième pour la détermination à haute sensibilité.
5. L'utilisation de complexes avec le macrocycle, les molécules qui contiennent des groupements chromophores.

La méthode d'analyse d'extraction fluorométrique peuvent probablement utiliser une des variantes ci-dessus, sauf s'il s'agit de phénomène de luminescence.

Visuellement on constate une combinaison de l'extraction à l'aide des macrocycles par la méthode spectrophotométrique a effet de lentille thermique [44] et dans les méthodes d'analyse courantes d'injection par la détection spectrophotométrique [45]. Il est possible de combiner l'extraction par les macrocycles avec la méthode d'analyse de neutron-activation [46].

Pour la détermination des éléments par la méthode – EPR, il a été synthétiser les éthers couronnes greffés avec les radicaux nitroxides [47-48].

III.2.1 Applications des éthers couronnes pour la concentration et la séparation

Les éthers couronnes sont les plus prometteurs pour la séparation et la concentration des alcalins, des alcalino-terreux et les éléments de terre rare et certains isotopes.

Les éthers couronnes (solutions de 18C6, DB18C6 et DCH18C6 dans le chlorure de méthylène) peuvent être utilisés pour la séparation quantitative de potassium, de 10 fois plus les quantités de l'alcali et des métaux alcalino-terreux, d'ammonium, et plus de 100 fois les quantités d'ions halogénures, nitrate, phosphate, sulfate, l'acide ascorbique et l'acide tartrique. L'extraction du potassium par les éthers couronnes en présence d'acide picrique, est utilisée pour son identification dans le sérum sanguin, le lait, le verre optique, et de savon doux [49].

Les mélanges synergetiques à base de DB21C7 et de grands anions (12-molibdophosphate, 12-tingstène phosphate, 12-tingstène silicate, hexachloroantimonate, tetraiodobismuthate etc.) possèdent une haute stabilité chimique qui permet la séparation du césium à partir de son complexe selon la composition saline des solutions récupérées avec une moyenne d'activité [50] contenant de l'acide nitrique.

La séparation préalable de strontium, de Ca, Ba, Mg par des éthers couronnes réduit le temps pour la détermination radiochimique du strontium (par rapport aux méthodes traditionnelles) de quelques jours à 1,5 jours. La solution chloroforme de DCH18C6 avec une seule extraction, extrait 0,7 à 20mg de strontium à 97% des solutions dont le pH varie de 2,5 à 7, contenant le picrate de sodium et 1,5 g de calcium [51]. La séparation du strontium et le calcium contenus dans le lait, avec le même éther couronne dans le chloroforme, permet de définir ^{89}Sr et ^{90}Sr [52].

III.2.2 Méthodes Fluorimétriques

L'application des éthers couronnes dans les méthodes d'analyse d'extraction-fluorimétriques a trouvé son application à grande échelle comme en spectrophotométrie. Ainsi, avec moins de traitement, ces techniques peuvent probablement utiliser une des cinq variantes mentionnées ci-dessus avec une petite différence, il s'agit de phénomène de luminescence. La plus grande application est l'introduction des groupements chromogéniques fluorescents dans la molécule macrocycliques ou l'utilisation d'anions luminescents spécialement mis en place. Sur cette base sont élaborées des méthodes d'extraction- fluorimétriques à haute sensibilité de potassium et de plomb [53, 54, 55]. En tant qu'anions fluorescents on utilise principalement des colorants xanthéniques, et les éthers couronnes tels que le 18C6 et DB18C6.

L'extraction en présence de l'éosine permet d'élaborer une méthode d'analyse d'extraction fluorimétrique de plomb. De nombreux éléments dont le rapport molaire M/Pb tels que : Li, Na, Mg (1000:1), Ca (500 :1), K(200 :1), Cs, NH_4^+ , Tl, Ag, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Co, Mn, Al (100 :1), Sr, Ba, Bi, Cr(50 :1), Fe(5 :1), ne présentent aucune gêne pour ce dosage [55].

On a élaboré une méthode d'extraction fluorimétrique pour la détermination des lanthanides (Tb, Eu, Dy), après leur extraction sous forme des benzoates par une solution de 18C6 dans l'acétate d'éthyle ou le chloroforme [56].

III.2.3 Méthodes d'absorptions atomiques

L'extraction sélective des alcalins et alcalinoterreux par les éthers couronnes sont le plus souvent, combinés avec l'émission atomique et l'absorption atomique pour la détermination de leurs extraits.

La méthode d'absorption atomique est utilisée avec succès lors de l'extraction des complexes anioniques de métaux par des éthers couronnes. [49, 57, 58, 59].

Il est connu que l'extraction de l'or (III) en milieu HCl par le méthylisobutylcétone (MIBC), l'addition de 10^{-4} M de DCH18C6 à ce solvant augmente non seulement l'intégralité de l'extraction de l'or, mais aussi l'efficacité de l'atomisation lors de la détermination de ce dernier par l'absorption atomique dans l'extrait. Cette méthode est appliquée à l'analyse des échantillons géologiques contenant de l'or de 0,8 jusqu'à 60g/t. La limite de détection est de (dans laphase aqueuse) $6 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{g} / \text{ml}$ pour la spectrométrie d'absorption atomique de flamme (AAS) et $5 \cdot 10^{-5}$ $\mu\text{g} / \text{ml}$ – pour la méthode électrothermique - AAS. Cette détermination n'est pas gênée par les ions de mercure et 19 autres éléments dans les teneurs varie de 100 à 1000 fois [60].

Dans un même système d'extraction (7M solution HCl $1,5 \cdot 10^{-4}$ M DCH18C6 dans MIBK) on peut extraire le germanium. La détermination est réalisée par la méthode électrothermique AAS à 265,1nm, la limite de détection est de 0.017 μg (pour 2,4 g/t) [61].

III.2.4 Méthodes d'analyses électrochimiques des ions métalliques

Avec les composés macro hétérocycliques on peut réaliser des analyses par la méthode potentiométrique, conductimétrique, polarographique et voltamétrique [11]. Il existe de nombreux travaux sur l'application des électrodes sélectives des cations Na(I) et K(I). Pour le titrage des ions on peut utiliser des solutions aqueuses de différents criptands [62].

Les criptands les plus adoptés pour la détermination des ions Li^+ , Ag^+ ; le pK de leur complexes avec le lithium et l'argent est respectivement de 8,6 et 10,6. Ainsi, le titrage potentiométrique a de grandes perspectives en chimie analytique, parce qu'un ion de métal quelconque peut être déterminé en présence de plusieurs autres ions métalliques.

III.2.5 Electrodes d'ions sélectifs

La création d'électrodes d'ions sélectifs est l'un des domaines de la chimie analytique où l'application des composés macro hétérocycliques a une grande importance dans le processus de formation. Le macrocycle est utilisé comme composant de l'électrode-active. C'est un capteur électrochimique de type membraneux, qui présente une mesure du potentiel de l'activité (concentration) déterminée par les ions dans la solution analytique

des membranes contenant des composés macrocycliques. Ils appartiennent à la classe de membrane liquide sur la base d'un support neutre. Il s'est avéré que les esters monocouronne ont également les propriétés «neutre transporteur».

Rechnitz G.A. a étudié la réponse potentiométrique des cations de métaux alcalins dans les systèmes membraneux contenant DB-15-C-5, DB-18-C-6, DB-30-C-10, DCH-18-C-6 dans le nitrobenzène [63] sur la base des résultats obtenus de l'étude de 20 composés couronnes différentes, J. Petráněk et O. Ryba ont montré expérimentalement que les plus hautes sélectivités sont obtenues pour les polyéthers avec six sites de liaison de l'oxygène dans un cycle de dix-huit chaînons et des bagues trente chaînons avec dix atomes d'oxygène 18-C-6, DB-18-C-6, DCH-18-C-6 et 30-C-10, l'effet de la structure de l'anneau macrocyclique de base sur la sélectivité des ions K^+ sur Na^+ . Sur la base d'une réponse potentiométrique des cations métalliques dans les systèmes membraneux contenant des composés macrocycliques, est le processus de transfert de charge à travers la frontière de la solution aqueuse / membranes [64,65]. Ce processus est dû à la capacité hydrophobe du macrocycle qui en retour fixe les cations complexes hydrophiles bien soluble dans la phase membraneuse. Il y a une corrélation directe entre la capacité de ces composés, qui possèdent des propriétés électro-actives, et leurs actions comme ionophore (la formation des ions) [66-69]. Dans ce cas, trois étapes de transfert de cations se manifestent à travers la frontière de la phase et l'apparition du saut de potentiel de la membrane:

- 1) complexation entre les macrocycles et les cations métalliques dans une couche membraneuse de diffusion;
- 2) dissolution et diffusion du complexe dans la phase membranaire;
- 3) dissociation des complexes de métaux.

Cependant, plus récemment, sur la base d'études spectroscopiques de l'électrode sélective, le film potassium contenant des dérivés de bis (éther couronne) a prouvé que les électrodes en contact avec la solution de KCl complexe cationique existe uniquement sur la surface de la membrane et de sa diffusion en profondeur de la membrane de la phase non-observée. La sélectivité potentiométrique de l'électrode membranaire à base du macrocycle devrait dépendre de la composition globale de la membrane, principalement dépend de la concentration du macrocycle dans la phase membraneuse et de la nature du solvant (plastificateur). Cet effet est confirmé expérimentalement dans plusieurs de ses œuvres, et se produit lorsque le formulaire de CEA complexes ML (NL) et avec les cations principaux et gênants ayant différente stœchiométrie :

$$\text{Lg } K_{MN} = \text{Const} + \text{lg } G_1$$

Pour ce faire, en relation avec la concentration du macrocycle dans la phase membranaire, la baisse de la sélectivité est observée si l'ion principal forme un complexe de métal/ligand = 1/2.

Les électrodes d'ion-sélectives sur la base d'éthers couronnes peuvent également être appliquées avec succès pour déterminer des microquantités des métaux lourds. Par exemple, les auteurs des travaux [70,71] ont préparé de l'électrode d'ion sélectif sur la base des éthers couronnes contenant du soufre pour identifier les ions Pb^{2+} , Hg^{2+} .

On a préparé et appliqué des électrodes d'ion-sélectifs de haute sensibilité pour la détermination des métaux lourds [72]. Deux approches différentes sont utilisées dans le développement de tels capteurs, la première approche est l'extraction des ions métalliques par l'éther couronne. La modification de l'oxygène et l'azote du macrocycle, ont été employées pour la détermination électrochimique des ions d'or et de mercure. La technique est utilisée dans l'analyse des ions d'or dans des échantillons géologiques, les ions de mercure provenant des amalgames dentaires. La seconde approche est fondée sur les mono couches formées spontanément sur l'électrode [73].

Fabriqué avec des électrodes ion-sélectives de membrane sol-gel contenant les dérivés de valinomycine et d'éthers bis-couronnes en qualité de transporteurs neutres, ce type d'électrodes a été appliqué pour la détermination des ions K^+ et Na^+ dans le sang et l'urine de l'homme.

Un fait remarquable est qu'ils peuvent être fabriqués à l'aide de membrane-électrode, à base de complexes de transfert de charge de telle manière, les nouvelles électrodes peuvent être préparés par la transposition de deux ensembles différents de transfert de charge amino-couronne-esters plastifié membranes polivinylchlorés [74]. Les électrodes répondent à comportement Nernstien vers les ions tri-iodure dans la gamme de concentration d'ions de $1,0 \cdot 10^{-5}$ à $1,0 \cdot 10^{-1}$, la limite de détermination est de $\sim 1,0 \cdot 10^{-6}$ M. Le temps de réponse des électrodes est de 20-30 sec. Les électrodes ont une stabilité de 4 mois et peuvent être utilisée dans une large gamme de pH 2,5 - 9. Ces dernières années, le rôle du design moléculaire est devenu primordial. Pour produire des électrodes très sélective et très sensible [75, 76, 77, 78], on a conçu et synthétisé huit ionophores sur la base de deux méthodes différentes pour l'identification de NH_4^+ , en retirant les caractéristiques de la nouvelle ionophore ammonium créé grâce à une conception rationnelle moléculaire. Il est démontré que TD-20-C-6 (tri decaline) a une vingtaine de membres du cycle de l'éther couronne et trois groupes de decalines, qu'assure une détermination sélective des ions

NH₄⁺/K⁺.

A partir de 2000 on assiste à un nombre croissant de publications sur l'utilisation des composés couronnes en chimie analytique [79]. Cela est particulièrement vrai pour l'utilisation de composés couronnes pour créer un hybride de méthodes analytiques

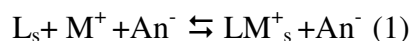
III.2.6 Application des éthers couronne en chromatographie

La haute sélectivité des éthers couronnes donne une grande possibilité de leur application en chromatographie.

L'utilisation de composés macrocycliques pour l'adsorption et l'isolement et la séparation chromatographique se fait dans la plupart des cas, par leur fixation sur les matériaux solides, dans de tels cas, on parle de l'immobilisation des macrocycles. Il existe plusieurs moyens d'immobilisation, telle que l'imprégnation des solides poreux aux dépend de la liaison chimique entre les composés macrocycliques et porteurs [80].

L'arrêt de la réaction chimique est également atteinte par la polymérisation et la polycondensation. Les adsorbants polymérique hétérogènes ainsi que les macrocycles dans les chaînes latérales ont été généralisés à travers le travail de Blazius et all [81]. Un nombre particulièrement élevé d'opérations effectuées à l'utilisation des éthers couronnes, tels que le B-15-C-5, B-18-C-6, DB-18-C-6. Les macrocycles choisis montrent la même sélectivité que les agents libres. Toutefois, l'efficacité de leur utilisation est renforcée par l'interaction des cations avec les groupes d'atomes donneurs [82]. Les polymères avec le macrocycle dans les chaînes latérales sont largement utilisés dans la HPLC en phase stationnaire, mais en même temps, les macrocycles se trouvant sur la phase sont capables d'interactions, la synthèse de ces matériaux adsorbants est compliquée et longue.

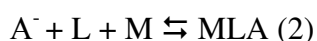
Les adsorbants contenant des éthers couronnes et leurs analogues substitués par l'azote sont utilisés pour l'isolement et la séparation des ions métalliques. Les éthers de polycouronnes obtenus par la réaction de polymérisation et copolymérisation. Par exemple, l'interaction de Na⁺ et K⁺ avec poly-DB-18-C-6 montre que les éléments sont adsorbés par le mécanisme suivant:



Dans la phase solide sont présents des cations fixés et des anions libres. Le manque d'anions dans le milieu externe contribue à l'interaction des éthers couronnes avec des cations dans le polymère, en particulier lors de l'utilisation de solvants à faible capacité de solvation.

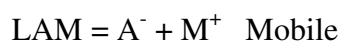
La sélectivité des adsorbants polymériques dépend de la taille de la cavité du macrocycle entrant dans le polymère. Pour les polymères contenant du 18-C-6, reliée à une plus grande efficacité que le sodium et l'argent, et les polymères contenant du 24-C-8 ont montré plus d'affinité pour le césium [83]. Les adsorbants polymériques contenant dans la chaîne des éthers couronnes sont utilisées pour la séparation un certain nombre de métaux à partir des eaux naturelles, de l'uranium de l'eau de mer [84, 85].

Les composés macrocycliques sont utilisés comme dans la composition de la phase stationnaire, de sorte que l'utilisation des éthers couronnes dans la composition des phases mobiles suggèrent la suite de l'équilibre :



MLA - phase stationnaire (2),

où A^- contre ion, M^+ - ion métallique, L- molécule d'éther couronne ; MLA - lipophile
paire d'ions, fixé sur une phase stationnaire



L = phase stationnaire MLA (3)

Notez que dans certains cas des éthers couronnes, au début sont adsorbés à la surface de la phase lipophile stationnaire ensuite à la surface il se forme une paire d'ions - MLA.

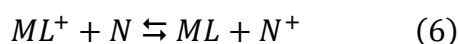
III.2.6.1. Chromatographie sur couches minces

L'avantage de CCM est de présenter une méthode rapide due à la facilité de la séparation des substances. Elle est utilisée pour l'identification et la séparation des composés macrocycliques [80, 86], une évaluation de leur caractère lipophile [87] ainsi que la vérification de la possibilité d'utilisation comme agent d'extraction dans la chromatographie en phase stationnaire. L'évaluation de lipophilé est importante pour trouver des extractants et adsorbants, plus de 30 dérivés de B-15-C-5, B-18-C-6, DB-18-C-6 et de bis (15-C-5) ont été évalués à l'aide de la CCM. La fixation des éthers couronnes sur la plaque, la cire modifiée, selon le contenu des solvants organiques polaires dans la phase aqueuse mobile, ce qui peut caractériser la lipophilie. Sur la base de la CCM on a proposé un test simple pour évaluer la complexation des métaux avec des éthers couronnes. On a étudié la complexation des ions de métaux alcalins et alcalino-terreux tels que Sr, Ba et 12-C-4, 15-C-5, B-15-C-5, 18-C-6.

III.2.6.2 Chromatographie en phase liquide

L'une des utilisations des macrocycles, principalement les éthers couronnes, dans la chromatographie en phase liquide, est leur additions à la phase mobile. En qualité de phase stationnaire, on utilise le gel de silice, et parfois des résines échangeuses d'ions [88]. Le premier ouvrage consacré à cette application des éthers couronnes, est complété par Delfikom Horwitz. On a étudié la rétention de radionucléides sur les métaux alcalins Dauekse 50W-88. La phase mobile est composée d'un mélange de 18-C-6 ou isomères, DCH-18-C-6 en solution de méthanol avec HCl.

Le comportement chromatographique des métaux est bien décrit par une combinaison des équilibres suivants:



où

M + : Ion métallique, L : Molécule d'éther couronne, N : Surface des résines échangeuse d'ion, un tiret indique un état lié d'un composant. Le modèle proposé permet de déterminer le coefficient d'extraction des métaux, à partir des résultats chromatographiques. Le succès de l'utilisation des éthers couronnes dans la phase mobile dépend largement de leur rétention sur la phase stationnaire (l'équilibre (12)).

III.2.6.3 Chromatographie en phase gazeuse

Il n'y a que quelques-unes de leur application dans la chromatographie en phase gazeuse. L'analyse est appliquée aux substances organiques. En chromatographie en phase gazeuse sur colonne de séparation on utilise deux types: emballées et capillaire [89,90]. On pratique l'immobilisation des éthers couronnes sur la surface des capillaires [91] au détriment de la polymérisation, et l'utilisation de la dynamique des revêtements de surface. Une colonne capillaire, de revêtement de poly (vinyl-benzo-15-C-5) et vinyle méthyl d'éthers couronnes résultant de la polymérisation, et utilisé pour la séparation des composés polaires: des alcools, des amines, des acides carboxyliques, pour sa qualité d'absorbant hydrophobe, il est également utilisé par la dynamique de revêtement de colonnes capillaires spéciales éthers couronnes.

Chapitre IV

Dosage des métaux par extraction-spectrophotométrique à l'aide des éthers couronnes

IV.1 Utilisation des éthers couronnes dans les méthodes d'analyse

Au cours des 5 à 10 ans passés on a élaboré des méthodes hybrides à haute sensibilité basées sur une combinaison des éthers couronnes sélectives et des méthodes physiques sensibles. Généralement, dans ces méthodes les éthers couronnes sont utilisés pour la concentration et la séparation sélective des métaux [92]. Ainsi, on a réalisé une extraction-spectrophotométrique pour la détermination des traces d'ammonium, de baryum, de potassium dans le mélange en utilisant le dicyclohexyl-18-couronne-6 [93].

Le travail développé par certains auteurs revêt une grande importance scientifique et pratique, la méthode de volt- ampèremètre d'inversion pour la détermination des métaux lourds [94, 95]. Une nouvelle méthode de détermination de la fragmentation du radionucléide ^{90}Sr dans les échantillons aqueux, a été mise au point. Cette méthode destinée à l'extraction de Sr, se déroule dans un réacteur tubulaire, dont les parois internes sont recouvertes d'un film liquide de 0,14 M de solution de 4,4 - (5) di (tret.butylidicyclohexano)-18-couronne-6 dans l'octanol. Puis l'extrait est lavé des murs du réacteur par acétonitryle (1 ml) et évaporé. On mesure la β -radioactivité du reste sur le compteur et la déviation standard relative $< 0,003$ ($n = 10$), l'exactitude de la mesure est $> 80\%$. Cette méthode est utilisée pour déterminer ^{90}Sr dans les minéraux, des eaux souterraines et l'eau de mer, du sol et de la poudre de lait [96].

Il a été démontré que l'utilisation d'une méthode hybride de la spectrométrie de masse avec la pulvérisation électrique d'ionisation crée avec l'utilisation des éthers couronnes a ouvert de nouvelles voies pour étudier les mécanismes des réactions de complexation des ions métalliques [97]. Ceci permet l'utilisation de la complexations des éthers couronnes (CE) pour extraire les ions gênants dans la méthode élémentaire MS(mass spectrometry) avec ionisation et de l'électro-pulvérisation. Pour une solution d'alcalin, alcalino-terreux et de

métaux de transition à la sortie de la colonne il faut ajouter EC (18-couronne-6), ce qui conduit à simplifier les spectres de masse dûs à la rétention de charges dans les complexes et la disparition des facteurs qui entravent la solution d'ions métalliques.

Sous forme de complexes, à l'aide des CE les métaux alcalins peuvent être détectés sous la forme d'ions libres. Deux récepteurs rédox-actifs éthers couronnes (1,1-bi-2-naphtyle)-23-couronne-6 avec 9,10-anthraquinone intégré et 1,4-benzo-quinone (BNBG) ont été synthétisés et utilisés pour lier sélectivement NH_4^+ ou K^+ [98].

L'électrophorèse capillaire est une technique apparentée à la chromatographie liquide qui permet de séparer les composés selon leur charge. La méthode de l'électrophorèse capillaire pour le groupe capillaire 72 cm/50 cm (jusqu'au détecteur) 50 μm à une tension de 10 kV, une température de 35°C, avec détection UV à 200 nm a déterminé les constantes de la formation des complexes des métaux alcalins et alcalino-terreux, avec des éthers couronne, le benzo-12-couronne-4, B-15-C-5, B-18-C-6, DB-21-C-7, DB-24-C-8 sur la base de mesures de mobilité électrophorétique du ligand avec l'augmentation de la concentration d'ions métalliques dans la solution électrolytique.

Au cours des dernières années, sur la base de la couronne des composés on a mis au point de nouvelles formes de l'électrophorèse [99,100].

Nous décrivons l'utilisation de la mesure de mobilité électrophorétique des éthers couronnes dans le système d'électrophorèse capillaire pour l'analyse des réactions entre les associations ioniques des métaux alcalins et les éthers couronnes avec les paires anioniques d'ions inorganiques et organiques dans des conditions où les ions sont analysés dans une solution à faible concentration. Il a été démontré que la capacité de l'association augmente de plus en plus avec l'augmentation de la taille de l'anion organique. La constante d'association ionique du complexe avec le DB-18-C-6 est plus élevée que celle du complexe avec B-18-C-6.

Sur la base d'une combinaison de spectrométrie de masse avec ionisation et électropulvérisation, des nouvelles méthodes hybrides sont créées.

A l'aide de la spectrométrie de masse à ionisation et électropulvérisation on a étudié la complexation des ions : Ag, Au, Cu, Ni, Zn, Fe, Pb, Mn et des ions de métaux alcalins avec un nouveau aza-éther couronne analogue à triaza-18-couronne-6 modifié par deux groupes phényle et un groupe de coordination [101]. Avec l'utilisation d'éthers couronnes et les nanoparticules d'or créées par une méthode de détermination de potassium dans l'eau. Une méthode de détermination de K^+ à l'aide de 15-crown-5 des nanoparticules d'or dans la matrice aqueuse contenant des cations physiologiquement importants comme Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^+ , Ca^+ , ainsi que l'excédent Na^+ . La méthode est basée sur la formation d'agrégats à

travers le complexe sandwich avec la composition stœchiométrique de 2 / 1 entre le 15-crown-5 et K^+ . La présence de K^+ provoque un changement de couleur de la solution colloïdale du rouge au bleu en conformité avec l'absorption de la surface de plasmine. Les graphiques d'étalonnage de la concentration K^+ sont linéaires, à partir de 0,099 jusqu'à 0,48 mMole et de 7,6 mMole à 0,14 mMole au niveau de la concentration des colloïdales qui correspond à 54,94mMole et 7,1 mMole [102].

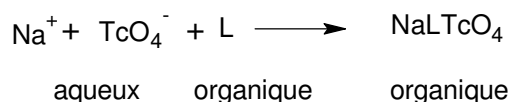
IV.2 Extraction des ions métalliques

Depuis leur découverte, les composés macrocycliques - éthers couronnes ont été utilisés comme agent d'extraction. Pour l'extraction sélective de substances inorganiques, on utilise les composés mono et bis couronnes, les macro-hétérocycles oligomériques et des polymères linéaires éthers couronnes. On a constaté que l'utilisation des oligomères linéaires des éthers couronnes peuvent atteindre des taux plus élevés des coefficients de distribution que des éthers couronnes monomères. La plupart des études portent sur l'extraction de sels alcalins et de métaux alcalino-terreux [103]. Cependant, très peu de choses sont décrites sur les méthodes d'extraction appropriées pour l'analyse des métaux lourds est de transition et de lanthanides (des éléments de terres rares). On a étudié l'effet de l'anion sur l'extraction des lanthanides par des éthers couronnes, on a déterminé que le coefficient de distribution change comme suit:

Picrate > trichlore-acetate > sulfo-salicylate > chlorure de : $Sm^{3+} > La^{3+} > Er^{3+}$ [82, 104].

La plus détaillée de l'extraction de sels d'actinoïdes par des solutions d'éthers couronnes dans les œuvres étudiées, B.N. Laskorina et V.V. Yakshina [105]. Le groupe de Wang a étudié l'extraction de l'uranium en utilisant le dicyclohexano-18-C-6. Les méthodes de spectroscopie IR ont montré la formation de complexes de type $UO_2Cl_2 \cdot 2L$ et $UCl_4 \cdot 2L$ (L-ligand). L'étude de l'extraction du U^{6+} de solution d'acide chlorhydrique 4M et 0.1 M solution de cis-syn-cis-isomère dicyclohexano-18-couronne-6 dans dichloréthane.

Le complexe $[L_2 \cdot H_3O^+](UO_2Cl_2^{2-})$ obtenu est étudié aussi à l'état cristallin. On a prouvé que, dans ces conditions U^{6+} peut être séparé de thorium, les éthers couronnes et les cryptands peuvent être également utilisés pour l'extraction du technétium de ses mélanges avec d'autres isotopes radioactifs [106,107]. Par exemple, le dibenzo-18-C-6 extraits $^{90}TcO_4^-$ de ses solutions en NaOH, LiOH, KOH, NH_4OH , $(CH_3)_4NOH$, $Ca(OH)_2$ et $Ba(OH)_2$ à diverses concentrations. La concentration de TcO_4^- $10^{-5} - 10^{-3}$ M, temps de contact de 20 minutes, l'extraction est réalisée suivant l'équation:



^{131}I est extrait légèrement, ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{103}Ru , ^{140}Ba , ^{140}La , ^{141}Ce , ^{147}Nd et ^{239}Np ne sont pas extraits. Comme ligand on a également utilisé 12-C-4, 15-C-5, 18-C-6, dicyclohexano-18-C-6 [2,2,], l'efficacité maximal et obtenu avec le dicyclohexano-18-C-6. Toutefois, lors de l'examen de l'extraction des produits de la désintégration radioactive, le ^{103}Ru , ^{133}Ba , ^{137}Cs , ^{144}Ce et ^{152}Eu avec les solutions du 12-C-4, 15-C-5, 18-C-6, dicyclohexano-18-C-6, dibenzo-18-C-6 et dibenzo-24-C-8 en di-nitrobenzène, les meilleurs résultats sont obtenus lors de l'utilisation de 15-C-5 [108]. Le taux de distribution de paires d'ions affecte fortement la rigidité de l'anion. Par conséquent, l'extraction est souvent produite en présence de picrate-anion. Ainsi, nonaktin, dinaktin et trinaktin ont une grande sélectivité envers les picrates d'ammonium et de potassium. La plus grande sélectivité envers le picrate d'ammonium et de potassium est obtenue au moyen d'une solution de chlorure de méthylène trinaktin. Il a été montré que la sélectivité d'ammonium vers le picrate et de 10 fois plus que la sélectivité de potassium vers le picrate et de 1000 fois plus que celle de sodium. Les picrates de métaux alcalins sont extraits en solution de 18-couronnes-6 dans le benzène dans l'ordre suivant: $\text{K(I)} > \text{Rb(I)} > \text{Cs(I)} > \text{Na(I)}$.

Les constantes d'extraction des picrates de potassium de différents isomères de dicyclohexano-18-C-6 sont différentes, il a été également signalé que pour extraire des picrates de métaux alcalins, le thallium (I) et le thallium (III) [105], en présence d'un grand excès de la Couronnes en tant que composés extraits Rb (I) et Cs (I), alors que jusqu'à 100 fois l'excès de Mg (II) et Ca (II) n'est pas extrait.

On a élaboré une nouvelle méthode d'extraction des traces de Pd^{2+} en milieu de HCl en présence de thiocyanate. La méthode est basée sur la formation de paires d'ions complexes d'anions $\text{Pd}(\text{SCN})_4^{2-}$ potassium ion complexes dicyclohexyl-18-C-6 avec la formation d'ions produit associât $[\text{DCH-18-C-6}]^+_2 [\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ extrait par le chloroforme. La technique associée à la définition de l'AAS-flamme [109,110], nous doit signaler une extraction simple et sensible-méthode spectrophotométrique pour la détermination du contenu total de l'ammoniac dissous et ions ammonium. Le complexe triple dicyclohexyl-18-C-6, extrait quantitativement l'ammonium par du dichlorométhane en présence d'orange-II (contre-ion) et sa densité optique à 483 nm, la courbe d'étalonnage est linéaire pour une concentration d'ammonium contenu dans la solution 0,05-300 $\mu\text{g} / \text{ml}$. Pour la

détermination du 1,0 µg / ml d'ammonium pour un écart-type de 0.011, la méthode est appliquée à l'analyse des eaux usées du sol [109].

Il existe une méthode simple et précise d'extraction- spectrophotométrique de détermination de l'ammonium, de baryum, de potassium dans le mélange. Le triple complexe formé DC-18-C-6-NH₄-OR-II, DC-18-C-6-Ba(OR-II)₂, le DC-18-C-6-K(OR-II) est quantitativement extrait dans le dichlorométhane et son absorption mesurée à 483 nm, la linéarité de l'étalonnage des graphiques est observée pour l'ammonium entre 0,05-300 microgrammes / ml pour les Ba : 0,05-2,00 microgrammes / ml et K : 0,05-6,0 microgrammes / ml. Les limites de détection est de 0,02, 0,01 et 0,02 µg / ml et les écarts types relatifs sont respectivement égales à 0,01; 0,016; 0,025 pour l'ammonium, le baryum et le potassium [110].

Ces dernières années, le développement des méthodes d'extraction de liquide, tel qu'on a déterminé par la méthode spectrophotométrique, la constante d'extraction du permanganate de Na et K à l'aide de 18-C-6 par 1,2 dichloroéthane à 25°C. A l'aide de la méthode potentiométrique a été déterminée la constante de la formation de paires ioniques du complexes Na⁺, K⁺ avec le 18 C-6 et MnO₄⁻ ions dans l'eau à 25 ° C [111].

Il est également très intéressant d'observer l'extraction de la phase solide des métaux par une couche formée des éthers couronnes

Un nouveau matériau adsorbant pour la séparation et la concentration des ions métalliques d'une solution aqueuse par extraction en phase solide a été mis au point. Cet adsorbant est une mono couche de 2 - [6-mercaptohexyl oxy] méthyl-15-couronne-5 sur la surface de l'or-substrat. Les méthodes de spectroscopie infrarouge, laser et spectroscopie de fluorescence permettent d'étudier les propriétés de l'adsorbant et le mécanisme de séparation d'ions Cu²⁺, Pb²⁺, K⁺.

On a élaboré des méthodes hybrides pour l'extraction des métaux à l'aide des éthers couronnes. Ainsi, On a identifié de multiples composants sur la base d'éthers couronnes et de ligands par extraction-spectrophotométrique [112].

La micro extraction de phase solide à l'aide d'une fibre en silice enrobée par l'éther d'hydroxy-couronne (hydroxy-benzo-14-C-4), la méthode sol-gel est très prometteuse. On a fait un nouvel adsorbant pour micro-extraction en phase solide sous forme de fibres de quartz, enduits (enrobé) par hydroxydibenzo- 14-couronne -4 de l'huile de silicone. Cette adsorbant stable lorsqu'il est chauffé à 350°C et est insoluble dans différents solvants organiques et inorganiques. Il est polarisé et assure un moyen très efficace d'extraction de composés polaire. L'adsorbant est appliqué pour la concentration des composés dipolaires dans l'échantillon de l'eau au pH =1 et suivant la détermination par chromatographie en

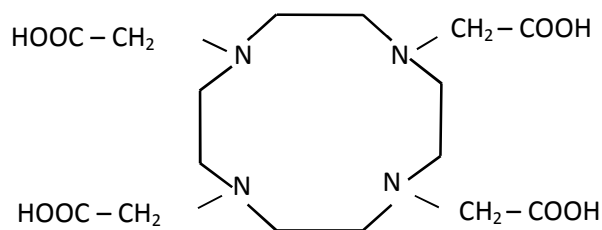
phase gazeuse. La courbe d'étalonnage est linéaire et de l'ordre de 0,1-10 µg / ml phénols. On a utilisé pour l'analyse de l'eau usée de papeterie. Au cours des dernières années, un nouveau moyen de concentrer le sorbant se concentre sur une extraction préliminaire à l'éther couronne par des moyens de transport à travers la membrane [113].

Une nouvelle méthode pour la détermination de V, par extraction à l'aide de solution de DB-18-couronne-6 dans CH₂Cl₂ et concentration de l'extrait ainsi que la détection du V par spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif, la limite de détection est de 2.10⁻⁸ grammes de vanadium, la méthode est utilisée pour déterminer le V de l'acier, des roches et des matériaux biologiques [114, 115, 116].

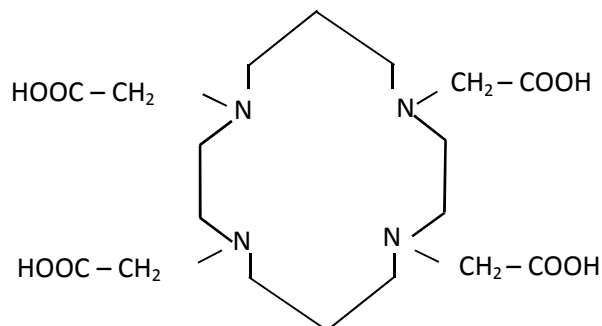
La combinaison de méthodes d'extraction, et la concentration en utilisant les éthers couronnes et le passage du liquide au travers les membranes a ouvert de nouveaux horizons en chimie analytique, et permet d'étendre les limites de leur application en biochimie [117]. L'étude de l'extraction de certains peptides protonés (glycylglycine, α-alanine, etc.) de la phase aqueuse par une solution chloroformée selon le mécanisme de paire d'ions permet le transport des peptides protonés par la membrane liquide de chloroforme en présence de contre ion. En même temps on peut déterminer les constantes d'extraction des peptides et des constantes de stabilité des complexes de peptides avec les éthers couronnes. On a étudié le mécanisme de transfert des ions Cu²⁺ en présence de composés macrocycliques (acide d'étansulfonique de 2 - N-morpholine) par l'intermédiaire d'un liquide humecté (membrane liquide). Elle se présente elle-même sous forme d'un support neutre de 1,10-didesyl-1,10-diaza-18-C-6, le contre ion est l'anion de l'acide laurique en 1:1 mélange de toluène et le benzène [118].

IV.3 Masquage des ions gênants

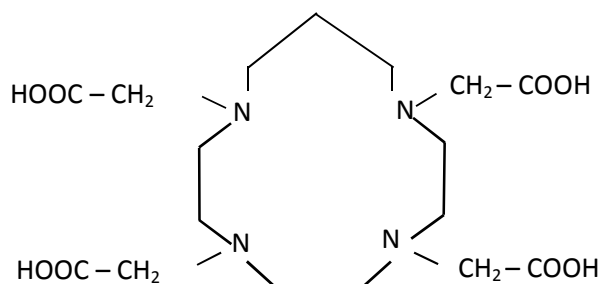
Le masquage des ions gênants a une grande importance dans l'analyse qualitative et quantitative. Le plus solide de tous les cas connus à ce jour est le complexe de Ca(II) formé avec 1,4,7,10-tetra-azacyclodécane N, N^I, N^{II}, N^{III} – d'acide tétra-acétique(I) ayant une constante d'instabilité pK= 15,85, alors que pour le complexe Ca(II), avec l'EDTA le pK = 11,0. Ce complexant est approprié pour masquer Ca(II) en présence de Mg²⁺, Sr²⁺ et Ba²⁺. Parmi les cations de métaux alcalino-terreux, le Sr²⁺ forme le plus stable des complexes avec le 1,4,7,10-tetraazacyclotridekane -N, N^I, N^{II}, N^{III}-d'acide tétra-acétique (II) ⁺. Le complexe de 1,4,8,11-tetraazadecane -N, N^I, N^{II}, N^{III} – d'acide tetraacétique (III) avec Ca²⁺ plus est stable que le complexe de cet acide avec Mg²⁺ [105, 119].



I

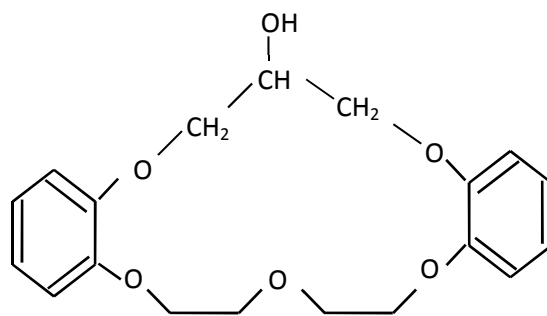


II



III

Le masquage des métaux alcalins a une plus grande perspective avec les éthers macrocycliques contenant l'atome d'oxygène. Ainsi, le 6-hydroxy-dibenzo-16-crown-5 (IV) peut être utilisé pour masquer l'ion potassium, en présence de sodium. La plus grande stabilité du complexe de l'éther couronne avec les ions gênants, se masque le plus efficace dans le processus d'analyse pour la détermination [3].



IV

Après l'ouverture de la détermination des ions par des réactifs chimiques, les éléments gênants (Entrave Ion) sont facilement récupérés par la destruction du complexe en milieu acide. Dans cette direction de recherche l'investigation doit être effectuée sur l'utilisation des éthers couronnes pour le masquage des effets gênants des ions dans le processus de détermination.

IV.4 Extraction des métaux lourds par les contre-ions

Les éthers couronnes sont traditionnellement considérés comme des agents extracteurs pour les alcalins et les alcalino-terreux, ainsi que les lanthanides et les actinides. En outre, ils peuvent bien extraire d'autres éléments tels que Ag(I), Hg(II), Pb(II) et Tl(I).

Certains métaux sont extraits plus mal et / ou selon les conditions et les circonstances particulières (par exemple, exiger l'introduction du réactif chélateur en qualité de contre ion).

Il existe une définition plus commune des métaux qui sont déterminés par l'absorption quantitative stéréométrique des contre-ions colorés, adoptée à la phase organique, des exemples typiques de la détermination du potassium dans l'extrait de la forme de sa liaison avec 18C6 et les anions bromocrésol vert et picrate [120, 121, 122]. Par cette méthode on peut déterminer la quantité de potassium dans le sang (5 mg / ml) en présence de sodium à 500 µg/ml [120]. On a élaboré des méthodes d'analyse par extraction-spectrophotométrique de potassium avec les anions de phenanthroline [123, 124, 125] et des azacouronnes [126, 127], la méthode connue pour la détermination du Pb(II) est la méthode photométrique dans la peinture en utilisant en qualité de contre ion, le jaune méthanolique et le 18C6, après extraction à pH 2-5 [128].

La deuxième variante de la méthode spectrophotométrie qui à l'aide des macrocycles, sont utilisés des ions associés contenant deux cations métalliques, l'un dans la partie cationique, l'autre dans la partie anionique. La partie cationique est normalement associée au complexe du macrocycle de métaux alcalins. L'ion à déterminer est transféré sous forme de complexe anionique coloré avec des ligands inorganiques et organiques. Les professeurs A.L Shabanov et M.Nabiev ont mené de vastes recherches sous cet angle [129-140]. Les auteurs ont constaté que les composés macrocycliques avec des atomes d'oxygène dans le cycle de polyester utilisés pour séparer et déterminer des ions Co(II), Bi(III), Mo(VI), W(VI) à l'aide des contre ions de thiocyanate, d'iode etc. L'exemple est la détermination du Cu(II) par le réactif de zincon et le complexe de potassium avec DB18C6 [141, 142]. Un autre exemple est la détermination du niobium par la méthode d'extraction spectrophotométrique, celle-ci est basée sur son extraction à l'aide d'une solution de DB-

18-C-6 dans le benzène et 2-5M d'acide chlorhydrique en présence de thiocyanate de potassium à 1M. La détermination du niobium (1ng /ml, à $\lambda = 398\text{nm}$, $\epsilon = 3,9 \cdot 10^4$) n'est pas gênée par (les quantités massiques): Ce(III), Cr(III), La, Mn, Ni, Th, U(VI), Zr (100:1), Co (15:1) à l'utilisation des agents masquant ne gênent pas les ions suivants : Fe(III) (200:1), Ta(V) (35:1), W(VI) (15:1), Ti, Cu, Sn(IV), V (V), Mo(VI)(1:5) [143].

La troisième variante de l'utilisation des éthers couronnes dans la spectrophotométrie, est l'utilisation de la réextraction du métal, après sa séparation sélective par des extracteurs macrocycliques, puis des réactions photométriques en solution aqueuse, on a mis au point la méthode de détermination photométrique après l'extraction du gallium à l'aide de 18C6 sous forme de complexe anionique. On pense que cette option de l'utilisation de macrocycles est moins prometteuse, car l'augmentation du nombre d'opérations d'analyse, peut entraîner la séparation des composants qui deviennent de plus en plus longue et augmente les erreurs systématiques et aléatoires, l'aperçu de la méthode photométrique pour la détermination des métaux, après extraction sélective des éthers couronnes est présenté dans le tableau.IV.1

Méthodes photométrique pour la détermination des métaux, après extraction sélective des éthers couronnes

Tableau.IV.1

élément mesuré	Ether Couronne	Contre-ion, le solvant, condition optimale	Limite de détection ou concentration minimale $\mu\text{g} / \text{ml}$	Caractéristiques spectrales $\epsilon (\lambda \text{ max}), \text{nm}$	Identification ne pas interférer (quantité multiple)	bibliographie
Potassium	DB18C6	Tropeoline-00 CHCl_3 , pH >3	1 - 20	$\epsilon_{405} = 2,6 \cdot 10^4$	-	[125]
Potassium	18C6	Jaune de méthyle CHCl_3	0,5 - 5	$\epsilon_{415} = 2,3 \cdot 10^4$	-	[127]
Cuivre	DB18C6	Bleu de bromphénol, CHCl_3 , pH 2-4	1 - 10	$\epsilon_{415} = 1,95 \cdot 10^4$	-	[123]
Cuivre	DB18C6-K	Bleu de bromphénol+diethyldithiocarbamate Na, CHCl_3 , pH 2-4	0,1 - 2	$\epsilon_{610} = 5 \cdot 10^4$	-	[123]
cuivre		zinquon, pH>5	0,1 - 2	$\epsilon_{615} = 5 \cdot 10^4$ $\epsilon_{610} = 5 \cdot 10^4$	Zn	[141]
cuivre		zinguaon, n-butanol, pH 13	0,1 - 2	$\epsilon_{621} = 2,3 \cdot 10^4$	Zn	[142]
Cobalt	18C6	NH_4SCN	5,9		Ni.Cu.Zn.Pb Cd.Sn(II).Fe(III)	[143]
plomb	18C6	Jaune de méthyle, CHCl_3 , pH 2-5	3-30	$\epsilon_{420} = 4,5 \cdot 10^4$ $\epsilon_{412} = 1,8 \cdot 10^4$	Cd.Bi(III). SO_4^- . Les métaux transistants(100), Cl NO_3^- (500),Li(10^4), Na(10^3), NH_4^+ (5), Ag.Cs(10),Ca(100)	[131,144]

Dosage des métaux par extraction-spectrophotométrique à l'aide des éthers couronnes

Thallium	DB18C6	Bleu de brom-phénol, CHCl ₃ pH 5-9		$\epsilon_{417}=1,7.10^4$	-	[125]
Thallium	DB18C6	Vert de brom-Phénol, CHCl ₃ pH 3-4	-	$\epsilon_{398}=3,9.10^4$	-	[125]
Niobium	DB18C6	thiocyanate	-		Th, Zr U(VI).La. Cr, Mn, Ni(1000), Co(150), Fe(III) (50), Ta(V)(100)	[143]
Ag, TI(1), Pb	15C5	Picrate, CHCl ₃		$\epsilon_{430}=1,2.10^4$		
Ag TI (1)	18C6	Orange de méthyle, CHCl ₃			-	[145]
Ag, TI(1), Pb, Bi	18C6	Trichloracétate, CHCl ₃	pH 4,5-6	$\epsilon_{290}=3,5.10^3$		[146]
Ag	15C5, 18C6	Picrate, CHCl ₃	«		-	[147]
Ag, TI(1), Pb	DCH-18C-6	Di-(2-éthyl Hexyle phosphate				[148]
Ag, TI(1)	DB18C6	Dipicrylaminate, CHCl ₃		$\epsilon_{460}=1,8.10^4$	-	
Co(11)	18C6	1-phényl-3-méthyle-4benzoil-pirazol-5	pH 5,5-7		-	[149]
Co(11), Ni	DCH-18C-6	« CHCl ₃ , toluène	-			[150,151,152]
Co, Ni, Cu, Zn	Décyle-DB16C5-acide Acétique	Thénoyl trifloro acetate toluène				[153]

IV.5 Extraction des complexes anioniques

Les complexes anioniques peuvent avoir une faible énergie d'hydratation. Ainsi, ΔG hydratation de $AuCl_4^-$ est plus petite, que celle de l'ion picrate [154]. Tenant compte de cela, et en présence de cations convenables les complexes anioniques peuvent être extraits quantitativement. En qualité de cations, ils peuvent former, un complexe du métal avec le macrocycle (le processus est connu principalement pour les métaux alcalins avec les éthers couronnes) et des complexes avec le proton. Ils sont classés en fonction de la nature de la partie anionique des associés ioniques. DB18C6 et DCH18C6 extrait l'uranium (IV et VI) à partir de solutions d'acide chlorhydrique sous forme de complexe de chlorures [155,156]. DCH18C6 extraites U(VI) comme $UO_2Cl_2 \cdot 2L \cdot 2HCl$ dans le cas de l'isomère A et $(UO_2Cl_2)_2 \cdot 3L \cdot 4HCl$ – dans le cas de l'isomère- B (données de spectroscopie IR), et avec cela le D_U (coefficient de distribution) de l'ordre de 2 ci-dessous le deuxième cas. Il se trouve que certain nombre de macrocycles en solution, le 1,2-dichloroéthane peut extraire le fer (III) sous la forme de $FeCl_4^-$ [157].

Le Gallium [158] et le Germanium [159] sont extraits sélectivement par le 18C6 et DCH-18-C-6 de 5-7M d'acide chlorhydrique (en particulier lors de la réduction des ions multichargés formant des complexes d'halogénures [158], qui mettra au point une méthodologie pour la détermination de ces métaux. L'extraction du Mo(VI) et du W(VI) est réalisée sous forme des complexes thiocyanates : $\text{MoO}_2(\text{SCN})_3^{-2}$ et $\text{WO}_2(\text{SCN})_3^{-2}$ à l'aide DCH-18-C-6. Cette extraction n'est pas sélective, parce que les ions de métaux formant des complexes avec les ions thiocyanates gênent la séparation [160]. Dans tous ces cas, le cation est le macrocycle protoné. Lors de l'extraction du niobium (V) à partir de milieux de thiocyanate, on extrait non seulement le complexe anionique de thiocyanate - $\text{KL}_2 \cdot \text{NbOCl}_2(\text{SCN})_3$ (isolé sous forme solide), mais aussi le sel neutre $[\text{NbO}(\text{SCN})_3]_n \cdot \text{L}$ ($n=1, 2$, $\text{L} = \text{DB18C6}$, solvant et le benzène) [161].

On a étudié l'extraction des complexes halogénures et thiocyanates du bismuth par les macrocycles de dérivés thio-urée et DB18C6, l'extraction chutes chez les: $\text{I} > \text{SCN} > \text{Br} > \text{Cl}$. Dans le cas de l'iodure de complexes extraites $[\text{KL}^+][\text{BiI}_4^-]$ Le bismuth peut être déterminé dans l'antimoine, qui ne peut pas être extrait. [162,163].

Le Cobalt est extrait par le DCH18C6 de la solution de thiocyanate sous la forme de $[\text{BaL}][\text{Co}(\text{SCN})_4]^{-2}$ et $[\text{KL}]_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{-2}$, le même macrocycle est utilisable pour l'extraction de cobalt et le nickel en présence de potassium et de FMBR(1-phényl-3-méthyl-4-benzoilpirazolon-5 dans $[\text{KL}](\text{Co}, \text{Ni}) \cdot (\text{FMBP})_3$ [164,165]. Le complexe de cuivre avec zincon (R^{-4}) est extrait ($\text{pH} > 5$) avec 18C6, sous forme $[\text{KL}]_2 \cdot \text{CuR}^{-2}$ qui permet de le séparer du complexe de zinc non extractible, l'avis de l'auteur est que cela est lié à la structure des complexes, et KL^+ et CuR^{-2} qui sont plats, et celui de ZnR^{-2} est tétraédrique.

Le Thallium (III) est extrait quantitativement par 18C6, DCH18C6 et DB18C6 dans le chloroforme et d'autres hydrocarbures chlorés de la solution (2M sur KI et 4M sur H_2SO_4) comme $\text{KL} \cdot \text{TlI}_4$, de nombreux ions métalliques et anions ne gênent pas l'extraction de 2,5 mg/ml de thallium (III). Le bismuth (III) est mieux extrait que le Thallium(III), mais on peut lui extraire préalablement (0,75 M de la solution d'iodure de 1M-ion et de H_2SO_4) [166].

Les complexes de mercure (II) avec le thiocyanate sont extraits par DB18C6 en présence de cations, formant des complexes en décroissant de l'extraction du mercure: $\text{K} > \text{Rd} > \text{Cs} > \text{Na} \approx \text{NH}_4 > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Li}$ [167], et dans le cas de la méthode d'extraction avec DCH18C6 le complexe est séparé sous forme de $[(\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O})\text{L}]_2 \text{Hg}_7 \text{Cl}_{15} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [168].

On a étudié l'extraction des anions complexes de métaux nobles, Le Palladium extrait par les éthers couronnes (di-tert-butyl-B18C6, dibenzyl-B18C6, DB18C6) en milieu

d'halogénures et de thiocyanate. Le degré d'extraction dépend de la nature des cations de métaux alcalins (Li, Na, K) et d'anions [169].

Les complexes de cyanures de l'argent [170, 171, 172] extraits par 18-C-6 et de ses dérivés, où le cation complexe est d'éther-couronne de potassium. Les autres éthers-couronnes qui extraient faiblement le potassium, sont moins efficace avec $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, les complexes d'or (I) et d'argent $\text{M}(\text{CN})_2^-$ sont extraits sous forme d'associât avec le complexe de potassium de 1,10-diaza-18C6 [172]. Ce processus est recommandé dans l'hydrométallurgie, tel que visé à l'anion dont la sélectivité est élevée. Au(III) est extrait par DCH18C6 de 3-8M d'acide chlorhydrique [60, 156, 170]. Un certain nombre de système sont extraits sous forme de complexes anioniques avec plusieurs métaux, tels que Fe(III), Cd(II), Sb(III), TI(III), Au(III) par des éthers couronnes ayant 18 membres à partir de solutions d'acide chlorhydrique concentrées, mais les éthers couronnes ayant de 12 à 15 membres sont inefficaces. Le Thallium (I) ne donne pas de complexe stable avec les chlorures. Il est extrait très faiblement, et Au, Fe, Cd sont extraits de façon satisfaisante même si on remplace le HCl par LiCl, dans tous les cas il y a la formation de complexes $(\text{H,Li})\text{MCl}_4 \cdot \text{Li}$ [173].

L'extraction passe quantitativement des ions de Ag^+ , Au (I), Bi (III), Pd et Hg sous forme de complexes de cyanure, thiocyanate et d'iodure (et moins de chlorure et de bromure) pour les dérivés de 18C6 [174]. L'extraction est faible pour les ions de Fe(III) et Cu(II) [175], Ni(II) et Zn(II) [174]. Le degré d'extraction des anions est déterminé par la stabilité du complexe cationique de l'éther couronne, par la méthode spectroscopique on a déterminé une action spécifique entre l'anion extrait et éther couronne [174].

Ainsi, l'extraction des complexes anioniques par les macrocycles donne une possibilité d'élargir leur domaine d'application. L'extraction des éléments ne peut pas être coordonnée directement avec les réactifs. L'extraction de complexes anioniques par des éthers couronnes peut être sélective, elle peut être utilisée dans la pratique, en chimie analytique.

Parmi les travaux importants de différents aspects sur la chimie des composés macrocyclique (éthers couronnes) on peut citer les travaux suivants :

1. Propriété générale des éthers couronnes : les articles de Ch.J.Pedersen [1,3], résumés de J.Pedersen et de N.K.Frensdorff [10,176], L.Tabouchi [177,178], M.Khiraoka [179], T.Matsuda et M.Takagi [180].
2. Propriété générale des éthers couronnes et des cryptands: J. M. Lehn [181] et Kappenstein [182].
3. Propriété des polyamines cycliques : résumés N.Ogoshi [183,184] et E.Kimoura [185].

4. Propriété des composés couronnés y compris des éthers couronnés, des kryptands, des polyamines cycliques, des polythiaéthers cycliques : résumés de J. J. Christensen [186].
5. Propriété des composés couronnés, y compris les tableaux de constantes de complexions et données thermodynamiques sur le type d'interaction du cation –« invités » - éther couronne- «maitre » : résumés de J.J. Kristensen [187, 188].
6. Structures des complexes : résumés de J. Pedersen [189], M. R. Truter [190] et J. M. Lehn [181].
7. Les complexes avec les sels de métaux alcalins en solution aqueuse : résumé de Midgley [191].
8. La structure et le caractère des paires ioniques : résumés Smid [192, 193].
9. Dissolution des métaux alcalins dans les solvants organiques : résumé de J. L. Dye [194].

CHAPITRE V

Recherche bibliographique sur les dosages spectrophotométrique des ions Mo(VI) et W(VI) par différents réactifs

V.1 Dosages spectrophotométriques du molybdène(VI) par différents réactifs

Certains auteurs [195, 196, 197] ont élaboré des méthodes colorimétriques de dosage du molybdène par sa réduction à l'aide de différents réducteurs (Sn^{++} , I^- , thio-urée etc.) en présence d'ions thiocyanates sous forme de complexe $\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ coloré en rouge orange. La force des réducteurs et l'acidité du milieu influent fortement sur la formation du complexe mentionné.

Si l'acidité est faible, dans ce cas le produit de la réduction du Mo(VI) peut former différents composés qui influent fortement sur l'extraction complète.

La formation du complexe de Mo(VI) avec le dithiol est une méthode très sensible (toluène-3-4-dithiol ; 4-méthyl-1,2-dimercapto- benzène). Le dithiol forme un précipité de couleur vert foncé qui est peu soluble dans les acides, mais il est extrait par les solvants organiques tels que les éthers, les carbures d'hydrogènes, le benzène, le tétrachlorure de carbone etc. Par cette méthode on peut doser de 1 –10 μg et plus de Mo(VI), l'extinction molaire est de $\epsilon = 20000$ à la longueur d'onde $\lambda = 675\text{nm}$. Les ions des métaux tels que Hg(I), Hg(II), Pb^{++} , Zn^{++} , Cd^{++} , Cu^{++} , Tl(I) etc. gênent le dosage du Mo(VI); il faut les séparer préalablement ou les complexer par des complexants tels que : KCN, acide citrique etc. Cette méthode exige beaucoup d'essais [198, 199].

Le dosage du Mo(VI) à l'aide d'éthyl xanthogénate de potassium ($\text{KS}_2\text{COC}_2\text{H}_5$) est basée sur la formation d'un composé de couleur rouge-violet qui est extrait en milieu acide faible (pH-1,8-1,9) et bien fixé par un mélange d'éther de pétrole (35%) et d'éther di-éthylrique ou du chloroforme (65%), l'intervalle du pH est très étroit, ce qui complique le processus d'extraction. Cette méthode permet de doser 10 μg et plus de Mo(VI), la majorité des métaux y compris l'ion phosphate gênent pour ce dosage, c'est pour cette raison qu'il est impossible de l'utiliser dans l'analyse des aciers [200].

Les analystes Japonais ont proposé trois réactifs organiques dérivés du chlorure de N-phénylbenzimidoyl et de la thiourée, la thiourée et la thiosemicarbazide pour le dosage spectrophotométrique de Mo(V) à 465nm, il faut noter que les alliages renfermant le tungstène le dosage du Mo(V) ne donnent pas des résultats exacts, c'est pour cette raison qu'il faut éliminer préalablement le tungstène(V) [201].

On a élaboré une méthode de dosage du Mo(VI) basée sur la formation d'un complexe de thiocyanate molybdique ($[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$) avec les pyrosalones-5 non substitués en 4, et l'extraction par le chloroforme [202], Dans cette méthode les métaux qui forment des complexes colorés avec les ions SCN^- gênent le dosage du Mo(VI). C'est pour cette raison qu'il faut les éliminer préalablement.

Les auteurs ont proposé une méthode d'extraction-spectrophotométrique de dosage du Molybdène sous forme de complexe à coordinat mixte avec de la N-benzoylphénylhydroxylamine et du o-nitrophénylfluorone. La capacité d'absorption

molaire est de 7.10^4 , $\lambda_{\max} = 520\text{nm}$. La méthode élaborée est appliquée pour le dosage du molybdène dans les minéraux tels que la galenite et la sphalerite. Etant donné que ces minéraux contiennent d'autres métaux lourds qui gênent lors du dosage, il faut réaliser une élimination ou le masquage de ces métaux lourds qui fausse l'analyse [203].

Les analystes Japonais ont proposé une méthode d'extraction-spectrophotométrique de dosage du Molybdène dans le malachite à l'aide d'acide p-chloromendelique. Le complexe formé est extrait par le chlorobenzène en pH-2,0-4,0. La courbe d'étalonnage est linéaire dans l'intervalle de 0,10-4,0 μg /ml de Mo. Le maximum d'absorption est observé à la longueur d'onde de 630nm, le coefficient d'extinction molaire est de $\epsilon = 1,06.10^5$. Les résultats sont satisfaisants. Etant donné que la concentration du molybdène est plus petite, l'erreur relative dépasse 15% [204].

Les analystes indiens ont proposé une extraction quantitative du Mo(VI) en solution de HCl à 3-8M et 0,05M de solution DB-18-C-6 (0,01M/l) dans le dichloroéthane, le maximum d'absorption est observée à la longueur d'onde de 390nm, Cependant Les éthers couronnes 15C5, DSH18C6, DB24C8 ne donnent pas de résultats satisfaisants, l'erreur relative est de 1,2%. Les ions qui forment des complexes avec HCl peuvent gêner le dosage du Mo(VI) [205].

Il existe aussi différentes variétés de dosage spectrométrique du Mo(VI) au thiocyanate dans différents produits naturels (végétaux) et synthétiques (aciers, angrais) [206,207].

Il existe une méthode de dosage du Mo(VI) qui est basée sur la formation d'un complexe de $\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{-2}$ en milieu acide avec les ions SCN^- , l'extraction du complexe formé ce fait par l'acétate de n-butyle. Les ions gênants comme le fer sont éliminés en phase aqueuse, la coloration jaune orange est déterminée par spectrométrie d'absorption moléculaire à 470 nm. Par cette méthode on dose relativement une grande quantité de Mo(V) (de 2,5mg à 12,5mg), la coloration jaune- orange est déterminée par spectrométrie d'absorption moléculaire à 470 nm. Cette méthode ne peut pas être appliquée pour le dosage de microquantité de Mo (par exemple dosage molybdène dans les préparats médicamenteux qui se trouvent en quelques micro grammes), mais elle s'applique aux extraits des échantillons d'engrais obtenus par le traitement ayant plusieurs étapes (qui relativement implique le dosage) pour lesquels une déclaration de l'élément total (molybdène) et/ou de l'élément soluble dans l'eau (molybdène) est requise par la directive 89/530/CEE [208].

Les analystes ont élaboré une méthode d'analyse d'extraction-spectrophotométrique pour la détermination de traces de Mo(VI) dans un acier et dans l'eau, la méthode est basée sur la concentration préalable au point de trouble par extraction avec l'utilisation de micelle de substances tension-actives. Le cetyle-tri-méthyle-ammonium bromide extrait le Mo(VI) à l'aide de rouge de brome pyrogallol en présence de KI est déterminé par une réaction colorée. La réaction colorée est réalisée dans un milieu tampon de glycine chlorure pH=1,0, La Courbe d'étalonnage est linéaire dans l'intervalle de 0,3-320 μg /l de Mo, la limite de détection est de 0,1 μg /ml, l'écart relatif standard est de 0,011, lors de la détermination de 65 μg /ml de Mo, [209].

Les analystes Chinois ont élaboré une méthode d'analyse spectrophotométrique de Mo(VI), basée sur la formation d'un complexe avec le transfert de la charge de l'anion de Molybdo-wolfram phosphaté par le 3,3', 5,5'-tétra-méthyle-benzidine qui est soluble et stable dans le milieu de poly- vinyle (PVA), la courbe d'étalonnage est linéaire dans

l'intervalle de 0,04-2,5 µg /ml, le coefficient d'absorption molaire est de $1,47 \cdot 10^4$, le maximum d'absorption est de $\lambda=660\text{nm}$, la méthode élaborée est appliquée pour la détermination de trace de Mo dans le minéral de wolframite [210].

Les analystes d'Inde ont élaboré une méthode de dosage spectrophotométrique du Mo(VI) sur la réduction du Mo(VI) jusqu'à Mo(V) à l'aide d'acide ascorbique en milieu d'acide sulfurique qu'ils ont complexé par le réactif 6-chloro-3-hydroxy-2-(5-méthyl-2 furyl)-4H-chromen-4-one de couleur jaune intense, composition 1:2. Le complexe obtenu est extrait par de 1,2dichloréthane, le maximum densité optique se trouve à la longueur d'onde de 437nm, la majorité des métaux lourds gênent ce dosage, il faut donc les éliminer ou les complexer avant la réalisation de la réduction du Mo(VI) [211].

Les analystes d'Azerbaïdjan ont élaboré une méthode de dosage spectrophotométrique du Mo(VI) à l'aide de complexant le rouge de brome-pyrogallol en présence de triton X-114 (tension actif de type anionique). Ils ont déterminé les conditions de la formation du complexe, les principales caractéristiques de complexe formé et l'influence des ions étrangers sur l'exactitude de détermination du Mo(VI). Ainsi, la méthode élaborée peut être appliquée dans l'analyse des matières de composition complexe. Mais il faut noter que les ions W(VI), V(V), U(VI), Pt(IV) gênent pour le dosage du Mo(VI) et pour cette raison ils doivent être préalablement complexés ou éliminés [212].

Les analystes d'Inde ont élaboré une méthode spectrophotométrique de dosage du Mo(V) à l'aide de 6-Chloro- 3 hydroxy-2-(2'-teiny)- 4H-chromen-4-one, la méthode est basée sur la réduction du Mo(VI) jusqu'au Mo(V) à l'aide d'acide ascorbique en milieu d'acide sulfurique (1mole) et la complexation du Mo(V) par le réactif mentionné, le complexe de couleur jaune est extrait par du chloroforme, le maximum d'absorption est observé à la longueur d'onde de 424nm, pour ce dosage la présence de V et W ne gêne pas [213].

On a élaboré une méthode d'analyse spectrophotométrique pour la détermination du Mo(VI) avec l'alizarine S (ARS) en présence d'un polymère hydrosoluble, les ARS modifié par le polymère qui réagit avec Mo(VI) en solution de pH =3,4 – 4 en formant un complexe rouge. La composition du complexe est 1 : 4 : 1 rapport molaire de Mo(VI) : ARS : Polymère. La courbe d'étalonnage est linéaire dans l'intervalle entre 0,05 - 5,50 µg /ml de Mo, le maximum d'absorption est observé à la longueur d'onde de 500nm. Les éléments gênants (Al^{+3}), Fe(III), Cu(II) sont masqués par l'EDTA. Les ions W(VI) gênent le dosage du Mo(VI). Une grande quantité de W(VI) (4 fois plus grande par rapport au Mo) peut être masquée par les citrates. La méthode élaborée est appliqué pour l'analyse des échantillons géologiques [214].

Les analystes Chinois ont élaboré une méthode sensible de dosage de trace de Mo(VI) basée sur la formation d'un complexe d'associât avec le Cu(II) et la rhodamine en présence d'alcool polyvinylique, le maximum d'absorption de la lumière est à 580nm, Le coefficient d'absorption molaire est de $\epsilon = 1,66 \cdot 10^6$, La courbe d'étalonnage est linéaire dans l'intervalle de 0,1-0,50 µg/25ml de Mo(VI). La méthode élaborée est appliquée pour la détermination de trace de Mo(VI) dans les matières végétales [215].

Les analystes ont déterminé que le quercétine dans le système tampon de $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ de pH=4,72 avec le Mo(VI) forme un complexe ayant un maximum d'absorption de la lumière de $\lambda=422\text{nm}$, La courbe d'étalonnage est linéaire dans

l'intervalle de $20 \cdot 10^{-5}$ - $1,0 \cdot 10^{-4}$ mole/l de Mo(VI). L'écart standard relatif est de 0,013 à la quantité de $2,0 \cdot 10^{-5}$ mole/l, la composition du complexe formé avec le Mo(VI) est de I = 1 : 1 [216].

Les analystes d'Azerbaïdjan ont étudié la complexation du Mo(VI) et du W(VI) avec le réactif 2,2', 3,4-tetraoxy-3'-sulfo-5'-nitrozo benzène (TSNAB) en présence d'un troisième composant le décaméthoxyne (DC). L'étude préliminaire de la formation du complexe de Mo(VI) et de W(VI) avec les réactifs donnés dans le système binaire a montré que le maximum d'absorption de la lumière du complexe formé au pH = 2 est égal à 490nm, le coefficient d'absorption molaire pour le complexe Mo(VI) est égale à $\varepsilon = 8,0 \cdot 10^4$, mais pour W(VI) $\varepsilon = 1,35 \cdot 10^4$. On a déterminé que lors de l'addition de DC dans la solution, il y a une variation des conditions de la formation des complexes, en présence du troisième composant. Les maximums d'absorption des complexes de ligands différents Mo(VI)-R-KC et W(VI)-R-KC à 0,5M d'acide sulfurique sont égaux respectivement à 582nm et 490 nm. En même temps, a lieu une augmentation des coefficients d'absorption molaire, pour le complexe Mo(VI)-R-KC $\varepsilon = 9,1 \cdot 10^4$ et pour le W(VI)-R-KC $\varepsilon = 1,98 \cdot 10^4$. Pour la complexation complète des ions de Mo(VI) et de W(VI) il est nécessaire d'utiliser $8 \cdot 10^{-5}$ M de R et $2,2 \cdot 10^{-5}$ M de DC, pour le Mo(VI) la courbe d'étalonnage est linéaire dans l'intervalle de 0,50-5,00 µg/ml, et pour le W(VI) 0,732-7,320 µg/ml. Le rapport des composants réagissant est déterminé par le déplacement de l'équilibre et par la méthode de vieil de Barbanelu Me : R : DC = 1 : 1 : 2, il faut noter que l'addition du troisième composant augmente aussi la sélectivité de la détermination. Sur la base de données est élaboré une méthode de détermination des éléments Mo(VI) et W(VI) [217]. Cependant la majorité des ions de métaux lourds gênent pour le dosage des ions Mo(VI) et W(VI) c'est pour cette raison qu'il faut masquer ou complexer les éléments gênants préalablement.

Les chercheurs de l'université d'Azerbaïdjan ont élaboré une méthode de détermination photométrique des ions Mo(VI) dans l'eau de mer après concentration par adsorbants polymériques à l'aide de Bis(2,3,4-trihydroxyphénylazo) benzidine en présence de 1,10-Phenantroline. Le rapport molaire des composants dans le complexe de ligands différents formé est de 2:2:4. Le maximum d'absorption de complexe est de 437 et 426nm et l'absorption molaire est de $9,02 \cdot 10^4$ [218].

Les analystes d'Inde ont élaboré une méthode simple, rapide, sélective de séparation du molybdène (V) from a large number of elements of analytical has been developed. The method is based on the extraction of Mo(V)-ferron(7-iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid) complex into trioctylamine-chloroform in sulphuric acid medium using ascorbic acid as reductant. Many elements such as Re(VII), W(VI), U(VI), Th(IV), Cr(III), V(V), Ce(IV), Ru(III), Co(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Cd(II), Mg(II), Cu(II), Al(III), Zn(II), Pb(II), Ag(I) and As(V) are not extracted under the conditions proposed and thus molybdenum can be easily separated without any interference. Sulfate, chloride, nitrate, Phosphate and oxalate anions have no effect on the extraction of molybdenum. However, zirconium and palladium interfere seriously. The ratio of Mo: ferron : TOA in the extracted species is found to be 1:1:3 by Job's method of continuous variation. The value has been further confirmed by mole-ratio method.

Etant donné que l'analyse est réalisée en milieu acide sulfurique, les ions Pb(II) et Ag(I) peuvent être précipités sous forme des sulfates qui peuvent gêner l'analyse, en général les

ions WO_4^- se précipitant en milieu acide en donnant H_2WO_4 qui pratiquement insoluble dans l'eau et qui peut adsorber quelques quantité des ions Mo(VI) [219].

Les analystes d'Inde ont élaboré une méthode de détermination du molybdène, la méthode est basée sur la réaction de Mo(V) avec le chlorure d'ammonium et le thiocyanate methyl-trioctyl (MTOAC) en milieu acide, le complexe de couleur rouge de molybdène est extrait avec le N-phenylbenzimidoyl (PBITU) dans le 1-pentanol pour sa détermination par spectrophotométrie, la sensibilité de la méthode actuelle est supérieure à toute autre méthode de thiocyanate conventionnel, en raison de l'utilisation de MTOAC dans l'extraction liquide-liquide, le coefficient d'absorption molaire du complexe à l'égard de molybdène est de $7,6 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 470 nm, la limite de détection du métal est de $5 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$. Ce système obéit à la loi de Beer entre 20 et 1000 ng ml^{-1} , la méthode proposée est très sensible, mais n'est pas selective. Beaucoup d'ions de métaux lourds gênent dans ce dosage (Ni, Co, Bi, Cr, Mn, Cd, Al, W, Cu ect.). Il en est de même pour l'EDTA, citrate, arséniate, tartrate. Leur masage devient impossible pour quelques ions métalliques, la méthode proposée a été appliquée avec succès pour la détermination du molybdène dans les échantillons environnementaux et biologiques [220].

Pour la détermination spectrophotométrique de molybdène un nombre de réactifs ont été appliqués (Tableau V.1). Dans certaines méthodes, les conditions de la réaction colorée doivent être strictement contrôlées afin d'obtenir des résultats fiables. Dans la méthode classique de thiocyanate, le molybdène forme un complexe de couleur orange-rouge avec le RCS en milieu acide en présence d'agent de réduction [221, 222]. Le Mo(VI) est réduit à Mo(V) qui forme l'hétéropolyacide avec le maximum d'absorption dans la gamme de 460-470 nm. Le mécanisme de cette réaction est compliqué et le système peut contenir plusieurs complexes de Mo(V) [222].

La sensibilité de cette méthode peut augmenter par l'extraction du complexe formé dans un solvant organique ou par la complexation du complexe anionique avec un gros cation, tel que le colorant basique, pour former un ion-associé qui peut être extrait plus tard. Les tensioactifs non ioniques ont été également intégrés dans cette méthode pour augmenter

la sensibilité. Récemment, l'utilisation du rodamine-6G permet d'avoir un complexe ternaire de molybdène thiocyanate-rhodamine pour la détermination spectrophotométrique de Mo sans extraction. Cette méthode est développée à l'heure actuelle [221]. La stabilité de la couleur d'essai a montré que la mesure d'absorbance doit être effectuée après 45min. La concentration minimale détectable a été de $12 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$.

Les réactifs pour la détermination spectrophotométrique de molybdène(VI)

Tableau V.1

Reactifs	λ_{\max} [nm]	Absorption Molaire ϵ [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]	Intervalle de la quantité de Mo(VI) détectée (mg.l ⁻¹)	Erreurs relatives	Les ions de métaux gênants	Ref.
TMB+PVA	660	1,47·10 ⁴	de 0,04 à 2,5	1,1	Cr (VI), V (V), Cu (II) à ≥ 40µgL ⁻¹	[210]
DHPTHF	523	1,4 ·10 ⁵	0,6	1		[223]
Rouge d'ali - zarine-S	500	2,1·10 ⁴	de 0,05 à 5,5	5	Al (III), Cu (II), Fe (III) sont masqués par EDTA, W (VI) par le citrate	[224]
Zephiramine bromopyroga llol	634	6·10 ⁴	de 0,1 à 0,8	2,3	W (VI) et V (V) à> 0.4_g; Cr (III) masqués par l'acide ascorbique, Fe (III) par EDTA	[225]
Bromopyroga llol rouge+CTAB +OP	637	1,3·10 ⁵	de 0,6 à 0,8	0,9	EDTA masqués Zr, Sn, Ti, V et Sb	[226]
SCN ⁻ +Rodamine- 6G	570	1,1·10 ⁵	de 0,09 à 10,5	1,05	agents masquants pour le Pb (I), Fe (III),Co(II),Cu(II),Al(III) et Zn (II)	[221]
HTC	424	3,6·10 ⁴	de 0,4 à 3,1	0,2	---	[227]
SCN ⁻ +SnCl ₂	462	2,1·10 ⁴	de 0,09 à 7,2	3,0	W (VI), Cu (II), Co (II), Fe (III) masquée par l'acide citrique	[228]
Dithiol	415	7,5·10 ⁴	de 0,25 à 1,25	3,0	Fe (III) réduit par l'acide ascorbique	[229]

TMB : 3,3',5,5'-tétraméthylbenzidine, PVA : alcool polyvinylique,
DHPTHF: 9(2,4-dihydroxyphényl) -2,3,7-trihydroxyl-6-fluorone,
Zephiramine: tetradecyldimethylbenzylammonium chlorure,
CTAB: le bromure de cetyltriméthylammonium,
OP: nonylphenoxy polyethoxyethanol,
HTC: 3-hydroxy-2 (2-thiényl)-3H-Chromen-4-one.

V.2 Dosages spectrophotométrique des ions W(VI) par différents réactifs

Il existe des méthodes spectrophotométriques de dosage du W(VI) : Le toluène-3,4-dithiol (4-méthyle-1,2-mercapto-benzène forme avec le W(VI) un composé de couleur verte qui est extrait par des esters et des carbures d'hydrogène. Le coefficient d'absorption molaire est égale à $\epsilon = 20\ 000$, le maximum d'absorption est de $\lambda=685\text{nm}$, le Mo(VI) gêne pour ce dosage [230].

En milieu acide chlorhydrique la forme réduite de tungstène W(V) forme un complexe avec le thiocyanate de couleur jaune. La réduction est réalisée par une solution de SnCl_2 , le complexe formé est soluble dans les alcools, le mélange d'alcool avec le chloroforme et dans les éthers simples et complexes. Par cette méthode on a déterminé $60\ \mu\text{g}$ de W dans 10ml de solution aqueuse avec une erreur de quelques pour cent. Le coefficient d'absorption molaire est égale à $\epsilon = 12000$. Les ions Mo(VI), V(V), Cu(II), nitrate gênent pour ce dosage, le maximum d'absorption de la lumière est égale à 400nm [231].

Le Molybdène à des concentrations supérieures à 0,3% interfère dans le dosage du tungstène dans l'acier bas de tungstène ($W < 0,25\%$) avec le thiocyanate en raison de la présence de fer-molybdène, sous l'effet inter élément. Deux procédures sont décrites qui permettent de surmonter cette limitation. Dans la première procédure de tungstène(VI) et le Molybdène(VI) sont extraits dans le chloroforme comme α -benzoin oxime, complexe préalablement utilisé pour la détermination de tungstène. Dans la seconde procédure le fer est extrait du tungstène et le molybdène dans le méthyl isobutyl cétone. Jusqu'à 4 et 25% respectivement, en molybdène de l'acier peut être tolérée lorsque ces procédures sont utilisées [232].

La détermination de tungstène sous forme de complexe de thiocyanate, après séparation du complexe α -benzoin oximate a été appliquée de manière satisfaisante à un acier standard et à un minerai sulfuré ainsi que pour le complexe concentré contenant du tungstène associé à des quantités considérables de Mo, Cu, Bi, As, Pb, Zn, Fe et Sn [233].

Une méthode simple et rapide, basée sur l'utilisation d'une flamme d'oxyde d'azote-acétylène permet la mesure l'absorbance à $400,9\ \text{nm}$. Les échantillons sont composés de sulfate acide de potassium (KHSO_4) fondu, l'interférence de 18 éléments est examinée et seulement le Calcium interfère fortement à concentrations supérieures à $0,1\ \text{mg}$ pour 100 ml. Cet effet peut être évité par addition d'une solution de silicate de Na. L'application se fait pour le dosage de W dans la wolframite, la scheelite, la wolframite-cassitérite et les concentrés de minéraux lourds [234].

Le tributylphosphate (TBP) est utilisé pour extraire W(VI) d'une solution chlorhydrique contenant Mo(VI) ainsi que d'autres métaux. Le W(VI) dans la solution de TBP est réduit par SnCl_2 et l'acétate de n-butyle est utilisé pour la dilution, le bleu de tungstène formé est mesuré à $615\ \text{nm}$ [235].

A l'aide d'une méthode spectrophotométrique on a étudié la complexation du tungstène(VI) avec la 4- Sulfobenzolazopyrocatechine (SBPC) dans le milieu hydro-alcoolique à 20%. On a montré que le tungstène forme avec le SBPC (H_3R) un composé complexe avec un rapport $W : \text{H}_3\text{R} = 1 : 2$ pour un pH 1,0. On a déterminé des constantes d'équilibre et de stabilité du composé complexe, ainsi l'étude du mécanisme de complexation dans le système donné. [236].

Une nouvelle méthode spectrophotométrique est décrite pour le dosage du tungstène, au moyen de *cis*-1,2-dicyanoéthylenedithiolate di-sodique comme réactif, il y a formation d'un complexe violet rouge en solution eau-acétonitrile (50%) et le maximum d'absorption à 570 nm. Ce complexe est stable plusieurs jours, en milieu acide 1–3 M, la sensibilité : $0,033 \mu\text{g W cm}^{-2}$ et le coefficient d'extinction molaire et de 5520. La coloration suit la loi de Beer de 1 à 20 p.p.m. (concentration optimale: 6–20 p.p.m.). La constante de stabilité K du complexe est de $2,344 \cdot 10^{18}$ [237].

Les complexes formés entre le tungstène(VI) et les ions chloranilate C^{2-} et bromanilate B^{2-} ont été étudiés en solution aqueuse et à l'état solide, par spectroscopie (ultra-violet, visible et infra-rouge). A pH 3–4, les complexes ont une stoechiométrie ligand : tungstène = 2. A pH < 2, il n'apparaît que des complexes 1 : 1. Les deux réactifs permettent le dosage spectrophotométrique de W(VI) ($\lambda = 335$ nm pour H_2C et 340 nm pour H_2B) en milieu HClO_4 1,4 M à des concentrations voisines de 1 mg/l, les constantes conditionnelles de formation des deux complexes 1 : 1 dans ce milieu ont été calculées. Les complexes tungstiques sont plus stables que les complexes molybdiques correspondants, et les complexes de B^{2-} sont plus stables que les complexes de C^{2-} , avec W(VI) comme avec Mo(VI). On voit que l'écart provient de la différence des valeurs de $\text{p}K_1$ des acides H_2B et H_2C , les spectres l'infra-rouge des complexes de B^{2-} et C^{2-} avec Mo(VI) et W(VI) sont comparés en vue de préciser l'interaction entre les ions métalliques et les ligands aromatiques [238].

Le thiocyanate s'est révélé avoir un fort effet d'activation de la réaction catalysée de tungstène et du vert de malachite avec le Ti (III). Une méthode très sensible, sélective et simple a été mise au point pour la détermination du tungstène ayant cet effet. Le taux de transformation a été suivi par spectrophotométrie en mesurant le changement d'absorbance à 616 nm en utilisant un procédé à temps fixe. L'effet de différents paramètres a été étudié et des conditions optimales ont été établies. La courbe d'étalonnage est linéaire dans la plage de 1,2-10 et de 10 à 80 ng/ml. La limite de détection était de 0,15 ng / ml et l'écart type relatif pour dix mesures répétées est de 1,2 ng/ml de tungstène, est de 1,8%. La méthode proposée a été appliquée avec succès pour la détermination du tungstène dans les eaux thermales. [239].

Chlorhydrate d'éthopropazine (EPH) a été proposé comme un réactif sensible pour la détermination spectrophotométrique de tungstène (VI). La méthode est basée sur la formation d'un complexe ternaire de couleur jaune, soluble dans le chloroforme par l'interaction de EPH et le thiocyanate avec le tungstène (V). Le complexe présente un maximum d'absorption à 404 nm à la valeur de sensibilité de Sandell de $20,03 \text{ ng cm}^{-2}$. Le complexe a obéi à la loi de Beer dans la gamme de concentration de 1 - $15 \mu\text{g ml}^{-1}$ avec une gamme de concentration optimale de 2.3 à $12,09 \mu\text{g ml}^{-1}$. Les effets des ions étrangers dans la détermination de tungstène (VI) ont été étudiés. La méthode a également été appliquée avec succès à l'analyse des aciers alliés. [240].

L'adsorption de W (VI) sur différents oxydes de métaux (TiO_2 , ZrO_2), pour la préconcentration des W (VI) avec la taille du nanomètre dioxyde de titane (rutile) et la détermination par spectrophotométrie a été étudiée, le W (VI) était adsorbé sélectivement sur TiO_2 100mg de 250 ml de solution à pH 3,0 puis élués par 2ml de solution d'HCl à

9 mol l⁻¹, la neutralisation est réalisée à l'aide d'une solution de NaOH. A 5 ml de solution on y ajoute 0,5 ml de HCl à 12 mol l⁻¹, et 0,3 ml TiCl₃ à 3%, 0,3 ml de NH₄SCN à 50%. On agite pendant 20 minutes. Cette méthode est utilisée pour l'analyse de W (VI) en mesurant l'absorbance à 402nm avec la spectrophotométrie, basée sur la réaction chromogénique entre le W (VI) et le mélange de TiCl₃ et NH₄SCN. Les limites de détection de 1,2 ng / ml, écart-type relatif de 2,3% au niveau 10 ng / ml ont été obtenu. La méthode a été appliquée pour déterminer le W (VI) dans les sources d'eau chaude, eau de la rivière, l'eau du robinet [241].

Une méthode sensible a été proposée pour la détermination spectrophotométrique du tungstène (VI) en utilisant la 3-hydroxy-2-(2'-thiényl)-4-oxo-4H-1-benzopyrane. (HTB) comme réactif pour la complexation d'ions métalliques et l'extraction, le rapport métal: ligand et de 1: 2, le complexes de dichlorométhane en solution d'acide à 0,2 M HCl, obéit à la loi de Beer dans l'intervalle de 0-2,8 mg.ml⁻¹ de W, avec un coefficient d'absorption molaire et de Sandell sensibilité respectivement à 415nm de 6,45x10⁴ l⁻¹ mol⁻¹cm⁻¹ et 0,0029 mg W (VI). cm⁻² Un grand nombre d'ions métalliques ne gênent pas pour ce dosage, mais les ions : Mo(VI), Cu(II), Pt(VI), Pd(VI) influent fortement sur le dosage du W(VI) [242].

Le complexe triple de W(VI) obtenu par 4-nitrocatechol (NC) et 3-(4,5-diméthylthiazol-2-yl)-2,5 diphényltetrazolium bromide (Thiazolyl Bleue, MTT) est utilisé pour la détermination du W(VI) par l'extraction-spectrophotométrique, la composition du complexe est W(VI) :NC :MTT = 1 :2 :2, le maximum d'absorption de la lumière du complexe formé est égale à λ=415nm (dans le chloroforme), la limite de détection et la limite de quantification sont égales respectivement à 0,27µg/ml, 0,92 µg/ml, l'erreur relative est de 0,53% [243].

On a élaboré une méthode d'extraction-spectrophotométrique du tungstène(VI) qui est basée sur la complexation du W(VI) par le réactif 3-hydroxy-2-(4-méthoxyphényl)-6-méthyl-4-oxo-4H-1-benzopyran, le complexe formé de couleur jaune pale est extrait par du chloro-méthane. Le maximum d'absorption est obtenu à la longueur d'onde 410 nm, la courbe d'étalonnage est linéaire dans l'intervalle de 0 à 3,1µg/ml, les ions Ti(IV), V(V), Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Nb(V), Te(V), Mo(VI), U(VI), Zr(IV), Th(IV), Ce(IV), Re(VI) et Pt(VI) ne gênent pas la détermination [244].

Les analystes ont élaborés une méthode d'analyse d'extraction spectrophotométrique pour la détermination de trace du W(VI), basée sur la complexation du W(VI) avec le 6-Chloro-3-hydroxy-2-(2'-thienyl)-4-oxo-4H-1-benzopyran de composition 1 : 3 en milieu acide chlorhydrique de 0,16 à 0,32M. L'extraction du complexe est réalisée à l'aide de chloroforme, le maximum d'absorption de la lumière est de 420nm, le coefficient d'absorption molaire est de ε = 40 000. La courbe est linéaire dans l'intervalle de 0 -3,0 µg/ml de W, la détermination de 20 µg de W l'écart standard relatif est de 0,00409 [245].

On a étudié l'extraction de tungstène (V) avec le diethazine (DT) en milieu acide chlorhydrique par le chloroforme, la composition du complexe extrait a été déterminée $(DTH^+)_2 [WO(SCN)_5]^{2-}$, ce complexe dissous dans le chloroforme, a une absorption maximale de 405 nm et un coefficient d'absorption molaire de $1,46 \times 10^4 \text{ L.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, les ions Cr(III), Mo(VI), Nb(V), U(VI), Re(VI) et Pt(VI) gênent pour le dosage du W. Il faut préalablement les séparer ou les masquer [246].

V.3 Conclusion

Les éthers couronnes sont largement employés dans les domaines de la synthèse et de l'analyse applicables tant en analyse qu'en chimie préparative. L'intérêt grandissant pour la chimie analytique est la question dans quelle mesure les composés de la Couronne peuvent influencer sur la sélectivité de la détermination spectrophotométrique des métaux dans des produits industriels (acier, alliages etc.), ainsi que dans des biomatériaux, des enzymes et des médicaments. Bien que publié plusieurs monographies sur l'utilisation des éthers couronnes en chimie analytique, cependant, de nombreuses questions d'analyse dans ces livres ne sont pas discutées et ne sont pas compte tenu des évaluations appropriées. En outre, de cet examen, il s'ensuit que l'utilisation des éthers couronnes comme réactifs analytiques pour le dosage des métaux dans le complexe des matières biologiques, bio-objets et des médicaments peu étudiés.

De la bibliographie connue pour de nombreux réactifs appliqués pour la détermination de Mo(VI) et W(VI) des méthodes d'extraction spectrophotométrique, présentent des avantages et des inconvénients associés à la détermination de faible sélectivité. Pour améliorer la sélectivité et la sensibilité, nous avons utilisé les éthers couronnes, qui sont largement appliqués en chimie analytique pour l'extraction des métaux lourds sous forme d'associats d'ions. L'objectif et la tâche de présenter la thèse est l'application de la sélectivité élevée des éthers couronnes pour les associats d'ions et l'extraction en plus l'utilisation d'hydrocarbures chlorosubstitués (chloroforme, le dichloroéthane, etc) et de combler ainsi les lacunes dans le domaine scientifique et technique.

Partie
Expérimentale

CHAPITRE VI

Méthode de dosage spectrophotométrique du Mo(VI) par complexation au thiocyanate, à l'aide d'éther couronne (DB-18-C-6)

VI.1 Introduction

Le molybdène et ses composés ont de multiples utilisations dans différents domaines, sous forme de métal pur, ou d'élément d'alliage, comme lubrifiant ou comme catalyseur.

Il présente, en effet, un faible coefficient de dilatation thermique, des propriétés réfractaires, une résistance à la corrosion, une faible densité, une conductibilité thermique remarquable, ainsi que de bonnes propriétés de contact électrique.

L'élaboration d'une méthode sélective de dosage de l'ion molybdène (VI), dans différents produits naturels et synthétiques, a une grande importance.

L'utilisation des éthers couronnes permet la mise au point d'une méthode de quantification sélective, expresse et précise de détermination de l'ion Mo(VI) dans diverses matrices.

Dans cette partie, nous rapportons les résultats des principales étapes du procédé. L'identification et la quantification du molybdène(VI) avec le spectre d'absorption, l'influence des réactifs nécessaires, l'acidité requise pour la complexation et l'extraction complète du molybdène (VI) à l'aide d'éther couronne, l'influence des ions métalliques multivalents, ainsi que la sensibilité, la sélectivité et les limites de détection, ont été déterminées. La méthode élaborée est, ainsi, appliquée pour le dosage du molybdène (VI), dans différents produits industriels et pharmaceutiques.

VI.2 Procédés d'extraction de l'ion complexe $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$

La présente partie de travail expose donc, les principaux résultats d'optimisation du processus d'extraction de l'ion complexe $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$, par une solution chloroformée d'éther couronne DB-18-C-6.

L'étape principale dans le processus de formation du complexe $\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ est la réduction du Mo(VI) jusqu'à Mo(V). En général la réduction doit être réalisée par des réducteurs faibles et l'acidité du milieu doit être bien déterminée, car la formation de différents produits de la réduction, par exemple la formation de Mo(III) est possible, mais dans le milieu acide faible on peut avoir la formation du "bleu molybdique" [195].

D'autre part, il faut strictement suivre la concentration des autres réactifs, qui influent positivement sur la stabilisation du complexe formé, les faibles réducteurs et les solvants organiques plus ou moins miscibles avec l'eau : l'acétone et les différents éthers de glycols etc. [195,196].

L'ion complexe $\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ formé peut être extrait par les éthers simples, les alcools, le cyclohexanol, le butyle phosphate, mais l'extraction n'a pas lieu avec les carbohydrogènes et leurs chlorodérivés (CHCl_3 , CCl_4 etc.).

Des expériences ont montré que les problèmes mentionnés ci-dessus peuvent être résolus par l'utilisation d'une solution chloroformée de DB-18-C-6 en présence d'une petite quantité d'acétone. Etant donné que l'ion complexe $\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ est hydrophile et il est stable en solution aqueuse. La réalisation d'une extraction de cet ion à l'aide de chloroforme est impossible parce que la constante de diélectrique de l'eau est de $\epsilon = 78,5$, pour le chloroforme $\epsilon = 5$, pour l'acétone et $\epsilon = 21$.

Le pouvoir complexant des éthers couronnes étant d'autant plus faible que la solvation des ions sera bonne (cas des ions dans l'eau), le solvant utilisé devrait, par conséquent, avoir une constante diélectrique supérieur à celle du chloroforme. Il est possible de varier

la constante diélectrique d'un solvant en y ajoutant un autre solvant. Celle-ci est directement proportionnelle à la concentration de chaque constituant et à leur constante diélectrique respectif. On applique la formule suivante [248]

$$\epsilon_m = (q^1 \epsilon^1 + q^{11} \epsilon^{11}) / (q^1 + q^{11})$$

Où ϵ_m – est le constant diélectrique du mélange,

q - concentration de chaque constituant,

ϵ^1 et ϵ^{11} - constant diélectrique de chaque constituant.

Lors du mélange de l'eau et du chloroforme avec l'acétone, la constante diélectrique de l'eau diminue et celle du chloroforme augmente. Cette variation de la constante diélectrique facilite relativement l'extraction de complexe $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ par le chloroforme.

Mais le taux d'extraction est insignifiant même si le chloroforme contient l'acétone. L'efficacité de l'extraction atteint le maximum lorsqu'on utilise une solution chloroformée de DB-18-C-6 en présence d'une petite quantité d'acétone. Les expériences ont montré que l'utilisation d'une petite quantité d'acétone stabilise aussi la couleur du complexe extrait par la solution chloroformée de DB-18-C-6 (pendant 48 heures et plus).

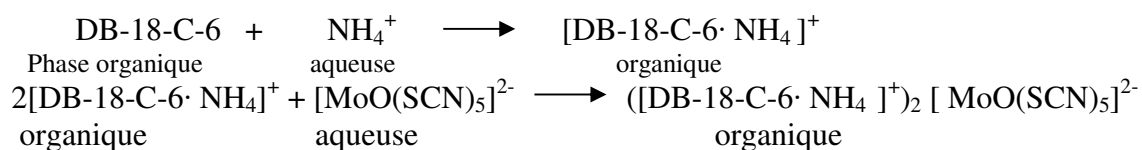
Si on réalise une extraction par les solvants indiqués ci-dessus (les éthers, les alcools, le cyclohexanol, le butyle phosphate), tous les ions colorés vont gêner la détermination du molybdène (V), par conséquent lors de l'extraction de l'ion complexe $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$, les cations métalliques formant des complexes colorés avec les ions thiocyanates (Cr(III), Fe(III), Bi(III), Pt(VI), Co(II), W(VI), ...etc.) sont extraits également [197].

L'expérience a montré que la solution chloroformée de DB-18-C-6 extrait sélectivement l'ion complexe $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$. L'un des facteurs principaux de cette méthode élaborée est l'application des éthers couronnes.

Nous avons déterminé que le dosage du Mo(VI) sous forme cationique par les éthers di – et poly-aso- couronnes est impossible à cause de la mauvaise sélectivité de ces macro hétérocycliques, car ils attirent tous les métaux transissant et lourds, c'est pour cette raison, la méthode élaborée nous permet de doser le Mo(V) sous forme de complexe anionique ($[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$) de couleur jaune orange.

Le mécanisme de formation du complexe peut être expliqué comme suit:

Tout d'abord l'ion NH_4^+ est extrait de la solution aqueuse par la couche de l'éther couronne, ensuite, il se forme dans le chloroforme l'ion complexe d'éther couronne, chargé positivement, qui attire l'ion complexe du penta thiocyanate de molybdénile:



La partie expérimentale du travail renferme les principaux résultats du procédé, tels que l'identification du Mo(VI) à l'aide d'éther couronne (Dibenzo-18-Couronne-6) par le complexe de thiocyanate, la détermination du spectre d'absorption de l'associât coloré de $[\text{DB-18-C-6}]_2^+ \cdot [\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$, l'optimisation de l'extraction des ions complexes $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ à l'aide d'une solution chloroformée d'éther couronne, la détermination de la limite de sensibilité ainsi que de la dilution limite, l'influence des ions métalliques polyvalents sur l'identification et le dosage du molybdène (VI), la quantification des micro doses de molybdène (VI) dans ses solutions propres et dans différents produits industriels (alliages, aciers etc.), ainsi que la régénération du réactif précieux (DB-18-C-6). La méthode élaborée nous permet le dosage du Mo(V), sous forme de complexe anionique ($[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$).

VI.3 Les appareils et les réactifs utilisés

a. Les appareils utilisés

1. Spectrophotomètre Pye Unicam UV- visible 87000,
2. Pye Unicam Ltd Cambridje ANGLETERRE 641749.
3. EC- 10 Portable pH-mètre, Cat No 50050-00 (HACH)
4. Secheuse, Modell 400 MEMMERT.
5. Balance analytique électronique

b. Les réactifs et solutions utilisés.

1. Ammonium heptamolybdate tetrahydrate
($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M=1235,86$), Codes du Produit : J.T.Baker : 0716 ; N°. du CAS12054- 85-2 (Tetrahydrate).
2. MoO_3 - RFNORMAPURTM pour analyses- 99,0 à 100,0%
3. DB-18-C-6- Sigma-Aldrich Chemie GmbH- à 98%
4. 15-C-5 -RP NORMAPUR pour analyses
5. 18-C-6 - RP NORMAPUR pour analyses
6. DCH-18-C-6- RP NORMAPUR pour analyses
7. NH_4SCN - MERCK pour analyses -99,6 à 100%
8. NaOH -RP NORMAPUR pour analyses
9. $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - RP NORMAPURTM pour analyses 99%
10. $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ RP NORMAPURTM (99,5%)
11. Acide ascorbique-ANALYPUR pour analyses 99,7%
12. HCl concentré à 35% para analisis- ACS-ISO.
13. Chloroforme– Trichlorométhane, stabilisé avec éthanol, pour analyse ACS-ISO
14. Butanol -para analisis- ACS-ISO.
15. Ether diéthylique - para analisis- ACS-ISO.
16. Dichloréthane -para analisis- ACS-ISO.
17. Benzene -para analisis- ACS-ISO. (à 99,5%)
18. Acétone PA pour analyse ACS-ISO. (à 99,5%)

b. Préparation des solutions utilisées.

La solution mère de Mo(VI) est obtenue à partir de MoO_3 . On dissout 0,3750g de MoO_3 chimiquement pur dans 20 ml de solution à 2N de NaOH dans un matras jaugé de 250 ml, on dilue par l'eau distillée jusqu'au repère du jauge.

On prend 1,00 ml de cette solution dans un matras jaugé de 250ml et on ajoute 5 ml de HCl concentré, qu'on dilue par l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge. 1ml de solution diluée contient 4 μg de Mo(VI) ($4,16\cdot 10^{-5}\text{M}$).

La solution mère de Mo(VI) peut être préparée aussi à partir de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, et pour cela on dissout 0,4620g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ chimiquement pur dans un matras jaugé de 250 ml, puis on dilue par l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

On prend 1,00 ml de cette solution dans un matras jaugé de 250ml et on ajoute 5 ml de HCl concentré, qu'on dilue par de l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge, 1ml de solution diluée contient 4 μg de Mo(VI) ($4,16\cdot 10^{-5}\text{M}$).

Lors de l'analyse on utilise une solution chloroformée de DB18C6 à $5\cdot 10^{-3}\text{M}$, une solution de HCl concentrée, une solution de SnCl_2 à 10%, une solution de FeSO_4 à 2%, une solution d'acide ascorbique à 5% en qualité de réducteur de Mo(VI), l'acétone, une solution de NH_4SCN à 10% et 10,0ml d'une solution chloroformée de DB-18-C-6 à $5\cdot 10^{-3}\text{M}$.

d. La pureté du réactif utilisé.

La pureté du réactif utilisé DB-18-C-6 (provenance Aldrich, 98%) a été déterminées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse GC MS, et par spectrométrie infrarouge a transformée de Fourier IRFT.

L'ensemble de chromatographe en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse comprenant :

Un chromatographe TRACE GC ULTRA THERMO, équipé d'une colonne 5MS (longueur 30m, diamètre intérieur 0,25 mm et épaisseur du film 0,25 μm), couplé à un spectromètre de masse D.S.QII THERMO.

Durant l'analyse, la température est maintenue à 50°C pendant une minute, programmée ensuite à 300 °C avec une vitesse de chauffe de 20 °C/min; la température est maintenue à cette température pendant 11 min. Les températures de l'injecteur et la ligne de transfert sont respectivement de 250°C et 315°C. L'injection est effectuée en mode splitless et le volume d'injection est fixé à 1 μL . L'hélium qui est de pureté N60, est utilisé comme gaz vecteur avec un débit de 1 mL/min. Le spectromètre de masse opère en mode impacte électronique (EI), dont la température de la source est fixée à 230°C. Les spectres de masse sont enregistrés au standard de 70eV dans la gamme de m/z 50-650 et ceci en mode Full Scan.

Spectre de masse et spectre référence du DB-18-C-6 Voir Annexe I et II.

Hit : Cible

SI : Système de comparaison directe

RSI : Système de comparaison invese

Prob : probabilité

Pour reconnaître le composé cible, il faut que le SI \nearrow et proche du RSI et la probabilité soit de l'ordre de > 90%.

L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de marque Bruker modèle Alpha-T équipé d'un détecteur DTGS, gamme spectrale : 7500 – 360 cm^{-1}
Spectre spectre Infrarouge et spectre de référence du DB-18-C-6 Voir Annexe III et IV.

VI.4 Spectre d'absorption du complexe

La détermination expérimentale du maximum d'absorption s'effectue comme suit: Dans un ampoule à décanter de 50 ml, on verse 20,00ml d'une solution de Mo(VI), contenant de 1 à 80 µg de Mo(VI), on introduit 5,0 ml de HCl concentré, 1 ml d'une solution de sel de fer(II), 3,0 ml de SnCl₂ à 10% ou 5,0ml d'une solution d'acide ascorbique à 5%, 3,0 ml d'une solution de NH₄SCN à 10%, 1,0 ml d'acétone et 10,0 ml d'une solution chloroformée de DB-18-C-6 à 0,005M. On agite le mélange obtenu pendant 15 s, puis on laisse décanter la phase chloroformée colorée en jaune–orange et on procède à l'extraction et la mesure de l'absorbance de la phase organique, par rapport à la solution chloroformée de DB-18-C-6 sur un spectrophotomètre Pye Unicam UV- visible 87000, dans une cuvette d'épaisseur 1cm, les résultats obtenus sont représentés sur la figure VI.1

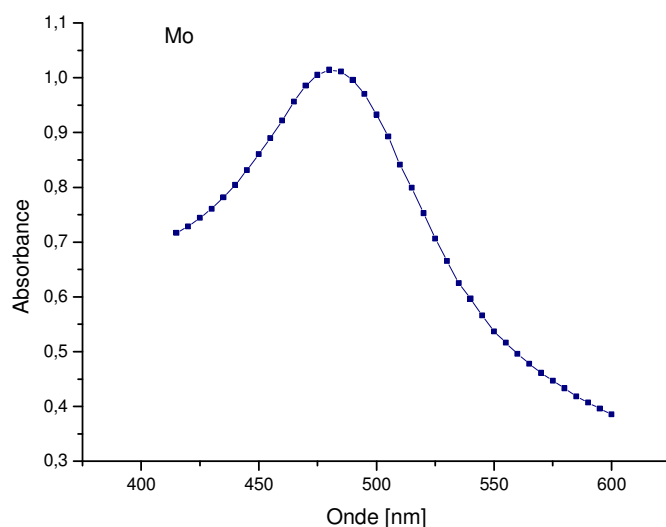


Fig. VI.1 Spectre d'absorption du complexe $\text{DB-18-C-6}\cdot\text{NH}_4]^+_2 \text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$

Le maximum d'adsorption de l'associât ionique $[\text{DB-18-C-6}\cdot\text{NH}_4]^+_2 [\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ est caractérisé par un pics correspondant à la longueur d'onde de $475\text{nm} \pm 1\text{nm}$. Le coefficient d'extinction de ce complexe coloré est de $\epsilon \approx 15000$ à la longueur d'onde $\lambda = 475\text{nm}$

VI.5 Quantité de réactifs nécessaires

VI.5.1 Détermination de la quantité nécessaire de DB-18-C-6 pour l'extraction complète du $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$.

La quantité nécessaire de DB-18-C-6 pour l'extraction complète du $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ est déterminé de la manière suivante : dans une ampoule à décanter de 50ml, on verse 20 ml de solution étalon de Mo(VI) de concentration $4,16\cdot 10^{-5}\text{M}$ (contenant 80 µg de Mo(VI)), on introduit les solutions mentionnées ci-dessus et on dilue par l'eau jusqu'à 35ml, on ajoute 1,0ml d'acétone et 10,0ml d'une solution chloroformée de DB-18-C-6 à différentes concentrations 0,001; 0,002; 0,003; 0,004 et 0,005M, on agite le mélange obtenu pendant 15sec., on laisse décanter, la phase chloroformée colorée en jaune-orange, on procède à l'extraction et la mesure de l'absorbance de la phase organique par rapport à la solution chloroformée de DB-18-C-6. La phase aqueuse doit être traitée à nouveau par la solution chloroformée de l'éther couronne afin de vérifier l'efficacité de l'extraction.

Il a été déterminé que le rendement en extraction est bas lorsqu'on utilise 10,0ml de solution chloroformée de DB-18-C-6 à 0,001 et 0,002M, cependant il atteint pratiquement

100% lorsque les concentrations de la solution utilisée sont égales à 0,003 et 0,004M, les résultats obtenus sont présentés dans le tableau VI.1

Influence de la concentration du DB-18-C-6 sur le degré d'extraction du Mo(V).
Tableau VI.1

la quantité prise de Mo(VI), en μg	Concentration du DB-18-C-6 en mole/l	la quantité trouvée de Mo(VI), μg	la quantité trouvée en %
80	$1,0 \cdot 10^{-3}$	67,5	84,45
80	$1,0 \cdot 10^{-3}$	68,0	85,0
80	$2,0 \cdot 10^{-3}$	78,2	97,75
80	$2,0 \cdot 10^{-3}$	78,0	97,55
80	$3,0 \cdot 10^{-3}$	80,10	100,12
80	$3,0 \cdot 10^{-3}$	80,05	100,06
80	$4,0 \cdot 10^{-3}$	80,07	100,08
80	$4,0 \cdot 10^{-3}$	80,03	100,04

D'après les résultats obtenus on voit que la quantité optimale de DB-18-C-6 pour l'extraction complète du $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ est de 10,0 ml de concentration $3,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

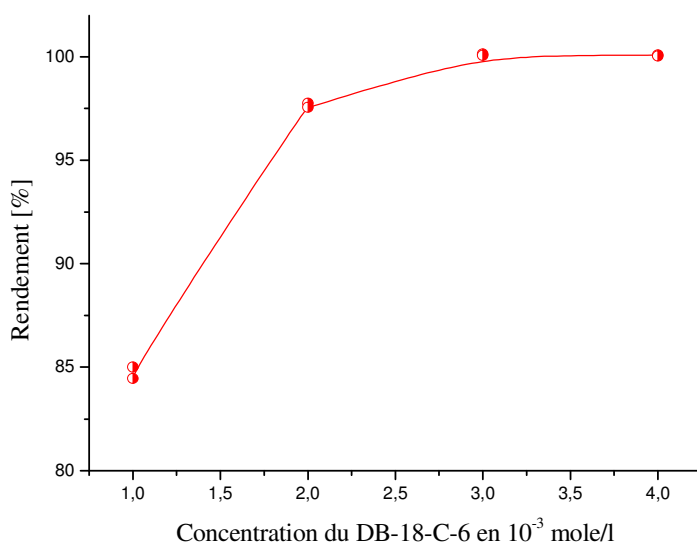


Fig.VI.2 : Influence de la concentration du DB-18-C-6 sur le degré d'extraction du Mo(V).

VI.5.2 Optimisation de la quantité de SnCl_2 et d'acide ascorbique

Une solution de SnCl_2 est utilisée en qualité de réducteur, il faut noter que la quantité de réducteur influe fortement sur la réduction du molybdène (VI), l'excès de réducteur peut provoquer la formation d'autres produits de réductions : composés de Mo(III) et en milieu acide faible le bleu de molybdène peut se former. Pour la détermination de la quantité de réducteur SnCl_2 , on utilise le même mode opératoire mentionné ci-dessus, mais dans ce cas on utilise différentes quantités de SnCl_2 .

Dans cinq ampoules à décanter, on verse 20,0ml de solution étalon de Mo(VI) et les solutions mentionnées ci-dessus, et on ajoute respectivement 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 et 6,0ml d'une solution de SnCl_2 à 10%, on dilue par l'eau jusqu'au 35,0ml.

Méthode de dosage spectrophotométrique du Mo(VI) par complexation au thiocyanate, à l'aide d'éther couronne (DB-18-C-6)

Ensuite on introduit dans chacune des ampoules 1,0ml d'acétone et 10,0ml de solution chloroformée de DB-18-C-6 et procéder à l'extraction et à la mesure de l'absorbance comme décrit ci-dessus, le résultat obtenu est présenté sur le tableau VI.2

Influence de la quantité de réducteur (SnCl₂) sur le degré d'extraction du Mo(VI).

Tableau VI.2

Les volumes pris de solution SnCl ₂ à 10% en ml et en mole)		La quantité prise de Mo(VI) en µg	la quantité trouvé de Mo(V) en µg	la quantité trouvée en %
1,0	$4,5 \cdot 10^{-4}$	80,00	64,3	80,4
1,0	$4,5 \cdot 10^{-4}$	80,00	65,2	81,5
2,0	$9 \cdot 10^{-4}$	80,00	77,6	97,0
2,0	$9 \cdot 10^{-4}$	80,00	77,2	96,5
3,0	$1,3 \cdot 10^{-3}$	80,00	80,0	100,0
3,0	$1,3 \cdot 10^{-3}$	80,00	80,05	100,06
4,0	$1,8 \cdot 10^{-3}$	80,00	80,10	100,12
4,0	$1,8 \cdot 10^{-3}$	80,00	80,07	100,01
5,0	$2,3 \cdot 10^{-3}$	80,00	78,5	98,10
5,0	$2,3 \cdot 10^{-3}$	80,00	77,8	97,25
6,0	$2,8 \cdot 10^{-3}$	80,00	71,5	89,40
6,0	$2,8 \cdot 10^{-3}$	80,00	72,3	90,37

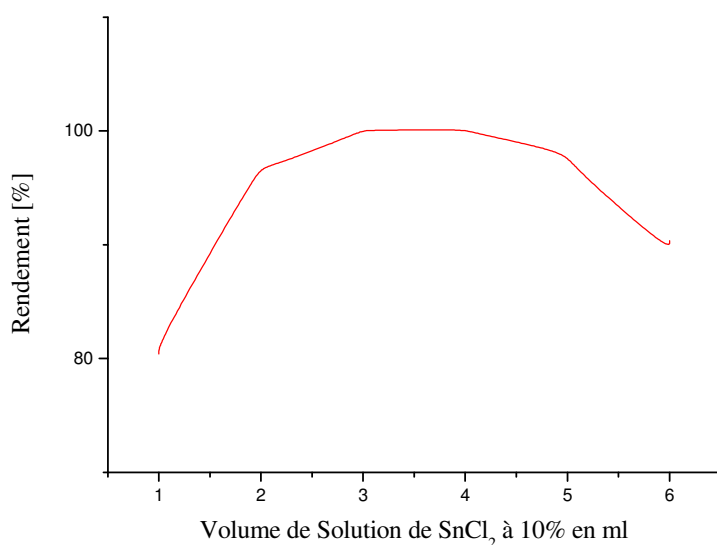


Fig. VI.3 : l'influence de la quantité de réducteur (SnCl₂) sur le degré de l'extraction du Mo(VI)

D'après les résultats obtenus on voit que la quantité optimale pour la réduction du Mo(VI) est 3,0 ml ($1,3 \cdot 10^{-3}M$) à 4,0 ml ($1,8 \cdot 10^{-3}M$) de solution de SnCl₂ à 10%. L'utilisation de petite quantité de réducteur n'est pas suffisante pour la réduction complète de Mo(VI) et de grande quantité provoque une réduction plus profonde c'est-à-dire, que le Mo(III) peut se former. C'est pour cette raison que l'utilisation en qualité de réducteur d'acide ascorbique est plus avantageuse.

Détermination de l'influence de la quantité d'acide ascorbique sur le degré d'extraction du Mo(V).

Tableau VI.3

Volumes pris de solution de l'acide ascorbique à 5%, en ml et en mole)		La quantité prise de Mo(VI) en µg	la quantité trouvée de Mo (V) en µg	la quantité trouvée en %
1,0	$4,5 \cdot 10^{-4}$	80,00	54,3	67,88
1,0	$4,5 \cdot 10^{-4}$	80,00	53,7	67,2
2,0	$9 \cdot 10^{-4}$	80,00	62,5	78,1
2,0	$9 \cdot 10^{-4}$	80,00	63,1	78,7
3,0	$1,3 \cdot 10^{-3}$	80,00	75,2	95,2
3,0	$1,3 \cdot 10^{-3}$	80,00	75,8	95,4
4,0	$1,8 \cdot 10^{-3}$	80,00	80,05	100,12
4,0	$1,8 \cdot 10^{-3}$	80,00	80,03	100,01
5,0	$2,3 \cdot 10^{-3}$	80,00	80,1	100,0
5,0	$2,3 \cdot 10^{-3}$	80,00	80,2	100,01

D'après les résultats obtenus on voit que la quantité optimale pour la réduction du Mo(VI) est de 4,0 ou 5,0 ml (de $1,8 \cdot 10^{-3}$ à $2,3 \cdot 10^{-3}$ mole) d'une solution d'acide ascorbique à 5%.

VI.5.3 Optimisation de l'acidité du milieu de l'extraction

L'acidité du milieu influe fortement sur la formation du complexe $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$, ainsi que sur la réduction du Mo(VI) jusqu'à Mo(V), si l'acidité du milieu est faible le Mo(VI) se réduit jusqu'à Mo(III) qui peut former le bleu de molybdène et l'extraction du Mo(V) devient impossible.

La détermination de la quantité de HCl est réalisée par le même mode opératoire mentionnée ci-dessus, mais dans ce cas on a utilisé différents volumes de HCl concentré (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; et 10 ml de solution concentrée de HCl) ensuite on procède à l'extraction et à la mesure de l'absorbance comme décrit ci-dessus, les résultats obtenus sont présentés sur la fig.VI.4

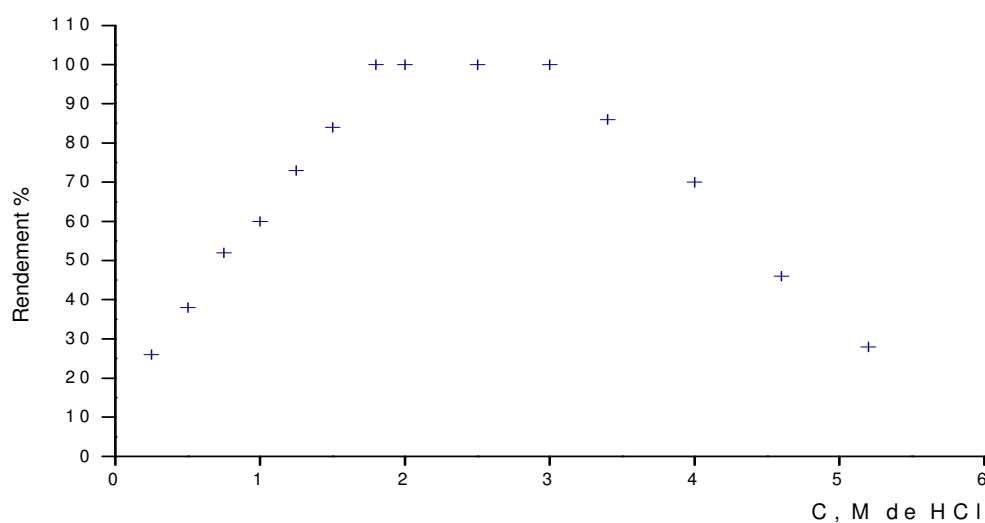


Fig.VI.4 Optimisation de l'acidité du milieu de l'extraction

D'après la courbe on voit que l'extraction complète de $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ a lieu à partir d'une concentration de HCl de 1,8 M. Dans cet acidité le Mo(VI) se réduit jusqu'à Mo(V) qui

Méthode de dosage spectrophotométrique du Mo(VI) par complexation au thiocyanate, à l'aide d'éther couronne (DB-18-C-6)

provoque la formation de cation molybdényle MoO^{3+} et en présence de NH_4SCN a lieu la complexation de celui-ci, d'autre part à cette acidité la charge positive de l'éther couronne est stabilisé. Il attire sur soi énergiquement l'ion complexe formé $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$; il faut noter que l'utilisation d'une grande quantité de HCl influe négativement sur l'extraction, cela peut être expliqué par le remplacement progressif des ligands (SCN^-) par les ions Cl^- , à la suite de quel l'intensité de la coloration diminue ou passe une formation d'acide HSCN qui provoque une diminution des ions SCN^- ou les ions MoO^{3+} se transforment progressivement en MoCl_5 ou en $[\text{MoCl}_6]^-$

VI.5.4. Optimisation de la quantité de NH_4SCN .

Dans quatre ampoules à décanter, on verse 20,0ml de solution étalon de Mo(VI), 5,0ml de HCl concentré, 5,0 ml d'une solution d'acide ascorbique à 5% et on ajoute respectivement 1,0; 2,0; 3,0 et 4,0 ml d'une solution de de NH_4SCN à 10% et les autres solutions mentionnées ci-dessus, et on procède à l'extraction et à la mesure de l'absorbance comme décrit ci-dessus, les résultats obtenus sont présentés sur le tableau VI.4

Optimisation de la quantité de NH_4SCN .

Tableau VI.4

La quantité prise Mo(VI) en μg	Les volumes pris de solution NH_4SCN à 10%, ml, et en mole		la quantité trouvée de Mo(VI) en μg	la quantité trouvée en %
80,0	1,0	$1,3 \cdot 10^{-2}$	74,5	93,12
80,0	1,0	$1,3 \cdot 10^{-2}$	75,2	94,05
80,0	2,0	$2,6 \cdot 10^{-2}$	78,9	98,62
80,0	2,0	$2,6 \cdot 10^{-2}$	79,2	99,0
80,0	3,0	$3,9 \cdot 10^{-2}$	80,10	100,12
80,0	3,0	$3,9 \cdot 10^{-2}$	80,08	100,1
80,0	4,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$	80,07	100,1
80,0	4,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$	80,12	100,15

D'après les résultats obtenus on voit que la quantité optimale de NH_4SCN est de 3,0 ml ou $3,9 \cdot 10^{-2}$ mole.

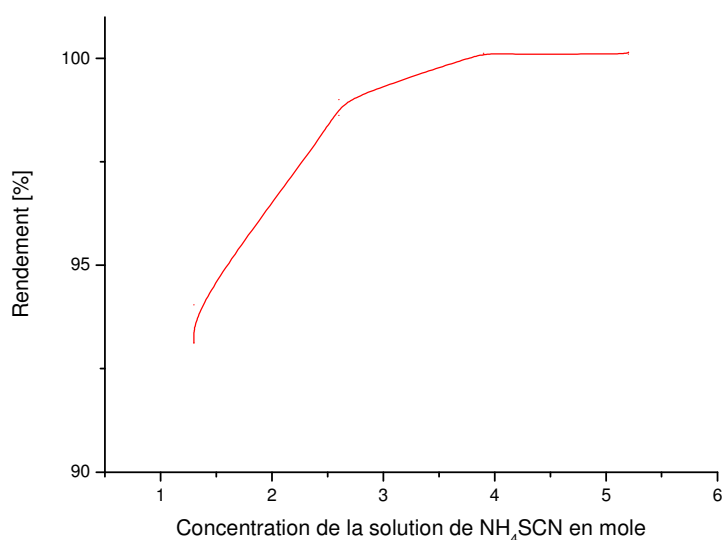


Fig. VI.5 : Optimisation de la quantité de NH_4SCN pour la complexion complète du Mo(VI)

VI.6 Courbe d'étalonnage.

Après avoir optimisé les quantités nécessaires des réactifs utilisés nous avons construit la courbe d'étalonnage.

Méthode : dans six ampoules à décanter, on verse respectivement 0,25; 2,50; 5,00, 10,0; 15,0; et 20,0ml de solution étalon de Mo(VI) à $4,16 \cdot 10^{-5} \text{M}$ (1,0 ml de solution étalon contenant $4,0 \mu\text{g}$ de Mo(VI)) et on procède à l'extraction et à la mesure de l'absorbance à la longueur d'onde 475nm, comme décrit ci-dessus.

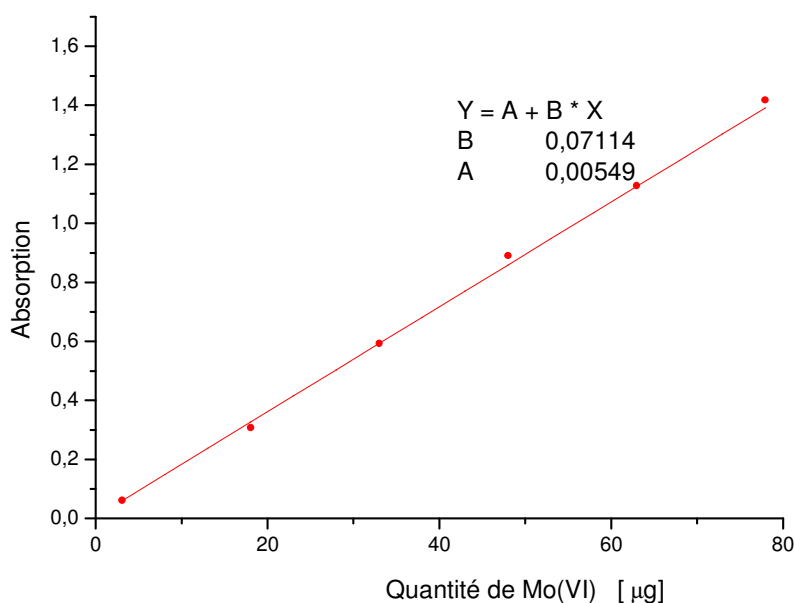


Fig.VI.6 Courbe d'étalonnage

La méthode ainsi élaborée permet de doser des quantités de Mo(VI) comprise entre 1,0 et 80 μg , le coefficient d'extinction molaire correspondant à 475 nm est de $\epsilon=15000$.

VI.7 Etude du rendement de l'extraction du Mo(V), avec divers éthers couronnes, à différentes concentrations.

Nous avons vérifié quelques éthers couronnes pour l'extraction du complexe anionique de $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$, tels que 15-C-5, 18-C-6, DB-18-C-6, DCH-18-C-6 de différentes concentrations de $1 \cdot 10^{-3}$ à $6 \cdot 10^{-3} \text{M}$.

Le résultat est montré sur la figure VI.7

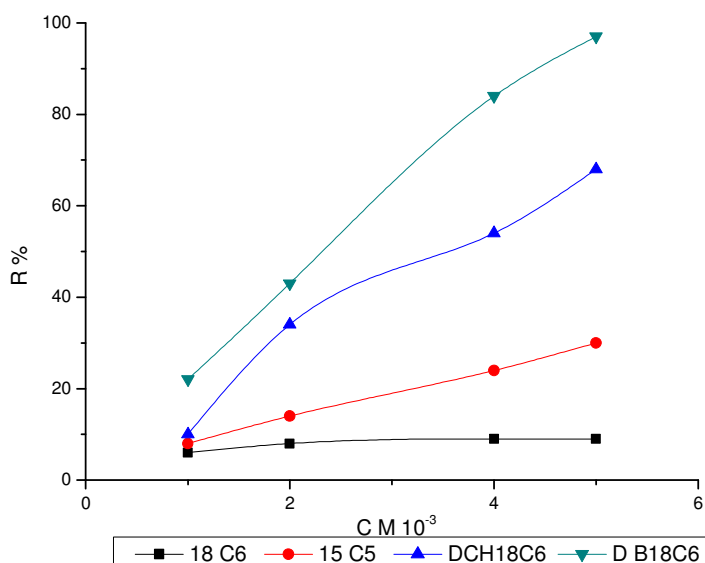


Figure VI.7 La dépendance entre le degré de l'extraction du Mo(V) et certains éthers couronne de différentes concentrations.

La Figure VI.7 montre que la meilleure extraction est obtenue avec le DB-18-C-6.

VI.8 Etude de l'influence de différents solvants, sur le rendement de l'extraction

L'extraction du complexe de $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ à partir des solutions dépend aussi de la nature des solvants, et pour marquer cette influence, nous avons utilisé différents solvants tels que le chloroforme, le dichloréthane, l'éther dibuthylique et le butanol.

Pour cela, nous avons préparé une série d'échantillons du complexe $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ à partir de solution étalon de Mo(VI) à $4,16 \cdot 10^{-5} \text{M}$, pour une concentration déterminée de DB-18-C-6 ($3 \cdot 10^{-3} \text{M}$), dans les différents solvants mentionnés ci-dessus.

Les résultats, présentés dans la figure VI.6, montrent que, parmi les solvants utilisés, le plus efficace, est le chloroforme, en présence d'une petite quantité d'acétone

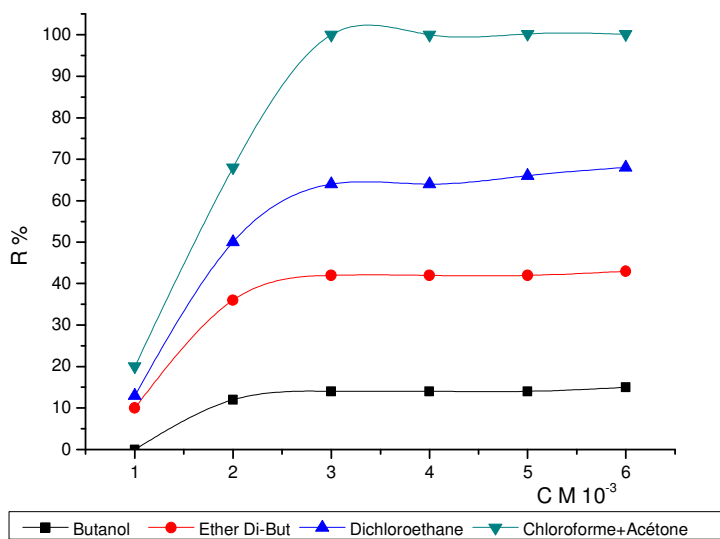


Fig. VI.8 Etude de l'influence de différents solvants, sur le rendement de l'extraction.

VI.9 Identification du Molybdène (VI)

La méthode d'obtention de ce complexe est la suivante : à 2 ml de solution à étudier, de concentration $4,16 \cdot 10^{-5} M$, contenant $8,0 \mu g$ de Mo(VI), on introduit 1ml de HCl concentré, 2 ml de NH_4SCN à 10%, 2 ml de $SnCl_2$ à 10% ou 5 ml d'une solution d'acide ascorbique à 5%, 1 ml d'une solution de sel de fer(II), 1,0 ml d'acétone et 5,0ml d'une solution chloroformée de DB-18-C-6 à $5 \cdot 10^{-3} M$. On agite le mélange obtenu, pendant 15sec. et on laisse décanter la phase chloroformée colorée en jaune orange, cette coloration indique la présence de Mo(VI) dans la solution à étudier.

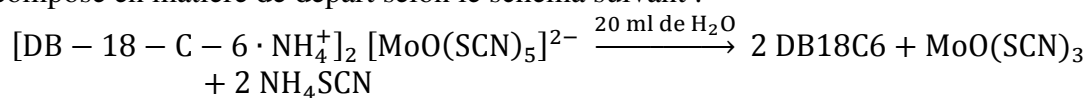
VI.10 L'étude de la sensibilité de la réaction

La sensibilité des réactions analytiques est caractérisée quantitativement par deux critères étroitement liés, la limite de sensibilité et la dilution limite. La limite de sensibilité est la quantité minimale de substance ou d'ions qui peut être décelée par la réaction considérée dans des conditions déterminées.

L'étude de la sensibilité de la réaction a permis de déterminer que la détection et la dilution limites sont respectivement égales à $0,1 \mu g$ et $1/400000$.

VI.11 Analyse qualitative et quantitative du complexe $[DB-18-C-6 \cdot NH_4^+]_2 [MoO(SCN)_5]^{2-}$

La structure du complexe de paire d'ions a été trouvée sur la base de l'analyse élémentaire et de transformations chimiques. Ainsi en chauffant le complexe avec de l'eau, il se décompose en matière de départ selon le schéma suivant :



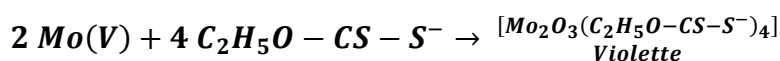
VI.11.1 Analyse qualitative de complexe extrait

Comme mentionné ci-dessus, dans le procédé d'extraction 10 ml de chloroforme contiennent $80 \mu g$ de Mo(V) et 200 ml de chloroforme, l'extrait contient donc $1600 \mu g$ de Mo(V). Cette solution a été évaporée à sec à une température de $60^\circ C$, le résidu sec a été traité avec 20 ml d'eau et filtré à travers un filtre de verre, le filtrat aqueux contiendra NH_4SCN et Mo(V) et l'éther couronne reste sur le filtre.

1. Identification du DB18C6 : Après séchage, le point de fusion a été mesuré, il est de $160^\circ C$, cette température correspond à la fusion des dibenzo-18-crown-6.

2. Identification de l'ion thiocyanate : on ajoute à 1 ml du filtrat 1 ml 0,5 N sulfate de fer (III), la formation de la couleur rouge de la solution indique la présence d'ions thiocyanate.

3. Identification du Mo(V) : on ajoute à une goutte de filtrat placé sur une plaque à godets, une très petite quantité de xanthogénate de potassium et 2 gouttes de solution 2N, de HCl, en présence de Mo(V) il se forme une coloration violette. Cette réaction permet l'identification de $0,04 \mu g$ de Mo. [249]



4. Identification de l'ion ammonium : à 0,5 ml du filtrat, on ajoute une solution d'hydroxyde de sodium, on aura un dégagement d'ammoniac, détecté par le réactif de Nestler.

VI.11.2 L'analyse quantitative du complexe extrait: $[\text{DB-18-C-6}\cdot\text{NH}_4^+]_2[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$

On procède de la manière suivante : 200 ml d'extrait de chloroforme (contenant 19,32mg de complexe) sont évaporés à sec (60°C), le résidu sec, traité avec 20 ml d'eau, le filtrat aqueux contenant le thiocyanate d'ammonium et le Mo est recueilli dans une fiole jaugée de 25 ml, sur le filtre, nous avons 12,01 mg de dibenzo-18-couronne-6, qui est pesé sur la balance analytique.

1) Détermination de la quantité de Mo : Le poids moléculaire du complexe est de 1158,27, la quantité du complexe dans 200 ml d'extrait est de $1158,27 \times 1,6 / 95,94 = 19,32$ mg. Théoriquement il contient 8,27% de Mo, ce pourcentage est déterminé par spectrophotométrie avec le réactif de Dithiol (toluène-3-4-dithiol ; 4-méthyl-1,2-dumercaptobenzene) [199]

2) Détermination de l'ion thiocyanate : la même expérience décrite précédemment est répétée, le poids moléculaire du complexe est égal à 1158,27, il contient théoriquement 25,07% de thiocyanate: 1 mole contient cinq groupes d'ion thiocyanate et le poids moléculaire est de 58,066, si la quantité du complexe est de 19,32mg, dans ce cas la teneur moyenne en thiocyanate sera 4.965mg. 1 ml de cette solution contient 198,6 µg de thiocyanate. Cette quantité est déterminée par gravimétrie sous forme de thiocyanate d'argent et cette concentration est dosée aussi à l'aide d'un mélange de CuSO_4 et de Pyridine par la méthode spectrophotométrique [250].

3) Détermination de l'ion ammonium : Cette opération est réalisée par photométrie avec le réactif de Nestler à une longueur d'onde de 347 nm. Le volume du filtrat 25 ml d'eau et contient théoriquement 0,621mg, et 1 ml de cette solution contient théoriquement 24,84µg d'ion d'ammonium, l'analyse de 15 ml du filtrat considéré contient 372,6µg d'ion ammonium [250]. Les résultats d'analyse quantitative de complexe $[\text{DB-18-C-6}\cdot\text{NH}_4^+]_2\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$, sont portés dans le tableau VI.5

L'analyse quantitative du complexe extrait : $[\text{DB-18-C-6}\cdot\text{NH}_4^+]_2[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$

Tableau VI.5

Quantité $[\text{DB-18-C-6}\cdot\text{NH}_4]_2$ $[\text{MoO}(\text{CNS})_5]$, en mg	Quantité de Mo(V), en mg		Quantité de SCN^- en mg		Quantité de NH_4^+ , en mg	
	Prise	trouvée	Prise	trouvée	prise	trouvée
19.32	1.60	1.595	4.965	4,955	0,621	0,615

Les résultats ont montré que l'échantillon considéré contient 8.27% de Mo, 25.04% de thiocyanate, 3,10% d'ammonium, 1.38 d'oxygène liée avec le Mo (la somme de - Mo, SCN^- , NH_4^+ et d'oxygène est 37,74% et 62,16% de DB-18-crown-6).

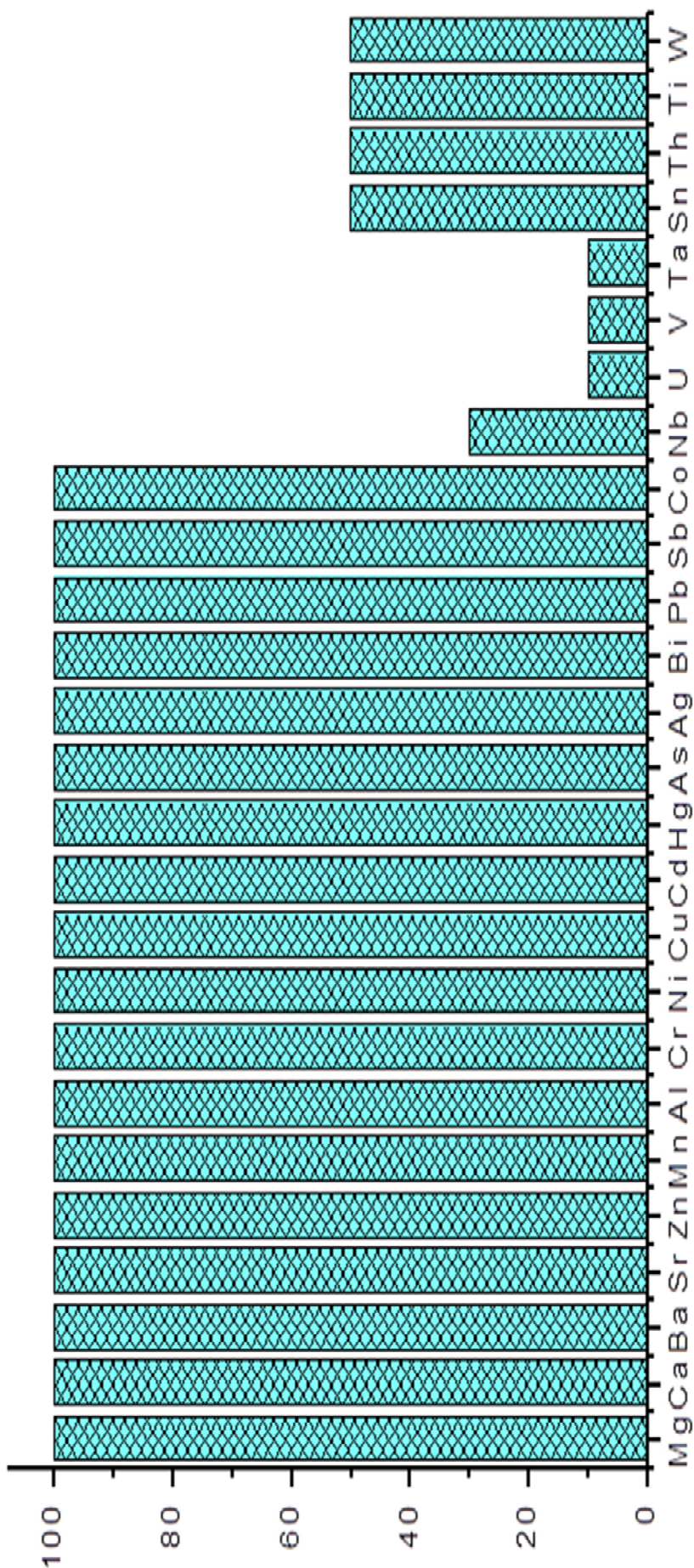
VI.12 Influence de la présence d'ions d'autres métaux

On a déterminé expérimentalement que l'addition d'une quantité centuple de Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} à la solution de Mo(VI) ne gêne point l'identification et le dosage de celui-ci, ce qui est d'ailleurs, confirmé par la concordance des résultats obtenus, aussi bien, en présence qu'en absence de ces ions.

Toutefois, il a été observé que les complexes de thiocyanates de Fer(III) et de Bi(III) ont été extraits en même temps, le fer(III) se réduisant, lors de la formation du complexe de Mo(V), en présence du réducteur utilisé (Sn(II) ou l'acide ascorbique). Par contre, une petite portion de Bi(III) et de vanadium(V) ne gêne pas le dosage du Mo(V). Le Co(II) dans les conditions de dosage du Mo(V) ne forme pas de complexe avec les ions thiocyanate, compte tenu du milieu acide fort et de l'insuffisance de la concentration en thiocyanate.

Les ions de cuivre se réduisent, lors de la détermination du Mo(V), en se précipitant sous forme de $CuSCN$, séparé par filtration. Le W(VI) et le Tl(III) doivent être masqués par du citrate ou du tartrate, le Ti(IV) par les ions fluorures. La présence de petites quantités (30 μg) d'ions Pt(IV), U(VI), Re(VII), Bi(III), Au(III) et Ti(IV) ne gênent pas le dosage du Mo(VI).

La figure VI.9 illustre l'effet de différentes concentrations d'ions métalliques sur la détermination quantitative de Mo(VI), de Mg à Ag (100:1) Co, Zr, Sn, Th, Ti, W (50:1), Nb (30:1), U, V(10:1)



La figure VI.9 : Influence de différentes concentrations d'ions métalliques sur la détermination quantitative de Mo(VI)

VI.13 Comparaison de la méthode élaborée avec d'autres méthodes

Il existe plusieurs méthodes spectrophotométriques de dosage du Mo(VI), la formation du complexe du Mo(VI) avec le dithiol constitue une méthode très sensible (toluène-3-4-dithiol ; 4-méthyl-1,2-dimercapto-benzène). Le dithiol forme un précipité de couleur vert foncé qui est peu soluble dans les acides, extrait par les solvants organiques tels que les éthers, les carbures d'hydrogène, le benzène, le tétrachlorure de carbone etc.

Par cette méthode on peut doser de 1 – 10 µg et plus de Mo(VI), l'extinction molaire est de $\epsilon = 20000$ à la longueur d'onde $\lambda = 675\text{nm}$.

Les ions des métaux tels que Hg(I), Hg(II), Pb^{++} , Zn^{++} , Cd^{++} , Cu^{++} , Tl(I) ...etc, gênent pour le dosage du Mo(VI). Il faut les séparer préalablement ou les complexer par des complexants tels que KCN, l'acide citrique etc. Cette méthode exige beaucoup de manipulations [198, 199].

Le dosage du Mo(VI) à l'aide d'éthylxanthate de potassium ($\text{KS}_2\text{OOC}_2\text{H}_5$) est basé sur la formation d'un composé de couleur rouge-violet qui est extrait en milieu acide faible (pH-1,8-1,9) bien fixé à l'aide de mélanges d'éther de pétrole (35%), de l'éther di-éthylique ou du chloroforme (65%). L'intervalle du pH est très étroit ce qui complique le processus d'extraction. Cette méthode permet de doser 10 µg et plus de Mo(VI). La majorité des métaux, y compris l'ion phosphate gênent pour ce dosage, c'est pour cette raison qu'il est impossible de l'utiliser dans l'analyse des aciers [200].

Certains auteurs [195,196] ont élaboré des méthodes colorimétriques de dosage du molybdène par sa réduction à l'aide de différents réducteurs (Sn^{++} , I, thio-urée, ect.) en présence des ions thiocyanates sous forme de complexe $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ coloré en rouge orange. La force des réducteurs et l'acidité du milieu influent fortement sur la formation du complexe mentionné. Si l'acidité est faible dans ce cas le produit de la réduction du Mo(VI) peut former différents composés qui influent fortement sur l'extraction complète.

On a élaboré une méthode de dosage du Mo(VI) qui est basée sur la formation d'un complexe de thiocyanate de molybdène $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ avec les pyrosalones-5 non substitués en 4, et l'extraction par le chloroforme [202]. Par cette méthode les métaux qui forment des complexes colorés avec les ions SCN^- gênent le dosage du Mo(VI), c'est pour cette raison qu'il faut éliminer préalablement tous les éléments qui gênent.

Il existe aussi différentes variétés de dosage spectrométrique du Mo(VI) au thiocyanate dans différentes matières naturelles (végétaux) et synthétiques (aciers, anglais) [206, 207].

Il existe une méthode de dosage du Mo(VI) qui est basée sur la formation d'un complexe de $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ en milieu acide avec les ions SCN^- et l'extraction du complexe formé par l'acétate de n-butyle, les ions gênants comme le fer sont éliminés en phase aqueuse. La coloration rouge- orange est déterminée par spectrométrie d'absorption moléculaire à 470 nm, par cette méthode on dose relativement une grande quantité de Mo(V) (de 2,5mg à 12,5mg). Cette méthode ne peut pas être appliquée pour le dosage des microquantités de Mo (par exemple dosage molybdène dans les préparât médicamenteux qui se trouvent en quelques micro grammes), mais elle s'applique aux extraits des échantillons d'engrais obtenus par le traitement ayant plusieurs étapes (qui relativement implique le dosage) pour lesquels une déclaration de l'élément total (molybdène) /ou de l'élément soluble dans l'eau (molybdène) est requise par la directive 89/530/CEE [208].

Les analystes d'Inde ont élaboré une méthode de dosage spectrophotométrique du Mo(VI), la méthode est basée sur la réduction du Mo(VI) jusqu'à Mo(V) à l'aide d'acide ascorbique en milieu d'acide sulfurique et la complexation de celui-ci par un réactif le 6-chloro-3-hydroxy-2-(5-méthyl-2 furyl)-4H-chromen-4-one de couleur jaune intense de composition 1 : 2, le complexe obtenu est extrait par de 1,2-dichloréthane, le maximum de densité optique se trouve à la longueur d'onde de 437nm [211]. La majorité des métaux lourds gênent pour ce dosage, il faut les éliminer ou les complexer avant la réalisation de la réduction du Mo(VI).

Les analystes d'Azerbaïdjan ont élaboré une méthode de dosage spectrophotométrique du Mo(VI) à l'aide de complexant de pyrogallol-rouge en présence de triton X-114 (tensio-actif anionique). Ils ont déterminé les conditions de la formation du complexe, les principales caractéristiques du complexe formé et influence des ions étrangers sur l'exactitude de la détermination du Mo(VI). Ainsi, la méthode élaborée peut être appliquée dans l'analyse des matières de composition complexes. Mais il faut noter que les ions W(VI), V(V), U(VI), Pt(IV) gênent pour le dosage du Mo(VI) et pour cette raison ils doivent être préalablement complexés ou éliminés [212].

Une méthode assez sélective et sensible est décrite pour la détermination des quantités de l'ordre de μg de Mo(V) au moyen de sa réaction avec le thiocyanate et la forme énolique de divers amidopyridines et l'extraction dans du benzène. Le coefficient d'absorption molaire des complexes est dans l'intervalle de 1.5 à $1.9 \times 10^4 \text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et le maximum d'absorption est de 470 nm . La méthode est applicable dans l'acide chlorhydrique de $1,5$ à 7 M ou de $1,2$ à 6 M milieu acide sulfurique. Cu^+ , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , V(V) , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W(VI) , et U(VI) ne gênent pas ce dosage [251].

Une méthode sensible pour la détermination spectrophotométrique de molybdène est décrite. Le molybdène est réduit avec de l'acide ascorbique dans une solution d'acide chlorhydrique, et complexé avec des ions thiocyanate, et le complexe formé est extrait avec de l' α -mono-octyle anilinobenzylphosphonate (MOABP) dans le chloroforme. L'absorption molaire de la méthode est $5858 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 470 nm . La loi de Beer est respectée dans la gamme de $0,7$ à $28 \mu\text{g Mo ml}^{-1}$. Peu de métaux interfèrent, la séparation des éléments perturbateurs est discutée. La composition du complexe extrait est $\text{Mo}(\text{SCN})_5.3 \text{ MOABP}$, les ions Bi(III) , Cr(III) , U(VI) gênent le dosage du Mo(V) [252]

La méthode que nous proposons est précise et sensible, présentant l'avantage de se dérouler plus rapidement. Elle se caractérise par une spécificité et une sélectivité élevées. De plus, il n'est pas nécessaire de recourir à une séparation préalable des constituants des mélanges.

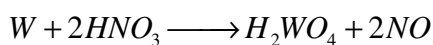
VI.14 Dosage du Mo dans le Tungstène métallique

D'après les normes ISO 0039-9140 et ISO 4941:1994, le dosage du molybdène dans le tungstène métallique et les différents alliages de tungstène, est réalisé par la méthode spectrophotométrique, à l'aide de thiocyanate. Cette méthode permet de quantifier de $0,005$ à $0,125 \%$ de molybdène, dans le tungstène métallique. Cependant, on a mentionné ci-dessus, ses avantages et ses inconvénients. La méthode élaborée pour le dosage du molybdène (VI) à l'aide d'éther couronne (18-DB-C-6) a une série d'avantages qui nous permet d'appliquer celle-ci, à l'analyse du tungstène métallique.

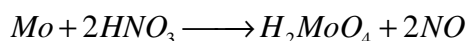
VI.14.1 Principe de la méthode :

En général, le tungstène métallique renferme une petite quantité de molybdène qui influe sur les propriétés physico-chimiques de celui-ci.

Le tungstène métallique et le molybdène sont insolubles dans les acides dilués de HCl, H_2SO_4 et même dans HF, mais ils sont solubles dans ces acides, en présence d'oxydants (HNO_3 , H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ etc.).



P. orange



VI.14.2 Les réactifs nécessaires :

HCl (1:4);

HNO₃ (d = 1,4);

Solution de SnCl₂ (On dissout 10g de sel dans 20 ml de HCl (d = 1,19), diluer jusqu'à 100 ml par l'eau);

Solution de NH₄SCN à 10%.

Méthode :

On met 1g de Tungstène métallique (pesé avec une précision de 0,0001g) dans un verre de 100 ml puis, on le fait dissoudre, en chauffant dans 50 ml de HCl (1 :1). On réalise parallèlement, l'oxydation du tungstène et du molybdène, par l'ajout de 8 – 10ml HNO₃ concentré, jusqu'à cessation de l'ébullition de la solution. On fait bouillir la solution, jusqu'à la transformation du tungstène métallique noir en acide tungstique de couleur orange (précipité), avec dégagement des oxydes d'azote.

On refroidit la solution et on laisse reposer le précipité pendant quelques minutes, ensuite on filtre par du filtre en verre fritté N° 3. Le filtrat est récupéré quantitativement, dans un matras jaugé de 100 ml et on lave le précipité 3-4 fois par HCl dilué, afin de récupérer les ions de molybdates adsorbés par le précipité d'acide tungstique, puis on dilue le filtrat par l'eau jusqu'au trait de jauge.

On prend 15,00 ml de la solution préparée, à l'aide d'une pipette, dans une ampoule à décanter de 50 ml et on réalise le processus de dosage du molybdène comme mentionné ci-dessus et d'après la courbe d'étalonnage on détermine la quantité de molybdène, Les résultats de l'analyse sont présentés dans le tableau VI.6

Dosage du molybdène dans le tungstène métallique

Tableau VI.6

Solution à étudier	volume pris ml	la quantité de Mo trouvée en µg	erreurs relatives en [%]
Solution préparée de W métallique	15,00	45.25	0.35
	15,00	45.35	0.58
	15,00	44.85	- 0.53
	15,00	44.95	- 0.31
	15,00	45.05	- 0.09

Les résultats obtenus montrent que 100 ml de solution préparée contient 300,9 µg de Mo, donc 1,0020g de tungstène métallique contient 0,0003g de Mo ou 0,03% de Mo. Ce résultat est comparé à celui de la méthode - ISO 4941 :1994 - Analyse des aciers et fontes-Dosage du molybdène- méthode spectrophotométrie au thiocyanate. – Journal officiel n° L 113, p.17-36 de 07.05.1993.

VI.15 Dosage du molybdène dans l'alliage de Nicrofer 5923 hMo – alliage59 (NO6059) (introduction sur le marché vers 1990)

Composition chimique: Ni -59%, Cr -23%, Mo -15 -16%, Fe - < 1, Mn- 0,5%, Si – 0,04%, C-0,005%, P – 0,015%, S -0,005%.

Du fait de sa teneur élevée en chrome, molybdène et nickel, le Nicrofer 5923 hMo – alliage59 peut être utilisé dans de nombreux milieux de processus chimiques réducteurs et oxydants. Cet alliage à hautes performances présente une excellente résistance, non seulement aux acides minéraux contaminés, y compris les acides mixtes, mais également aux acides organiques tels que l'acide formique et l'acide acétique, ainsi qu'aux attaques par les ions chlorures. Il résiste, aussi, aux solutions concentrées de sels oxydants, tels que le

Méthode de dosage spectrophotométrique du Mo(VI) par complexation au thiocyanate, à l'aide d'éther couronne (DB-18-C-6)

FeCl₃ et CuCl₂, ainsi qu'aux hypochlorites et au chlore, à l'état gazeux, ce qui est particulièrement important dans l'industrie de la pâte à papier.

L'usine de Krupp VDM (de Barenstein, près de Werdohl) est un des producteurs de métaux d'apport pour la soudure des alliages à base de nickel. Le Nicrofer 5923 hMo – alliage 59 a été le seul matériau à se qualifier lors d'essais préliminaires. C'est cet alliage qui a été spécifié, pour la construction du premier réacteur. Il faut noter que la présence d'une quantité déterminée de Mo influe fortement, sur les propriétés physico-chimiques de cet alliage, c'est pour cette raison, que le contrôle de la quantité de Mo, lors de la production de cet alliage, est très important.

Méthode :

- On met 0,1g d'alliage de Nicrofer5923 hMo (avec une précision 0,0002g) dans un verre de 100 ml puis on y ajoute 20 ml d'une solution de HCl diluée (1:1) et 1-2 ml d'acide HNO₃ concentré (pour oxyder le Mo jusqu'au H₂MoO₄), dans 30 ml d'eau distillée
- On verse le contenu du verre dans un matras jaugé de 250ml puis rincer 2 fois par petites portions d'eau distillée.
- On transvase le liquide de lavage dans matras jaugé et diluer jusqu'à repère de jauge par l'eau.
- On prend 1,00ml de solution préparée à l'aide d'une pipette dans une ampoule à décanter de 50 ml et diluer jusqu'à 20,0 ml par l'eau distillée.

On réalise le processus de dosage du molybdène mentionné ci-dessus et à partir de la courbe d'étalonnage, on détermine la quantité de molybdène.

Remarque: la présence d'une grande quantité de Ni et de Cr ne gêne pas le dosage du Mo. C'est le grand avantage de cette méthode par rapport aux autres.

Dosage du molybdène dans l'alliage de NICROFER 5923 hMo – alliage59

Tableau VI.7

Solution à étudier	la quantité de Mo trouvée en µg	Mo dans l'échantillon pris, en %	Caractéristique métrologique
Solution préparée d'alliage -59 métallique (volume pris 1,00ml)	64.80 64.70 65.30 65.00 65.50	15.78 15.76 15.90 15.84 15.96	$\bar{X} = 15.85$ $\sum d^2 = 0.0277$ $S = 0.0832$ $S_r = 0.5249$ $S_{\bar{x}} = 0.0372$ $tS_{\bar{x}} = 0.0956$

Le pourcentage du Mo dans l'alliage-59 est calculé par la formule suivante:

$$\bar{X}(\%) = \frac{V_{matras} \cdot 100 \cdot a}{P_{ech.} \cdot V_{pris}} = \frac{250 \cdot 100 \cdot 0,00006520}{0,1027 \cdot 1} = 15.85 \% \text{ de Mo}$$

Où a – quantité trouvée dans 1,00 ml de solution, en g.

Les résultats obtenus montrent que 250 ml de solution préparée contiennent 16,355 mg de Mo.

Ce résultat est comparé à celui de la méthode - ISO 4941 :1994 - Analyse des aciers et fontes –Dosage du molybdène- méthode spectrométrie au thiocyanate. – Journal officiel n° L 113 ,p.17-36 de 07.05.1993.

VI.16 Régénération et réutilisation des réactifs précieux

L'extrait chloroformé de couleur jaune légèrement orangé, contenant de l'associât de DB-18-C-6)⁺₂ ·[MoO(SCN)₅]²⁻, peut être régénéré par ré-extraction du [MoO(SCN)₅]²⁻. Pour ce, on mélange dans une ampoule à décanter, une partie de cet extrait avec un volume égal d'une solution basique (NaOH à 1N), en présence d'une petite quantité d'eau oxygénée. Le molybdate et le thiocyanate de sodium formé passe en phase aqueuse. Après sa séparation de la phase aqueuse, la phase chloroformée doit être lavé de 2 à 3 fois à l'eau distillée: Durant ce lavage aqueux, l'éther couronne perd une charge positive. La phase chloroformée est encore distillée sous vide et l'éther couronne récupéré, est réutilisé après purification.

Cette éther couronne régénéré est alors identifié par infrarouge puis comparé avec son spectre d'origine.

Voir Annexe V

VI.17 Conclusion :

Une méthode d'identification et de dosage du Mo(VI), basée sur la formation d'un associât ionique de [MoO(SCN)]⁻² avec l'éther couronne : (18-DB-6-C)₂. [MoO(SCN)₅]⁻² de couleur jaune–orange, la méthode élaborée permet la détermination de Mo(VI), en présence d'ions de métaux bi et trivalents. L'associât ionique formé dans la phase chloroformée, est caractérisé par deux pics d'absorption, respectivement à 367,5 et 475nm et des coefficients d'extinction molaire respectivement égale à 5 000 et 15000, la limite de sensibilité de la réaction d'identification du Mo(VI) (0,1µg) et la dilution limite (1/ 400 000) ont été déterminées, la méthode élaborée permet de doser de 1,0 à 80µg de Mo (VI).

Elle s'applique à l'analyse du tungstène métallique et de l'alliage –Nicrofer5923 hMo, les résultats obtenu est comparé à celui de la méthode ISO 4941 : 1994 - Analyse des aciers et fontes –Dosage du molybdène- méthode spectrométrique au thiocyanate.

CHAPITRE VII

Application des éthers couronnes pour l'extraction de micro – quantités de Molybdène (VI) par complexion à partir d'une forme médicamenteuse (solutions injectables - 20 µg/ml. ; 48,4 µg / ampoule)

L'investigation a porté sur la quantification de microquantités de Mo(VI), sous une forme médicamenteuse (solution injectable). On sait que le Mo est un important oligo-élément entrant dans la composition chimique des coenzymes. Des doses excessives de Mo(VI) peuvent ainsi engendrer une toxicose dangereuse, d'où la nécessité d'un contrôle rigoureux des formes médicamenteuses contenant le Mo, et la détermination précise de la quantité de principe actif (Mo). La méthode élaborée dans cette étude, conduit au dosage courant du Mo (VI), suivant des teneurs variant de 1 à 80µg.

VII.1 Introduction

Ces dernières années les sels de molybdène entre dans la composition chimique de différentes formes médicamenteuses: Vitamines, minéraux, Juvamine Top Forme 23 (comprimé-150µg); Juvamine-Multivitamine Gold Fizz-24 (comprimé - 150 µg); Multivitamine – Materna -50 µg); Survitine –Copyright Vidal, 2007 (comprimé - 62,5 µg); TRACITRANS solution injectable 48.4 µg/ampoule (intraveineuse) Boite de 10 ampoules de 10ml (Lab. Fresenius Kabi France), de classe thérapeutique–Anesthésie, réanimation. Le MOLYBDENE AGUETTANT 20 µg/ml Solution injectable pour perfusion Boîte de 10 Flacons de 10 ml (Lab. Aguettant) ect.

L'investigation a porté sur la quantification de micro-quantités de Mo(VI) dans différentes formes médicamenteuses (solution injectable, comprimés).

VII.2 Determination de la droite de regression pour les solutions medicamenteuses. (courbe d'étalonnage)

L'étude de linearite est realisée sur les differentes quantites de molybdène (VI) dans les solutions obtenues de differentes formes medicamenteuses.

Méthode :

On Prend une ampoule contenant 10 ml (soit 200 µg de molybdène) de solution injectable et on transfère le contenu dans un matras jaugé de 50 ml. On acidifie la solution obtenue par 5 ml de solution concentrée de HCl et on dilue par l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. 1,0 ml de solution diluée renferment théoriquement 4,0 µg de Mo(VI).

Dans six ampoules à décanter, on verse respectivement 0,25; 2,50; 5,00, 10,0; 15,0; et 20,0ml de solution étalon de Mo(VI) à $4,16 \cdot 10^{-5} M$ (1,0 ml de solution étalonne contient 4,0 µg de Mo(VI)) et on introduit les réactifs mentionnés ci-dessus, on procède à l'extraction et à la mesure de l'absorbance à la longueur d'onde 475nm.

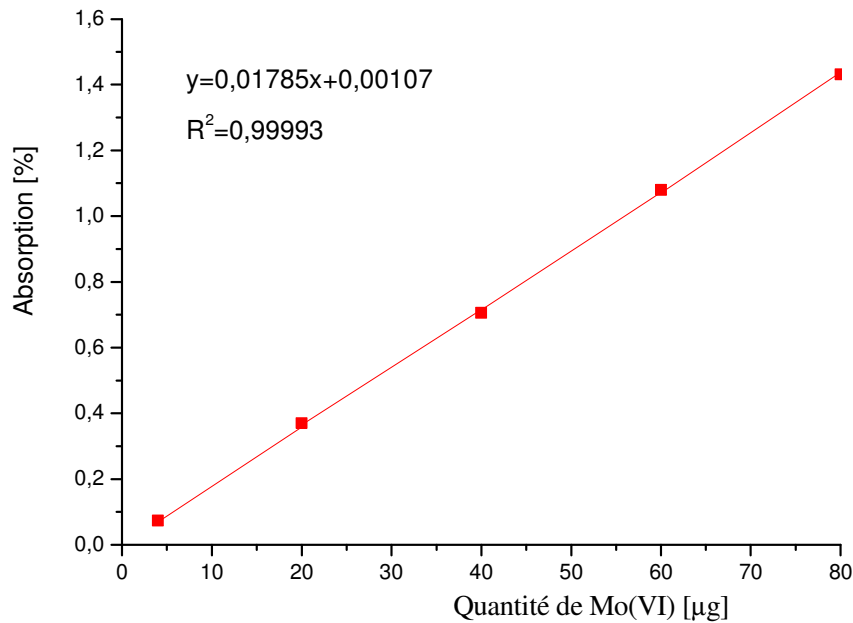


Fig.VII.1 Courbe d'étalonnage

La méthode ainsi élaborée permet de doser des quantités de Mo(VI) comprise entre 1,0 et 80 µg. Le coefficient d'extinction molaire correspondant à 475nm est égal à $\epsilon=15000$.

VII.3 Influence de la présence d'ions d'autres métaux

Dans les formes médicamenteuses, la présence d'ions métalliques tels que ceux du Fer, du Cuivre, du Manganèse, du Zinc, du Cobalt, du Sélénium et du Chrome, dans la solution de Mo(VI), ne gêne, ni l'identification ni le dosage de celui-ci.

VII.4 Dosage du Mo(VI) dans la solution injectable Aguetant- 20 µg/ml

Ce médicament est une solution de suppléments en nutrition parentérale totale prolongée. Il prévient les états de carence, dans les situations où le déficit peut être attendu (entéropathies, grêle court). La supplémentation chez l'adulte doit couvrir les besoins et assurer la compensation des pertes chez la majorité des malades.

Le classement est pharmaco-thérapeutique VIDAL : Solution pour perfusion : oligo-éléments. AMM : 3334138

MOLYBDENE INJECTABLE AGUETTANT 20 µg/ml sol p perf IV : 10FI/10ml

OLIGO-ELEMENTS AGUETTANT sol p perf IV enfant nourrisson

Fiche descriptive abrégée du médicament : OLIGO-ELEMENTS AGUETTANT sol p perf IV enf/nour

Forme : solution pour perfusion

	par 100 ml
Gluconate ferreux dihydrate	43,171 mg
Cuivre gluconate	21,446 mg
Manganèse gluconate dihydrate	8,76 mg
Zinc gluconate trihydrate	77,963 mg
Sodium fluorure	11,053 mg
Cobalt gluconate	11,434 mg
Sodium selenite	1,095 mg
Sodium iodure	0,591 mg
Chrome chlorure hexahydrate	1,025 mg
Ammonium molybdate tétrahydrate	0,92 mg
Fer	0,089 mmol
Cuivre	0,047 mmol
Manganese	0,018 mmol
Zinc	0,153 mmol
Fluor	0,263 mmol
Cobalt	0,025 mmol
Selenium	0,006 mmol
Iode	0,004 mmol
Chrome	0,004 mmol
Molybdène	0,005 mmol

Excipients : eau ppi, Osmolarité : 15,6 mOsm/l .

Classement pharmaco-thérapeutique VIDAL : Solution pour perfusion : oligo-éléments

- **AMM : 5564693**
OLIGO-ELEMENTS AGUETTANT sol p perf IV enf/nour : 10FI/10ml
Réservé à l'usage hospitalier
Agréé aux collectivités

Le principe actif est l'ammonium molybdate tétrahydrate, 100ml contiennent 3,68 mg de ce sel, soit molybdène 2 mg.

Excipients : eau ppi.

Le classement est pharmaco-thérapeutique VIDAL : Solution pour perfusion: oligo-élément. AMM : 3334138

MOLYBDENE INJECTABLE AGUETTANT 20 µg/ml sol p perf IV : 10FI/10ml

Le principe actif est l'ammonium molybdate tétrahydrate 100ml contiennent 3,68 mg de ce sel, soit molybdène 2 mg.

Excipients : eau ppi.

Méthode :

On prend une ampoule contenant 10 ml (soit 200 µg de molybdène) de solution injectable et on transfère le contenu dans un matras jaugé de 100 ml.

On acidifie la solution transférée par 5 ml de solution concentrée de HCl et on dilue par de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. 1,0 ml de solution diluée renferment théoriquement 2,0 µg de Mo(VI).

On transvase 15,00 ml de solution diluée dans une ampoule à décanter de 50ml et on procède de la même façon que précédemment et on mesure l'absorbance à 475 nm.

Les résultats de dosage du Mo(VI) dans la solution de molybdène injectable AGUETTANT 20 µg/ml.

Dosage du Molybdène(VI) dans la solution injectable AGUETTANT 20 µg/ml.

Tableau VII.1

Préparas à analyser	Volume pris de solution diluée	La quantité trouvée de molybdène en µg	Caractéristiques métrologiques
Molybdène inject.	15.00	29.65	$\bar{X}=29.96$
Aguettant 20 µg/ml	15.00	30.15	$\sum d^2 = 0,2320$
(15,0ml de sol.	15.00	30.25	$S = 0,2408$
renferme théor.	15.00	29.90	$S_r = 0,8038$
30,0 µg de Mo(VI)	15.00	29.85	$S_{\bar{X}} = 0.1077$
			$tS_{\bar{X}} = 0.2768$

Où X_i - teneur en Mo(VI) en µg

\bar{X} - moyenne arithmétique

$\sum d^2$ - la somme de la carrée des écarts de la valeur moyenne

S - écart quadratique moyen

S_r - écart quadratique moyen relatif

$S_{\bar{X}}$ - écart standard moyen

$tS_{\bar{X}}$ - intervalle de probabilité

Les valeurs de critères – t

Tableau VII.2

critère – t	$f = n - 1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$t_{0,95}$		12,71	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,36	2,31	2,26

En utilisant les valeurs de critère –t dans le nombre de degré libre $f = n - 1$ et la probabilité 0,95 (tableau VII.2) on détermine l'intervalle de probabilité $tS_{\bar{X}}$ par la formule suivante :

$tS_{\bar{X}} = S_{\bar{X}} \cdot t_{0,95} = 0,1077 \cdot 2,78 = 0,2768$ ou $\% tS_{\bar{X}} = 0,2768 \cdot 100 / 29,96 = 0,9239$, maintenant on présente les résultats obtenus avec l'intervalle de probabilité $29,96 \pm 0,2768$ (a) ; $29,96 \pm 0,2768$ (b); $(29,96 - 0,2768) \div (29,96 + 0,2768) = 29,68 \div 30,24$. Les valeurs présentées montrent que les résultats de l'analyse avec la probabilité 0,95 se trouvent dans l'intervalle de 29,68 jusqu'à 30,24.

VII.5 Dosage du Mo(VI) dans la TRACITRANS solution injectable de 48,4 µg/ampoule

TRACITRANS c'est une solution injectable de 48.4 µg/ampoule (intraveineuse). Il est commercialisé sous forme de boîte de 10 ampoules de 10ml (Lab. Fresenius Kabi France), de classe thérapeutique –Anesthésie, réanimation.

Statut : Médicament soumis à prescription hospitalière.

Apport en oligo-éléments dans le cadre d'un protocole nutritionnel par voie intraveineuse pour couvrir les besoins de base au cours de la nutrition parentérale.

Les principes actifs:

Na₂MoO₄ (48,4 µg) (soit 19,15 µg de Mo(VI) /ampoule) , Na₂SeO₃, FeCl₃, ZnCl₂, MnCl₂, CuCl₂, CrCl₃, NaF, KI.

Les principes actifs mentionnés ci-dessus ne gênent pas le dosage du Mo(VI), mais la présence de grande quantité de Cu⁺⁺ peuvent gêner pour ce dosage; l'addition du réducteur (SnCl₂) pour la réduction du Mo(VI), réduit aussi l'ion Cu⁺⁺ jusqu'au Cu⁺ qui forme un précipité CuSCN; le précipité formé peut être éliminé par filtration lors de l'extraction du Mo(VI) Il reste entre les deux phases – phase aqueuse et phase chloroformée. En ce qui concerne l'ion de Fe³⁺, il se réduit complètement par le réducteur utilisé (SnCl₂).

Méthode :

On prend une ampoule contenant 10 ml (soit 19,15µg de molybdène) de solution injectable et on transfère quantitativement le contenu dans une ampoule à décanter de 50ml, et on procède de la même façon que précédemment et on mesure l'absorbance à 475 nm.

Les résultats de dosage du Mo(VI) dans la solution injectable de TRACITRANS - 48.4 µg/ampoule (chaque ampoule renferme théoriquement 19,15µg).

Dosage du Mo(VI) dans la solution injectable TRACITRANS -48.4 µg/ampoule

Tableau VII.3

Préparas à analyser	Volume pris de solution injectable en ml	La quantité trouvée de molybdène en µg	Caractéristiques métrologiques
Tracitrans sol. injectable 48,4 µg (chaque ampoule renferme théor. 19,15 µg de Mo(VI))	10,00	19,35	$\bar{X}=19,26$
	10,00	19,45	$\sum d^2 =0,7820$
	10,00	18,90	$S = 0,4422$
	10,00	18,75	$S_r = 2,2957$
	10,00	19,85	$S_{\bar{x}} = 0,1977$
			$tS_{\bar{x}} = 0,5082$

$tS_{\bar{x}} = S_{\bar{x}} \cdot t_{0,95} = 0,1977 \cdot 2,78 = 0,5082$ ou $\% tS_{\bar{x}} = 0,5082 \cdot 100/19,26 = 2,6387$, maintenant on présente les résultats obtenus avec l'intervalle de probabilité $19,26 \pm 0,5082$ (a) ; $19,26 \pm 0,5082$ (b); $(19,26 - 0,5082) \div (19,26 + 0,5082) = 18,75 \div 19,77$. Les valeurs présentées montrent que les résultats de l'analyse avec la probabilité 0,95 se trouvent dans l'intervalle de 18,75 jusqu'à 19,77. D'après les résultats obtenus on peut dire que, la méthode élaborée est applicable pour le contrôle des solutions injectables renfermant différents métaux lourds

VII.6 Conclusion

Elle est appliquée pour l'analyse de différentes formes médicamenteuses renfermant de différentes quantités de Mo (VI).

CHAPITRE VIII

Dosage spectrophotométrique du Mo(VI) et du Co(II) lorsqu'ils sont présents simultanément à l'aide d'éther couronne (DB-18-C-6) dans différentes formes médicamenteuses

Le dibenzo-18-couronne-6 (DB-18-C-6), le 6-hydroxy-dibenzo-19-C-6 [253], peuvent complexer des ions complexes et de transporter sélectivement des ions simples et complexes (organiques et inorganiques) d'une phase à l'autre immiscible. Les éthers couronnes en attirant sélectivement certains cations (H^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , etc.) se chargent positivement, ce qui permet d'extraire facilement des ions complexes d'iodures, de chlorures, de thiocyanates, de cyanures des métaux multivalents. En effet, les ions complexes de $[MoO(SCN)_5]^{2-}$ et $[Co(SCN)_4]^{2-}$ sont attirés par l'éther couronne chargé positivement se trouvant en phase chloroformée.[129,140].

Dans le présent travail sont donnés les principaux résultats de l'élaboration d'une méthode de dosage du Mo(VI) et du Cobalt (II) lorsqu'ils sont présents simultanément dans les différents médicaments.

Ils entrent dans la composition chimique des différentes formes médicamenteuses (comprimés-Oligovit qu'ils renferment des vitamines et des micro-éléments, les solutions injectables etc.), utilisées pour le traitement de différentes maladies. Les doses de Co(II) et de Mo(VI) varient entre 50 et 100 μ g dans certaines formulations médicamenteuses (comprimés, solutions injectables et buvables, etc.), ainsi que dans les produits industriels à l'aide d'une solution chloroformée de dibenzo-18-couronne-6, une extraction sélective du Mo(VI) et du Co(II) à partir des différents objets, en particulier des préparats médicamenteux est basée sur la formation des complexes d'éther couronne avec le complexe thiocyanate de Mo(V) et le complexe tetra-thiocyanate de Co(II) [256].

VIII.1 Introduction.

Actuellement le Molybdène et le cobalt trouvent une large application dans le domaine pharmaceutique. Le molybdène et ses composés ont des utilisations nombreuses et variées. Le molybdène est un oligo-élément nécessaire pour les organismes vivants. Il se trouve dans les enzymes xanthine oxydase, aldéhyde oxydase, nitrate réductase (il est nécessaire à la réduction du nitrate et à la fixation symbiotique du N_2). Il participe aussi dans la formation de l'acide urique et le métabolisme du soufre.

VIII.2 Dosage du Mo(VI) et du Co(II) lorsqu'ils sont présents simultanément à l'aide d'éther couronne (DB-18-C-6) dans les différentes formes médicamenteuses.

On sait que quelques sels de Mo(VI) et de Co(II) sont largement appliqués en industrie pharmaceutique. Ils entrent dans la composition chimique des différentes formes médicamenteuses (comprimés-Oligovit qu'ils renferment des vitamines et des micro-éléments). Oligo-éléments Aguetant sol p perf IV enf/nour etc. utilisées pour le traitement des différentes maladies. Certains sels de cobalt (II) d'acides carboxyliques (gluconate, pidolate, etc.) trouvent une large application en qualité de modificateurs de terrain dans les régimes d'amaigrissement et pour le traitement de la migraine et de l'asthénie. Les doses

de Co(II) et de Mo(VI) varient entre 50 et 100 μ g dans certaines formulations médicamenteuses (comprimés, solutions injectables, buvables et pour la perfusion etc.). Les doses excessives de Mo(VI) et de Co(II) peuvent provoquer une toxicose dangereuse. Pour cette raison le contrôle des formes médicamenteuses contenant de molybdène et de cobalt nécessite une quantification exacte des principes actifs (Mo et Co). Lors du dosage spectrophotométrique du Co(II) dans différentes formes médicamenteuses à l'aide d'éther couronne (DB-18-C-6) par la formation du complexe de thiocyanate (pH 4-10, l'ion molybdène (VI) dans ces conditions ne forme pas de complexe avec thiocyanate [132, 135, 140]. Pour complexer l'ion de Mo(VI) par le thiocyanate il faut augmenter l'acidité de la solution et le réduire jusqu'au Mo(V) à l'aide des réducteurs (SnCl₂ ou l'acide ascorbique). Il se forme un complexe anionique [MoO(SCN)₅]²⁻ de couleur jaune qui est extrait par l'éther couronne (DB-18-C-6). Le coefficient d'extinction de ce complexe est $\epsilon \approx 15000$ à la longueur d'onde $\lambda = 475$ nm [140].

D'autre part lors de la détermination quantitative de Mo(VI) sous forme de complexe de thiocyanate avec l'éther couronne, les ions cobalt(II) ne forment pas un complexe coloré avec l'ion thiocyanate à cause de sa faible concentration. Les résultats des expériences ont montrés que dans les conditions de détermination du Mo(VI), les ions cobalt(II) restent quantitativement dans la solution aqueuse. Donc, la détermination quantitative de Mo(VI) par la formation du complexe thiocyanate à l'aide d'éther couronne peut être réalisée en présence des ions de cobalt(II). Sur la base d'exposé plus haut la détermination quantitative du cobalt (II) peut être réalisée en présence des ions de Mo (VI). La détermination quantitative du cobalt(II) peut être réalisée en présence des ions de Mo(VI).

D'après la base d'exposé ci-dessus on peut réaliser le dosage du cobalt (II) et du Mo(VI) en présence simultanément dans une seule prise d'essai.

En tenant compte des conditions de déterminations du cobalt (II) et du Mo(VI), on a élaborée des méthodes de dosage de ces ions :

1. Dosage du Mo(VI) en présence de cobalt(II).
2. Dosage du cobalt(II) en présence de molybdène(VI)).
3. Dosage du Mo(VI) et du cobalt(II) lorsqu'ils sont présents simultanément dans une seule prise d'essai.

Les formes médicamenteuses (comprimés-Oligovit, Solution injectable Oligo-éléments Aguettant sol p perf.) contenant du Co(II) et du Mo(VI) renferment aussi des oligo-éléments tels que Cr(III), Zn²⁺, Cu(II), Mn²⁺, Fe(II), Se(IV) et les différentes vitamines.

Les expériences ont montré que l'addition centuple de sels de métaux alcalino-terreux et des oligo-éléments (Zn²⁺, Cu (II), Mn²⁺, Fe(II) etc.) à la solution renfermant le Co(II) et le Mo(VI) ne gêne pas le dosage de ceux-ci. Ceci est d'ailleurs confirmé par les résultats identiques obtenus tant en la présence qu'en l'absence de ces ions. Toutefois, il a été observé que les complexes de thiocyanates de Fer(III) est extrait en même temps, mais il se réduit lors de la formation du complexe de [MoO(SCN)₅]²⁻ en présence de réducteur utilisé (acide ascorbique). En ce qui concerne la présence de différentes vitamines, elles ne gênent pas pour la quantification du Co(II) et du Mo(VI).

Ces résultats ont été exploités pour élaborer une méthode de dosage du Co(II) et du Mo(VI) lors qu'ils sont présents simultanément dans différentes formes médicamenteuses, ce en quoi a consisté le présent travail.

VIII.3 Dosage du Mo(VI) en présence de cobalt(II)

On prépare dans un matras jaugé de 250ml une solution étalon de Mo(VI) de concentration 1mg/ml, par la dissolution d'un échantillon calculé de MoO₃ (chimiquement pur) dans 20 ml de solution de NaOH à 2M. Ensuite, en acidifiant faiblement par de l'acide HCl dilué on fait une dilution par l'eau distillée jusqu'au repère de jauge. La solution de l'essai

($4,16 \cdot 10^{-5} \text{M}$) est obtenue par la dilution de la solution initiale par l'eau distillée. 1ml de solution diluée renferme 4 μg de Mo(VI).

On prend dans les ampoules à décanter différents volumes de solution de Mo(VI) à $4,16 \cdot 10^{-5} \text{M}$. (1,00ml de solution diluée renferme 4 μg de Mo(VI) et de cobalt(II) à $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ (1,00ml de solution renferme 58,9 μg de Co(II)) et on introduit dans chacune 5,0 ml de HCl concentré, 5,0ml d'une solution d'acide ascorbique à 10%, 3,0ml d'une solution de NH_4SCN à 10%, 1,0 ml d'acétone et 10,0 ml d'une solution chloroformée de DB-18-C-6 à $5,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$. On agite le mélange obtenu pendant 15 sec., et on laisse décanter la phase chloroformée colorée en jaune – orange. On procède à la mesure de l'absorbance de la phase organique à la longueur d'onde $\lambda = 475 \text{nm}$ par rapport à la solution chloroformée de DB-18-C-6 sur spectrophotomètre Pye Unicam UV visible 87000.(épaisseur du cuvette est 1cm). En utilisant la courbe d'étalonnage de Mo(VI) on détermine sa quantité.

Dosage du Mo(VI) en présence de cobalt(II).

Tableau VIII.1

Solution de Mo(VI), $4,16 \cdot 10^{-5} \text{M}$, en ml	Solution de Co^{+2} , 10^{-3}M , en ml	La quantité prise de Mo(VI) en μg	La quantité trouvée de Mo(VI), en μg	$\Delta_{\text{Er}} = \%$
1,00	2,50	4,00	4,25	+6,2
1,00	2,50	4,00	4,10	+2,5
5,00	2,00	20,00	19,85	-0,75
5,00	2,00	20,00	20,20	+1,0
10,00	1,50	40,00	40,30	+0,75
10,00	1,50	40,00	39,75	-0,62
15,00	1,00	60,00	61,05	+1,75
15,00	1,00	60,00	59,65	-0,75
20,00	0,50	80,00	79,45	-0,61
20,00	0,50	80,00	79,80	-0,25

D'après les données du tableau VIII.1, on voit que le dosage du Mo(VI) en présence de cobalt(II) donnent des résultats suffisamment exacts.

VIII.4 Dosage du cobalt(II) en présence de Mo(VI).

On prend dans 5 ampoules à décanter différents volume des solutions de Mo(VI) à $4,16 \cdot 10^{-4} \text{M}$ et de cobalt(II) à $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ et on réalise le dosage du cobalt(II) : on verse 0,1ml de solution 0,5M de NaF, 0,1ml de solution 0,1M d'HCl, 2,5ml de solution de NH_4CNS à 50%. On complète à l'aide d'eau jusqu'au volume de 5ml. On ajoute enfin 1,0ml d'acétone et 5,0ml d'une solution 0,05M de 18-DB-6-C. Après avoir mélangé, on mesure l'absorbance de la phase chloroformée obtenue par rapport à la solution chloroformée de 18-DB-6-C à la longueur d'onde de 621,4nm sur spectrophotomètre UV-Visible de marque Phillips PU 8700 [132]. D'après la courbe d'étalonnage de Co(II) on détermine sa quantité.

Dosage du cobalt(II) en présence de Mo(VI)

Tableau VIII.2

Solution de Co^{+2} , 10^{-3} M, ml	Solution de Mo(VI), $4,16 \cdot 10^{-4}$ M, en ml	Quantité prise de Co^{+2} , en μg	Quantité trouvée de Co(II), en μg	$\Delta \text{Er} = \%$
0,50	2,50	29,45	29,65	+0,67
0,50	2,50	29,45	29,75	+1,02
1,00	2,00	58,90	58,15	-1,27
1,00	2 00	58,90	59,25	-1,10
1,50	1,50	88,35	87,95	-0,45
1,50	1,50	88,35	88,10	-0,28
2,00	1,00	117,8	118,2	+0,34
2,00	1,00	117,8	117,2	-0,50
2,50	0,50	147,25	146,9	-0,24
2,50	0,50	147,25	147,45	+0,14

Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau VIII.2. Les résultats obtenus sont suffisamment exacts et satisfaisants.

Remarque : 1,00 ml d'une solution de Mo(VI) à $4,16 \cdot 10^{-4}$ M renferme 40,0 μg de Mo(VI)

VIII.5 Dosage du Mo(VI) et du Co(II) lorsqu'ils sont présents simultanément dans une seule prise d'essai.

On mélange 10,00 ml de solution du Mo(VI) à $4,16 \cdot 10^{-4}$ M et 10,00 ml de solution de Co(II) à $1 \cdot 10^{-3}$ M, 1,00 ml de solution obtenue renferment 20,0 μg de Mo(VI) et 29,45 μg de Co(II). On prend dans les ampoules à décanter différents volumes de solution (1,00; 2,00; 3,00 et 4,00 ml) et on verse dans chacune 0,1 ml de solution 0,5 M de NaF, 0,1 ml de solution 0,1 M d'HCl, 2,5 ml de solution de NH_4CNS à 50%. On extrait et on sépare le complexe de thiocyanate de Co(II) à l'aide d'une solution chloroformée de DB-18-C-6, puis on détermine la densité optique à la longueur d'onde de 621,6 nm, de la même manière que mentionnée ci-dessus, La phase aqueuse qui renferme l'ion de Mo(VI) doit être analysée d'après la méthode de détermination du Mo(VI) sous forme de complexe de thiocyanate à l'aide de DB-18-C-6, mentionné ci-dessus.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau VIII.3

Dosage du Mo(VI) et du Co(II) lorsqu'ils sont présents simultanément dans une seule prise d'essai.

Tableau VIII.3

Solution renfermant de Mo(VI) et de Co(II), en ml.	quantité prise de Co(II), en μg	quantité prise de Mo(VI), en μg	quantité trouvée de Co(II), en μg	quantité trouvée de Mo(VI), en μg	$\Delta\text{Er}=\%(\text{Co})$	$\text{Er}\Delta=\%(\text{Mo})$
1,00	29,45	20,00	29,65	20,15	+0,68	+0,75
1,00	29,45	20,00	28,80	20,10	-1,35	+0,5
2,00	58,90	40,00	58,75	39,80	-0,25,	-0,50
2,00	58,90	40,00	59,25	39,75	+0,59	-0,63
3,00	88,35	60,00	89,05	60,25	+0,79	+0,42
3,00	88,35	60,00	89,15	59,75	+0,90	-0,42
4,00	117,8	80,00	117,2	80,25	-0,34	+0,31
4,00	117,8	80,00	118,4	79,65	+0,52	-0,43
5,00	147,25	100,00	147,85	99,80	+0,41	-0,27
5,00	147,25	100,00	146,95	99,75	-0,37	-0,22

D'après les données du tableau ci-dessus, on voit que le dosage séparément du Mo(VI) et du Co(II) lorsqu'ils sont présents dans les solutions à étudier, ainsi que le dosage de ces ions simultanément dans une seule prise d'essai, les résultats obtenues sont satisfaisants. La méthode élaborée peut être appliquée dans les différentes matières contenant le Mo(VI) et le cobalt(II) (produits industriels et pharmaceutiques).

VIII.6 Analyse des préparats médicamenteux renfermant des ions de Mo(VI) et de Co(II).

Certaines firmes pharmaceutiques produisent une série de médicaments : comprimés-Oligovit et solution injectable renfermant les oligo-éléments et les différentes vitamines [256].

VIII.6.1 Dosage du Mo(VI) et du Co(II) dans le comprimé – Oligovit.

Les principes actifs du comprimé–Olicovit sont les suivants : Rétinol-5000U, Cholécalférol-500U, Thiamine 5mg, Riboflavine 5mg, Nicotinamide 50mg, Acide ascorbique 100mg, pentothénate de calcium 10mg, Cyanocobalamine 0,0025mg, Acétate de Tocoférol 12,5mg, Pyridoxyne 2,5mg, phosphate de calcium 200mg, sulfate ferreux 10mg, cuivre 500 μg , manganèse 500 μg , oxyde de magnésium 3mg, cobalt 0,05 μg , Zn 750 μg , Mo 100 μg .

Méthode :

On prend 2 comprimés dans un verre de 50ml et on ajoute 15ml d'une solution de HCl à 0,1M, on chauffe légèrement tout en mélangeant à l'aide d'une baguette en verre. On filtre le mélange à l'aide d'un filtre en verre N°3 et on récupère le filtrat dans un matras jaugé de 25ml. On lave le filtre deux ou trois fois par petite portion de HCl à 0,1M et on verse le liquide de lavage dans le même matras et on dilue jusqu'au trait de jauge. 1,00ml de solution diluée renferment théoriquement 8,0 µg de Mo et 4,00 µg de Co.

On prend dans les ampoules à décanter 3,00ml de solution préparée et on verse dans chacune 0,1ml de solution 0,5M de NaF, 0,1ml de solution 0,1M d'HCl, 2,5ml de solution de NH₄CNS à 50%. On extrait et on sépare le complexe de thiocyanate de Co(II) à l'aide d'une solution chloroformée de DB-18-C-6, puis on détermine la densité optique à la longueur d'onde de 621,6 nm, par la manière mentionnée ci-dessus, la phase aqueuse qui renferme l'ion de Mo(VI) doit être analysée d'après la méthode de détermination du Mo(VI) sous forme de complexe de thiocyanate à l'aide de DB-18-C-6, mentionné ci-dessus.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau VIII.4

Dosage du Mo(VI) et du cobalt(II) dans le comprimé–Oligovit.

Tableau VIII.4

Préparas à Analyser	Volume pris, ml	Quantité trouvée de Co(II) en µg.	Quantité trouvée de Mo(VI), en µg	ΔEr=% (Co)	ErΔ=% (Mo)
Comprimé					
Oligovit, 3,00ml de solution	3,00	12,02	24,05	+0,16	+0,21
préparée	3,00	11,96	24,08	-0,32	+0,35
renferment 12 µg de Co(II) et 24µg de Mo(VI)	3,00	12,03	23,95	+0,25	-0,21
	3,00	11,98	24,10	-0,16	+0,42
	3,00	11,97	24,07	-0,25	+0,28
	3,00	12,02	23,97	+0,17	-0,12

Les expériences montrent que le dosage du Co(II) et du Mo(VI) dans le comprimé par la méthode élaborée donne les résultats suffisamment exacts.

Remarque :

Les vitamines et les cations de métaux qui sont présents dans le comprimé-Oligovit (cuivre, manganèse, sélénium, zinc, fer) ne gênent pas le dosage du molybdène(VI) et du cobalt.

Lors de la réalisation de l'analyse on obtient les 6 résultats parallèles pour le cobalt :

100,16; 99,67; 100,25; 99,83; 99,75; 100,17 et pour le molybdène: 100,21; 100,33; 99,79; 100,41; 100,29; 99,88.

Les résultats obtenus sont traités par la méthode mathématique. Les résultats du traitement mathématique sont présentés sur les tableaux VIII.5 et VIII.6.

Dosage du Co(II) dans le comprimé OLIGOVIT.

Tableau VIII.5

Nombre d'expériences	X_i	\bar{X}	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	S	$S\bar{X}$	Sr	$tS\bar{X}$	$tS\bar{X}, \%$
1	100,16	99,97	+0,19	0,0355	0,2299	0,1021	0,2501	0,2623	0,2624
2	99,67		-0,30	0,0910					
3	100,25		+0,28	0,0775					
4	99,83		-0,14	0,0201					
5	99,75		-0,22	0,0491					
6	100,17		+0,20	0,0393					
Σ	599,83			0,3125					

où – X_i – teneur en Co(II) en % ; \bar{X} - moyenne arithmétique ; Σd^2 – la somme de la carrée des écarts de la valeur moyenne ; S - écart quadratique moyen ; Sr- écart quadratique moyen relatif; $S\bar{X}$ - écart standard moyen ; $tS\bar{X}$ intervalle de probabilité, En utilisant la valeur de critère - t avec le degré de liberté $f = n-1$ et la probabilité 0,95, on détermine l'intervalle de confiance : $tSx = Sx \cdot t_{0,95} = 0,1021 \cdot 2,57 = 0,2623$ et $\%tSx = 0,2623 \cdot 100 / 99,97 = 0,2624$. Mettons les résultats obtenus avec l'intervalle de confiance : $99,97 \pm 0,2623$; $99,71 \div 100,23$. Les valeurs obtenues signifient que les résultats de l'analyse avec la probabilité 0,95 se trouvent dans l'intervalle de 99,71 à 100,23%.

Dosage du Mo(VI) dans le comprimé OLIGOVIT

Tableau VIII.6

Nombre d'expériences	X_i	\bar{X}	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	S	$S\bar{X}$	Sr	$tS\bar{X}$	$tS\bar{X}, \%$
1	100,21	100,15	+0,06	0,0034	0,2552	0,1042	0,2548	0,2678	0,2674
2	100,33		+0,18	0,0318					
3	99,79		-0,36	0,1308					
4	100,41		+0,26	0,0667					
5	100,29		0,14	0,0191					
6	99,88		- 0,27	0,0738					
	600,91			0,2981					

On détermine l'intervalle de confiance : $tS\bar{X} = S\bar{X} \cdot t_{0,95} = 0,1042 \cdot 2,57 = 0,2678$ et $\%tS\bar{X} = 0,2678 \cdot 100 / 100,15 = 0,2674$. On met les résultats obtenus avec l'intervalle de confiance : $100,15 \pm 0,2678$; $99,88 \div 100,42$. Les valeurs obtenues signifient que les résultats de l'analyse avec la probabilité 0,95 se trouvent dans l'intervalle de 99,88 à 100,42%.

VIII.6.2 Dosage du Mo(VI) et du Co(II) dans l'Oligo-éléments Aguetant solution pour perfusion enf/nour.

Composition chimique : 100 ml de solution pour perfusion renferment, les gluconates les ions de métaux, Fe(II) – (soit 4,97mg de Fe), Cu(II) (soit 2,9863mg de Cu), Mn(II) (soit 0,9888 mg de Mn), Zn(II) (soit-10,0mg de Zn), Co(II) (soit 1,4732mg de Co) et le sel de chlorure de Cr(III) (soit 0,208mg de Cr), Sélénite de sodium (soit 0,478mg de Se), molybdate d'ammonium tétrahydrate (soit 0,4797mg de Mo), iodure de sodium (soit 1,01mg d'iode) et fluorure de sodium (soit 4,997mg). Chaque boîte contient 10 flacons/10ml. Donc chaque flacon (10ml) renferme 497,0 µg de Fe(II); 298,6 µg de Cu(II); 99,88 µg de Mn(II); 1000 µg de Zn⁺⁺; 147,3 µg de Co(II); 20,8 µg de Cr(III); 473,4 µg de Se(IV); 48 µg de Mo(VI); 100 µg d'iode et 499 µg de F.

Dosage spectrophotométrique du Mo(VI) et du Co(II) lorsqu'ils sont présents simultanément à l'aide d'éther couronne (DB-18-C-6) dans différentes formes médicamenteuses

On a déterminé expérimentalement que les quantités des métaux et des anions mentionnés ci-dessus ne gênent pas pour le dosage du Mo(VI) et du Co(II), mais la présence de grande quantité de Cu^{++} peut gêner pour le dosage du Mo(VI); l'addition du réducteur (acide ascorbique) pour la réduction du Mo(VI), réduit également l'ion Cu^{++} jusqu'au Cu^+ qui forme un précipité CuSCN ; le précipité formé peut être éliminé par filtration ou lors de l'extraction du Mo(V) Il reste entre les deux phases – phase aqueuse et phase chloroformée.

Méthode :

On prend un flacon contenant 10 ml (renfermant 147,3 μg de cobalt et de 48 μg de molybdène) de solution pour la perfusion et on transfère quantitativement le contenu dans les ampoules à décanter de 50ml. et on verse dans chacune 0,1ml de solution 0,5M de NaF, 0,1ml de solution 0,1M d'HCl, 2,5ml de solution de NH_4CNS à 50% . on extrait et on sépare le complexe de thiocyanate de Co(II) à l'aide d'une solution chloroformée de DB-18-C-6, puis on détermine la densité optique à la longueur d'onde de 621,6 nm, par la même manière mentionnée ci-dessus. La phase aqueuse qui renferme l'ion de Mo(VI) doit être analysée d'après la méthode de détermination du Mo(VI) sous forme de complexe de thiocyanate à l'aide de DB-18-C-6, mentionné ci-dessus.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau VIII.7.

Dosage du Mo(VI) et du Co(II) dans l'Oligo-éléments Aguettant solution pour perfusion enf/nour.

Tableau VIII.7

Préparas à analyser	Quantité trouvée de Co(II) en μg .	Quantité trouvée de Mo(VI), en μg	$\Delta\text{Er}=\%(\text{Co})$	$\text{Er}\Delta=\%(\text{Mo})$
Aguettant- solution p.perf..enf-nour.(10ml) Renfermant théor.. 147,3 μg de Co(II) et 48 μg de Mo(VI)	146,90	47,95	-0,27	-0,10
	147,10	47,85	-0,13	-0,30
	147,40	48,17	+0,07	+0,35
	147,60	48,05	+0,21	+0,10
	147,45	47,90	+0,11	-0,21
	147,05	48,12	+0,17	+0,25

Lors de la réalisation de l'analyse on a obtenu des 6 résultats parallèles pour le cobalt : 99,73 ; 99,86 ; 100,07 ; 100,2 ; 100,1; 99,82 et pour le molybdène: 99,81 , 99,48; 100,30; 100,1; 99,81.100,25

Les résultats du traitement mathématique sont présentés sur les tableaux VIII.8 et VIII.9.

Dosage du Co(II) dans l'Oligo-éléments Aguettant solution pour perfusion enf/nour.

Tableau VIII.8

Nombre d'expériences	X_i	\bar{X}	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	S	$S\bar{X}$	S_r	$tS\bar{X}$	$tS\bar{X}, \%$
1	99,73	99,96	-0,23	0,0544	0,1853	0,0757	0,1854	0,1944	0,1945
2	99,86		-0,10	0,0107					
3	100,07		+0,11	0,0114					
4	100,20		+0,24	0,0560					
5	100,10		+0,14	0,0187					
6	99,82		-0,14	0,0205					
	599,78			0,1717					

On détermine l'intervalle de confiance : $tS\bar{X} = S\bar{X} \cdot t_{0,95} = 0,0757 \cdot 2,57 = 0,1944$ et $\% tS\bar{X} = 0,1944 \cdot 100 / 99,96 = 0,1945$. On met les résultats obtenus avec l'intervalle de confiance : $99,96 \pm 0,1944\%$; $99,77 \div 100,15$. Les valeurs obtenues signifient que les résultats de l'analyse avec la probabilité 0,95 se trouvent dans l'intervalle de 99,77 à 100,15%.

Dosage du Mo (VI) dans l'Oligo-éléments Aguettant solution pour perfusion enf/nour.

Tableau VIII.9

Nombre d'expériences	Xi	\bar{X}	$Xi - \bar{X}$	$(Xi - \bar{X})^2$	S	$S\bar{X}$	Sr	$tS\bar{X}$	$tS\bar{X}, \%$
1	99,81	99,96	-0,15	0,0215	0,3155	0,1288	0,3156	0,3310	0,3312
2	99,48		-0,48	0,2272					
3	100,30		+0,34	0,1179					
4	100,10		+0,14	0,0205					
5	99,80		-0,16	0,0245					
6	100,25		+0,29	0,0860					
	599,74			0,4977					

On détermine l'intervalle de confiance : $tS\bar{X} = S\bar{X} \cdot t_{0,95} = 0,1288 \cdot 2,57 = 0,3310$ et $\% tS\bar{X} = 0,3310 \cdot 100 / 99,96 = 0,3312$. On met les résultats obtenus avec l'intervalle de confiance : $99,96 \pm 0,3310\%$; $99,63 \div 100,29$. Les valeurs obtenues signifient que les résultats de l'analyse avec la probabilité de 0,95 se trouvent dans l'intervalle de 99,63 à 100,29%.

D'après les résultats obtenus on peut dire que, la méthode élaborée est applicable pour le contrôle des solutions injectables renfermant de Mo(VI) et Co(II) en présence de différents métaux lourds.

VIII.7 Conclusion

On a élaboré une méthode de dosage du Molybdène(VI) et du cobalt(II) lorsqu'ils sont présents simultanément dans une seule prise d'essai. Le dosage est réalisé d'abord dans une solution renfermant les sels purs de Mo(VI) et de cobalt(II).

Les résultats de l'analyse obtenus montrent que les deux ions (Mo(VI) et Co(II) peuvent être quantifiés dans une seule prise d'essai et les erreurs relatives se trouvent dans la norme.

La méthode élaborée est appliquée pour l'analyse des médicaments : comprimé – Oligovit et l'Oligo-éléments Aguettant solution pour perfusion enf/nour, renfermant de Mo(VI) et de Co(II), Ces formes médicamenteuses renferment aussi différents oligo éléments (Cr(III), Zn^{2+} , Cu (II) , Mn^{2+} , Fe(II), Se(IV)) et des vitamines différentes qui ne gênent pas ce dosage. Le traitement mathématique des résultats obtenus montre que la méthode élaborée est suffisamment exacte.

Chapitre IX

Traitement statistique de la détermination quantitative du Mo(VI) dans des solutions de sels purs et de préparas médicamenteux

Dans de nombreux pays développés on a adopté des lois en vertu desquelles la composition de médicaments doit faire l'objet de tests mathématiques appropriés, dont les principaux sont le test de Student, Cochran et Dixon. Par conséquent, toute nouvelle méthode de détermination quantitative du médicament est également soumise à un traitement mathématique sur les mêmes tests [253,254].

La liste des symboles pour les caractéristiques métrologiques est la suivante :

R	Coefficient de corrélation
R^2	Coefficient de régression
S	L'écart type de n valeur
x_{ij}	Concentrations (nombre de produits indépendants)
y_{ij}	Les valeurs des réponses (nombre de produits à charge)
N_j	Nombre d'observations dans le groupe j
S^2	La variance
S^2_{max}	La variance la plus importante
CV	Coefficient de variation
t	test de Student
C	Critère de Cochran
a	L'ordonnée à l'origine de la droite de régression
b	La pente de la droite de régression
k	le nombre de groupes

Le protocole confirmé a été fait selon un plan unique, terme logarithmique, alors que la simultanément d'une poignée d'échantillons préparés pour l'étude de la linéarité, de précision et de confiance.

L'étude de la linéarité est réalisée sur les solutions de Mo(VI) dans le dosage des formes médicamenteuses contenant du Mo(VI) dans des conditions identiques. Pour ce faire, ont a préparé des solutions de sels purs, contenant différentes quantités de Mo(VI), ainsi que les solutions obtenues à partir des médicaments.

Les courbes d'étalonnage ont été construites : le premier graphe est basé sur des données obtenues à partir des mesures de densité optique des solutions de sels de Molybdène(VI) pur, Figure VI.10, l'équation $y = a_1 + b_1h$ et la détermination de la courbe d'étalonnage de Mo(VI) à partir de solutions de médicaments est indiquée sur la figure IX.2.

L'équation $y = a_2 + b_2h$, permet d'effectuer le traitement statistique des résultats de l'analyse quantitative du Mo(VI) dans une solution de sels de molybdène pur (VI). En outre, elle comporte les résultats des données de différentes solutions pour l'utilisation de drogues internes en micro quantités de Mo(VI) en présence d'ions étrangers. Les études de linéarité ont été réalisées avec différentes concentrations dans les solutions de sels de molybdène pur (VI) et les solutions obtenues à partir de certaines formes de médicaments.

IX.1 Etude de linéarité

L'étude est réalisée sur différentes quantités de molybdène (VI) dans sa solution propre et dans les solutions obtenues sur différentes formes médicamenteuses.

La détermination de la droite de régression est réalisée d'après les données brutes pour les solutions propres. Les résultats sont présentés dans le tableau IX.1.

Détermination quantitative du Mo(VI) dans sa solution propre.

Tableau IX.1

Essai (i/j)	Quantité prise en µg	Réponse Do
1/1	1.00	0.018
2/1	1.00	0.017
3/1	1.00	0.019
1/2	10.00	0.172
2/2	10.00	0.175
3/2	10.00	0.181
1/3	20.00	0.358
2/3	20.00	0.354
3/3	20.00	0.357
1/4	40.00	0.715
2/4	40.00	0.704
3/4	40.00	0.713
1/5	60.00	1.068
2/5	60.00	1.065
3/5	60.00	1.070
1/6	80.00	1.425
2/6	80.00	1.413
3/6	80.00	1.416

On détermine d'abord la droite de régression: $y = ax + b$

Les paramètres a , b , R , R^2 de la droite de régression sont déterminés par la méthode des moindres carrés selon les formules suivantes:

$$a = N \sum x_{ij}y_{ij} - \frac{(\sum x_{ij} \cdot \sum y_{ij})}{N \sum x_{ij}^2 - (\sum x_{ij})^2}$$

$$b = \left(\sum x_{ij}^2 \cdot \sum y_{ij} \right) - \frac{(\sum x_{ij} \cdot y_{ij} \cdot \sum x_{ij})}{N \sum x_{ij}^2 - (\sum x_{ij})^2}$$

$$R = N \sum (x_{ij}y_{ij}) - \frac{(\sum x_{ij} \cdot \sum y_{ij})}{\left(\sqrt{N \sum x_{ij}^2 \cdot (\sum x_{ij})^2} \right) \cdot \left(\sqrt{N \sum y_{ij}^2 \cdot (\sum y_{ij})^2} \right)}$$

IX.2 Détermination de la droite de régression

Pour la solution du sel de Mo(VI): $y = 0.01775x + 0,00032$

Pente de la droite de régression (a) = 0.01775

Ordonnée à l'origine (b) = 0,00032

Coefficient de corrélation $R = 0,99997$

Coefficient de régression $R^2 = 0,99994$

Interpretation :

Les coefficients de corrélation sont supérieurs ou égaux à 0,998

($R \geq 0,998$) d'où la linéarité des droites.

IX.3 Détermination de la droite de régression pour les solutions médicamenteuses.

MOLYBDÈNE INJECTABLE AGUETTANT 20 µg/ml pour perfusion IV : 10 Flacons de 10 ml, le principe actif est l'ammonium molybdate tétrahydrate, 100ml contiennent 3,68mg de ce sel, soit 2 mg de molybdène.

Exipients : eau ppi.

Méthode :

On prend une ampoule contenant 10 ml (soit 200µg de molybdène) de solution injectable et on transfère le contenu dans un matras jaugé de 50 ml. On acidifie la solution transférée par 5 ml de solution concentrée de HCl et on dilue par l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

1,0 ml de solution diluée renferme théoriquement 4,0 µg de Mo(VI). Dans six ampoules à décanter, on verse respectivement 2,00; 5,00; 10,00; 15,00 et 20,00ml de solution diluée et on introduit les réactifs mentionnés ci-dessus, on procède à l'extraction et à la mesure de l'absorbance à la longueur d'onde 475nm.

Les données brutes de la linéarité pour la solution de molybdène (VI) obtenue pour la forme médicamenteuse sont représentées dans le tableau IX.1

Détermination quantitative du Mo(VI) dans les solutions médicamenteuses

Tableau IX.2

Essai (i/j)	Quantité prise en µg	Réponse Do
1/1	4.00	0.073
2/1	4.00	0.072
3/1	4.00	0.069
1/2	20.00	0.359
2/2	20.00	0.362
3/2	20.00	0.365
1/3	40.00	0.716
2/3	40.00	0.708
3/3	40.00	0.714
1/4	60.00	1.072
2/4	60.00	1.068
3/4	60.00	1.070
1/5	80.00	1.438
2/5	80.00	1.424
3/5	80.00	1.432

La droite qui exprime la linéarité pour les solutions de Mo(VI) obtenues de la forme médicamenteuse est représentée par la figure suivante.

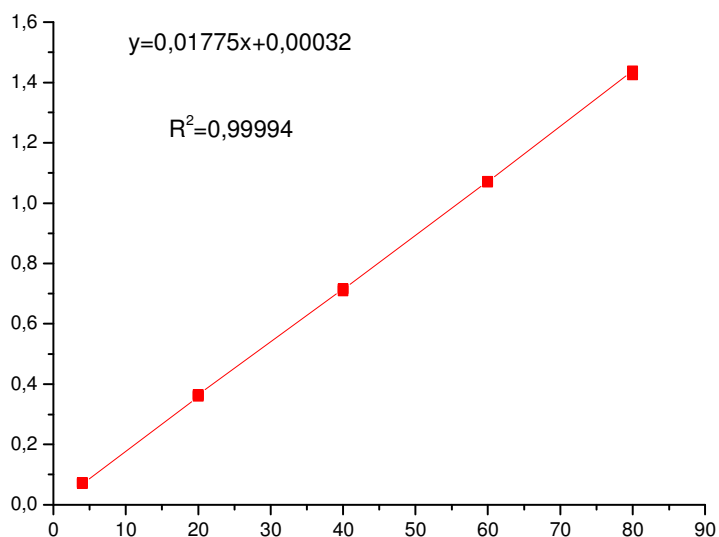


Figure IX.1 Courbe d'étalonnage

Test de comparaison des ordonnées à l'origine avec zéro : (Test de Student)

Ce test consiste à calculer la valeur de t qui est calculé à l'aide des relations suivantes

Coefficient de Student	$t = a/Sa$
Condition de validité	$t_{cal.} < t_{th}$ au risque choisi
Sa Ecart type à l'origine	$S_a = \frac{S_r \cdot \sqrt{\sum x_j^2}}{\sqrt{Nx_j^2 - (\sum x_j)^2}}$
Sr Ecart type des résidus	$S_r = \sqrt{S/N - 2}$
S Ecart type	$S = \sum (y_{ij} - bx_j + a^2)$

Test de Student

Tableau IX.3

	$t_{Calculé}$	$t_{Théor. (5\%)}$	$t_{Théor. (1\%)}$	Condition
Solution de médicament	0.061	2.110	2.898	$t_{cal.} < t_{th}$. Au risque 5%
Solution de Mo(VI)	0.056	2.110	2.898	$t_{cal.} < t_{th}$. Au risque 5%

IX.4 Etude de la fidélité (Exactitude)

L'étude de la fidélité de la méthode consiste à la répétitivité de la méthode ainsi que sa reproductibilité. La fidélité a été vérifiée pendant (03) jours successifs, en réalisant trois séries de cinq prises de même volume (10,0 ml d'une solution de Molybdène(VI) à $4,16 \cdot 10^{-5}M$ (1,0 ml de solution étalon contenant 4,0 µg de Mo(VI))) et on procède à l'extraction et à la mesure de l'absorbance à la longueur d'onde 475nm, comme décrit ci-dessus. Les données brutes de la fidélité sont présentées sur le tableau IX.4

Dépendance à l'égard de l'exactitude des données obtenues à partir de temps τ (jour).

Tableau IX.4

Essai (i/j)	Quantité prise en μg	Réponse Do	Quantité retrouvée	Recouvrement (%) y_{ij}	Variance S_{ij}^2
1/1	40,00	0,708	40,20	100,500	0.8417
2/1	40,00	0,697	39,57	98,925	
3/1	40,00	0,715	40,56	101,400	
4/1	40,00	0,706	40,15	100,375	
5/1	40,00	0,703	39,91	99,775	
1/2	40,00	0,695	39,46	98,650	1.0737
2/2	40,00	0,712	40,42	101,050	
3/2	40,00	0,696	39,52	98,800	
4/2	40,00	0,698	39,62	99,050	
5/2	40,00	0,706	40,08	100,200	
1/3	40,00	0,712	40,44	101,100	1.2414
2/3	40,00	0,710	40,28	100,700	
3/3	40,00	0,693	39,35	98,375	
4/3	40,00	0,709	40,18	100,450	
5/3	40,00	0,700	39,74	99,350	

$$m_1 = \frac{100.50 + 98.925 + 101.40 + 100.375 + 99.775}{5} = 100.195$$

$$(100.50 - 100.195)^2 = (0.305)^2 = 0.093$$

$$(98.925 - 100.195)^2 = (-1.27)^2 = 1.613$$

$$(101.40 - 100.195)^2 = (1.205)^2 = 1.452$$

$$(100.375 - 100.195)^2 = (0.18)^2 = 0.032$$

$$(99.775 - 100.195)^2 = (-0.42)^2 = 0.176$$

$$S_j^2 = \frac{\sum_{j=1}^5 (y_{ij} - m_1)^2}{n - 1} = 0.8417$$

$$m_2 = \frac{98.65 + 101.05 + 98.80 + 99.05 + 100.2}{5} = 99.55$$

$$(98.65 - 99.55)^2 = (-0.90)^2 = 0.8100$$

$$(101.05 - 99.55)^2 = (1.50)^2 = 2.2500$$

$$(98.80 - 99.55)^2 = (-0.75)^2 = 0.5625$$

$$(99.05 - 99.55)^2 = (-0.50)^2 = 0.2500$$

$$(100.20 - 99.55)^2 = (0.65)^2 = 0.4225$$

$$S_j^2 = \frac{\sum_{j=1}^5 (y_{ij} - m_1)^2}{n - 1} = 1.0737$$

$$m_3 = \frac{101.10 + 100.74 + 98.37 + 100.45 + 99.35}{5} = 99.9950$$

$$(101.10 - 99.995)^2 = (1.105)^2 = 1.221$$

$$(100.70 - 99.995)^2 = (0.705)^2 = 0.497$$

$$(98.375 - 99.995)^2 = (-1.62)^2 = 2.624$$

$$(100.45 - 99.995)^2 = (0.455)^2 = 0.207$$

$$(99.35 - 99.995)^2 = (-0.645)^2 = 0.416$$

$$S_j^2 = \frac{\sum_{j=1}^5 (y_{ij} - m_1)^2}{n - 1} = 1.2414$$

y_{ij} - les valeurs des réponses (nombre de produits à charge)

S_{max}^2 - la plus importante de la variance.

$$S_{max}^2 = 1.2414$$

Recouvrement = (quantité retrouvé/quantité prise) x 100

Quantité retrouvé = D_0/a_1

D_0 : Densité optique

Pour chaque jour $a_1 = Y_{100}/X_{100}$

X_{100} : quantité prise de Mo(VI)

Y_{100} : quantité retrouvée de Mo (VI)

IX.5 Test d'homogénéité des variances (Test de COCHRAN)

Ce test permet de vérifier l'homogénéité des variances des différents groupes

$$C_{cal.} = S_{max}^2 / \sum S_j^2$$

Condition de validité : $C_{cal.} < C_{th.}$ au risque choisi

S_{max}^2	1.2414
S^2 Somme des variances	3.1568
$C_{calculé}$	0.3932
K (nombre d'essai)	3
n (nombre de repetition par essai)	5
$C_{théorique 5\%}$	0.68
$C_{théorique 1\%}$	0.76
Conclusion	Valide au risque de 5%

$$C_{calculé} = 1.2414/3.1568 = 0.3932$$

$$C_{calculé} = 0.3932 < C_{théorique 5\%} = 0.68$$

Interprétation :

Comme $C_{calculé} < C_{théorique}$ donc on peut considérer que les trois variances sont homogènes.

Les paramètres de fidélité (reproductibilité et repetabilité) :

Coefficient de variation de répétabilité $CV_{r\ calculé} = 100.S_r/Y$

Coefficient de variation de reproductibilité $CV_{R\ calculé} = 100.S_R/Y$

Le recouvrement moyen de chaque groupe Y

La variance de répétabilité $S_r^2 = T_3/k$

La variance inter-groupes $S_g^2 = [(kT_2).T_1^2/k(k-1)] - S_r^2/n$

La variance de reproductibilité $S_R^2 = S_r^2 + S_g^2$

L'écart type de répétabilité $S_r = \sqrt{S_r^2}$

L'écart type de reproductibilité $S_R = \sqrt{S_R^2}$

Somme des moyennes $T_1 = \sum Y_j$

Somme des moyennes au carré $T_2 = \sum Y_j^2$

Somme des variances $T_3 = \sum S_j^2$

Nombre de groupes k

Traitement statistique de la détermination quantitative du Mo(VI) dans des solutions de sels purs et de préparas médicamenteux

S_r^2 variance de répétabilité	1.0523
S_g^2 variance inter – groupe	0.2256
S_R^2 variance de reproductibilité	1.2778
Moyenne générale	99.9133
CV repetabilité	1.0267
CV reproductibilité	1.1314
Condition	$CV_{calculé} \leq CV_{théorique}$

Interprétation :

Les coefficients de variation sont inférieurs à la norme, donc ils sont conformes.

La fidélité de la procédure est jugée satisfaisante.

Intervalle de confiance « IC » (répétabilité et reproductibilité) :

Pour la répétabilité :

$$Y - t.S_r / \sqrt{n} \leq IC \leq Y + t.S_r / \sqrt{n}$$

$$Y - t.S_R / \sqrt{n} \leq IC \leq Y + t.S_R / \sqrt{n}$$

Avec $t=2.16$ et $n=5$

S_r	S_R	IC _{répétabilité}	IC _{reproductibilité}
1.0523	1.2778	[98.8969 ; 100.9298]	[98.6790 ; 101.1477]

Interprétation :

De ces derniers résultats on remarque qu'il existe des valeurs aberrantes, donc on fait appelle au test de DIXON.

Le test permet alors de déterminer si la première valeur x_1 ou la dernière valeur x_n est aberrante. Il faut le faire suivant le nombre d'observations :

$$Q_1 = \frac{Y_2 - Y_1}{Y_n - Y_1} \text{ et } Q_2 = \frac{Y_n - Y_{n-1}}{Y_n - Y_1} \text{ pour } 3 \leq n \leq 7$$

Test de DIXON : pour qu'une valeur soit acceptée il faut que : $Q_{exp.} < Q_{theor.}$

Pour $n=5$ observations, la valeur critique lue dans la table est, au risque de 5 %, $Q_{theor.} = 0.642$

$$Q_{exp.} = (Y_{abe} - Y_{proch.}) / (Y_{max} - Y_{min.})$$

Pour la répétabilité ;

$$Y_{max} - Y_{min} = 3.0250$$

$$Q_1 = 0.0909 ; Q_2 = 0.0991 Q_1 \text{ ou } Q_2 < Q_{theor}$$

L'application de test de DIXON montre que toutes les valeurs de répétabilité et reproductibilité sont acceptables dans l'intervalle de confiance.

CHAPITRE X

Détermination par extraction spectrophotométrique du Tungstène (VI) à l'aide de réactif macrocyclique (DB-18-C-6) sous forme de complexe thiocyanate $-\text{[WO(SCN)}_5\text{]}^{2-}$

On expose dans ce qui suit, les résultats des principales étapes du procédé de dosage de l'ion Tungstène (VI) à l'aide d'une solution chloroformée d'éther couronne le Dibenzo-18-Crown-6.

L'identification et la quantification du Tungstène(VI) avec le spectre d'absorption, l'influence des réactifs nécessaires, l'acidité du milieu nécessaire pour la complexation et l'extraction complète du tungstène(VI) à l'aide d'éther couronne et l'influence des ions métalliques multivalents, ainsi que la sensibilité, la sélectivité et les limites de détection ont été déterminés, ce système obtenu obéit à la loi de Beer dans la gamme de 0,18-18,3 $\mu\text{g ml}^{-1}$ de W avec l'absorption molaire de $1,6 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 415nm et la limite de détection et la limite de quantification sont égales respectivement à 0,7 $\mu\text{g/ml}$; 0,18 $\mu\text{g/ml}$. La méthode élaborée est appliquée pour le dosage du Tungstène (VI) dans différents objets industriels; tels que dans l'acier rapide (*high speed steels*): HS2-9-1-8 contenant 2 % de W, 9 % de Mo, 1 % de V et 8 % de Co.

X.1 Introduction

Le but de ce travail est l'utilisation des propriétés de complexion des éthers couronnes à augmenter la sélectivité, la précision et la détermination des ions W(VI) dans la solution de sel pur et dans les différents produits industriels.

Le tungstène pur est utilisé sous forme de fils, de rubans et de pièces diverses dans la fabrication des lampes d'éclairage, en radio-technique et dans les équipements de radiologie. C'est le meilleur matériau connu pour les filaments incandescents : ils peuvent être portés jusqu'à 2500 °C, assurant ainsi une émission de lumière importante sans subir de pertes par évaporation notables. Les fils et les tiges en tungstène servent d'éléments chauffants dans les fours à résistance pour hautes températures (3000 °C). Le carbure de tungstène WC a une très grande dureté (proche de celle du diamant), une grande résistance à l'usure et un point de fusion élevé.

L'alliage renfermant 95% de WC et 5% de cobalt (le cobalt sert de liant, confère à l'alliage une résistance mécanique satisfaisante). Certains alliages renferment, à côté du WC, des carbures de titane, tantale et de niobium. Tous ces alliages sont fabriqués pour les procédés de la métallurgie des poudres et sont pour l'essentiel utilisés comme outils de coupe et de forage.

La production des alliages et leur utilisation nécessite un contrôle de qualité de ces matériaux. Ils existent plusieurs méthodes de quantification du tungstène, chaque méthode a ces avantages et inconvénients, et dans plusieurs cas la majorité des métaux lourds gênent la quantification du tungstène par les méthodes habituelles.

Pour cette raison ils doivent être préalablement complexés ou éliminés.

La méthode que nous proposons est exacte et sensible et présente l'avantage de se dérouler plus rapidement et se caractérise par une spécificité et une sélectivité élevée, de plus, il n'est pas nécessaire de recourir à une séparation préalable des composants du mélange.

La nouveauté scientifique de ce travail est l'augmentation de la sélectivité de la méthode de détermination de W(VI) dans divers alliages pour améliorer, à leur tour, d'autres paramètres analytiques, à savoir, la méthode qui est devenue expresse et précise, et en raison de l'élimination des influences négatives des composants inorganiques et organiques contenus dans les produits industriels. Deuxièmement, un hybride de la méthode d'extraction photométrique pour la détermination W(VI) dans les objets industriels, en raison de l'application comme agent d'extraction à haute sélectivité des éthers-couronnes, qui possèdent des propriétés membranaires. Troisièmement, il est actuellement développé une méthode d'extraction de complexe anionique de W(VI) sous la forme de paires d'ions. L'importance est que nous avons développé la méthode d'extraction-spectrophotométrique qui permet de contrôler la quantité de W, dans les analyses des aciers.

Les éthers couronnes extraient des ions métalliques sous forme d'ions associés. Le métal extrait le plus souvent entre dans la composition de la partie cationique de l'associé ionique en formant avec le macrocycle un complexe cationique stable. L'extraction des ions associés n'est efficace que dans le cas des grands anions fortement polarisés, tels que l'ion picrate, ainsi que, les complexes d'iodures, de thiocyanate des métaux lourds (Bi(III), Co(II), Mo(V), W(V) etc. [7, 18, 129, 132, 133, 134].

Parmi les nombreux éthers couronnes synthétisés pour l'extraction les plus fréquemment utilisés sont 15C5, B15C6, 18C6, DB18C6, 6-hydroxy-DB19C6, DCH18C6 et le DB24C8 [250].

Les réactifs et appareillages utilisés.

L'optimisation du procédé s'est effectuée en utilisant les solutions suivantes :

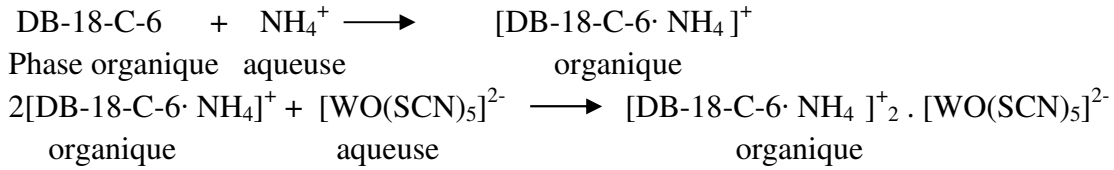
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 10^{-4}M , DB-18-C-6 à 0,05, 0,005M (solution en chloroformé), solution de SnCl_2 à 40%, NH_4SCN à 20%, solution de l'acide ascorbique à 10%, acide chlorhydrique concentré, et l'acétone. (Tous les réactifs utilisés sont chimiquement pur).

Spectrophotomètre Pye Unicam UV visible 87000.

X.2 Complexation du $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ par des éthers couronnes

L'expérience a montré que les éthers couronnes : DCH-18-C-6, DB18C6, 6-hydroxy-DB19C6 forment le plus stable des complexes cationiques avec K^+ et NH_4^+ en phase organique. Il se passe une stabilisation mutuelle de l'éther et de son hôte. Dans le cas de la complexation de l'ion K^+ et NH_4^+ par le DB18C6 la taille (le diamètre) des ions K^+ (0,267nm) et NH_4^+ (0,278nm) s'accorde avec celle de la cavité (0,26- 0,32nm) des molécules des éthers couronnes mentionnés. L'ion de K^+ ou NH_4^+ couronné est une nouvelle entité de grande dimension qui se comporte comme une molécule dans sa partie périphérique et comme un ion dans sa partie centrale.

Ces complexes cationiques attirent fortement les complexes anioniques se trouvant dans la phase aqueuse de $[\text{BiI}_4]^-$, $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$, $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ etc., et ce, dans les différentes conditions convenables. Le mécanisme d'extraction peut être présenté par le schéma suivant :



Pour quantifier le W(VI) dans une solution de sel de W(VI) à l'aide d'éther couronne il est nécessaire de déterminer des facteurs suivants :

- Le maximum d'adsorption de l'associât de $([\text{DB-18-C-6} \cdot \text{NH}_4]^+)_2 \cdot [\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$.
- Etude de l'efficacité des éthers couronnes pour l'extraction du complexe anionique de $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$.
- Etude de l'influence des différents solvants, sur le rendement de l'extraction du complexe anionique $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$.
- L'influence du rapport molaire des réactifs sur l'absorbance de l'associât.
- L'influence de l'acidité sur la complexation et l'extraction quantitative du complexe anionique de $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$.
- L'influence des ions de métaux bi et trivalents

X.3 Spectre d'absorption

Pour déterminer le maximum d'adsorption on a réalisé l'expérience suivante: dans une ampoule à décanter de 50ml, on transvase 10,00ml de solution étalon de W(VI) à $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ (1,00ml de cette solution renferment 18,385 μg de W). On ajoute 10 ml de HCl concentré, 3,0ml de solution de SnCl_2 à 40%, 5,0ml de solution de NH_4SCN à 20% et on dilue jusqu'à 35 ml par l'eau. Après 15min, on ajoute 1,00ml d'acétone et 10,00 ml d'une solution chloroformée de DB-18-C-6 à $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$. On agite le mélange pendant 10 sec, et on sépare la phase organique de couleur jaune. Et on détermine le maximum d'absorption de la phase organique.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 1, le maximum d'absorption de l'associât ionique de $[\text{DB-18-C-6} \cdot \text{NH}_4]^+_2 \cdot [\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ est de 415 nm.

Le coefficient d'extinction de ce complexe coloré est de $\epsilon \approx 1,6 \cdot 10^4$ à la longueur d'onde $\lambda = 415 \text{nm}$.

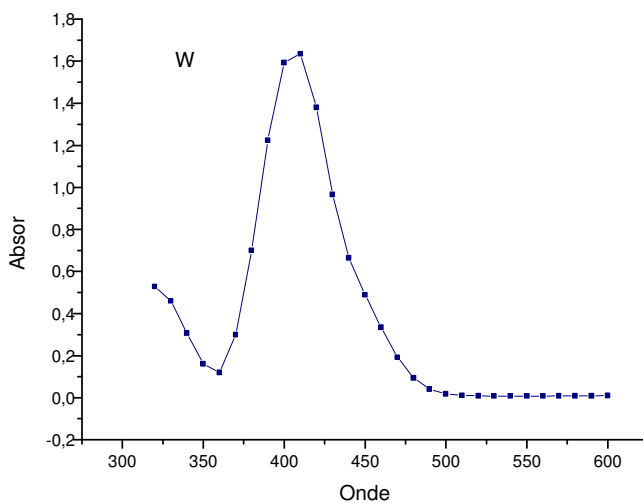
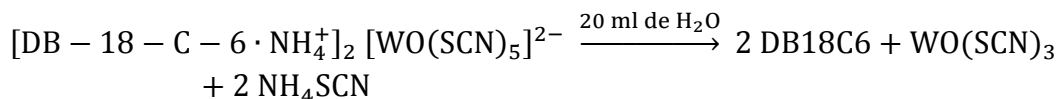


Figure X.1 Spectre d'absorption du complexe de $[\text{DB-18-C-6} \cdot \text{NH}_4]^+_2 \cdot [\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$

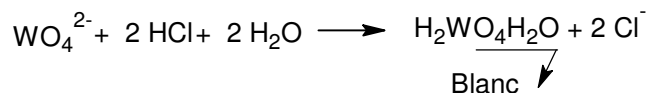
X.4 Analyse qualitative et quantitative de complexe extrait par le chloroforme

La structure du complexe de paire d'ions a été déterminée sur la base de l'analyse élémentaire et de transformations chimiques. Ainsi en chauffant le complexe avec de l'eau, il se décompose en matière de départ selon le schéma suivant :



Lors du procédé d'extraction, 10 ml de chloroforme contiennent 183,8 μg de W(V) et 100 ml de chloroforme extrait contient donc 1838 μg de W(V). Cette solution a été évaporée à sec à 60 °C. Le résidu sec a été traité avec 20 ml d'eau et filtré à travers un filtre de verre. Le filtrat aqueux contiendra NH_4SCN et $\text{WO}(\text{SCN})_3$, et sur le filtre on récupère l'éther couronne.

1. Identification du DB18C6 : Après séchage, le point de fusion a été déterminé, il est de 160 °C, et cette température correspond à la température de fusion de DB-18-C-6.
2. Identification de l'ion thiocyanate : on ajoute à 1 ml du filtrat 1 ml de sulfate de fer (III) à 0,5 N, la formation de la couleur rouge de la solution indique la présence de thiocyanate.
3. Identification du W(V) : on ajoute à 1 ml de filtrat une goutte de solution de H_2O_2 et on le chauffe légèrement (pour l'oxydation du W(V) en W(VI), et quel que, gouttes d'une solution de HCl à 2N. Il se forme d'abord un précipité blanc ($\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)



Par ébullition, $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se transforme en acide anhydride H_2WO_4 de couleur jaune.

4. Identification d'ammonium : L'identification de l'ion ammonium s'effectue comme suit: à 0,5ml du filtrat, on ajoute une solution d'hydroxyde de sodium, de l'ammoniac dégagé est détecté par le réactif de Nestler.

X.4.1 L'analyse quantitative du complexe extrait : $[\text{DB-18-C-6 NH}_4]^+_2 [\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$

Méthode :

100 ml d'extrait de chloroforme (contenant 12,46 mg de complexe) ont été évaporés à sec (60°C). Le résidu sec est traité par 20 ml d'eau et filtré. Le filtrat est recueilli dans une fiole jaugée de 25 ml. Le filtrat aqueux contenant le thiocyanate d'ammonium et le $\text{WO}(\text{SCN})_3$ et sur le filtre on trouve le dibenzo-18-C-6, qui est pesé sur la balance analytique. La teneur en DB18C6 est de 10,66mg.

a) Détermination de la quantité de W : Le poids moléculaire du complexe est égal à 1246,13, la quantité de complexe dans 100 ml d'extrait est $1246,13 \times 1,838 / 183,8 = 12,461 \text{ mg}$. Théoriquement il contient 14,75% de W. Cette teneur est déterminée par spectrophotométrie avec le réactif de Dithiol (toluène-3-4-dithiol; 4-méthyl-1,2-dumercaptobenzene [250]).

X.4.2 Détermination de l'ion thiocyanate

L'expérience est répétée comme ci-dessus. Pour le filtrat aqueux, le poids moléculaire du complexe est égal à 1246,13. Il contient théoriquement 23,30% de thiocyanate : $100 \times 5 \times 58,066 / 1246,13 = 23,30\%$. 1 mole contient cinq groupes de thiocyanate et le poids moléculaire est de 58,066. Si la masse du complexe est de 12,46mg, dans ce cas la teneur moyenne en thiocyanate sera de 2,903mg, c'est à dire 1ml de cette solution contient 116,12 µg de thiocyanate. Cette concentration est déterminée par gravimétrie sous forme de thiocyanate d'argent elle est dosée aussi à l'aide d'un mélange de CuSO₄ et de Pyridine par la méthode spectrophotométrique [250].

L'absorbance a été déterminée à une longueur d'onde de 410 nm ou 610-655.

X.4.3 Détermination de l'ion ammonium

Cette détermination est réalisée par spectrophotométrie avec le réactif de Nestler à une longueur d'onde de 347 nm. Le volume du filtrat est 25 ml. Il contient théoriquement 0,361g d'eau, et 1ml de cette solution contient théoriquement 14.44µg d'ion d'ammonium. Pour une analyse de 15 ml de ce filtrat, qui contient 216,6 µg d'ion ammonium [250], les résultats sont présentés dans le tableau X.1

L'analyse quantitative du complexe extrait : $[\text{DB-18-C-6 NH}_4]^+{}_2[\text{WO (CNS)}_5]^{2-}$

Tableau X.1

[DB18C6.NH ₄] ₂ [WoO(CNS) ₅] prise [mg]	Quantité de W [mg]		Quantité de thiocyanate [mg]		Quantité de l'ion d'ammonium [mg]	
	prise	trouvée	prise	trouvée	prise	trouvée
12,46	1.838	1,832	2,903	2,89	0,361	0,359

Les résultats ont montré que l'échantillon pris contient 9,03% de W, 23.3% de thiocyanate, 2,90% d'ammonium et 1,284 d'oxygène et 57,77 de DB-18C-6 (la somme des masses de SCN⁻, NH₄⁺ et l'oxygène lié avec W et de 42,23 et 57.77 est de DB-18-C-6.

X.5 Le choix des éthers couronnes pour l'extraction complète du complexe anionique [WO(SCN)₅]²⁻

Nous avons vérifié quelques éthers couronnes pour l'extraction du complexe anionique de WO(SCN)₅²⁻ par certains éthers couronnes de différentes concentrations, tels que 15-C-5, Benzo-15-C-5, DCH-18-C-6, 18-C-6, DB-18-C-6.

Méthode :

Dans 4 ampoules à décanter de 50ml, on met 10,00ml de solution standard de sel de W (10⁻⁴M) (1,00ml de cette solution contenant 18.385 µg de W), 10 ml de HCl concentrée, 3,0ml de solution de SnCl₂ à 40%, 5,0ml de solution de NH₄SCN à 20% et on dilue jusqu'à 35 ml par l'eau. Après 10 min, on ajoute dans chaque ampoule 1,00ml d'acétone et 10,00 ml d'une solution chloroformée des éthers couronnes mentionnés ci-dessus de différentes concentrations (de 1.10⁻³ à 5.10⁻³M), on agite le mélange pendant 10 sec., et on sépare les

phases organiques de couleur jaune. On mesure la densité optique de chaque phase organique à la longueur d'onde 415nm, l'épaisseur de cuvette est de 10mm.

Les résultats sont présentés sur la figure X.2 et le tableau X.3.

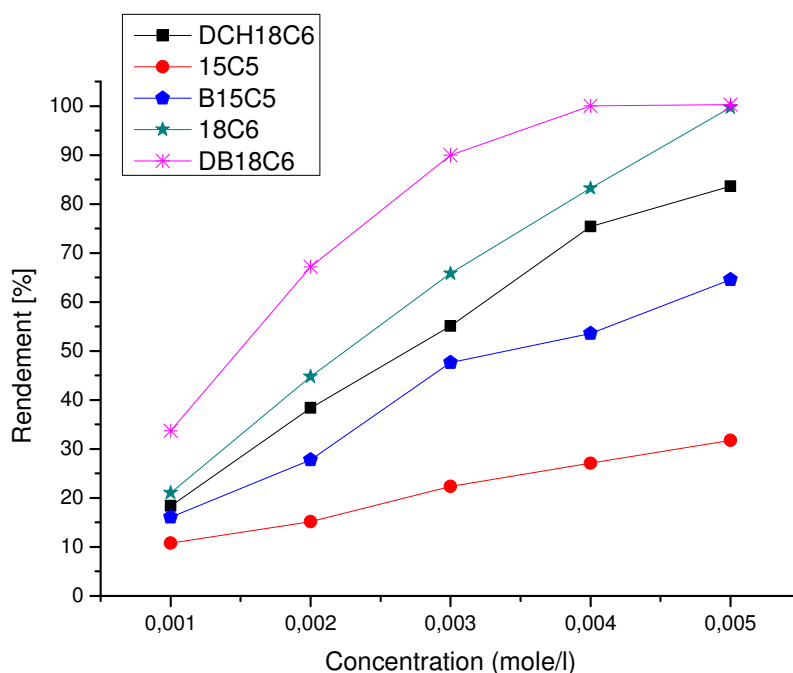


Fig.X.2 Etude de la dépendance entre le degré de l'extraction du complexe anionique $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ et certains éthers couronnes de différentes concentrations.

Etude de la dépendance entre le degré de l'extraction du complexe anionique $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ avec certains éthers couronne de différents concentrations

Tableau X.2

Le rendement de l'extraction en %					
éthers couronnes					
conc. des éthers couronnes en mole/l	15-C-5	B15C5	DCH-18-C-6	18C6	DB-18-C- 6
$1. 10^{-3}$	10.5	15.5	17.6	20.2	33,4
$1. 10^{-3}$	11.0	15.8	18.1	20.0	33,6
2.10^{-3}	15.0	25.5	38.4	45.3	66,2
2.10^{-3}	15.3	25.3	38.2	45.6	66,3
3.10^{-3}	22.5	45.2	54.2	65.5	92,4
3.10^{-3}	22.2	46.1	54.8	65.2	92,2
4.10^{-3}	25.2	49.4	71.2	81.2	100,0
4.10^{-3}	27.6	49.2	70.9	81.5	100,0
5.10^{-3}	28.4	61.8	80.4	100.0	100,0
5.10^{-3}	28.8	61.3	80.8	100.0	100,0

Les résultats obtenus montrent que l'éther couronne le DB-18-C-6 est plus efficace que le 15-C-5, B-15-C-5, DCH-18-C-6.

X.6 Etude de l'influence de différents solvants, sur le rendement de l'extraction du complexe anionique $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$

L'extraction du complexe de $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ à partir des solutions, dépend de la nature des solvants. Pour marquer cette influence, nous avons utilisé différentes solutions de DB-18-C-6 dans les différents solvants : chloroforme, dichloréthane, éther dibutylique, et butanol.

X.6.1 Obtention et extraction du complexe anionique de $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ par des solutions de DB-18-C-6 dans différents solvants.

Pour cela, nous avons préparé une série d'échantillons du complexe anionique de $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ à des concentrations variant de $1 \cdot 10^{-3}$ à $1 \cdot 10^{-4}$ M, pour une concentration déterminée de DB-18-C-6 ($5 \cdot 10^{-3}$ M), dans les différents solvants mentionnés ci-dessus.

Méthode :

A 10,00 ml de solution standard de sel de W (10^{-4} M) (1,00 ml de cette solution contient 18,385 µg de W), on ajoute 10 ml de HCl concentré, 3,0 ml de solution de SnCl_2 à 40%, 3,0 ml de solution d'acide ascorbique à 10%, 5,0 ml de solution de NH_4SCN à 20% et on dilue jusqu'à 35 ml par l'eau. Après 10 min, on ajoute pour chaque expérience 1,00 ml d'acétone et 10,00 ml de solution d'éther couronne à $5 \cdot 10^{-3}$ M, préparés dans les solvants mentionnés. On agite le mélange pendant 10 sec., et on sépare la phase organique de couleur jaune. On mesure la densité optique des phases organiques séparément à la longueur d'onde de 415 nm, l'épaisseur de cuvette étant de 10 mm, les résultats sont présentés dans le tableau X.3

Etude de l'influence de différents solvants, sur le rendement de l'extraction du complexe anionique $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$

Tableau X.3

Le rendement de l'extraction				
Les solvants Utilisés	Chloroforme	Dichloréthane	Ether dibutylique	Butanol
concentration des solutions en mole/l de W(VI)				
$1 \cdot 10^{-4}$	98,9	80,9	60,2	40,4
$1 \cdot 10^{-4}$	98,5	81,2	60,8	40,6
$1 \cdot 10^{-4}$	99,8	85,4	67,6	50,3
$1 \cdot 10^{-4}$	100,0	85,2	67,9	50,7
$1 \cdot 10^{-4}$	100,0	90,2	77,4	56,4
$1 \cdot 10^{-4}$	100,0	90,6	77,2	56,8

Les résultats, présentés dans le tableau 2, montrent que, parmi les solvants utilisés, le plus efficace, est le chloroforme.

X.7 Quantité des réactifs utilisés.

La quantité nécessaire des réactifs utilisés pour l'obtention et l'extraction complète de l'associât ionique de $[\text{DB-18-C-6} \cdot \text{NH}_4]^+ \cdot [\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ peut être déterminée pour chaque cas.

X.7.1 Quantité nécessaire de DB-18-C-6.

Pour l'extraction complète du $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ la quantité nécessaire de DB-18-C-6 est déterminée de la manière suivante : dans une ampoule à décanter de 50ml, on verse 10 ml de solution étalon de W(VI) de concentration de $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ (contenant 183,38 μg de W(VI)) et on introduit les solutions mentionnées ci-dessus et on dilue par l'eau jusqu'à 35ml. On ajoute 1,0ml d'acétone et 10,0ml d'une solution chloroformée de DB-18-C-6 à différentes concentrations : 0,001, 0,002, 0,003, 0,004 et 0,005M. On agite le mélange obtenu pendant 15sec., et on décante la phase chloroformée colorée en jaune. On procède à l'extraction et à la mesure de l'absorbance de la phase organique par rapport à la solution chloroformée de DB-18-C-6. La phase aqueuse doit être traitée à nouveau par la solution chloroformée de l'éther couronne afin de vérifier l'efficacité de l'extraction.

On a déterminé que le rendement en extraction est bas lorsqu'on utilise 10,0ml de solution chloroformée d'éther couronne à 0,001 et 0,002M. Cependant il atteint pratiquement 100% lorsque les concentrations de la solution utilisée sont égales à 0,004 et 0,005M.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure X.3 et dans le tableau X.4.

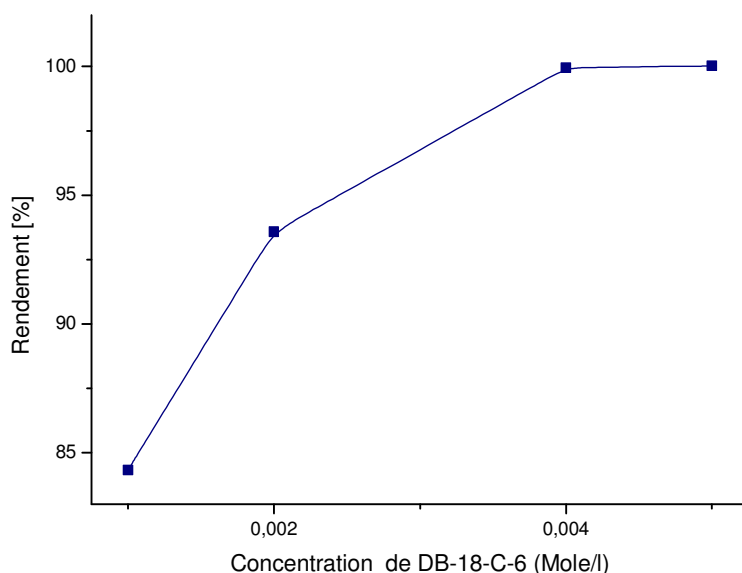


Fig.X.3 Influence de la concentration du DB-18-C-6 sur le degré d'extraction du W(V).

Optimisation de la quantité de DB-18-C-6 sur le degré d'extraction du W(V)

Tableau X.4

la quantité prise de W(VI), en µg	Concentration du DB-18-C-6 en mole/l	la quantité trouvée de W(V), en µg	la quantité trouvée en %,
183,38	$1,0 \cdot 10^{-3}$	154,4	84,20
183,38	$1,0 \cdot 10^{-3}$	154,9	84,46
183,38	$2,0 \cdot 10^{-3}$	178,4	97,28
183,38	$2,0 \cdot 10^{-3}$	179,5	97,88
183,38	$4,0 \cdot 10^{-3}$	183,0	99,80
183,38	$4,0 \cdot 10^{-3}$	183,2	99,90
183,38	$5,0 \cdot 10^{-3}$	183,5	100,05
183,38	$5,0 \cdot 10^{-3}$	183,4	100,00

D'après les résultats obtenus on voit que la quantité optimale de DB-18-C-6 pour l'extraction complète du $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ est 10,0ml de concentration $5,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$.

X.7.2 Détermination de la quantité de réducteur (SnCl_2)

En qualité de réducteur on utilise une solution de SnCl_2 ou une solution d'acide ascorbique. La détermination de la quantité de réducteur SnCl_2 , on utilise le même mode opératoire que celui mentionné ci-dessus, mais on utilise différentes quantités de SnCl_2 .

Optimisation de la quantité de réducteur (SnCl_2) sur le degré d'extraction du W(V).

Tableau X.5

Le volume pris de solution SnCl_2 à 40%		La quantité prise de W(VI)	la quantité trouvée de W(V)	la quantité trouvée
[ml]	[mole]	[µg]	[µg]	en [%]
1.0	$2,2 \cdot 10^{-3}$	183,38	149,5	81,32
1.0	$2,2 \cdot 10^{-3}$	183,38	149,2	81,15
2.0	$4,4 \cdot 10^{-3}$	183,38	178,5	97,10
2.0	$4,4 \cdot 10^{-3}$	183,38	178,0	96,81
3.0	$6,6 \cdot 10^{-3}$	183,38	183,9	100,03
3.0	$6,6 \cdot 10^{-3}$	183,38	183,8	99,98
4.0	$8,8 \cdot 10^{-3}$	183,38	184,0	100,08
4.0	$8,8 \cdot 10^{-3}$	183,38	183,9	100,03

Méthode :

Dans quatre ampoules à décanter, on verse 10,0 ml de solution étalon de W(VI) et les solutions mentionnées ci-dessus, et on ajoute respectivement 1.0, 2.0, 3.0 et 4.0 ml d'une solution de SnCl_2 à 40 %, et on dilue par de l'eau jusqu'au 35,0 ml. Ensuite on introduit

dans chacune des ampoules 1.0 ml d'acétone et 10,0 ml de solution chloroformée de DB-18-C-6 et on procède à l'extraction, et à la mesure de l'absorbance comme décrit ci-dessus. Le résultat obtenu est présenté sur le tableau X.5

D'après les résultats obtenus on voit que pour obtenir la quantité optimale pour la réduction du W(VI), il est nécessaire d'introduire 3,0ml ($6,6 \cdot 10^{-3}M$) à 4,0ml ($8,8 \cdot 10^{-3}M$) de solution de $SnCl_2$ à 40%.

X.7.3 Etude de la réduction du W(VI) par de l'acide ascorbique

Les analystes ont montré que l'acide ascorbique est utilisé en qualité de réducteur pour la réduction du Mo(VI) jusqu'au Mo(V) et nous avons utilisé aussi cet acide lors de l'élaboration d'une méthode de dosage du Mo(VI). Mais dans la littérature il n'y a aucune information sur l'utilisation de l'acide ascorbique en qualité de réducteur du W(VI). Pour cette raison nous avons réalisé des expériences sur la réduction du W(VI) au W(V) par l'acide ascorbique.

Les expériences ont montré que l'utilisation de différentes quantités (en milieu acide chlorhydrique de 2 à 4 M) d'acide ascorbique ne provoque aucune réduction du W(VI), même après 120 min.

Pour cette étude on utilise le même mode opératoire mentionné ci-dessus, mais dans le cas présent on a utilisé différentes quantités d'acide ascorbique.

Dans quatre ampoules à décanter, on verse 10,0ml de solution étalon de W(VI) et les solutions mentionnées ci-dessus, et on ajoute respectivement 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 et 5.0 ml d'une solution d'acide ascorbique à 10%, et on dilue par l'eau jusqu'à 35,0ml, par la suite on introduit dans chacune des ampoules 1,0ml d'acétone et 10,0ml de solution chloroformée de DB-18-C-6 et on procède à l'extraction et à la mesure de l'absorbance comme décrit ci-dessus, les résultats obtenus sont présentés sur le tableau X.6.

Détermination de l'influence de la quantité d'acide ascorbique (réducteur) sur le degré d'extraction du W(V).

Tableau X.6

Le volume pris de solution d'acide ascorbique à 10%		Quantité prise de W(VI)	Quantité trouvée de W(V)	la quantité trouvée
en ml	en mole	en μg	en μg	en %
1.0	$2,8 \cdot 10^{-4}$	183,85	0.0	0.0
1.0	$2,8 \cdot 10^{-4}$	183,85	0.0	0.0
2.0	$5,6 \cdot 10^{-4}$	183,85	0.0	0.0
2.0	$5,6 \cdot 10^{-4}$	183,85	0.0	0.0
3.0	$8,4 \cdot 10^{-4}$	183,85	0.0	0.0
3.0	$8,4 \cdot 10^{-4}$	183,85	0.0	0.0
4.0	$1,12 \cdot 10^{-3}$	183,85	0.0	0.0
4.0	$1,12 \cdot 10^{-3}$	183,85	0.0	0.0
5.0	$1,4 \cdot 10^{-3}$	183,85	0.0	0.0
5.0	$1,4 \cdot 10^{-3}$	183,85	0.0	0.0

Les résultats présentés dans ce tableau montrent que l'acide ascorbique est un réducteur faible pour la réduction du W(VI).

Par les expériences ultérieures nous avons déterminé l'influence du temps sur la réduction du W(VI) par l'acide ascorbique. Pour cela on a réalisé les expériences mentionnées ci-dessus ; mais ici on a varié le temps de la réduction. Les résultats de l'expérience sont présentés sur le tableau X.7.

Détermination du temps de réduction du W(VI) par l'acide ascorbique

Tableau X.7

Le temps de la réduction en min	Quantité prise de W(VI) en µg	quantité trouvée de W(V) en µg	la quantité trouvée en %
30,0	183,85	0.0	0.0
30,0	183,85	0.0	0.0
60,0	183,85	0.0	0.0
60,0	183,85	0.0	0.0
90,0	183,85	0.0	0.0
90,0	183,85	0.0	0.0
120,0	183,85	0.0	0.0
120,0	183,85	0.0	0.0
150,0	183,85	1,45	0,79
150,0	183,85	1,40	0,76
180,0	183,85	5,45	2,96
180,0	183,85	5,55	3,02

Les résultats obtenus ont montré que l'acide ascorbique ne peut pas réduire quantitativement le W(VI). L'expérience a montré que la réduction du W(VI) n'a pas lieu même après 2 heures.

Par conséquent en utilisant l'acide ascorbique en qualité de réducteur le Mo(VI) est réduit quantitativement et il peut être extrait quantitativement en présence de W(VI) à l'aide d'éther couronne (DB-18-C-6) sous forme de complexe thiocyanate.

X.7.4 Optimisation de l'acidité du milieu de l'extraction du complexe anionique de $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$

La détermination de la quantité de HCl se fait avec le même mode opératoire mentionné ci-dessus, mais dans ce cas on a utilisé de différents volumes de HCl concentré (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 10,0;15,0 ml). Ensuite on procède à l'extraction et à la mesure de l'absorbance comme décrit ci-dessus, les résultats sont présentés sur la figure X.4.

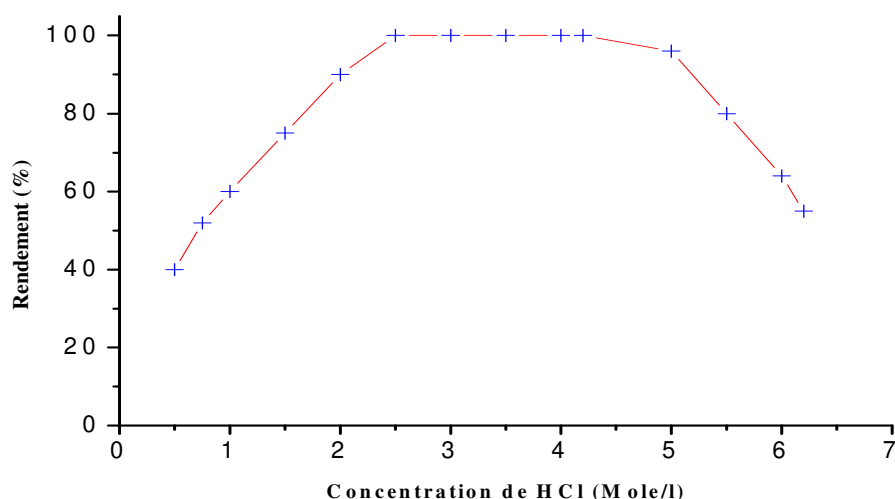


Fig. X.4 Optimisation de l'acidité du milieu de l'extraction du $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$.

D'après la courbe on voit que l'extraction complète de $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ a lieu à partir de concentration de HCl à 2,5 M. Dans cette acidité le W(VI) se réduit jusqu'à W(V) qui provoque une formation du cation tungstyle WO^{3+} et en présence de NH_4SCN a lieu la complexation de celui-ci. D'autre part à cette acidité on stabilise la charge positive de l'éther couronne qu'attire énergiquement sur soit l'ion complexe formé $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$. Il faut noter que l'utilisation d'une grande quantité de HCl influe négativement sur l'extraction, cela peut être expliqué par le remplacement progressif des ligands (SCN^-) par les ions Cl^- , à la suite du quel l'intensité de la coloration diminue ou il se produit une formation de l'acide HSCN qui provoque une diminution des ions SCN^- ou les ions WO^{3+} se transforment progressivement en WCl_5 ou en $[\text{WOC}_5]^{2-}$.

X.7.5 Optimisation de la quantité de NH_4SCN .

Dans quatre ampoules à décanter, on verse 10,00ml de solution étalon de W(VI) et les solutions mentionnées ci-dessus, et on ajoute respectivement 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 et 5,0ml d'une solution de NH_4SCN à 20%, et on dilue par l'eau jusqu'au 35,0ml. Ensuite on introduit dans chacune des ampoules 1,0ml d'acétone et 10,0ml de solution chloroformée de DB-18-C-6 et on procède à l'extraction et à la mesure de l'absorbance comme décrit ci-dessus, les résultats obtenus sont présentés sur le tableau X.8.

Tableau X.8

La quantité prise W(VI) µg	Les volumes pris de solution NH ₄ SCN à 10%		quantité trouvée de W(VI) µg	la quantité trouvée en %
	ml	mole		
183,85	1,0	1,3.10 ⁻³	155,2	84,4
183,85	1,0	1,3.10 ⁻³	155,5	84,5
183,85	2,0	2,6.10 ⁻³	168,5	91,65
183,85	2,0	2,6.10 ⁻³	168,7	91,75
183,85	3,0	3,9.10 ⁻³	177,5	96,50
183,85	3,0	3,9.10 ⁻³	178,2	96,87
183,85	4,0	5,2.10 ⁻³	183,95	100,05
183,85	4,0	5,2.10 ⁻³	184,00	100,08
183,85	5,0	6,5.10 ⁻³	183,75	99,95
183,85	5,0	6,5.10 ⁻³	184,10	100,13

D'après les résultats obtenus on voit que la quantité optimale de NH₄SCN est de 4,0 ml ou 5,2.10⁻³ mole.

X.8 Courbe d'étalonnage.

Après avoir optimisé les quantités nécessaires des réactifs utilisés nous avons réalisé une construction de la courbe d'étalonnage.

Méthode :

Dans six ampoules à décanter, on verse respectivement 0,10; 1,00; 3,00; 5,00; 8,00; 10,00ml de solution étalon de W(VI) à 10⁻⁴M (1,0 ml de solution étalon contient 18,38 µg de W(VI)) et on procède à l'extraction et à la mesure de l'absorbance à la longueur d'onde 415nm , comme décrit ci-dessus.

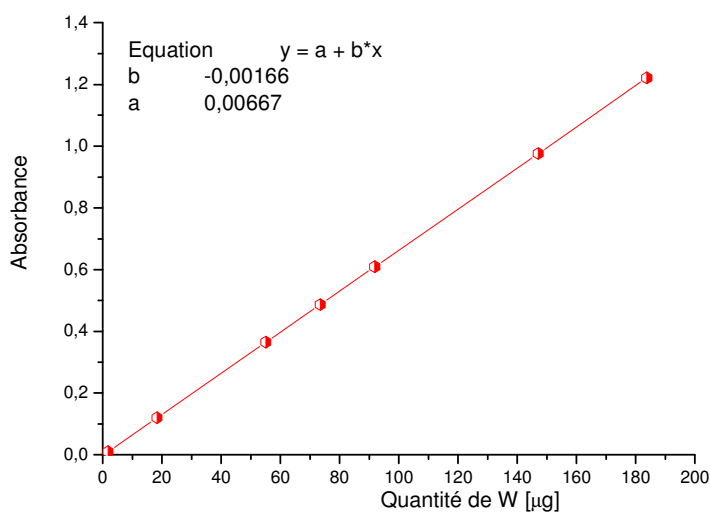


Fig.X.5 Courbe d'étalonnage

La limite de détection et la limite de quantification sont égales respectivement $0,7\mu\text{g/ml}$ et $1,8\mu\text{g/ml}$, l'erreur relative est de $0,65\%$. La méthode ainsi élaborée permet de doser des quantités de W(VI) comprise entre $1,838\mu\text{g}$ et $183,85\mu\text{g}$. Le coefficient d'extinction molaire correspondant à 415nm est égal à $\varepsilon=16000$.

X.9 Influence de la présence d'ions d'autres métaux.

On a déterminé expérimentalement que l'addition centuple de Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{++} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Bi(III) à la solution de W(VI) ne gêne pas l'identification et le dosage de celui-ci. Ceci est d'ailleurs confirmé par les résultats identiques obtenus tant en la présence qu'en l'absence de ces ions.

Toutefois, il a été observé que les complexes de thiocyanates de Fer(III) et de Bi(III) sont extraits en même temps. Mais le fer(III) se réduit lors de la formation du complexe de W(V) en présence de réducteur utilisé Sn (II). Par contre, une petite concentration du Bi(III) et du vanadium(V) ne gêne pas le dosage du W(V), le Co(II) dans la condition du dosage du W(V) ne forme pas de complexe avec les ions thiocyanate (d'une part le milieu est acide fort, d'autre part la concentration de thiocyanate n'est pas suffisante).

Les ions cuivre se réduisent lors de la détermination du W(VI) et se précipitent sous forme CuSNC (ils sont séparés par filtration) Le Mo(VI) et le Ti(IV) doivent être masqués par le citrate ou le tartrate, le Ti(IV) par les ions fluorures. Le molybdène(VI) doit être extrait préalablement à partir de solution de HCl à 6N par de l'éther diéthylique ou de l'hexane en présence d'ions fluores (F^-) [255, 256, 257]. Le vanadium (V) et W(VI) restent complètement dans la solution aqueuse. La présence de petites quantités $40\mu\text{g}$ des ions Pt(IV), U(VI), Re(VII), Au(III) et P(V) ne gêne pas le dosage du W(VI).

X.10 Application de la méthode élaborée pour le dosage du Tungstène dans l'acier rapide (*high speed steels*) : HS2-9-1-8 contenant 2% de W, 9 % de Mo, 1% de V et 8% de Co.

On prend dans un verre de 100ml 1g d'acier rapide pulvérisé (avec une précision $0,0002\text{g}$) et on y ajoute 20 ml de HNO_3 concentré, 1 ml d'une solution H_2O_2 à 10%. On chauffe doucement jusqu'à dissolution de l'échantillon pris. Il se forme un précipité jaunâtre de H_2WO_4 . On filtre le précipité obtenu par un filtre en verre N° 3. On lave le précipité sur le filtre (2 à 3 fois) par de petite portion de HNO_3 (1:4). On ajoute ensuite au précipité lavé 20 ml d'une solution de NaOH à 1N. On récupère le liquide obtenu dans un matras jaugé de 50 ml et on dilue jusqu'au repère de jauge par l'eau distillée, 1ml de cette solution théoriquement renferme $0,4\text{mg}$ de W. On prend 1ml de cette solution obtenue dans un matras jaugé de 25 ml et on dilue par l'eau distillée jusqu'au repère du matras, 1ml de solution diluée contient $16\mu\text{g}$ de W, donc on obtient une solution de W de concentration $\approx 10^{-4}$ mole/l.

Ensuite on transfère 10,00 ml de solution préparée dans une ampoule à décanter de 50ml et on ajoute 10 ml de HCl concentré, 3,0ml de solution de SnCl_2 à 40%, 5,0ml de solution de NH_4SCN à 20% et on dilue jusqu'à 30 ml par l'eau. Après 15min, on ajoute 1,00ml d'acétone et 10,00 ml d'une solution chloroformée de DB-18-C-6 à 5.10^{-3}M . On agite le mélange pendant 10 sec., et on sépare la phase organique de couleur jaune. On procède à la

mesure de l'absorbance de la phase organique par rapport à la solution chloroformée de DB-18-C-6. En utilisant la courbe d'étalonnage, on détermine la quantité de W.

Remarque :

Le volume pris de solution diluée est de 10,00ml. Il renferme théoriquement 160 µg de W(VI). Lors de la réalisation de l'analyse les 6 résultats parallèles obtenus : 99,85; 100,05; 99,78; 99,75; 99,80; 100,05. Les résultats du traitement mathématique du dosage de W(VI) dans l'acier rapide HS2-9-1-8, sont rapportés dans le tableau X.9.

Dosage du W(VI) dans l'acier rapide : HS2-9-1-8

Tableau X.9

Nombre d'expériences	X_i	\bar{X}	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	S	$S\bar{X}$	S_r	$tS\bar{X}$	$tS\bar{X}, \%$
1	99,85	99,88	-0,03	0,0011	0,1408	0,0575	0,1410	0,1477	0,1479
2	100,07		+0,19	0,0348					
3	99,78		-0,10	0,0107					
4	99,75		-0,13	0,0178					
5	99,80		-0,08	0,0069					
6	100,05		+0,17	0,0278					
Σ	599,30			0,0991					

où – X_i – teneur en W(VI) en % ; \bar{X} - moyenne arithmétique; Σd^2 – la somme des carrée des écarts de la valeur moyenne; S - écart quadratique moyen ; S_r - écart quadratique moyen relatif; $S\bar{X}$ - écart standard moyen; $tS\bar{X}$ - intervalle de probabilité

En utilisant la valeur de critère - t avec le degré de liberté $f = n-1$ et la probabilité de 0,95, on détermine l'intervalle de confiance :

$$tS\bar{X} = S\bar{X} \cdot t_{0,95} = 0,0575 \cdot 2,57 = 0,1477 \text{ et } \% tS\bar{X} = 0,1477 \cdot 100 / 99,88 = 0,1479.$$

On met les résultats obtenus avec l'intervalle de confiance : $99,88 \pm 0,1477\%$; $99,73 \div 100,03$.

Les valeurs obtenues signifient que les résultats de l'analyse avec la probabilité 0,95 se trouvent dans l'intervalle de 99,73 à 100,03%.

X.11 Comparaison de la méthode élaborée avec d'autres méthodes

Il existe différentes méthodes spectrophotométriques de dosage du W(VI). Le toluène-3,4-dithiol (4-méthyle-1,2-mercapto-benzène) forme avec le W(VI) un composé de couleur verte qui est extrait par des esters et des carbures d'hydrogène. Le coefficient d'absorption molaire est égale à $\epsilon = 20\ 000$, le maximum d'absorption est égale à $\lambda = 685\text{nm}$. Le Mo(VI) gêne pour ce dosage. [230].

En milieu acide chlorhydrique, la forme réduite de tungstène W(V) peut constituer un complexe avec le thiocyanate de couleur jaune. La réduction est réalisée par une solution de SnCl_2 . Le complexe formé est soluble dans les alcools, le mélange d'alcool avec le chloroforme et dans les éthers simples et complexes. Par cette méthode on peut déterminer 60 µg de W dans 10ml de solution aqueuse avec une erreur de quelques pour cent. Le coefficient d'absorption molaire est égale à $\epsilon = 12000$. Les ions Mo(VI), V(V), Cu(II), le

nitrate gênent pour ce dosage. Le maximum d'absorption de la lumière est égal à 400nm. [231].

Le chlorhydrate éthopropazine (EPH) a été proposé comme un réactif sensible pour la détermination spectrophotométrique du tungstène (VI). La méthode est basée sur la formation d'un complexe de couleur jaune (soluble dans le chloroforme) par l'interaction des EPH et de thiocyanate de tungstène (V). Le complexe présente le maximum d'absorption à 404nm avec une valeur de sensibilité Sandell de $20,03 \text{ ng cm}^{-2}$. Le complexe obéit la loi de Beer dans la gamme des concentrations de 1 à $15 \mu\text{g} / \text{ml}$ avec une gamme optimale des concentrations de 2,3 à $12,9 \mu\text{g} / \text{ml}$. Les ions Mo(VI), V(V) Pt(VI) gênent pour ce dosage [240].

Une méthode sensible a été proposée pour la détermination spectrophotométrique du tungstène (VI) en utilisant la 3-hydroxy-2-(2'-thiényl)-4-oxo-4H-1-benzopyrane. (HTB) comme réactif pour la complexation d'ions métalliques et d'extraction de 1: 2 (en métal: ligand) complexes en dichlorométhane de solution à 0,2 M HCl. Il obéit à la loi de Beer dans la gamme de 0 à 2,8 mg de W ml^{-1} , avec coefficient d'absorption molaire et la sensibilité de Sandell à 415nm que $6,45 \times 10^4 \text{ L}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et $0,0029 \text{ mg W (VI) cm}^{-2}$. Un grand nombre d'ion métalliques ne gênent pas pour ce dosage, mais les ions : Mo(VI), Cu(II) Pt(VI), Pd(VI) influent fortement sur le dosage du W(VI) [242].

Le complexe triple neuf de W(VI) obtenu par 4-nitrocatechol (NC) et 3-(4,5-diméthylthiazol-2-yl)-2,5 diphényltetrazolium bromide (Thiazolyl Bleue, MTT) est utilisé pour la détermination du W(VI) par l'extraction-spectrophotométrique. La composition du complexe est W(VI) : NC : MTT = 1 : 2 : 2. Le maximum d'absorption de la lumière du complexe formé est égale à $\lambda=415\text{nm}$ (dans le chloroforme), la limite de détection et la limite de quantification sont égales respectivement $0,27 \mu\text{g/ml}$; $0,92 \mu\text{g/ml}$. L'erreur relative est de 0,53%. Les ions Mo(VI), V(V), Cu(II) ,U(VI) Pt(VI) gênent pour ce dosage [243].

On a élaboré une méthode d'extraction-spectrophotométrique du tungstène(VI) qui est basée sur la complexation du W(VI) par le réactif 3-hydroxy-2-(4-méthoxyphényl)-6-méthyl-4-oxo-4H-1-benzopyran, le complexe formé de couleur jaune pâle est extrait par du chloroforme-méthane. Le maximum d'absorption est obtenu à la longueur d'onde 410 nm, la courbe d'étalonnage est linéaire dans l'intervalle de 0 à $3,1 \mu\text{g/ml}$, les ions Ti(IV), V(V), Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Nb(V), Te(V), Mo(VI), U(VI), Zr(IV), Th(IV), Ce(IV), Re(VI) et Pt(VI) ne gênent pas la détermination [244].

Les analystes Japonais ont élaboré une méthode d'analyse d'extraction spectrophotométrique pour la détermination de traces du W(VI), basée sur la complexation du W(VI) avec le 6-Chloro-3-hydroxy-2-(2'-thiényl)-4-oxo-4H-1-benzopyran de composition 1 : 3 en milieu acide chlorhydrique de 0,16 à 0,32M. L'extraction du complexe est réalisée à l'aide de chloroforme, le maximum d'absorption de la lumière est de 420nm, le coefficient d'absorption molaire est de $\epsilon = 40\ 000$. La courbe est linéaire dans l'intervalle de 0 - $3,0 \mu\text{g/ml}$ de W, la détermination de $20 \mu\text{g}$ de W. L'écart standard relatif est de 0,00409 [245].

Il existe une méthode de dosage spectrophotométrique de tungstène sous forme complexe de thiocyanate qui est basée sur la réduction du Tungstène (VI) par l'étain (II) chlorure

dans une solution d'acide chlorhydrique. Le complexe formé est extrait avec le 1-phényl-2-méthyl-3-hydroxy-4-pyridone (HX) dans le chloroforme. Le complexe extrait dans le rapport W: SCN: HX 01:03:02. La méthode décrite est sensible, sélective, et reproductible. La couleur du complexe de tungstène-thiocyanate dans la phase organique est stable. Peu de métaux interfèrent dans la séparation [258].

Une autre méthode élaborée est basée sur la réduction de W (VI) à W (V) par l'étain (II) chlorure à 6 M d'acide chlorhydrique, et l'extraction des complexes thiocyanates résultants avec une solution de benzène amidine. Le complexe se coagule et se dissout dans le benzène par addition de 1-pentanol. Les coefficients d'absorption molaire maximal des complexes avec 8 amidines dans benzène/1-pentanol (9:1, v / v) sont dans l'ordre de 12 100 à 18 400 mol⁻¹ cm⁻¹. Le composé le plus simple, N, N-diphénylbenzamidine donne la meilleure sensibilité, la gamme linéaire couvre de 5 à 90 ug de W dans 10 ml de solution finale, la limite de détection est de 2 ng.ml⁻¹ de W. La méthode est appliquée aux aciers [259].

X.12 Traitement statistique de la détermination quantitative du W(VI) dans des solutions de sels.

Détermination de la droite de régression est réalisée d'après les données brutes pour les solutions propres. Les résultats sont présentés dans le tableau X.10

Détermination quantitative du W(VI) dans sa solution propre.

Tableau X.10

Essai (i/j)	Quantité prise de W en µg	Réponse Do
1/1	1,838	0,0125
2/1	1,838	0,0119
3/1	1,838	0,0122
1/2	18,38	0,1272
2/2	18,38	0,1224
3/2	18,38	0,1234
1/3	55,14	0,3624
2/3	55,14	0,3628
3/3	55,14	0,3620
1/4	91,90	0,6152
2/4	91,90	0,6130
3/4	91,90	0,6170
1/5	147,04	0,9630
2/5	147,04	0,9611
3/5	147,04	0,9602
1/6	183,85	1,2420
2/6	183,85	1,2378
3/6	183,85	1,2362

On détermine d'abord la droite de régression : $y = ax + b$

Les paramètres a , b , R , R^2 de la droite de régression sont déterminés par la méthode des moindres carrés selon les formules suivantes :

$$a = N \sum x_{ij}y_{ij} - \frac{(\sum x_{ij} \cdot \sum y_{ij})}{N \sum x_{ij}^2 - (\sum x_{ij})^2}$$

$$b = \left(\sum x_{ij}^2 \cdot \sum y_{ij} \right) - \frac{(\sum x_{ij} \cdot y_{ij} \cdot \sum x_{ij})}{N \sum x_{ij}^2 - (\sum x_{ij})^2}$$

$$R = N \sum (x_{ij}y_{ij}) - \frac{(\sum x_{ij} \cdot \sum y_{ij})}{\left(\sqrt{N \sum x_{ij}^2 \cdot (\sum x_{ij})^2} \right) \cdot \left(\sqrt{N \sum y_{ij}^2 \cdot (\sum y_{ij})^2} \right)}$$

Détermination de la droite de régression

Pour la solution du sel de W(VI): $y = 0.00667x - 0.00166$

Pente de la droite de régression (a) = 0.00667

Ordonnée à l'origine (b) = - 0,00166

Coefficient de corrélation (R) = 0,99975

Coefficient de régression $R^2 = 0,99950$

Interpretation:

Les coefficients de corrélation sont supérieurs ou égaux à 0,998

($R \geq 0,998$) d'où la linéarité des droites.

La droite qui exprime la linéarité pour les solutions de W(VI) est représentée par la fig. X.5

Test de comparaison des ordonnées à l'origine avec zéro : Test de Student

$$t = a/S_a$$

Test de Student

Tableau X.11

	$t_{\text{Calculé}}$	$t_{\text{Théor. (5\%)}}$	$t_{\text{Théor. (1\%)}}$	Condition
Solution de W(VI)	0.0199	2.110	2.898	$t_{\text{cal.}} < t_{\text{th.}}$ Au risque 5%

X.12.1 Etude de la fidélité (exactitude)

L'étude de la fidélité de la méthode consiste à la répétitivité de la méthode ainsi que sa reproductibilité. La fidélité a été vérifiée pendant (03) jours successifs, en réalisant trois séries de cinq prises de même volumes (5,00 ml d'une solution de tungstène(VI) à $1.10^{-4}M$ (1,0 ml de solution étalonne contient 18,385 µg de W(VI)) et procède à l'extraction et à la mesure de l'absorbance à la longueur d'onde 415nm, comme décrit ci-dessus.

Les données brutes de la fidélité sont présentées sur le tableau X.12

Influence du temps τ (jour) sur l'exactitude des données obtenues.

Tableau X.12

Essai (i/j)	Quantité prise en µg	Réponse Do	Quantité retrouvée	Recouvrement y_{ij} (%)	Variance S_{ij}^2
1/1	91,90	0,612	91,45	99,5103	0.2717
2/1	91,90	0,617	92,20	100,3264	
3/1	91,90	0,620	92,65	100,8161	
4/1	91,90	0,618	92,35	100,4897	
5/1	91,90	0,614	91,75	99,8368	
1/2	91,90	0,616	92,05	100,1632	0.5290
2/2	91,90	0,612	91,45	99,5103	
3/2	91,90	0,621	92,80	100,9793	
4/2	91,90	0,613	91,60	99,6736	
5/2	91,90	0,610	91,05	99,0751	
1/3	91,90	0,611	91,30	99,3471	0.4342
2/3	91,90	0,616	92,05	100,1632	
3/3	91,90	0,619	92,50	100,6529	
4/3	91,90	0,609	91,00	99,0207	
5/3	91,90	0,612	91,45	99,5103	

$$m_1 = \frac{99.5103 + 100.3264 + 100.8161 + 100.4897 + 99.8368}{5} = 100.1959$$

$$(99.5103 - 100.1959)^2 = (-0.6855)^2 = 0.4699$$

$$(100.3264 - 100.1959)^2 = (0.1306)^2 = 0.0171$$

$$(100.8161 - 100.1959)^2 = (0.6202)^2 = 0.3847$$

$$(100.4897 - 100.1959)^2 = (0.2938)^2 = 0.0863$$

$$(99.8368 - 100.1959)^2 = (-0.3591)^2 = 0.1289$$

$$S_j^2 = \frac{\sum_{j=1}^5 (y_{ij} - m_1)^2}{n-1} = 0.2717$$

$$m_2 = \frac{100.1632 + 99.5103 + 100.9793 + 99.6736 + 99.0751}{5} = 99.8803$$

$$(100.1632 - 99.8803)^2 = (0.2829)^2 = 0.0800$$

$$(99.5103 - 99.8803)^2 = (-0.3700)^2 = 0.1369$$

$$(100.9793 - 99.8803)^2 = (1.0990)^2 = 1.2078$$

$$(99.6736 - 99.8803)^2 = (-0.2067)^2 = 0.0427$$

$$(99.0751 - 99.8803)^2 = (-0.8052)^2 = 0.6484$$

$$S_j^2 = \frac{\sum_{j=1}^5 (y_{ij} - m_1)^2}{n - 1} = 0.5290$$

$$m_3 = \frac{99.3471 + 100.1632 + 100.6529 + 99.0207 + 99.5103}{5} = 99.7388$$

$$(99.3471 - 99.7388)^2 = (0.3917)^2 = 0.1535$$

$$(100.1632 - 99.7388)^2 = (0.4244)^2 = 0.1801$$

$$(100.6529 - 99.7388)^2 = (0.9140)^2 = 0.8355$$

$$(99.0207 - 99.7388)^2 = (-0.7182)^2 = 0.5158$$

$$(99.5103 - 99.7388)^2 = (-0.2285)^2 = 0.0522$$

$$S_j^2 = \frac{\sum_{j=1}^5 (y_{ij} - m_1)^2}{n - 1} = 0.4342$$

y_{ij} - les valeurs des réponses (nombre de produits à charge)

S_{max}^2 - la variance la plus importante.

$$S_{max}^2 = 0.5290$$

CHAPITRE X

Recouvrement = (quantité retrouvé/quantité prise) x 100

Quantité retrouvé = D_0/a_1

D_0 : Densité optique

Pour chaque jour $a_1=Y_{100}/X_{100}$

X_{100} : quantité prise de W(VI)

Y_{100} : correspond à la quantité retrouvée de W(VI)

Test d'homogénéité des variances (Test de COCHRAN)

$$C_{cal.} = S_{max}^2 / \sum S_j^2$$

S_{max}^2	0.5290
Somme des variances	1.2350
$C_{calculé}$	0.3516
K (nombre d'essai)	3
n (nombre de répétition par essai)	5
$C_{théorique 5\%}$	0.68
$C_{théorique 1\%}$	0.76
Conclusion	Valide au risque de 5%

$$C_{calculé} = 0.5290/1.2350 = 0.3516$$

$$C_{calculé} = 0.3516 < C_{théorique 5\%} = 0.68$$

Interprétation : Comme $C_{calculé} < C_{théorique}$ donc on peut considérer que les trois variances sont homogènes.

Les paramètres de fidélité (reproductibilité et répétabilité) :

$$CV_{r \text{ calculé}} = 100.S_r/Y$$

$$CV_{R \text{ calculé}} = 100.S_R/Y$$

Y : le recouvrement moyen de chaque groupe

S_r^2 : la variance de répétabilité

S_R^2 : la variance de reproductibilité

Détermination par extraction spectrophotométrique du Tungstène (VI) à l'aide de réactif macrocyclique (DB-18-C-6) sous forme de complexe thiocyanate $-[WO(SCN)_5]^{2-}$

S_r^2 variance de répétabilité	0.4117
S_g^2 Variance inter - groupe	0.1366
S_R^2 variance de reproductibilité	0.5483
Moyenne générale	99.9383
CV répétabilité	0.6420
CV reproductibilité	0.7409
Condition	$CV_{calculé} \leq CV_{théorique}$

Interprétation : Comme les coefficients de variation sont inférieurs à la norme, donc ils sont conformes.

La fidélité de la procédure est jugée satisfaisante.

Intervalle de confiance « IC » (répétabilité et reproductibilité) :

$$Y - t.S_r/\sqrt{n} \leq IC \leq Y + t.S_r/\sqrt{n}$$

$$Y - t.S_R/\sqrt{n} \leq IC \leq Y + t.S_R/\sqrt{n}$$

Avec $t=2.16$ et $n=5$

S_r	S_R	IC _{répétabilité}	IC _{reproductibilité}
0.4117	0.5483	[99.5407 ; 100.3360]	[99.4087 ; 100.4680]

Interprétation :

De ces derniers résultats on remarque qu'il existe des valeurs aberrantes, donc on fait appelle au test de DIXON.

Le test permet alors de déterminer si la première valeur x_1 ou la dernière valeur x_n est aberrante. Il faut le faire suivant le nombre d'observation :

$$Q_1 = \frac{Y_2 - Y_1}{Y_n - Y_1} \text{ et } Q_2 = \frac{Y_n - Y_{n-1}}{Y_n - Y_1} \text{ pour } 3 \leq n \leq 7$$

Test de DIXON : pour qu'une valeur soit acceptée il faut que : $Q_{exp.} < Q_{theor.}$

Pour $n=5$ observation, la valeur critique lue dans la table est au risque de 5 %,

$$Q_{\text{theor.}} = 0.642$$

$$Q_{\text{exp.}} = (Y_{\text{abe}} - Y_{\text{proch.}}) / (Y_{\text{max}} - Y_{\text{min}})$$

Pour la répétabilité ;

$$Y_{\text{max}} - Y_{\text{min}} = 1.9587$$

$$Q_1 = 0.0278 ; Q_2 = 0.0833 \quad Q_1 \text{ ou } Q_2 < Q_{\text{theor}}$$

L'application de test de DIXON montre que toutes les valeurs de répétabilité et reproductibilité sont acceptables dans l'intervalle de confiance.

X.13 Conclusion :

Une méthode d'identification et de dosage du W(VI) basée sur la formation d'associât ionique de $[\text{DB-18-C-6} \cdot \text{NH}_4]^+ \cdot [\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ de couleur jaune a été élaborée, elle permet le dosage du W(VI) en présence d'ions de métaux bi et trivalents. Le maximum d'absorption de ce complexe est de 415 nm. Le coefficient d'absorption molaire de ce complexe coloré est de $\epsilon \approx 1,6 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à la longueur d'onde $\lambda = 415 \text{ nm}$. La limite de détection et la limite de quantification sont égales respectivement à $0,7 \mu\text{g/ml}$ et $1,8 \mu\text{g/ml}$. Par cette méthode peut être dosé dans l'intervalle de $1,8$ à $183 \mu\text{g}$ de W(VI).

Le traitement mathématique des résultats des essais montre que la méthode élaborée peut être appliquée pour l'analyse des échantillons contenant différents quantités de tungstène.

La méthode élaborée est appliquée pour l'extraction et le dosage du Tungstène (VI) dans l'acier rapide (*high speed steels*): HS2-9-1-8 contenant 2 % de W. Les résultats obtenus sont traités par la méthode mathématique. Les résultats de l'analyse avec la probabilité 0,95 se trouvent dans l'intervalle de 99,66 à 100,04%.

CHAPITRE XI

Dosage du W(VI) et du Mo(VI) lorsqu'ils sont présents simultanément à l'aide d'éther couronne (DB-18-C-6) dans les solutions pures et dans l'acier rapide HS2-9-1-8

Les alliages et les aciers renfermant W, Mo, Co, V, Nb, Ta etc., sont fabriqués par les procédés de la métallurgie des poudres et sont pour l'essentiel utilisés comme outils de coupe et de forage. Par exemple l'acier rapide (*high speed steels*) : HS2-9-1-8 contenant 2 % de W, 9 % de Mo, 1 % de V et 8 % de Co.

La production des alliages et leurs utilisations nécessitent un contrôle de qualité de ces matériaux. Ils existent plusieurs méthodes de quantification du tungstène et du Mo, chaque méthode a ces avantages et inconvénients. Dans plusieurs cas la majorité des métaux lourds gênent la quantification du tungstène par les méthodes existantes.

Dans ce qui suit on donne les principaux résultats de l'élaboration d'une méthode de dosage du W(VI) et du Mo(VI) lorsqu'ils sont présents simultanément dans l'acier rapide (*high speed steels*).

XI.1 Dosage du W(VI) et de Mo(VI) lorsqu'ils sont présents simultanément

Lors du dosage spectrophotométrique du Mo(VI) à l'aide d'éther couronne (DB-18-C-6) par la formation du complexe de thiocyanate, en qualité de réducteur du Mo(VI) on utilise l'acide ascorbique. L'expérience a montré que le W(VI) ne se réduit pas par cet acide et ne forme pas de complexe avec le thiocyanate. Donc pour le dosage du Mo(VI), les ions de W(VI) ne gênent pas et il se forme un complexe anionique $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ de couleur jaune qui est extrait par de l'éther couronne (DB-18-C-6), Le coefficient d'extinction de ce complexe $\varepsilon \approx 15000$ à la longueur d'onde $\lambda = 475$ nm.

D'autre part lors de la détermination quantitative de Mo(VI) sous forme de complexe de thiocyanate avec l'éther couronne, les ions de W(VI) peuvent être masqués ou complexés par les citrates ou les tartrates. Pour le dosage du W(VI) par la même méthode proposée, les ions de Mo(VI) sont fortement gênés et il est nécessaire de les éliminer ou de les extraire à l'aide d'éther di-éthylique en milieu très acide (6M de HCl) [250].

Ensuite on réalise le dosage du W(VI) dans les conditions déterminées mentionnées ci-dessus, donc la détermination quantitative de Mo(VI) par la formation du complexe de thiocyanate à l'aide d'éther couronne peut être réalisée en présence des ions de W(VI). A la base de la méthode exposée plus haut la détermination quantitative du W(VI) peut être réalisée après extraction du Mo(VI) de la manière mentionnée ci-dessous.

Le dosage du W(VI) et du Mo(VI), lorsqu'ils sont présents simultanément dans une seule prise d'essai, en tenant compte des conditions de détermination du W(VI) et du Mo(VI), on a élaboré des méthodes de dosage de ces ions :

1. Dosage du Mo(VI) en présence de W(VI).
2. Dosage du W(VI) en présence de Mo(VI).
3. Dosage du W(VI) et du Mo(VI) lorsqu'ils sont présents simultanément dans une seule prise d'essai.

XI.2 Dosage du Mo(VI) en présence de W(VI)

On met la solution étalon de Mo(VI) de concentration 1mg/ml dans un matras jaugé de 250ml, par la dissolution d'un échantillon calculé de MoO₃ (chimiquement pur) dans 20 ml de solution de NaOH à 2M. Ensuite, en acidifiant faiblement par l'acide chlorhydrique dilué, puis on fait une dilution par l'eau distillée jusqu'au repère de jauge.

La solution de l'essai, de concentration $4,16 \cdot 10^{-5}$ M de Mo(VI) est obtenue par la dilution de la solution initiale par l'eau distillée, 1 ml de solution diluée renferme 4 µg de Mo(VI).

On prend dans les ampoules à décanter différents volumes de solution de Molybdène(VI) à $4,16 \cdot 10^{-5}$ M. (1,00ml de solution diluée renferme 4 µg de Mo(VI) et de W(VI) à $1 \cdot 10^{-4}$ M (1,00ml de solution renferme 18,385 µg de W(VI)) et on introduit dans chacune des ampoules 5,0 ml de HCl concentré, 5,0ml d'une solution d'acide ascorbique à 10%, 3,0ml d'une solution de NH₄SCN à 10%, 10,0 ml d'une solution chloroformée de DB-18-C-6 à $5,0 \cdot 10^{-3}$ M. On agite le mélange obtenu pendant 15 sec., et on laisse décanter la phase chloroformée colorée en jaune–orange. (W(VI) ne se réduit pas par l'acide ascorbique et reste dans la solution sous forme d'ions libres (W(VI))). La mesure de l'absorbance de la phase organique à la longueur d'onde de $\lambda = 475$ nm, par rapport à la solution chloroformée de DB-18-C-6 sur spectrophotomètre Pye Unicam UV visible 87000 (épaisseur du cuvette est 1cm). En utilisant la courbe d'étalonnage de Mo(VI) on calcule sa quantité.

Dosage du Mo(VI) en présence de W(VI).

Tableau XI.1

Solution de Mo(VI), $4,16 \cdot 10^{-5}$ M, en ml	Solution de W(VI), 10^{-4} M, en ml	La quantité prise de Mo(VI) en µg	La quantité trouvée de Mo(VI), en µg	$\Delta_{Er} = \%$
1,00	2,50	4,00	4,15	+3,75
1,00	2,50	4,00	4,10	+2,5
5,00	2,00	20,00	19,85	-0,75
5,00	2,00	20,00	20,20	+1,0
10,00	1,50	40,00	40,30	+0,75
10,00	1,50	40,00	39,75	-0,62
15,00	1,00	60,00	61,05	+1,75
15,00	1,00	60,00	59,65	-0,75
20,00	0,50	80,00	79,45	-0,61
20,00	0,50	80,00	79,80	-0,25

D'après les données du tableau XI.1 on voit que le dosage du Mo(VI) en présence de W(VI) donne des résultats suffisamment exacts.

XI.3 Dosage du W(VI) en présence de Mo(VI)

On prend dans 5 ampoules à décanter avec différents volumes de solution de Mo(VI) à $4,16 \cdot 10^{-4} \text{M}$ et de W(VI) à $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ et on réalise le dosage W(VI) : Dans 5 ampoules à décanter de 50 ml on met 0,50, 1,00, 1,50, 2,00 et 2,50 ml de solution standard de sel de W à 10^{-4}M (1,00ml de cette solution contient $18,385 \mu\text{g}$ de W), et de sel de Mo(VI) à $4,16 \cdot 10^{-4} \text{M}$ (1,00 ml d'une solution de Mo(VI) renferme $40 \mu\text{g}$ de Mo(VI)), 12 ml de HCl concentrée, 5,0ml d'éther diéthylique et on réalise l'extraction du Mo(VI) – (l'opération d'extraction doit être réalisée 3 fois).

Ensuite on récupère la solution aqueuse dans une ampoule à décanter de 50ml. Elle contient les ions W(VI), et on ajoute 3,0ml de solution de SnCl_2 à 40%, 5,0ml de solution de NH_4SCN à 20% et on dilue jusqu'à 35 ml par de l'eau. Après 10 min, on ajoute dans chaque ampoule 1,00ml d'acétone et 10,00 ml d'une solution chloroformée des éthers couronnes mentionnés ci-dessus de différentes concentrations (de $1 \cdot 10^{-3}$ à $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$), on agite le mélange pendant 10 sec., et on sépare les phases organiques de couleur jaune. On mesure la densité optique de chaque phase organique à la longueur d'onde 415nm, l'épaisseur de la cuvette est de 10mm. Les résultats sont présentés sur le tableau XI.2.

Dosage du W(VI) en présence de Mo(VI)

Tableau XI.2

Solution de W(VI), 10^{-4}M , ml	Solution de Mo(VI), $4,16 \cdot 10^{-4} \text{M}$, en ml	Quantité prise de W(VI), en μg	Quantité trouvée de W(VI), en μg	$\Delta \text{Er} = \%$
0,50	2,50	9,192	9,10	-0,86
0,50	2,50	9,192	9,15	-0,52
1,00	2,00	18,385	18,45	+0,42
1,00	2 00	18,385	18,25	-3,10
1,50	1,50	27,576	27,45	-0,39
1,50	1,50	27,576	27,65	+0,28
2,00	1,00	36,770	36,55	-0,34
2,00	1,00	36,770	36,45	-0,50
2,50	0,50	45,962	46,25	+0,87
2,50	0,50	45,962	45,85	-0,24

Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau XI.2, on remarque qu'ils sont suffisamment exacts et satisfaisants.

Remarque : 1,00 ml d'une solution de Mo(VI) à $4,16 \cdot 10^{-4} \text{M}$ renferme $40 \mu\text{g}$ de Mo(VI)

XI.4 Dosage du Mo(VI) et W(VI) lorsqu'ils sont présents simultanément dans une seule prise d'essai.

Pour cela on mélange 10,00 ml de solution du Mo(VI) à $4,16 \cdot 10^{-4}M$ et 10,00ml de solution du W(VI) à $1 \cdot 10^{-4}M$, 1,00ml de solution ainsi obtenue renferme 20,0 µg de Mo(VI) et 9,192 µg de W(VI).

On met dans 5 ampoules à décanter différents volumes de solution (1,00, 2,00, 3,00 et 4,00 ml), et on ajoute 12 ml de HCl concentrée, 5,0ml d'éther diéthylique et on réalise l'extraction du Mo(VI) (cette opération d'extraction est réalisée 3 fois), ensuite on récupère la solution aqueuse dans une ampoule à décanter de 50ml. Elle contient les ions de W(VI) et on ajoute 3,0ml de solution de $SnCl_2$ à 40%, 5,0ml de solution de NH_4SCN à 20% et on dilue jusqu'à 35 ml par l'eau. Après 10 min, on ajoute dans chaque ampoule 1,00ml d'acétone et 10,00 ml d'une solution chloroformée des éthers couronnes mentionnés ci-dessus de différentes concentrations (de $1 \cdot 10^{-3}$ à $5 \cdot 10^{-3}M$). On agite le mélange pendant 10 sec., et on sépare les phases organiques de couleur jaune. On mesure la densité optique de chaque phase organique à la longueur d'onde de 415nm, l'épaisseur de la cuvette est de 10mm.

Ensuite on ajoute à l'extrait 10 ml d'eau distillée et on laisse reposer pendant 5 min, (pour éliminer l'excès d'éther diéthylique), la solution aqueuse qui renferme l'ion Mo(VI) doit être analysée d'après la méthode de détermination du Mo(VI) sous forme de complexe de thiocyanate à l'aide de DB-18-C-6, mentionné ci-dessus. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau XI.3.

Dosage du Mo(VI) et du W(VI) lorsqu'ils sont présents simultanément dans une seule prise d'essai.

Tableau XI.3

Solution renfermant de Mo(VI) et de W(VI), en ml.	quantité prise de W(VI), en µg	quantité prise de Mo(VI), en µg	quantité trouvée de W(VI) en µg	quantité trouvée de Mo(VI), en µg	$\Delta Er = \% (W)$	$Er \Delta = \% (Mo)$
1,00	9,192	20,00	9,25	20,15	+0,78	+0,75
1,00	9,192	20,00	9,16	20,10	-0,25	+0,5
2,00	18,364	40,00	18,50	39,80	+0,72	-0,50
2,00	18,364	40,00	18,25	39,75	-0,49	-0,63
3,00	27,546	60,00	27,65	60,25	+0,39	+0,42
3,00	27,546	60,00	27,45	59,75	-0,34	-0,42
4,00	36,728	80,00	36,85	80,25	+0,32	+0,31
4,00	36,728	80,00	36,65	79,65	-0,22	-0,43

D'après les résultats présentés dans les tableaux XI.1, XI.2 et XI.3, on voit que le dosage séparément du Mo(VI) et du W(VI) et lorsqu'ils sont présents simultanément dans une seule prise d'essai donnent des résultats satisfaisants.

La méthode élaborée peut être appliquée pour le dosage les différents objets contenant le Mo(VI) et le W(VI) (produits industriels et pharmaceutiques).

XI.5 Application de la méthode pour le dosage du Tungstène et du Mo(VI) dans l'acier rapide (*high speed steels*) : HS2-9-1-8.

XI.5.1 Dosage du W(VI) dans l'acier rapide : HS2-9-1-8

Pour le dosage du W(VI) et du Mo(VI) dans l'acier rapide qui contient une petite quantité de V (1%) et de Co (8%), en premier lieu il faut faire la séparation et le dosage du W(VI).

On sépare le W(VI) sous forme de précipité d'acide tungstique (H_2WO_4) en traitant le prise d'essai par un mélange de HNO_3 et H_2O_2 , ensuite on dissout le précipité dans une solution de NaOH et on fait l'analyse selon le mode opératoire mentionné ci-dessous.

On récupère le filtrat obtenu après la séparation du précipité de H_2WO_4 dans un verre de 50 ml et on l'évapore entièrement (pour la destruction du HNO_3 et du H_2O_2).

Ensuite on ajoute 5 ml de solution de NaOH à 0,5M, et on transfère le liquide dans un matras jaugé de 100ml et on le dilue jusqu'au repère du matras par l'eau distillée, 1 ml de solution contient théoriquement 0,9mg de Mo.

Méthode :

On prend 1ml de cette solution dans un matras jaugé de 50ml et on dilue par l'eau distillée jusqu'au repère du matras, 1 ml de solution diluée contient 18 μg de Mo. On prend dans un verre de 100ml 1g d'acier rapide pulvérisé (avec une précision 0,0002g) et on ajoute 20 ml de HNO_3 concentré, 1 ml d'une solution H_2O_2 à 10%, on chauffe doucement jusqu'à dissolution de l'échantillon pris, par cette opération il se forme un précipité jaunâtre de H_2WO_4 . On sépare le précipité par filtration sur un filtre de verre N°3. On lave le précipité sur le filtre (2-3 fois) par petite portion de HNO_3 (1:4). On ajoute ensuite au précipité lavé 20 ml d'une solution de NaOH à 1N, on récupère le liquide obtenu dans un matras jaugé de 50 ml et on le dilue jusqu'au repère de jauge par l'eau distillée, 1ml de cette solution renferme théoriquement 0,4mg de W.

On prend 1ml de cette solution dans un matras jaugé de 25 ml et on le dilue par l'eau distillée jusqu'au repère du matras, 1ml de solution diluée contient 16 μg de W, donc on obtient une solution de W de concentration $\approx 10^{-4}$ mol/l.

On transfère 10,00 ml de solution préparée dans une ampoule à décanter de 50ml et on ajoute 10 ml de HCl concentré, 3,0ml de solution de $SnCl_2$ à 40%, 5,0ml de solution de NH_4SCN à 20% et on dilue jusqu'à 30 ml par l'eau, après 15min., on ajoute 1,00ml d'acétone et 10,00 ml d'une solution chloroformée de DB-18-C-6 à $5 \cdot 10^{-3}$ M, on agite le mélange pendant 10 sec., et on sépare la phase organique de couleur jaune, et on procède et à la mesure de l'absorbance de la phase organique. En utilisant la courbe d'étalonnage, on détermine la quantité de W.

Remarque : Le volume utilisé de solution diluée est de 10,00ml. Il renferme théoriquement 160 μg de W(VI), l'analyse est obtenu en exploitant les 6 résultats parallèles : 99,70; 100,10; 99,84; 99,95; 99,75; 100,15, pour réaliser le traitement mathématique.

Dosage du W(VI) dans l'acier rapide : HS2-9-1-8

Tableau XI.4

Nombre d'expériences	X_i	\bar{X}	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	S	$S\bar{X}$	S_r	$tS\bar{X}$	$tS\bar{X}, \%$
1	99,70	99,92	-0,22	0,0462	0,1842	0,0752	0,1844	0,1933	0,1935
2	100,10		+0,18	0,0342					
3	99,84		-0,08	0,0056					
4	99,95		+0,03	0,0012					
5	99,75		-0,17	0,0272					
6	100,15		+0,23	0,0552					
Σ	599,49			0,1697					

où – X_i – teneur en W(VI) en % ; \bar{X} - moyenne arithmétique ; $\sum d^2$ – la somme de la carrée des écarts de la valeur moyenne ; S - écart quadratique moyen ; S_r - écart quadratique moyen relatif; $S\bar{X}$ - écart standard moyen ; $tS\bar{X}$ intervalle de probabilité, En utilisant la valeur de critère - t avec le degré de liberté $f = n-1$ et la probabilité 0,95, on détermine l'intervalle de confiance : $tS\bar{X} = S\bar{X} \cdot t_{0,95} = 0,0752 \cdot 2,57 = 0,1933$ et $\%tS\bar{X} = 0,1933 \cdot 100 / 99,92 = 0,1935$. Mettons les résultats obtenus avec l'intervalle de confiance : $99,92 \pm 0,1933$; $99,72 \div 100,11$. Les valeurs obtenues signifient que les résultats de l'analyse avec la probabilité 0,95 se trouvent dans l'intervalle de 99,72 à 100,11%.

XI.5.2 Dosage du Mo(VI) dans l'acier rapide

Méthode :

On récupère le filtrat obtenu après la séparation du précipité de H_2WO_4 dans un verre de 50 ml, on l'évapore complètement (pour la disparition du HNO_3 et du H_2O_2). Ensuite on ajoute 5 ml de solution de NaOH à 0,5M, et on transfère le liquide dans un matras jaugé de 100ml et on dilue jusqu'au repère de matras par l'eau distillée, 1 ml de solution contient théoriquement 0,9mg de Mo.

On prend 1ml de cette solution dans un matras jaugé de 50ml et on dilue par l'eau distillée jusqu'au repère du matras, 1ml de solution diluée contient 18 μg de Mo, théoriquement 1ml de cette solution contient de 2 $\mu g/ml$ de Vanadium et 16 $\mu g/ml$ de Co(II).

Cette petite quantité de V(VI) ne gêne pas le dosage de Mo(VI), dans les conditions de dosage du Mo(VI), même une grande quantité de Co(II) ne gênent pas.

On prend dans les ampoules à décanter différents volumes de solution diluée de Molybdène(VI) (1,00ml de solution diluée renferme 18 μg de Mo(VI)), et introduit dans chacune 5,0 ml de HCl concentré, 5,0ml d'une solution d'acide ascorbique à 10%, 3,0ml d'une solution de NH_4SCN à 10%, 10,0 ml d'une solution chloroformée de DB-18-C-6 à $5,0 \cdot 10^{-3}M$, on agite le mélange obtenu pendant 15 sec., et on laisse décanter la phase chloroformée colorée en jaune–orange.

La mesure de l'absorbance de la phase organique à la longueur d'onde $\lambda = 475nm$, par rapport à la solution chloroformée de DB-18-C-6 sur un spectrophotomètre Pye Unicam UV visible 87000 (épaisseur de la cuvette est de 1cm). On détermine la concentration du Mo(VI) en utilisant la courbe d'étalonnage de Mo(VI).

Remarque :

Le volume pris de la solution diluée est de 10,00ml. Il renferme théoriquement 180 μg de Mo(VI). L'analyse est obtenue en exploitant les 6 résultats parallèles : 99,86; 100,08; 100,12; 99,70; 99,78 et 100,05, pour réaliser le traitement mathématique. Les résultats sont présentés sur le tableau XI.5.

Dosage du Mo(VI) dans l'acier rapide : HS2-9-1-8

Tableau XI.5.

Nombre d'expériences	X_i	\bar{X}	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	S	$S\bar{X}$	S_r	$tS\bar{X}$	$\%tS\bar{X}$, %
1	99,86	99,93	-0,07	0,0051	0,1751	0,0715	0,1752	0,1837	0,1838
2	100,08		+0,15	0,0220					
3	100,12		+0,19	0,0355					
4	99,70		-0,23	0,0537					
5	99,78		-0,15	0,0230					
6	100,05		+0,12	0,0140					
Σ	599,59			0,1533					

où X_i – teneur en W(VI) en %; \bar{X} - moyenne arithmétique; $\sum d^2$ – la somme de la carrée des écarts de la valeur moyenne; S - écart quadratique moyen; S_r - écart quadratique moyen relatif; $S\bar{X}$ - écart standard moyen; $tS\bar{X}$ intervalle de probabilité, En utilisant la valeur de critère - t avec le degré de liberté $f = n-1$ et la probabilité 0,95, on détermine l'intervalle de confiance : $tS\bar{X} = S\bar{X} \cdot t_{0,95} = 0,0715 \cdot 2,57 = 0,1837$ et $\%tS\bar{X} = 0,1837 \cdot 100 / 99,93 = 0,1838$. Mettons les résultats obtenus avec l'intervalle de confiance : $99,93 \pm 0,1837$; $99,75 \div 100,12$. Les valeurs obtenues signifient que les résultats de l'analyse avec la probabilité 0,95 se trouvent dans l'intervalle de 99,75 à 100,12%.

XI.6 Conclusion

On a élaboré une méthode de dosage du Tungstène (VI) et du Molybdène (VI) dans une solution renfermant les sels purs de W(VI) et de Mo(VI) et lorsqu'ils sont présents simultanément dans une seule prise d'essai d'acier rapide high speed steels.

Les résultats de l'analyse obtenus montrent que les deux ions W(VI) et Mo(VI) peuvent être quantifiés dans une seule prise d'essai et les erreurs relatives se trouvent dans la norme.

La méthode élaborée est appliquée pour l'analyse de l'acier rapide HS2-9-1-8, renfermant 2% de W, 9% de Mo(VI), 1% de V et 8% de Co(II), le traitement mathématique des résultats obtenus montre que la méthode élaborée est suffisamment exacte et peut être appliquée pour le dosage des produits industriels et pharmaceutiques contenant le W(VI) et le Mo(VI).

CONCLUSION GENERALE

Il a été procédé à l'application des éthers-couronnes, et plus particulièrement le DB-18-C-6, pour extraire et quantifier de microquantités de Mo(VI) et du W(VI) dans certains médicaments et dans l'acier rapide (*high speed steels*).

La méthodologie appliquée a été inspirée de plusieurs travaux de recherche publiés et réalisés par notre équipe de recherche.

Les objectifs envisagés à savoir l'utilisation des propriétés membranaires des éthers couronnes qui servent à augmenter la sélectivité, la précision et la détermination des ions Molybdène(VI) et Tungstène(VI) dans les différents produits industriels et pharmaceutiques, ont été atteints à travers les différents résultats satisfaisants et appréciables obtenus au cours des différentes étapes.

Concrètement, le travail a été scindé en deux parties essentielles :

- Dosage quantitatif du Mo(VI) (analyse du W métallique, alliage NICROFER 5923 HMO, TRACITRANS solution injectable de 48.4µg/ampoule (intraveineuse), solution injectable pour perfusion MOLYBDENE AGUETTANT 20 µg/ml, OLIGOVIT comprimés et solution pour perfusion (enfants et nourrissons.) OLIGO-ELEMENTS AGUETTANT.
- Dosage quantitatif W(VI) (dans l'acier rapide (*high speed steels*): HS2-9-1-8 contenant 2 % de W).

La validation des méthodes a été effectuée suivant une même méthodologie et a abouti à conclure qu'elles sont validées, répétables, reproductibles et précises.

Pour la première étude, il a été obtenu les résultats suivants :

L'associât ionique formé dans la phase chloroformée, est caractérisé par un pic d'absorption à 475nm, un coefficient d'extinction molaire de 15000, la limite de sensibilité de la réaction d'identification du Mo(VI) (0,1µg) et la dilution limite (1/ 400 000), la méthode élaborée permet de doser de 1,0 à 80µg de Mo (VI).

L'identification et le dosage du W(VI) basés sur la formation d'associât ionique de $[\text{DB-18-C-6} \cdot \text{NH}_4]^+ \cdot [\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ de couleur jaune, permet le dosage du W(VI) en présence d'ions de métaux bi et trivalents. Le maximum d'absorption de ce complexe se situe à 415 nm. Le coefficient d'absorption molaire de ce complexe coloré est de $\epsilon \approx 1,6 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, à la longueur d'onde $\lambda = 415 \text{ nm}$. La limite de détection et la limite de quantification sont égales respectivement à 0,7µg/ml et 1,8 µg/ml. Par cette méthode on peut doser des quantités allant de 1,8 à 183 µg de W(VI).

Il a été également relevé la très bonne stabilité des associâts ioniques de Mo et W ($[\text{DB-18-C-6} \cdot \text{NH}_4]^+ \cdot 2 \cdot [\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$, $[\text{DB-18-C-6} \cdot \text{NH}_4]^+ \cdot 2 \cdot [\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$).

Ainsi, malgré un schéma technologique de synthèse peu aisé et une utilisation moins diversifiée, il apparaît que les éthers couronne peuvent jouir encore d'un emploi économique appréciable dans certains cas d'analyses chimiques aux fins de comparaison entre résultats divers.

Bibliographie

- 1 C.J. Pedersen, Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 2495-2496
- 2 C.J. Pedersen, Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 7017-7036
- 3 C. J. Pedersen, Crystalline Salt Complexes of Macrocyclic Polyethers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, Vol. 91, p. 386
- 4 C. J. Pedersen, "Crystalline salt complexes of macrocyclic polyethers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 92, no. 2, p. 386–391, 1970.
- 5 Charles J. Pedersen, Macrocyclic polyether sulfides, *J. Org. Chem.*, 1971, 36 (2), p 254–257
- 6 Charles J. Pedersen, Crystalline complexes of macrocyclic polyethers with thiourea and related compounds, *J. Org. Chem.*, 1971, 36 (12), p. 1690–1693
- 7 Michio Hiraoka, *Crown Compounds: Their Characteristics and applications*, illustrée, Kodansha, 1982, Traduction de la langue d'anglaise en Russie, Moscou, « Mir », 1986
- 8 Charles J. Pedersen, Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89 (10), p. 2495–2496
- 9 C. J. Pedersen, Crystalline salt complexes of macrocyclic polyethers, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 92, N° 2, p. 386–391, 1970.
- 10 C. J. Pedersen, Dr. H. K. Frensdorff, *Macrocyclic Polyethers and Their Complexes*, *Angewandte Chemie International Edition in English*, Volume 11, Issue 1, p. 16–25, 1972
- 11 R. M. Izatt, R. E. Terry, B. L. Haymore, L. D. Hansen, N. K. Dalley, A. G. Avondet, J. J. Christensen, Calorimetric titration study of the interaction of several uni- and bivalent cations with 15-crown-5, 18-crown-6, and two isomers of dicyclohexo-18-crown-6 in aqueous solution at 25.°C and $\mu = 0.1^1$, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98 (24), p. 7620–7626
- 12 J.J. Christensen, D.J. Eatough, R.M. Izatt, The synthesis and ion binding of synthetic multidentate macrocyclic compounds, *Chem. Revs.* 1974. Vol. 74, Issue 3. P. 351 - 384.
- 13 F. Fertle, *La chimie des complexes: La synthèse, structure et application*, Traduction de l'anglaise en russe, Edition Mir, 1988 p. 511.
- 14 V.V. Yakchin, B.N. Laskorin, Symposium sur l'application des éthers couronnes, *Academie des Sciences de L'URSS*, 1984, T.274, N°4. P. 368-372.
- 15 George W. Gokel, Deepa M. Goli, Carlo Minganti, Luis Echegoyen, Clarification of the hole-size cation-diameter relationship in crown ethers and a new method for determining calcium cation homogeneous equilibrium binding constants, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105 (23), p. 6786–6788
- 16 N.G. Loukyanenko, A.B. Bogatski, *La chimie des composés hétérocycliques*, 1981, N°5, P. 599-603.
- 17 A.Y. Nazarenko, Influence de differents substitution sur la capacité de complexation et d'extraction des éthers couronne, *Revue chimique d'Ukraine*, 1983, Vol. 49, N°3, P. 279-281.
- 18 Y.A. Zolotov, N.M. Kouzmin, *Les composés macrocycliques en chimie analytique*, Edition Naouka, Moscou, 1993, P. 92-100.

- 19 Yoshio M.; Noguchi H, Crown ethers for chemical analysis, A Review. *Anal. Lett.* 1982, *15*, 1197–1276.
- 20 M. Jimenez Reyes, A.G. Maddock, G. Duplatre, J.J. Schleiffer, Radiochemical separation of alkali ions by solvent extraction of cryptate complexes, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Volume 41, Issue 9, 1979, Pages 1365–1373
- 21 Y.A. Zolotov, Extraction des composés de complexes internes, Moscou, Edition Naouka, 1968, p.314.
- 22 Y. Takeda, M. Nishida, Solvent Extraction of Various Metal Picrates with Benzo-18-crown-6 into CHCl₃, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 62 (1989) No. 5 p. 1468-1471
- 23 T. Sekine, K. Shioda, Y. Hasegawa, Solvent extraction of lead(II) and strontium(II) as dibenzo-18-crown-6 complexes with picrate ion, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Volume 41, Issue 4, 1979, p. 571–573
- 24 Y. Nazekawa, N. Lizima, T. Sekine, Application du chloroforme comme agent d'extraction des métaux à l'aide d'éthers couronnes, *Ibid.*, 1981, Vol.43, N°3, P. 633-634.
- 25 A.M.Y. Yaber, G.J. Moody, Y.D.R. Thomas, Application du 1,2 dichlore ethane comme agent d'extraction des métaux à l'aide d'éthers couronnes, *Ibid.* 1977. Vol.39, N°9, P1689-1692.
- 26 ÜMIT ÇAKIR, Y. Kemal Yildiz, Mahir Alkan, Solvent Effect upon Ion-pair Extraction of Different Sodium Dyes Using Some Crown Ethers, *J. incl. phenom. Macro. Chem.*, 1999, Vol. 34, Issue 2, p. 155-167
- 27 V.V. Yachkin, V.M. Abachkin, B.N. Laskorin, Symposium sur l'application des éthers couronnes, *Academie des Sciences de L'URSS*, 1980, T.252, N°2 P.373-375.
- 28 V.V. Yachkin, V.M. Abachkin, B.N. Laskorin, Symposium sur l'application des éthers couronnes, *Academie des Sciences de L'URSS*, 1981, T.257, N°6, P. 1374-1377.
- 29 Y. Takeda, H. Kat, The Solvent Extraction of Bivalent Metal Picrates by 15-Crown-5, 18-Crown-6, and Dibenzo-18-crown-6, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, Vol. 52 (1979) No. 4 P 1027-1030
- 30 Y. Takeda, H. Got, The Solvent Extraction of Several Univalent Metal Picrates by 15-Crown-5 and 18-Crown-6, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, Vol. 52 (1979) No. 7 P 1920-1922
- 31 Y. Takeda, The Solvent Extraction of Alkali Metal Picrates by 12-Crown-4, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, Vol. 53 (1980) No. 8 P 2393-2394
- 32 Y. Takeda, Y. Wada, S. Fujiwara, The Solvent Extraction of Alkali Metal Picrates by Benzo-15-crown-5, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 54 (1981) No. 12 P 3727-3730
- 33 T. Iwachido, A. Sadakane, K. Tôei, The Extraction of Alkali Metal Picrates into Benzene by Means of 18-Crown-6, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1978, Vol. 51, No. 2, p. 629-630
- 34 A. Sadakane, T. Iwachido, K. Tôei, The Extraction of Alkali Metal Picrates with Dibenzo-18-Crown-6, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1975, Vol. 48, No. 1, p. 60-63
- 35 Y. Takeda, F. Takahashi, The Solvent Extraction Study of a Dibenzo-18-crown-6 Complex with Silver Picrate, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1980, Vol. 53, No. 4, p. 1167-1168

- 36 E. Makrlík, J. Hálová and M. Kyrš , Contribution to the thermodynamics of complexes of alkali metal cations with dibenzo-18-crown-6 in water-nitrobenzene extraction system, Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1984, Vol. 49, Issue 1, p. 39-44
- 37 D. Sevdíć, L. Fekete, H. Meider, Macrocyclic polythiaethers as solvent extraction reagents—III: Extraction and complex formation of silver (I) and mercury (II) picrates, J. Inorg. Nucl. Chem., 1980, Vol. 42, Issue 6, p. 885–889
- 38 M. K. BEKLEMISHEV, N. M. KUZ'MIN, L. M. KARDIVARENKO, Extraction du complexe d'argent avec l'analogue aza de dibenzo-18-crown-6 et l'ion de dipicrylamine Extraction of silver complex with aza analogue of dibenzo-18-crown-6 and the dipicrylamine ion, Žurnal neorganičeskoj himii (JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY-USSR), Nauka, Moskva, RUSSIE, FEDERATION, 1988, Vol. 33, n^o1, p. 185-189
- 39 H. K. Frensdorff, Salt complexes of cyclic polyethers. Distribution equilibria, J. Am. Chem. Soc., 1971, 93 (19), p. 4684–4688
- 40 M. Jawaid, F. Ingman, Ion-pair extraction of Na⁺, K⁺ and Ca²⁺ with some organic counter-ions and dicyclohexyl-18-crown-6 as adduct-forming reagent, Talanta, Vol. 25, Issue 2, 1978, p. 91–95
- 41 G. Gokel, Crown ethers and cryptands, USA, Washington University, 1991, P.400
- 42 Yu.A. Zolotov, V.P. Ionov, V. A. Bodnya, MACROCYCLIC EXTRACTANTS, J. ANAL. CHEM. OF THE USSR, 1982, Vol. 37, N^o 9, p. 1187-1191
- 43 Yu.A. Zolotov, N.M. Kuz'min, O.M. Petrukhin, B.Ya. Spivakov, Liquid-liquid extraction in inorganic analysis: current status and prospects, Analytica Chimica Acta, Volume 180, 1986, Pages 137–161
- 44 Chieu D. Tran, W. Zhang, Thermal lensing detection of lanthanide ions by solvent extraction using crown ethers, Anal. Chem., 1990, 62 (8), pp 830–834
- 45 H. Koshima, H. Onishi, Separation of rhenium by extraction with crown ethers and flow-injection extraction—spectrophotometric determination with Brilliant Green, Analytica Chimica Acta, Vol. 232, 1990, P. 287–292
- 46 J. W. Mitchell, D. L. Shanks, Substoichiometric neutron activation determination of sodium. Extraction of sodium dicyclohexyl-18-crown-6-tetraphenylborate, Anal. Chem., 1975, 47 (4), pp 642–646
- 47 John F. W. Keana, John Cuomo, Laszlo Lex, Seyed E. Seyedrezai, Azethoxyl nitroxide spin-labeled crown ethers and cryptands with the N-O.bul. group positioned near the cavity, J. Org. Chem., 1983, 48 (16), pp 2647–2654
- 48 K. TAJIMA, T. MITA, Y. FUJIMURA, K. MUKAI, K. ISHIZU, ESR Characterization on Alkaline Metal Extraction by Using Crown Ether System Spin-Labeled with Nitroxide Radical, NIPPON KAGAKU KAISHI, 1987, Vol. 1987, No. 3, p. 283-287
- 49 B. S. Mohite, S. M. Khopkar, Solvent Extraction Separation: Crown Ethers as Extractants for Potassium from Picrate Solution, Ind. J. Chem., 1983, 22A, p. 962-964
- 50 E. Blasius, K. H. Niles, The Removal of Cesium from Medium-Active Waste Solutions I. Evaluation of Crown-Ethers and Special Crown Ether Adducts in the Solvent Extraction of Cesium, Radiochim Acta, 35(3), 173-182, 1984.

- 51 T. Kimura, K. Iwashima, T. Ishimori, H. Hamaguchi, SEPARATION OF STRONTIUM ION FROM A LARGE AMOUNT OF CALCIUM ION BY THE USE OF A MACROCYCLIC ETHER, *Chem. Letters*, Vol. 6 (1977) No. 5 P 563-564
- 52 T. Kimura, K. Iwashima, T. Ishimori, T. Hamada, Separation of strontium-89 and -90 from calcium in milk with a macrocyclic ether, *Anal. Chem.*, 1979, 51 (8), p. 1113–111
- 53 M. K. BEKLEMISHEV, A. A. FORMANOVSKIJ, N. M. KUZ'MIN, Nitrogenated derivatives of dibenzo-18-crown as extractants, *Žurnal neorganičeskoj himii (JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY-USSR)*, Nauka, Moskva, RUSSIE, FEDERATION, 1986, Vol. 31, No. 10, p.s 2617-2622
- 54 A. Sanz-Medel, D. Blanco Gomis, J.R. Garcia Alvarez, Ion-pair extraction and fluorimetric determination of potassium with 18-crown-6 and eosin, *Talanta*, Vol. 28, Issue 7, 1981, P. 425–430
- 55 A. Sanz-Medel, D. Blanco Gomis, E. Fuente, S. Arribas Jimeno, Extractive fluorimetric determination of ultratraces of lead with 18-crown-6 and eosin, *Talanta*, Vol. 31, Issue 7, 1984, P. 515–519
- 56 Chieu D. Tran, W. Zhang, Luminescence detection of rare-earth ions by energy transfer from counteranion to crown ether-lanthanide ion complexes, *Anal. Chem.*, 1990, 62 (8), p. 835–840
- 57 B. S. Mohite, S. M. Khopkar, Solvent Extraction of Sodium with Crown Ethers, *Anal. Lett.*, Vol. 19, Issue 15-16, 1986, p. 1603-1611
- 58 B.S. Mohite, S.M. Khopkar, Solvent extraction separation of rubidium with dicyclohexano-18-crown-6, *Talanta*, Vol. 32, Issue 7, 1985, P. 565–567
- 59 B.S. Mohite, S.M. Khopkar, Solvent extraction separation of rubidium with dicyclohexano-18-crown-6, *Talanta*, Vol. 32, Issue 7, 1985, P. 565-567
- 60 G.S. Vasilikiotis, I.N. Papadoyannis, Th.A. Kouimtzis, *Microchemical Journal*, Vol. 29, Issue 3, 1984, P. 356–360
- 61 I. N. Papadoyannis, K. A. Matis, A. I. Zoumboulis, Extraction and Flameless AAS Determination of Germanium in Lignite Fly Ash, *Anal. Lett.*, Vol. 18, Issue 19, 1985
- 62 M.K. Beklemishev, N.M. KUZMIN, Y.A. zolotov, EXTRACTION ET EXTRACTION Détermination cinétique d'osmium UTILISATION dibenzo-18-couronne-6 AZA ANALOGUES, *Analytical Chemistry JOURNAL DE L'URSS*, 1989, Vol. 44, N° 2, p. 282-288
- 63 G. A. Rechnitz, Ehud Eyal, Selectivity of cyclic polyether type liquid membrane electrodes, *Anal. Chem.*, 1972, 44 (2), p. 370–372
- 64 J. Petránek, O. Ryba, Potassium-selective electrodes based on macrocyclic polyethers: The effect of structure of the neutral carrier on selectivity, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 72, Issue 2, 1974, P. 375–380
- 65 M. Mascini, F. Pallozzi, Selectivity of neutral carrier-pvc membrane electrodes, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 73, Issue 2, 1974, P. 375–382
- 66 Q.A. Babaev, Détermination spectrophotométrique des éléments alcalins (Na, K) à l'aide du Mono et dialkyl dérivés de DB-18-C6, *These de Doctorat, Azerb. Rep.*, Baku 1986, P. 100

- 67 A.M. Babazade, Application des éthers couronnes en qualité des extractant selectifs des métaux, Thèse de Doctorat, Azerb. Rep., Baku, 1989, P. 120
- 68 S.Ya. Ibadova, Synthèse des éthers couronnes d'ion-selectifs renfermant des atome de soufre et de silice et leur application analytique, Thèse de doctorat, Azerb. Rep., Baku, 1999, P. 129
- 69 Sh.Yu. Mamedova, Synthèse et application des éthers de Dibenzo et di azacouronne, Thèse de doctorat, Azerb.Rep., Baku, 2001, P. 107
- 70 H. Radecka, J. Radecki, W. Dehaen, Application of thiacycrown ethers as ligands for lead-selective electrodes, *Anal. Sci.*, vol. 15, 1999, p.1109-1114
- 71 Lei Yun, High extraction efficiency solid-phase microextraction fibers coated with open crown ether stationary phase using sol-gel technique, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 486, Issue 1, 2003, P. 63–72
- 72 K. Kurihara, M. Ohtsu, T. Yoshida, T. Abe, H. Hisamoto, K. Suzuki, Micrometer-sized lithium ion-selective microoptodes based on a “tailed” neutral ionophore and a fluorescent anionic dye, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 426, Issue 1, 2001, P. 11–18
- 73 Sui-Yi Lin, Shi-Wei Liu, Chia-Mei Lin, and Chun-hsien Chen, Recognition of Potassium Ion in Water by 15-Crown-5 Functionalized Gold Nanoparticles, *Anal. Chem.*, 2002, 74 (2), p. 330–335
- 74 H. Yanagi, T. Sakaki, T. Ogata, Development of high-performance ion sensors based on the functions of crown ethers and synthetic bilayer membranes, *NIP KAG KAI*, (10), 1999, pp. 629-636
- 75 T. MORIUCHI-KAWAKAMI, S. NAKAZAWA, M. OTA, M. NISHIHARA, H. HAYASHI, Y. SHIBUTANI, T. SHONO, Pyrazole-Containing Crown Ethers as Ionophores for NH_4^+ -Selective Electrodes, *Anal. Sci.*, Vol. 14 (1998) No. 6 P 1065-1068
- 76 Md. Aminur Rahman, Nak-Hyun Kwon, Mi-Sook Won, Myung-Ho Hyun, and Yoon-Bo Shim, Selective Binding of NH_4^+ by Redox-Active Crown Ethers: Application to a NH_4^+ Sensor, *Anal. Chem.*, 2004, 76 (13), p. 3660–3665
- 77 S.I. Sasaki, T. Amano, G. Monma, T. Otsuka, N. Iwasawa, D. Citterio, H. Hisamoto, and K. Suzuki, Comparison of Two Molecular Design Strategies for the Development of an Ammonium Ionophore More Highly Selective than Nonactin, *Anal. Chem.*, 2002, 74 (18), p. 4845–4848
- 78 K. Suzuki, D. Siswanta, T. Otsuka, T. Amano, T. Ikeda, H. Hisamoto, R. Yoshihara, and S. Ohba, Design and Synthesis of a More Highly Selective Ammonium Ionophore Than Nonactin and Its Application as an Ion-Sensing Component for an Ion-Selective Electrode, *Anal. Chem.*, 2000, 72 (10), p. 2200–2205
- 79 S. Sadeghi, G. R. Dashti, Triiodide PVC Membrane Electrodes Based on Charge-Transfer Complexes, *Anal. Chem.*, 2002, 74 (11), p. 2591–2595
- 80 E. BALSUIUS, W. KLEIN, Caractérisation d'éthers couronnes par chromatographie en couche mince à deux dimensions, *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie A*. 1985, Vol. 322, n° 3, p. 348-349
- 81 E. Blasius, K.-P. Janzen, M. Keller, H. Lander, T. Nguyen-Tien, G. Scholtien, Austauschermittel mit cyclischen Polyethern als Ankergruppen—I: Herstellung und Charakterisierung, *Talanta*, Vol. 27, Issue 2, 1980, P. 107–126
- 82 V.A. Barabanova, S.A. Davydov, Composés à haut poids moléculaire, M.: Chimie 1982, Vol. 24, p. 926, in Russian

- 83 E. I. Morosanova, L. S. Seliverstova, Y. A. Zolotov, Absorption Separation of Metal Ions on Silica Gel Modified with an Aza-Analog of Dibenzo-18-crown-6, *Journal of analytical chemistry (New York, NY)*, 1993, Vol. 48, 1, p. 441-445
- 84 Y. Kudo, J. Usami, S. Katsuta, Y. Takeda, Solvent extraction of permanganates (Na, K) by 18-crown-6 ether from water into 1,2-dichloroethane: elucidation of an extraction equilibrium based on component equilibria, *Talanta*, Vol. 59, Issue 6, 2003, P. 1213-1218
- 85 I. Tabushi, Kenkyu Hokoku-Asahi, Garasu Kogyo, Gijutsu Shoreikai. Determination of uranium in wather sea, *Chem. Abstr.*, 1984, vol.42, p.163-167
- 86 L. Trézil, P. Bakó, L. Fenichel, I. Rusznák, Detection of crown ethers by means of dragendorff's reagent, *J. of Chromatography A*, Vol. 269, 1983, P. 40-43
- 87 T. Cserhabi, M. Szogue, L. Gyorfi, Détermination du caractère lipophile de quelques nouveaux éthers couronnes par chromatographie sur couche mince en phase inverse, *Chromatogr.* 1985, V. 20, No 11, P. 253-259
- 88 E. Blasius, K.-P. Janzen, W. Adrian, W. Klein, and All, Austausch mit cyclischen Polyethern als Ankergruppen—II: Anwendu, *Talanta*, Vol. 27, Issue 2, 1980, P. 127-141
- 89 E.V. Zagorevskaya, N.V. Kovaleva, Gas chromatography on monolayers of derivatives of porphyrins and crown ethers, *J. of Chromatography A*, Vol. 365, 1986, P. 7-17
- 90 A. Ono, Separation of dichlorophenol isomers by gas-liquid chromatography, *Analyst*, 1983,108, P. 1265-1267
- 91 Alena Kohoutová, Eva Smolková-Keulemansová, Ladislav Felzl, Use of gas chromatography for a study of crown ethers, *Journal of Chromatography A*, Vol. 471, 1989, P. 139-144
- 92 Everly B. Fleischer, Peter A. Tasker, Iron(II), cobalt(II), nickel(II), and zinc-(II) complexes of a series of new macrocyclic sexadentate ligands, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92 (24), p. 7072-7077
- 93 E. Hopartean, E.M. Pica, C. Ana, V. Cosma, I. Hopartean, Membrane based on decyl-18-crown-6 for a potassium selective sensor, *Chem. Anal.*, 46(1), 2001, p. 41-49
- 94 D.M. Dektev, V.P. Beqishev, M. N. Dektev, Détermination par Extraction-potentiométrique du Co(II) par l'application du PhMBP et du Ferricyanide de potassium. Contrôle par la méthode analytique des produits et des objets d'environnement, La thèse d'exposition de la Conférence Scientifique régionale, Russie, PERM. 2001, P.137-138.
- 95 L.G. Shaidarova, L.G. Popesku, N.A. Vlaknovich, H.C. Budnikov, N.G. Zabirov, Inversion volt-ampere a method of definition heavy and noble metals with using of electrodes modification crown containing N-sulfoarea, *Euro analysis*, 1998, vol. 52, N° 7, p.350-354.
- 96 J.M. Torres, M. Llauradó, G. Rauret, M. Bickel, T. Altitzoglou, R. Pilviö, Determination of ⁹⁰Sr in aquatic organisms by extraction chromatography: method validation, *Anal. Chim. Acta*, Vol. 414, Issues 1-2, 2000, P. 101-111
- 97 S. M. Williams, J. S. Brodbelt, Z. Huang, H. Lai, A. P. Marchand, Complexation of silver and co-recovered metals with novel aza-crown ether macrocycles by electrospay ionization mass spectrometry, *Analyst*, 2003,128 (11), p. 1352-1359

- 98 H Parham, M Mobarakzadeh, Solvent extraction—spectrophotometric determination of trace amounts of ammonium, barium and potassium in a mixture by dicyclohexyl-18-crown-6 and orange II, *Talanta*, Vol. 58, Issue 2, 2002, P. 281–287
- 99 C. L. Schultz, M. Moini, Analysis of Underivatized Amino Acids and Their d/l-Enantiomers by Sheathless Capillary Electrophoresis/Electrospray Ionization-Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, 2003, 75 (6), p. 1508–1513
- 100 W.J. Wang, B. Chen, P. Zheng, B.Wang, M. Wang, Separation method of uranium from Thorium, *Inorg. Chim.* 1986, N° 11, p. 148-151.
- 101 L. C. Manège, T. Takayanagi, M. Oshima, T. Iwachido, S. Motomizu, Analysis of Reactions between Crown Ethers and Alkali or Alkaline Earth Metal Cations in Aqueous Solutions by Capillary Zone Electrophoresis, *Bull.Chem.Soc.Jap.*, 1999, vol.72, №6, p.1301-1306
- 102 Sui-Yi Lin, Shi-Wei Liu, Chia-Mei Lin, Chun-hsien Chen, Recognition of Potassium Ion in Water by 15-Crown-5 Functionalized Gold Nanoparticles, *Anal. Chem.*, 2002, 74 (2), p. 330–335
- 103 E. Blasius, Klaus-Peter Jansen. The use of crown compounds and cryptands in analytical chemistry. Chemistry systems "guest - host": Springer-Verlag, 1988, p. 450, (Traduction de la langue russe).
- 104 Y. Takeda, The solvent extraction of metal ions by crown compounds, *Host Guest Complex Chemistry III, Topics in Current Chemistry, Volume 121*, 1984, pp 1-38
- 105 Laskorin B. N., Yakshin V. V., Extraction of salt actinide crown ethers, *Zhurnal Vsesoyuznogo Khimicheskogo Obshchestva im. D. I. Mendeleeva – Journal of All-union Chemical Society named by D. I. Mendeleev*, 1985, Vol. 30, No. 5, p. 579-584.
- 106 George H. Morrison, Henry Freiser, Extraction, *Anal. Chem.*, 1962, 34 (5), p. 64R–81r
- 107 Zakir Hossain, Kazi., and Honjo, Takaharu. “Separation of Trace Amounts of Palladium (II) with Crown Ether from Hydrochloric Acid and Potassium Thiocyanate Media.” *Fresenius J Anal Chem* 367 (2000): 141-145.
- 108 J. B. Headridge, J. Richardson, Determination of trace amounts of bismuth in ferrous alloys by solvent extraction followed by atomic-absorption spectrophotometry, *Analyst*, 1970, Vol. 95, p. 930 - 934
- 109 H. Parham, M. Mobarakzadeh, Solvent Extraction-spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Total Ammonia-Ammonium Ion Content in Sewage, Soil and Shrimp by Dicyclohexyl-18-crown-6 and Orange II, *Journal of Analytical Chemistry*, 2003, Vol. 58, Issue 6, p. 514-518
- 110 H. K. Frensdorff, Salt complexes of cyclic polyethers. Distribution equilibria, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93 (19), p. 4684–4688
- 111 Y. Kudo, J. Usami, S. Katsuta, Y. Takeda, Solvent extraction of permanganates (Na, K) by 18-crown-6 ether from water into 1,2-dichloroethane: elucidation of an extraction equilibrium based on component equilibria, *Talanta*, Vol. 59, Issue 6, 2003, P. 1213–1218
- 112 Anna M. Kijak, Cheng Long, James A. Cox, Extraction solid-phase of metals autoformation by monolayer of crown ethers, *PITTCON 2002, Global Technical Conference and Exposition, Book Abstr.*, 2002, p. 235-238.

- 113 Y.K Agrawal, Liquid–liquid extraction, separation recovery and transport of tantalum by crown-ether, *Talanta*, Vol. 58, Issue 5, 2002, P. 875–882
- 114 Y.K. Agrawal, S.K. Menon, V.K. Jain, Preliminary extraction vanadium with crown ether transport it through a membrane and definition by a method atomic-absorption spectrometric with is inductive by the connected plasma, *PITTCON 2002, Global Technical Conferance and Exposition, Boock Abstr. 2002*, p. 233–235
- 115 S. S. Abed-Ali , B. J. Brisdon , R. England, Poly(organosiloxanes) containing crown ether functionalities, *Macromolecules*, 1989, Vol. 22 (10), p. 3969–3973
- 116 K. Kimura, H. Sakamoto, S. Kado, R. Arakawa, M. Yokoyama, Studies on metal-ion complex formation of crown ether derivatives incorporating a photoionizable spirobenzopyran moiety by electrospray ionization mass spectrometry, *Analyst*, 2000, Vol. 125, P. 1091-1095
- 117 Hans-Jürgen Buschmann, Lucia Mutihac, Complexation, liquid–liquid extraction, and transport through a liquid membrane of protonated peptides using crown ethers, *Anal. Chim. Acta*, Vol. 466, Issue 1, 2002, P. 101–108
- 118 F. Guyon, N. Parthasarathy, J. Buffle, Mechanism and Kinetics of Copper(II) Transport through Diaza-crown Ether–Fatty Acid-Supported Liquid Membrane, *Anal. Chem.*, 1999, 71 (4), p. 819–826
- 119 А.К. Бабко, И.А. Щевчук, Л.И. Дегтяренко, Тр. Комисс. по аналитической химии: М.: Изд-во АН СССР, 1963, т.14, 148 с.
- 120 H. Sumiyoshi, K. Nakahara, K. Ueno, New convenient colorimetric determination of potassium in blood serum, *Talanta*, Vol. 24, Issue 12, 1977, P. 763–765
- 121 I.V. Piatniski, N.P. Aleksuk, A.Yu. Nazarenko, Les réactifs organiques en chimie analytique, 5^{ème} Conférence Scientifique de l'ex-URSS (Kiev, 1983), Thèses d'exposition, Kiev, Nauk, Dumka, 1983, P. 63-64.
- 122 Y. Takeda, N. Ikeo, N. Sakata, Thermodynamic study of solvent extraction of 15-crown-5- and 18-crown-6-s-block metal ion complexes and tetraalkylammonium ions with picrate anions into chloroform, *Talanta*, 1991, Vol. 38, Issue 11, P. 1325–1333
- 123 A.Yu. Nazarenko, N.I. Gurinenko, EFFECT OF AN IONIC BACKGROUND ON EXTRACTION OF 18-CROWN-6 AND ITS COMPLEXES WITH POTASSIUM AND LEAD, *Soviet progress in chemistry*, 1986, Vol. 52, n° 1, p. 53-57
- 124 A. YU. NAZARENKO, I. V. PYATNITSKIJ, Z. Z. NIZHNIK, Extraction by chloroform, of mixed ligand metal complexes with 15-crown-5 and picrate ion, *Žurnal neorganičeskoj himii*, 1983, Vol. 28, n° 11, p. 2886-2889
- 125 I. V. PYATNITSKIJ, T. L. MAKARCHUK, EH. F. GAVRILOVA, On the rare earth element complexation with 1,10-phenanthroline, *Žurnal neorganičeskoj himii*, 1984, Vol. 29, n° 8, pp. 2141-2143
- 126 I. V. PYATNITSKIJ, A. YU. NAZARENKO, N. E. SICHKAR, Application of reactions between copper and 14-membered tetraazamacrocycles in the analysis of alloys, *Žurnal analitičeskoj himii*, 1985, Vol. 40, n° 8, p. 1423-1426
- 127 A. YU. NAZARENKO, V. K. BEL'SKII, N. R. STREL'TSOVA, SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COPPER COMPLEXES WITH 14-MEMBERED TETRAAZAMACROCYCLES AND TRIPHENYLCYANOBORATE ION, *Russian journal of inorganic chemistry*, 1996, Vol. 41, n° 7, p. 1070-1075

- 128 A. YU. NAZARENKO, I. V. PYATNITSKIJ, Chloroform extraction of alkaline earth and lead complexes with polyethyleneglycolates et picric acid and methyl yellow anions, *Žurnal neorganičeskoj himii*, 1987, Vol. 32, n° 4, p. 1006-1010
- 129 M.N. Nabiev, K. Hammoudi, Mise au point d'une methode de dosage de la vitamine B₁₂ à l'aide des éthers couronne, *S.T.P. PHARMA Pratique-2000*, Vol. 10, N° 3, p. 145-147.
- 130 M.N. Nabiev, A.M. Nabieva, K. Hammoudi, S. Douali, Quantitation of Co(II) in Various Drugs Forms Using Crown Ethers, 7th International Conference on Chemistry and its Role in Development, ICCRD'7 Mansoura & Sharm El-Sheikh, 2003, April 14-17.
- 131 B. Hamada, M. Nabiev, A.M. Nabieva, A.L. Chabanov, Mise au point d'une methode de dosage spectrophotometrique du Bi(III) dans differentes formes medicamenteuses a l'aide des éthers couronnes, 2^{eme} Symposium International des Hydrocarbure et de la Chimie, Ghardaia, 2004, 21-23 Mars.
- 132 A.M. Nabieva, W.A. Hasanov, G.A. Babaev, Spectrometric method for determination of Co (II) in a variety of medical products with dibenzo-18-crown-6, *Chemical problems*, Baku, 2005, № 4, p.97-100, in Russian
- 133 M.N. Nabiev, A.L. Chabanov, A.M. Nabieva, B. Hamada, O. Kaddour, Development of spectrophotometric method of proportioning Bi(III) using the crowns ethers, *Euro-Asian journal of applied sciences*, 2005, N° 1, p. 105-114.
- 134 M. Nabiev, A.L. Chabanov, A.M. Nabieva, B. Hamada, Dosage et extraction-spectrophotométrie du Bi(III) dans différentes formes médicamenteuses, *Azerbaidjan Chemical Journal*, N°1, p. 29-32, 2006, ISSN -0005-2531
- 135 A.M. Nabieva, M. Nabiev, K. Hammoudi, S. Douali, Mise au point d'une methode de dosage spectrophotometrique du Co (II) dans differentes formes medicamenteuses a l'aide des éthers couronnes, 3^{eme} Symposium International des Hydrocarbures et de la Chimie, Ghardaia, 2006, 27-29 Mars
- 136 A.M. Nabieva, M. Nabiev, O. Kaddour, Dosage spectrophotométrie du Co(II) et du Bi(III) lorsqu'ils sont présentés simultanément, Ministry of Education the Azerbaidjan Rep. the Azerbaidjan State Oil Academy, Research institute "Geotechnological problemes of oil, gas and chemictry", *SCIENTIFIC WORKS* 8^{eme} tom., p. 427-431, 2007, ISSN 622.32:245,44
- 137 M. Nabiev, O. Kaddour, A.M. Nabieva, S. Hammoudi, Dosage spectrophotométrique du Bi(III) et du Co(II) lorsqu'ils sont présents simultanément à l'aide d'éther couronne (DB-18-C-6) dans différentes formes médicamenteuses, 4^{eme} Symposium International des Hydrocarbures et de la Chimie, Gardaia, Algerie Symp4fhc@ishc4.dz, Mars 24-26, 2008.
- 138 A.M. Nabieva, O. Kaddour, Dosage spectrophotométrie de la vitamine B12 dans L'Aloyé-Vera à l'aide d'éther couronne (DB-18-C-6), *J. Chem. Problems*, (Republid' Azerbajjan), N°1, 2008, P. 102- 104
- 139 S. Abdesselam, A.M. Nabieva, M. Nabiev, Spectrophotométry determination of Mo(VI) with Crown ether (DB-18-C-6) different alloys, 25-28 october 2008, 5th Congress of Scientific Research Outlook in the Arab World. Maroc
- 140 S. Abdesselam, M. Nabiev, A.M. Nabieva, B. Hamada, Extraction spectrofotometric method of determining Molebdinum by Dibenzo-18-crown-6, *Azerb. Chemical journal*, N°4, 2009, P. 158-162.

- 141 M. Yoshio, M. Ugamura, H. Noguchi and M. Nagamatsu, Application of Crown Ether in Chemical Analysis Extraction of Copper(II)-Zincon Chelate Anion with Crown Ether Complex, *Analytical Letters*, Vol. 13, Issue 16, 1980, p. 1431-1439
- 142 E. Nakamura, K. Okubo and Namiki H, Butanol extraction of copper-zincon complex with dibenzo-18-crown-6, *Bunseki Kagaku* (1982) 31, p. 602-604
- 143 D. Blanco Gomis, S. Arribas Jimeno, A. Sanz-Medel, Extraction-spectrophotometric determination of niobium with dibenzo-18-crown-6 and thiocyanate, *Talanta*, Vol. 29, Issue 9, 1982, P. 761-765
- 144 A. Yu. Nazarenko, N.I. Gurinenko, EFFECT OF AN IONIC BACKGROUND ON EXTRACTION OF 18-CROWN-6 AND ITS COMPLEXES WITH POTASSIUM AND LEAD, *Soviet progress in chemistry*, 1986, Vol. 52, n° 1, p. 53-57
- 145 A. Yu. Nazarenko, T.A. Stolartchuk, Extraction by chloroform, of mixed ligand metal complexes with 18-crown-6, *Revue de la chimie inorganique*, 1982, Vol. 27, N° 2, P. 443-447
- 146 O.I. Kronikovskii, Two-phase extraction systems based on associates of Trichloroacetate ion with polyethers, 3rd Seminar on Univariate extraction (Ukrain, Doneski), 1987, P. 84-85, in Russian
- 147 Y. Hasegawa, T. Nakano, Y. Odori, Lithium Salt Effects on Extractions of 15-Crown-5, 18-Crown-6, or Their Silver(I) Complexes as Picrates, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 57 (1984) No. 1 P 8-11
- 148 C. Luca, M.M. Khalil, A polarographic study of some complexes of Ag(I) and Tl(I) with polyoxa macrocyclic ligands, *Rev. Roum. chim.*, 1985, Vol. 30, Issues 9-10, P. 843-850, *RJChim.* 1987.2B187
- 149 N.E. Kroutchinina, A. Sahmoune, J.P. Brunette, M.J.F. Leroy, SYNERGIC EXTRACTION OF COBALT WITH 1-PHENYL-3-METHYL-4-BENZOYL-PYRAZOL-5-ONE AND LINEAR OR CYCLIC POLYETHERS, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, Volume 5, Issue 1, 1987
- 150 J. Strzelbick, W.A. Charewicz, J. Beger, L. Hinz, 8th International Congress, CHISA'84, (Prague, 1984): Prepr. Prague, 1984, p. 144-145.
- 151 A.M. Sastre, A. Sahmoune, J.P. Brunette, M.J.F. Leroy, SYNERGIC EXTRACTION OF DIVALENT TRANSITION METALS WITH MIXTURES OF 1-PHENYL-3-METHYL-4 BENZOYL- PYRAZOL-5-ONE AND CROWN ETHERS IN PRESENCE OF ALKALI OR ALKALINE EARTH IONS, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, Vol. 7, Issue 3, 1989
- 152 J. Strzelbicki, Witold A. Charewicz, Solvent extraction and bulk liquid membrane transport of Co(II) and Ni(II) ammine cations by proton-ionizable crown ethers, *J. Incl. phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 1989, Vol. 7, Issue 3, p. 349-361
- 153 Bae J.H., Kim Y.D., Bartsch R.A., Extraction of Co, Ni, Cu, Zn, by means Decyl-DB15C6, in acetic acid medium, *Chungnam Kwahak Yonguchi*, 1989, Vol. 16, N°1, P. 111-120, *Chem. Abstr.*, 1990, Vol.113.90443
- 154 K.A. Ribakov, Application du principe de linéarité des énergies libres pour étudier et inscription des équilibres d'extraction, Thèse doctorat, Moscou, 1983, P. 211.

- 155 W.J. Wang, J. Lin, H. Shen, P.J. Zheng, M. Wang, B.Y. Wang, Extraction equilibrium and crystal structure of hydronium-uranium(IV)-dicyclohexano-18-crown-6 isomer A complex, *RADIOCHIM. ACTA*, 1986, Vol. 40, N°4, p. 199-202
- 156 V. V. Yakshin, N. A. Tsarenko, A. M. Koshcheev, I. G. Tananaev B. F. Myasoedov, Selective extraction of uranium from hydrochloric acid solutions with macrocyclic endoreceptors, *Radiochemistry*, 2010, Vol. 52, Issue 4, p. 358
- 157 K.B. Yasimirski, Q.Q. Talanova, *Théorie et expérience de la chimie*, 1986, T. 22, N°2, P. 174-180.
- 158 H. Koshima, H. Onishi, Photometric determination of gallium in silicate rocks after separation by crown ether extraction, *Analyst*, 1987, Vol. 112, Issue 3, P. 335-336
- 159 I. N. Papadoyannis, K. A. Matis, A. I. Zoumboulis, Extraction and Flameless AAS Determination of Germanium in Lignite Fly Ash, *Anal. Lett.*, Vol. 18, Issue 19, 1985
- 160 R. Caletka, R. Hausbeck, V. Krivan, Extraction of Mo, W and Tc with polyurethane foam and with cyclic polyether from SCN⁻/HCL medium, *Talanta*, Vol. 33, Issue 4, 1986, P. 315-320
- 161 D. Blanco Gomis, S. Arribas Jimeno, A. Sanz-Medel, Extraction-spectrophotometric determination of niobium with dibenzo-18-crown-6 and thiocyanate, *Talanta*, Vol. 29, Issue 9, 1982, P. 761-765
- 162 A. Yu. Nazarenko, V.P. Antonobush, 2^{ème} Conférence Scientifique sur la chimie analytique (Ukrain, Ujqorod, 1985), Thèses d'exposition, Kiev : Naouka, Dumka, 1985, P. 23
- 163 V.E. Polydyan, S.F. Pakhol'chuk, L.M. Avlasovich, A.M. Andrianov, EXTRACTION OF HALIDE COMPLEXES OF BISMUTH WITH DIBENZ-18-CROWN-6 POLYETHER, *Soviet progress in chemistry*, 1985, Vol. 51, n° 7, p. 81-84
- 164 N.E. Kroutchinina, A. Sahmoune, J.P. Brunette, M.J.F. Leroy, SYNERGIC EXTRACTION OF COBALT WITH 1-PHENYL-3-METHYL-4-BENZOYLPYRAZOL-5-ONE AND LINEAR OR CYCLIC POLYETHERS, *Solvent Extr. Ion. Exc.*, 1987, Vol. 5, Issue 1, p. 73-82
- 165 M. Lakkis, J.P. Brunette, M.J.F. Leroy, J. Alstad, 18C6 AND DC18C6 CROWN-ETHERS AS SYNERGIC AGENTS IN THE EXTRACTION OF Co(II) AND Ni(I) FROM CHLORIDE MEDIA WITH 1-PHENYL-3-METHYL-4-BENZOYLPYRAZOL-5-ONE IN TOLUENE, *Solvent Extr. Ion. Exc.*, 1986, Vol. 4, Issue 2, p. 287-299
- 166 R.G. Vibhute, S.M. Khopkar, Liquid-liquid extraction of thallium(III) from sulphuric acid-iodide solutions with crown ethers, *Anal. Chim. Acta*, 1989, Vol. 222, Issue 1, P. 215-219
- 167 A. A. ERMAKOV, S. F. PAKHOL'CHUK, K. A. MUKELO, A. M. ANDRIANOV, Extraction of dibenzo-18-crown-6 anions, *Žurnal neorganičeskog himii*, 1986, Vol. 31, n°1, p. 155-157
- 168 N.F. Krasnova, Yu.A. Simonov, M.B. Korshunov, 2^{ème} Conférence scientifique sur la chimie des macrocycles (Odessa, 1984) : Thèses d'exposition et information, Odessa (ex. L'URSS), P. 68.

- 169 V. EH. POLADYAN, L. M. BURTNEKO, L. M. AVLACOVICH, A. M. ANDRIANOV, Extraction of acido complexes of palladium (II) by dibenzo-18-crown-6 and its derivatives, *Žurnal neorganičeskoj himii*, 1987, Vol. 32, n°3, p. 737-740 .
- 170 H.J. Buschmann, E. Schollmeyer, The complexation reaction of 18-crown-6 with Ag^+ in different solvents studied by potentiometric and calorimetric methods, *Inorg. Chim. Acta*, Vol. 298, Issue 1, 30 January 2000, P. 120–122
- 171 A. A. ERMAKOV, G. A. KLIMENT'EVA, K. A. MUKELO, A. M. ANDRIANOV, M. U. MAMINA, Extraction of potassium dicyanoargentate by macrocyclic polyethers, *Žurnal neorganičeskoj himii*, 1985, Vol. 30, n° 10, p. 2712-2714
- 172 M. Tromp, M. Burgard, M.J.F. Leroy, M. Prevost, Extraction of gold and silver cyanide complexes through supported liquid membranes containing macrocyclic extractants, *Journal of Membrane Science*, 1988, Vol. 38, Issue 3, P. 295–300
- 173 H. Koshima, H. Onishi, Separation of rhenium by extraction with crown ethers and flow-injection extraction-spectrophotometric determination with Brilliant Green, *Anal. Chim. Acta*, Vol. 232, 1990, P. 287–292
- 174 A.A. Ermakov, V.E. Poladian, Q.A Klimentieva, 2^{ème} Conférence scientifique sur la chimie des macrocycles (1984), Thèses d'exposition et information, Odessa (ex.L'URSS), P. 145, In Russian
- 175 V.E. Poladian, A.A. Ermakov, L.M. Avlasovich, VII Conférence about chemical Extraction (Moscou, 1984), Thèses d'exposition M., Naouka, 1984, P. 25-26, In Russian
- 176 C.J. Pedesen, H.K. Frensdorf, Macrocyclic polyethers and their complexes, *Revue Les succès de la chimie*, 1973, Vol. 42, N°3, P. 493, In Russian
- 177 I. Tabushi, Y. Taniguchi, H. Kato, Preparation of C-alkylated macrocyclic polyamines, *Tetrahedron Lett.*, 1977, Vol. 18, Issue 12, P. 1049–1052
- 178 I. Tabushi, O. Hiroshi, K. Yasuhisa, Convenient synthesis of macrocyclic compounds containing two of nitrogen, oxygen or sulfur atoms, *Tetrahedron Lett.*, 1976, Vol. 17, Issue 48, P. 4339–4342
- 179 M. Hiraoka, *Crown Compounds, Their characteristics and application*, Edition Mir, 1986, In Russian
- 180 T. Matsuda, M. Takagi, New applications of crown ethers. Structural effects and substituted benzocrown ethers on solvent extraction and complexation of alkali-metal cations, *Kagaku-no- Ryoiki (Japan)*, 1977, Vol. 31, p. 208
- 181 Jean-Marie Lehn, Design of organic complexing agents Strategies towards properties, *Alkali Metal Complexes with Organic Ligands, Structure and Bonding* , Springer-Verlag, Vol. 16, 1973, p. 1-69
- 182 C. Kappenstein, Macrocyclic ligands: complexing properties toward first and second row cations, *Bull. Soc. chim. France*, 1974, 89
- 183 H. OGOSHI, E. WATANABE, Z. YOSHIDA, SYNTHESIS OF MONO(PYRIDINE)- AND MONO(4-SUBSTITUTED PYRIDINE)-OCTAETHYLPORPHYRINATOIRON(III) PERCHLORATE, *CHEMISTRY LETTERS*, 1973, n° 9, p. 989-992
- 184 H. Ogoshi, H. Sugimoto, Z.I. Yoshida, Cyclophane porphyrin-III. Double porphyrins, *Tetrahedron Letters*, 1977, Vol. 18, n° 2, p. 169-172

- 185 E. KIMURA, T. KOIKE, DYNAMIC ANION RECOGNITION BY MACROCYCLIC POLYAMINES IN NEUTRAL PH AQUEOUS SOLUTION: DEVELOPMENT FROM STATIC ANION COMPLEXES TO AN ENOLATE COMPLEX, *Chemical communications (London. 1996. Print)*, 1998, n° 15, p. 1495-1500
- 186 J. J. Christensen, J. O. Hill, and R. M. Izatt, Ion Binding by Synthetic Macrocyclic Compounds, *Science*, 1971, Vol. 174 no. 4008 p. 459-467
- 187 R. M. Izatt, D. J. Eatough, J. J. Christensen, Thermodynamics of cation-macrocyclic compound interaction, *Alkali Metal Complexes with Organic Ligands , Structure and Bonding Volume 16*, 1973, pp 161-189
- 188 M.R. Truter, C. J. Pedersen, Cryptates, *Endeavour*, 1971, Vol. 30, N° 111, p. 142-146
- 189 C. J. PEDERSEN, The Discovery of Crown Ethers, *Science*, 1988, Vol. 241 No. 4865, p. 536-540
- 190 Mary R. Truter, Structures of organic complexes with alkali metal ions, *Alkali Metal Complexes with Organic Ligands, Structure and Bonding, Vol. 16*, 1973, p. 71-111
- 191 D. Midgley, Alkali-metal complexes in aqueous solution, *Chem. Soc. Rev.*, 1975, 4, p. 549-568
- 192 Johannes Smid, Solute Binding to Polymers Containing Macroheterocyclic Rings, *Pure Appl. Chem.*, 1976, Vol. 48, No. 3, p. 343-353
- 193 J. Smid, Structure of Ion Pair Solvation Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 11, Issue 2, p. 112-127, 1972
- 194 James L. Dye , Charles W. Andrews , Joseph M. Ceraso, Nuclear magnetic resonance studies of alkali metal anions, *J. Phys. Chem.*, 1975, 79 (26), p. 3076-3079
- 195 Y. SHIJO, K. IDE, K. SAKAI, Rapid spectrophotometric determination of molybdenum (VI) in seawater, *Bunseki Kagaku*, 1983, Vol. 32, n° 11, p. E353-E359
- 196 A. KUMAR, R. DASS, R. CHAUDHARY, Extraction and spectrophotometric determination of molybdenum (V) as its thiocyanate complex in industrial, environmental and soil samples, *Journal of the Indian Chemical Society* 2009, Vol. 86, p. 275 - 280
- 197 G. E. Markle, D. F. Boltz, Ultraviolet Absorption Spectrum of Molybdenum Thiocyanate Complex, *Anal. Chem.*, 1953, 25 (8), p. 1261-1262
- 198 H. G. Short, The determination of tungsten and molybdenum in titanium, *Analyst*, 1951, 76, Issue 909, P. 710-714
- 199 L. J. Clark, J. H. Axley, Molybdenum Determination of Soils and Rocks with Dithiol, *Anal. Chem.*, 1955, 27 (12), p. 2000-2003
- 200 A.I. Busev, *La Chimie analytique de Molybdène*, Edition : Académie des sciences, ex L'URSS, Moscou, 1962, P. 62-65.
- 201 Khageshwar Singh Patel, Rajendra Kumar Mishra, Extraction-Spectrophotometric Determination of Molybdenum(V) with Imidoyl Derivatives and Thiocyanate, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 56 (1983) No. 9 P 2811-2813
- 202 A. Ahmad, F.Ik. Nwabue, G.E. Ezeife, Extractive-spectrophotometric determination of molybdenum with 4-unsubstituted-5-pyrazolones, *Talanta*, Vol. 31, Issue 4, 1984, P. 265-268

- 203 PILIPENKO A. T., SAMCHUK A. I., ZUL'FIGAROV O. S., Extraction-dosage spectrophotométrique du molybdène sous forme de complexe à coordinat mixte avec de la N-benzoylphénylhydroxylamine et du o-nitrophénylfluorone Extraction-spectrophotometric determination of molybdenum as a mixed ligand complex with N-benzoylphenylhydroxylamine and o-nitrophenylfluorone, *Žurnal analitičeskoj himii*, Nauka, Moskva, RUSSIE, FEDERATION, 1985, vol. 40, n°7, pp. 1262-1266
- 204 Shigeya Sato, Mari Iwamoto, Sumio Uchikawa, Extraction and spectrophotometric determination of molybdenum(VI) with Malachite Green and p-chloromandelic acid, *Talanta*, Vol. 34, Issue 4, 1987, P. 419–422
- 205 S. S.Rane, S. M. Khopkar, Solvent extraction separation of molybdenum(VI) with dibenzo 18-Crown-6 from chloride solutions, *INDIAN JOURNAL OF CHEMICAL TECHNOLOGY*, 1996, Vol. 3, N° 6, P. 363-366
- 206 ISO 4941:1994, Steel and iron - Determination of molybdenum content - Thiocyanate spectrophotometric method, *Journal officiel* N° L 113, p. 17-36 de 07.05.1993
- 207 L. Duval, Le dosage du molybdène dans les végétaux. Examen des divers procédés de détermination. Mise au point d'une méthode colorimétrique au thiocyanate. *Ann. Agron.*, 1971, 22(1), 127-147
- 208 Directive 93/1/CEE de la Commission du 21.01.1993 modifiant la directive 77/535/CEE Le présent document décrit une méthode de dosage du Mo dans des extraits d'engrais.
- 209 Tayyebeh Madrakian, Fariba Ghazizadeh, Cloud-point preconcentration and spectrophotometric determination of trace amounts of molybdenum(VI) in steels and water samples, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 153, Issues 1–2, 2008, P. 695–700
- 210 Junwei Di, Yifeng Tu, Spectrophotometric determination of molybdenum based on charge transfer complex in PVA medium, *Talanta*, Vol. 55, Issue 4, 2001, P. 783–787
- 211 Rameshwar Dass, Anil Kumar Bishnoi, Ram Gopal Sharma, Extraction and Trace Determination of Molybdenum(V) Using 6-Chloro-3-hydroxy-2-(5-methyl-2-furyl)-4H-chromen-4-one as an Analytical Reagent, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2005, Vol. 78, No. 8, P. 1481-1483
- 212 D.Q. Qambarov, F.Q. Khalilov, Kh.D. Naqiev, Etude de la formation d'un complexe de Mo(VI) avec le pyrogallol rouge en présence de tensio-actif de type Triton X-114, *Revue d'Azerbaïdjan " les problèmes de la chimie"*, 2005, N° 1, p. 61-64
- 213 KUMAR A. ; DASS R. ; SHARMAB R. G., A study on the colour reaction of molybdenum(V) with 6-chloro-3-hydroxy-2-(2-theinyl)-4H-chromen-4-one and its applications, *J. Ind. Chem. Soc.*, 2004, Vol. 81, N°2, p. 177-179
- 214 M. Alkan, M. Kharun, F. Chmilenko, Spectrophotometric determination of molybdenum with Alizarin Red S in the presence of poly(sulfonylpiperidinylmethylene hydroxide), *Talanta*, Vol. 59, Issue 3, 2003, P. 605–611
- 215 Yang Bing Yi, Chen Zhi Cheng, Zhou Yank-Nong, Ne Jing, Détermination du Mo(VI) par une réaction colorée à haute sensibilité, étude du mécanisme de la réaction, *Chem. J. Spectro. Lab.* 2000 Vol.17, N°3, P. 322 - 325. (Revue de compte rendue de Fédération de Russe ISSN 0486-2325 ; 01.07.19Q.182. ; N°7 Moscou. 2001).

- 216 Zhang Shi Min., Ne Chun-Xiang, Etude spectrophotométrique, dosage du Mo(VI) par le kwercétine, P.R. China. Guandru Shiyanshi, Chim. J. Spectro. Lab. 2000, Vol.17, N°3, P. 333 - 336. (Revue de compte rendue de Fédération de Russe ISSN 0486-2325 ; 01.07.19Q.183. ; N°7 Moscou. 2001).
- 217 D.F. Gambarov, F.M. Tchiraqov, Q.R. Mugalova, Détermination spectrophotométrique du Mo(VI) et du W(VI) sous forme des systèmes de ligands différents, 7^{ème} Symposium sur les réactifs organiques en chimie analytique, Fédération Russie; Saratov, 20-25 septembre- 1999, Recueil des articles P.137
- 218 R. A. Alieva, V. N. Veliev, S. Z. Gamidov, F. M. Chyragov, Preconcentration of molybdenum(VI) on polymeric adsorbents and its photometric determination with bis(2,3,4-trihydroxyphenylazo) benzidine in the presence of 1,10-phenanthroline, Journal of Analytical Chemistry , 2008, Vol. 63, Issue 9, p. 832-835
- 219 A.K. Bishnoi, R. Dass, R. G. Sharma, Extraction of molybdenum(V) as its ferron complex with trioctylamine in chloroform from sulphuric acid medium, Revue de chimie analytique, Moscou (Federation de Russie), 2008, Vol.63, N°3, P. 237-241
- 220 K. Shrivastava, K. Agrawal, N. Harmukh, Trace level determination of molybdenum in environmental and biological samples using surfactant-mediated liquid-liquid extraction, J. Hazard. Mater., 2009, Vol. 161, Issue 1, P. 325-329
- 221 H. Filik, E. Tütem, R. Apak, Use of the molybdenum-thiocyanate-rhodamine 6G ternary complex for spectrophotometric molybdenum determination without extraction, Anal. Chim. Acta, Vol. 505, Issue 1, 2004, P. 77-82
- 222 Arabinda K. Das, R. Chakraborty, M.Luisa Cervera, Miguel de la Guardia, A review on molybdenum determination in solid geological samples, Talanta, Vol. 71, Issue 3, 2007, P. 987-1000
- 223 L. Zajun, Y Yuling, T. Jian, P. Jiaomai, 9-(2,4-dihydroxyphenyl)-2,3,7-trihydroxyl-6-fluorone as analytical reagent for spectrophotometric determination of molybdenum in plant tissues, J. Food Comp. Anal., Vol. 18, Issue 6, 2005, P. 561-569
- 224 M. Alkan, M. Kharun, F. Chmilenko, Spectrophotometric determination of molybdenum with Alizarin Red S in the presence of poly(sulfonylpiperidinylmethylene hydroxide), Talanta, Vol. 59, Issue 3, 2003, P. 605-611
- 225 S. Hoshi, K. Konuma, K. Sugawara, M. Uto, K. Akatsuka, The spectrophotometric determination of trace molybdenum (VI) after collection and elution as molybdate ion on protonated chitin, Talanta, Vol. 44, Issue 8, 1997, P. 1473-1478
- 226 X. Huang, W. Zhang, G. Xu, S. Han, Y. Li, C. Li, Mixed micellar medium for the spectrophotometric determination of molybdenum in molybdenum/tungsten mixtures, Talanta, Vol. 47, Issue 4, 1998, P. 869-875
- 227 A. Kumar, R. Dass, R.G. Sharma, 3-Hydroxy-2-(2'-thienyl)-4H-chromen-4-one Reagent for Extractive Spectrophotometric Determination of Molybdenum(V) , Chem. Anal. (Warsaw), 2005, Vol. 50, p. 625 - 630
- 228 M. Soylak, U. Şahin, L. Elçi, Spectrophotometric determination of molybdenum in steel samples utilizing selective sorbent extraction on Amberlite XAD-8 resin, Anal. Chim. Acta, Vol. 322, Issues 1-2, 1996, P. 111-115

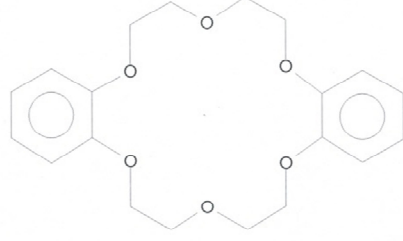
- 229 M. P. Bermejo-Barrera, J. F. Vazquez-Gonzalez, F. Bermejo-Martinez, Extraction-spectrophotometric determination of molybdenum with toluene-3,4-dithiol, *Analyst*, 1987, Vol. 112, Issue 4, p. 473-475
- 230 P. G. Jeffery, The simultaneous photometric determination of molybdenum and tungsten in silicate rocks, *Analyst*, 1956, Vol. 81, Issue 959, p. 104-109
- 231 G. Eckert, E. Bauersachs, Analysis of nickel alloys for oxide cathode, *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 1958, Volume 163, Issue 3, pp 161-169
- 232 A. G. Fogg, T. J. Jarvis, D. R. Marriott, D. Thorburn Burns, The spectrophotometric determination of tungsten with thiocyanate. Part III. Moderating the interference by molybdenum in the determination of tungsten in steel, *Analyst*, 1971, Vol. 96, Issue 1144, p. 475-479
- 233 V.S. Sastri, Determination of tungsten in complex sulphide ore concentrates, *Talanta*, Vol. 29, Issue 5, 1982, P. 405-406
- 234 N. Yoshikuni, Extraction-spectrophotometric determination of tungsten as tungsten blue, *Anal. Chim. Acta*, Vol. 156, 1984, P. 335-338
- 235 Chow Chong, Nik Meriam, Determination of tungsten in ores and concentrates by atomic absorption spectrometry: suppression of atomisation interferences from calcium, *Analyst*, 1987, Vol. 112, Issue 5, p. 627-630
- 236 M.Sh. Abdullaev, A. Tataev, N. Basargin, Etude spectrophotométrique de la complexation du tungstène (VI) avec la 4- sulfobenzolazopyrocatechine, *Zurnal neorganiceskoj khimii* ISSN 0044-457X Coden ZNOKAQ ; 1988, Vol.33, N°12, p.3064-3067, Edition Hayka, Moskva, federation de Russe, In Russian
- 237 Anil K. Chakrabarti, Saswati P. Bag, Spectrophotometric determination of tungsten with disodium cis-1,2-dicyanoethylene dithiolate, *Anal. Chim. Acta*, 1972, Vol. 59, Issue 2, Pages 225-230
- 238 Jean-Marie Poirier, Jean-François Verchere, Applications analytiques des oxocarbonés—II: Composition des complexes tungstiques des ions bromanilate et chloranilate: Dosage spectrophotométrique du tungstène(VI), *Talanta*, 1979, Vol. 26, Issue 5, P. 349-356
- 239 N. Pourreza, I. Mohammadi-Sedehi, Catalytic spectrophotometric determination of tungsten using the malachite green-Ti(III) redox reaction and a thiocyanate activator, *Talanta*, Vol. 56, Issue 3, 2002, P. 435-439
- 240 S. P. MASTI, J. SEETHARAMAPPA, M. B. MELWANKI, Extractive Spectrophotometric Determination of Tungsten(VI) in Alloy Steels Using Ethopropazine Hydrochloride, *Anal. Sciences*, 2002, Vol. 18, No. 8, P. 913-915
- 241 Shunxing Li, Nansheng Deng, Fengying Zheng, Yuzhen Huang, Spectrophotometric determination of tungsten(VI) enriched by nanometer-size titanium dioxide in water and sediment, *Talanta*, Vol. 60, Issue 6, 2003, P. 1097-1104
- 242 Nivedita Agnihotri, Jaswant R JR Mehta, Extractive spectrophotometric determination of tungsten(VI) using 3-hydroxy-2-(2'-thienyl)-4-oxo-4H-1-benzopyran, *Annali di Chimica*, 2004, Vol. 94(4), p. 341-345
- 243 V. D. Lekova, K. B. Gavazov, A. N. Dimitrov, Application of a ternary complex of tungsten(VI) with 4-nitrocatechol and thiazolyl blue for extraction-spectrophotometric determination of tungsten, *Chemical Papers*, 2006, Vol. 60, Issue 4, p. 283-287

- 244 R. AGNIHOTRI, N. AGNIHOTRI, H. K. SHARMA, J. R. MEHTA, Extractive spectrophotometric determination of tungsten(VI) as its 3-hydroxy-2-(4-methoxyphenyl)-6-methyl-4-oxo-4H-1-benzopyran complex, *Journal of the Ind. Chem. Soc.*, 2007, vol. 84, n°5, pp. 501-503
- 245 R. Agnihotri, N. Agnihotri, J. R. Mehta, Extractive Spectrophotometric Determination of Tungsten(VI) as Its 6-Chloro-3-hydroxy-2-(2'-thienyl)-4-oxo-4H-1-benzopyran Complex, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2008, Vol. 81, No. 1, P. 116-119
- 246 H. Puzanowska-Tarasiewicz, A. Grudniewska, M. Tarasiewicz, Application of diethazine hydrochloride for the extractive spectrophotometric determination of tungsten(V), *Microchimica Acta*, 1981, Vol. 75, Issue 1-2, p. 19-24
- 247 L.A. Shahada, Electronic and infrared spectral and thermal studies on the molecular complex of dibenzo-18-crown-6 and iodine, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectros.*, Vol. 61, Issue 8, 2005, P. 1795-1798
- 248 Makoto Takagi, Hiroshi Nakamura, Analytical application of functionalized crown ether-metal complexes, *J. Coord. Chem.*, 1986, Vol. 15, Issue 1, p. 53-82
- 249 V. Alexeev, *Analyse qualitative*, Edition "Mir" Moscou, 1970, p. 446
- 250 G. Charlo, *Les méthodes de la chimie analytique*, Edition « Chimie », Moscou, 1979, traduction de la langue française en Russe
- 251 K.S. Patel, R.K. Mishra, Extractive-spectrophotometric determination of molybdenum as mixed-ligand complexes with thiocyanate and amidopyridines, *Talanta*, 1982, Vol. 29, Issue 9, P. 791-793
- 252 B. Tamhina, M.J. Herak, V. Jagodić, Spectrophotometric determination of molybdenum as a mixed thiocyanate-monooctyl α -anilinobenzylphosphonate complex, *Anal. Chim. Acta*, Vol. 76, Issue 2, 1975, P. 417-422
- 253 Z.O. Touarcheva, A.L. Chabanov, *Revue de chimie organique*, 1984, Vol. 20, N° 2, p. 404-408 (ex l'URSS, Moscou)
- 254 Max Feinberg, *La validation des méthodes d'analyse une approche chimiométrique de l'assurance qualité au laboratoire*, Editeur : Paris, Masson 1996
- 255 Pharma pratique, Validation de méthode : procédure SFSTP, Guide de validation analytique, Rapport d'une commission SFSTP, STP PHARMA PRATIQUES 1992, 2 (4) p.205-226 & p. 227-239
- 256 A. Saoud, M. Nabiev, and All, Spectrophotometric determination of Mo (VI) and Co (II) when present simultaneously with crown ether (6-hydroxy-DB-19-Crown-6) in different drug forms. *Chemical Problème Journal*, 2010, N°4, Azerbaïdjan républic.
- 257 M. Codell, J. J. Midula, G. Norwitz, Polarographic Determination of Molybdenum in Titanium Alloys, *Anal. Chem.*, 1953, 25 (10), p. 1441-1443
- 258 B. Tamhina, M.J. Herak, Spectrophotometric determination of tungsten as a mixed thiocyanate-1-phenyl-2-methyl-3-hydroxy-4-pyridone complex, *Microchemical Journal*, Vol. 22, Issue 2, 1977, P. 144-148
- 259 A. Shukla, K.S. Patel, R.K. Mishra, Extraction-spectrophotometric determination of tungsten with thiocyanate and some amidines, *Anal. Chim. Acta*, Vol. 208, 1988, P. 91-97

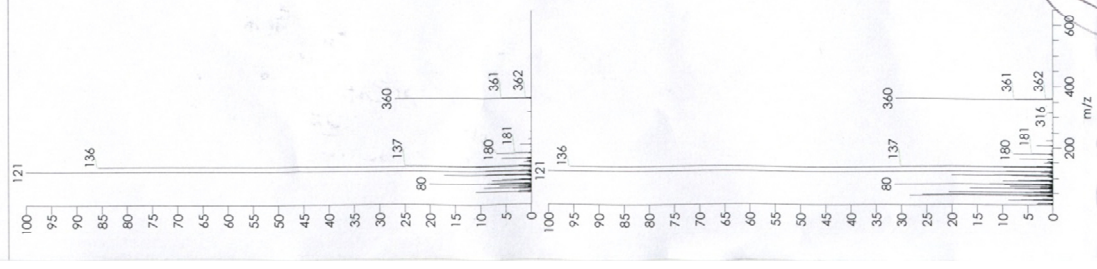
Annexe

Hit	SI	RSI	Prob	NaN	Library Name
1	931	932	97.61	Dibc	mainlib
2	732	745	1.32	6-Hy	mainlib
3	707	709	0.40	Dibc	mainlib
4	646	767	0.07	1-O;	mainlib
5	638	775	0.05	Phe	mainlib
6	631	714	0.04	Dibc	mainlib
7	627	747	0.03	1,4,;	mainlib
8	626	762	0.03	Phe	mainlib
9	622	752	0.02	Phe	mainlib
10	619	707	0.02	6-M;	mainlib
11	618	754	0.02	Phe	mainlib
12	611	697	0.01	1,4,;	mainlib
13	611	686	0.01	4,17	mainlib
14	606	816	0.01	TRIM	pesticide
15	602	762	0.01	2-O;	mainlib
16	600	723	0.01	3-EH	mainlib
17	597	692	0.00	3-BL	mainlib
18	595	711	0.00	5,9,;	mainlib

Dibenzo[b,k][1,4,7,10,13,16]hexaoxacyclooctadecin, 6,7,9,10,17,18,20,21-octahydro-
 Formula C20H24O6, MW 360, CAS# 14187-32-7, Entry# 83860
 Dibenzo-18-crown-6-ether



NL: 9.99E2
 veh2#741-745 RT: 17.27;17.34 AV: 5
 SR: 73 17.53;18.33 ,16.71-17.12;1: + c
 Full ms [50.00-650.00]



NL: 9.99E2
 SI 931, RSI 932, mainlib, Entry# 83860,
 CAS# 14187-32-7,
 Dibenzo[b,k][1,4,7,10,13,16]hexaoxac-
 yclooctadecin,
 6,7,9,10,17,18,20,21-octahydro-

Raw data - Library entry

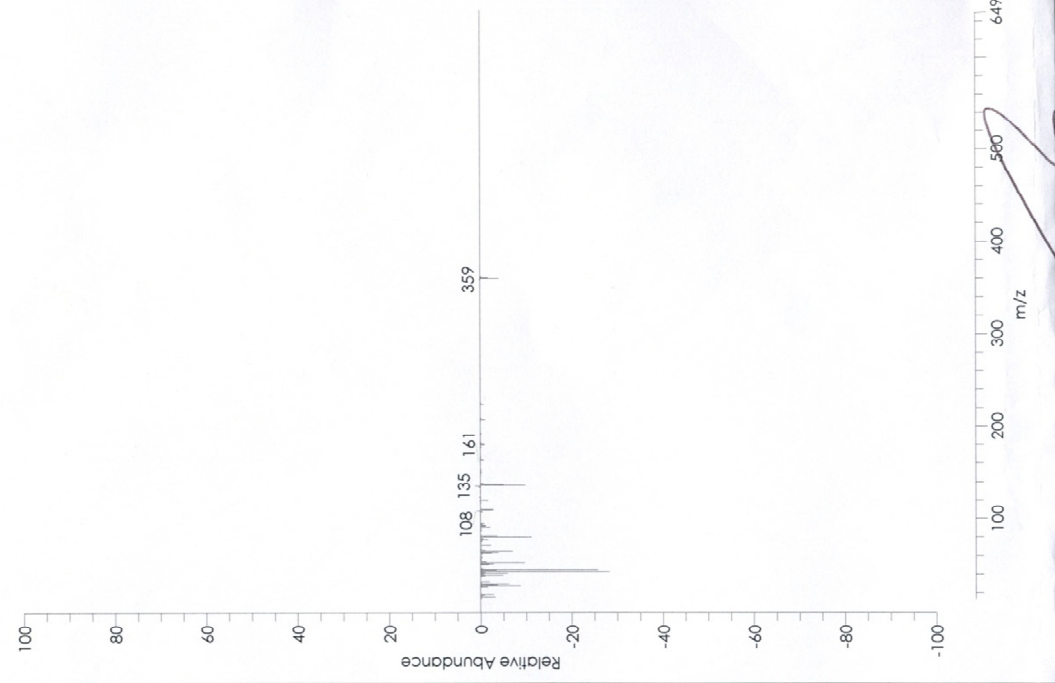


Figure 1 : Resultat d'analyse au CGMS réalisé sur un chromatographe TRACE GC ULTRA THERMO couplée à un spectromètre de masse D.S.QII THERMO

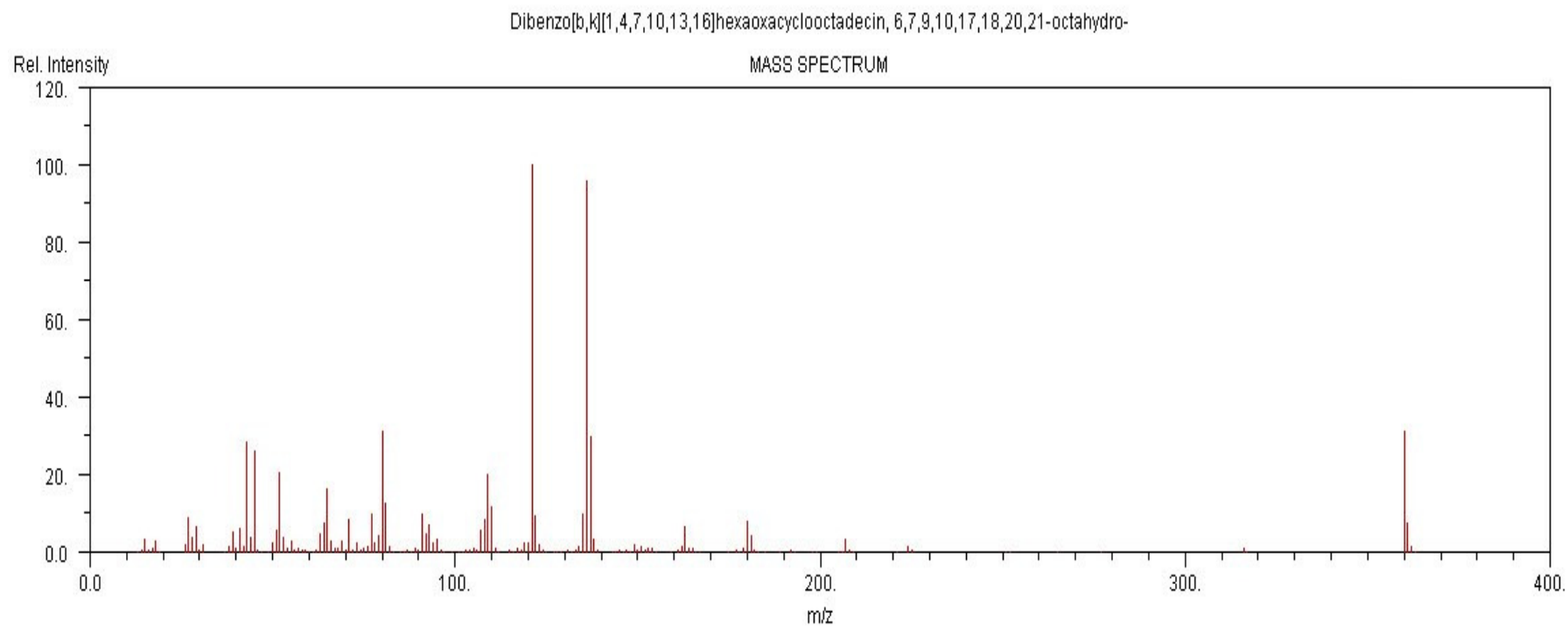


Figure II : Spectre de masse de référence du Dibenzo-18-crown-6

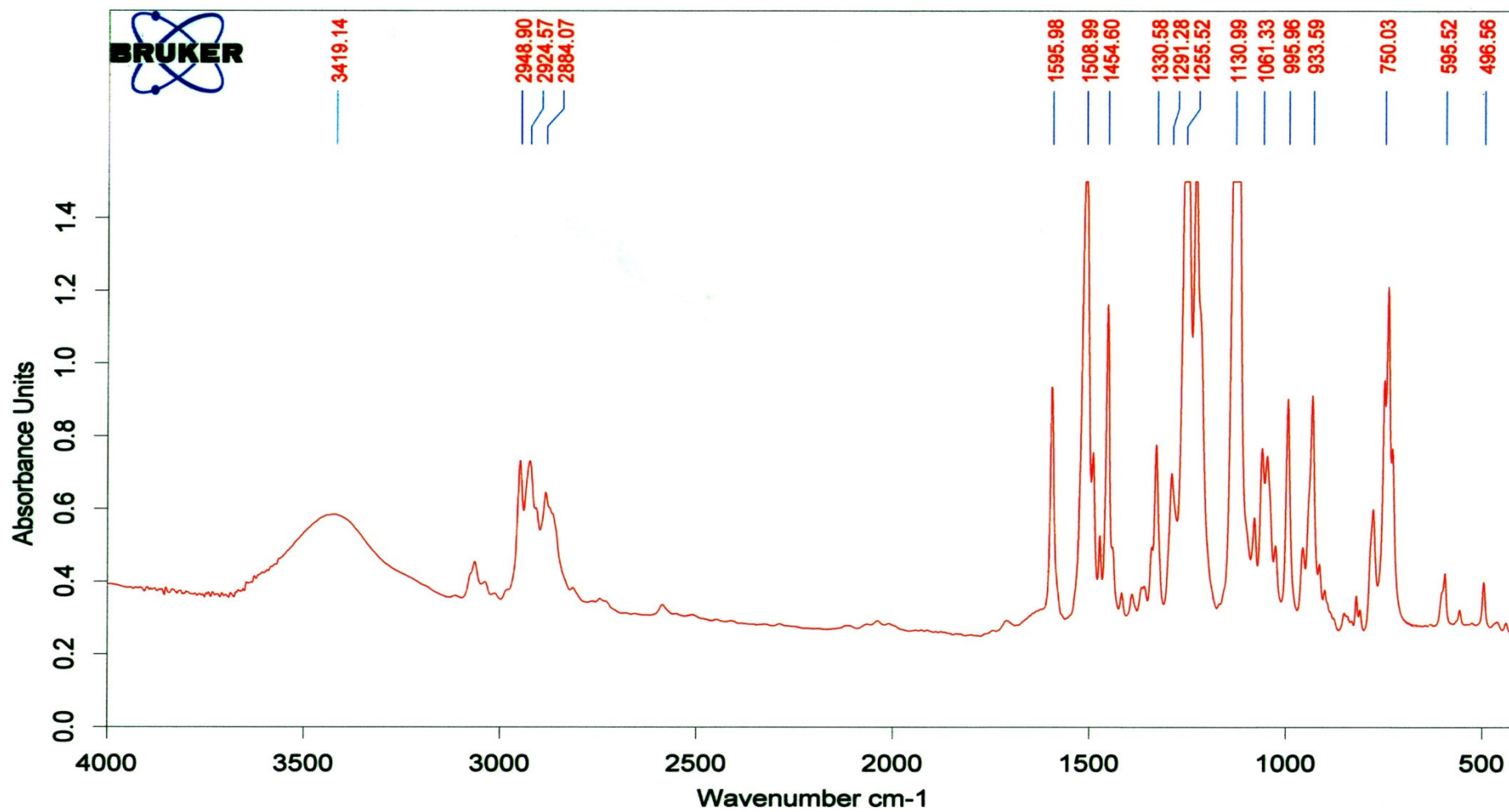


Figure III : Spectre d'IR de Dibenzo-18-crown-6

Spectre d'IR est réalisé sur l'appareil de type Bruker – Alpha-T

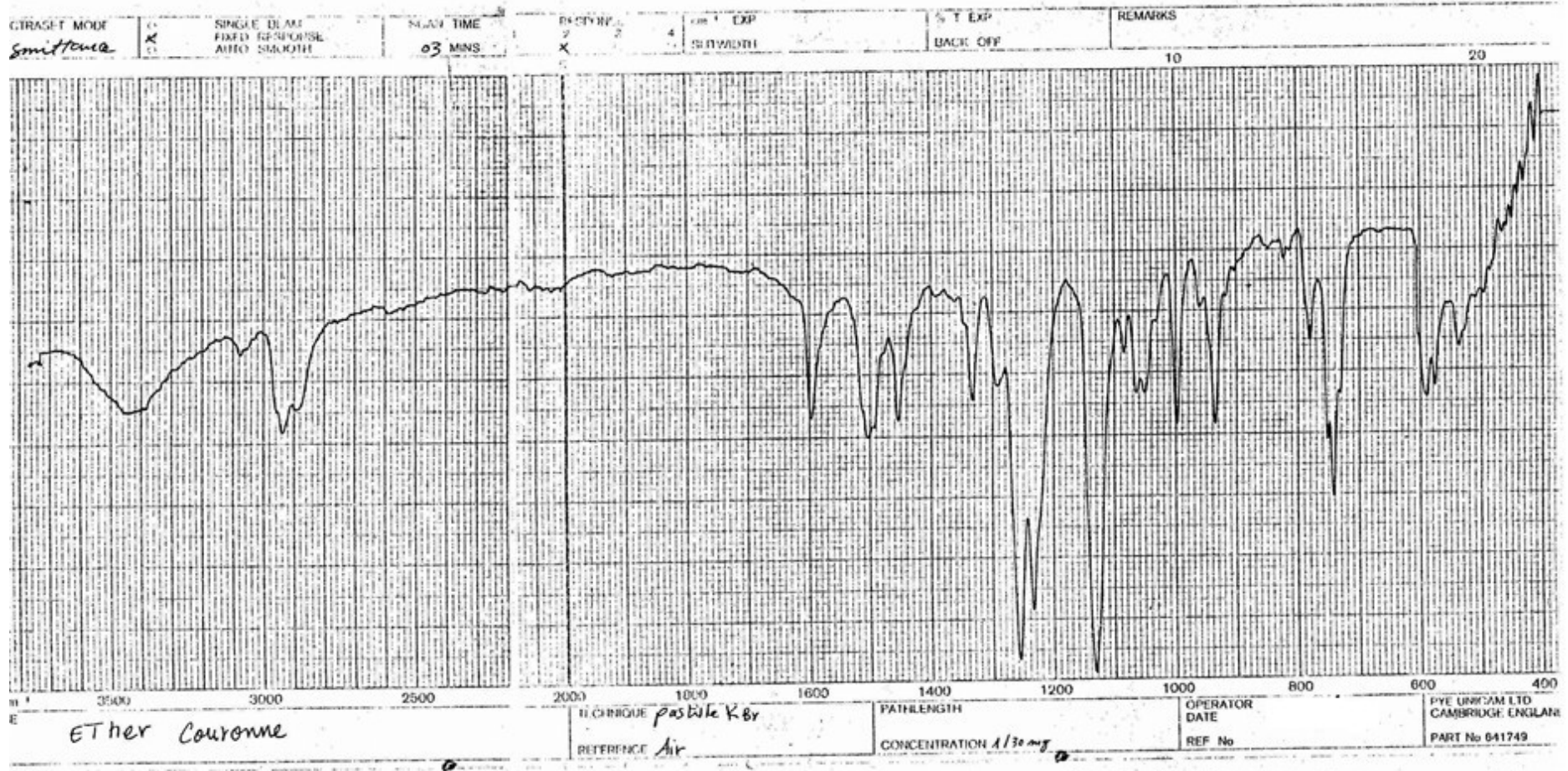


Figure IV : Spectre d'IR de référence de Dibenzo-18-crown-6

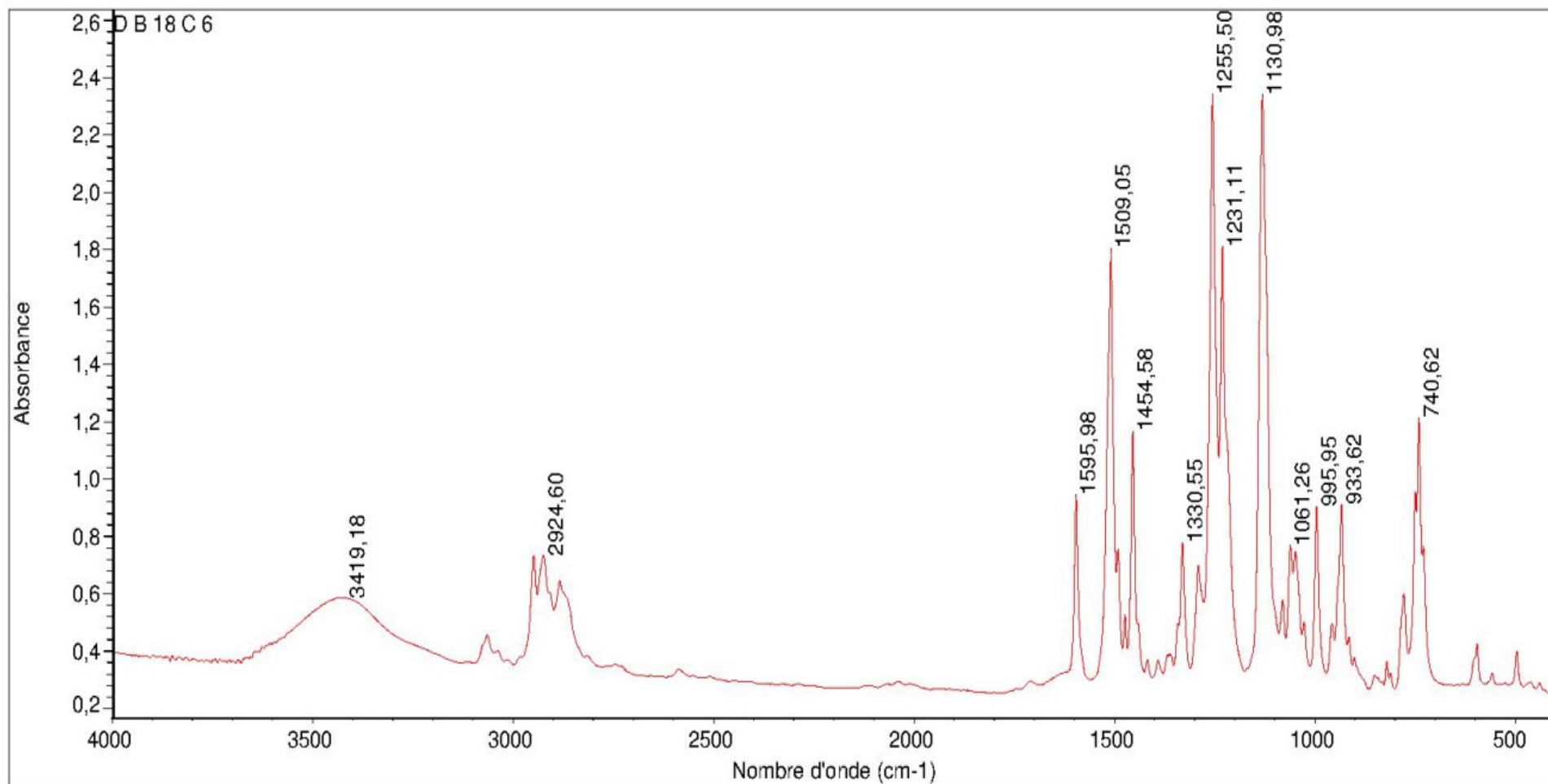


Figure V : Spectre d'IR de DB-18-C-6 après régénération

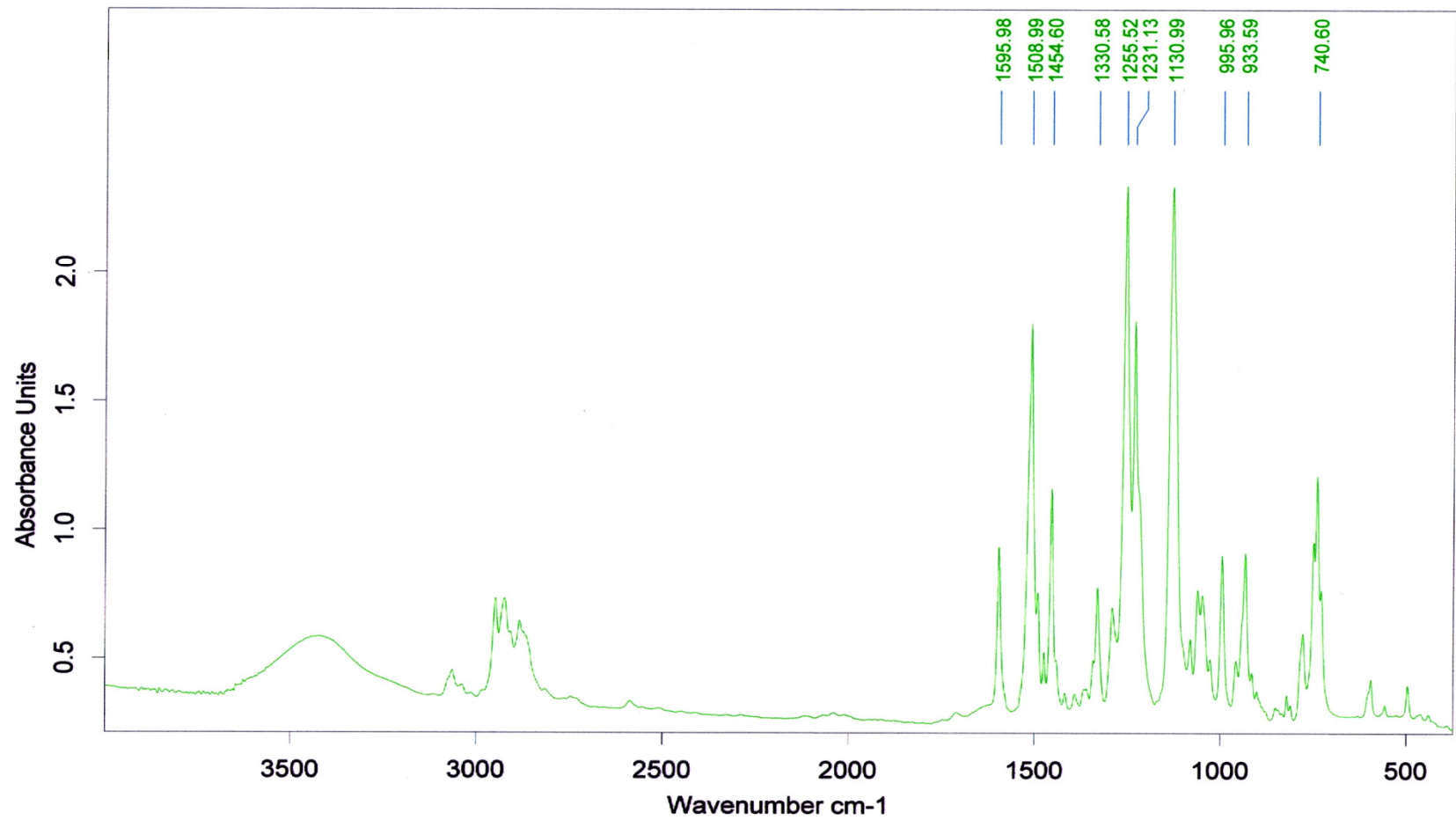


Figure V : Spectre d'IR de DB-18-C-6 après régénération

Table infrarouge – IR

L'interprétation des spectres infrarouge nécessite de connaître les bandes d'absorption. La table IR ci-dessous indique les absorptions IR des différents groupes fonctionnel.

Table infrarouge – IR

Tableau A

Fréquence de la vibration	Type de vibrations	Composé ou structure élémentaire
3450	Vibration de valence du groupement hydroxyle libre	-OH
2850	Vibration de valence C-H	Les alcanes
1600	Vibration de valence C=O	Dérivés de l'acide carbonique
1500	Vibration de valence C=C	Composé aromatique
1450	Vibration de déformation =C-H Vibration de déformation -C-H	Composé aromatique et alcane
1340	Vibration de déformation =C-H Vibration de déformation -C-H	Composé aromatique et alcane
1260	Vibration de déformation =C-H	Composé aromatique et alcane
1235	Vibration de déformation -C-H	
1150	Vibration de valence	Ether complexe
1000 - 700	Vibration de squelette C-C et vibration de déformation =C-H	Squelette hydrocarbures

This article was downloaded by: [Abdesselam Saoud]

On: 18 June 2013, At: 22:17

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Desalination and Water Treatment

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/tdwt20>

Liquid-liquid extraction and quantitative determination of tungsten(VI) using macrocyclic reagent (DB-18-C-6) as a thiocyanate complex $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$

A. Saoud^a, N. Nasrallah^b, A. Amrane^c, A.M. Nabieva^d, B. Hamada^a & M. Nabiev^a

^a Petrochemical Synthesis Laboratory, M'Hamed Bougara University of Boumerdes, Algeria
Phone: Tel. +213 24 81 68 48/5 51 20 65 40 Fax: Tel. +213 24 81 68 48/5 51 20 65 40

^b Faculty of Engineering Mechanic and Engineering Processes (USTHB), Laboratory of Engineering Reaction, Algeria

^c National School of Chemistry Rennes, CNRS, UMR 6226, Avenue du Général Leclerc, CS 50837, 35708, Rennes Cedex 7, France

^d Scientific Research Institute of Geotechnologic Problems of Oil, Gas and Chemicals, Baku, Azerbaijan

Published online: 18 Jun 2013.

To cite this article: A. Saoud, N. Nasrallah, A. Amrane, A.M. Nabieva, B. Hamada & M. Nabiev (2013): Liquid-liquid extraction and quantitative determination of tungsten(VI) using macrocyclic reagent (DB-18-C-6) as a thiocyanate complex $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$, *Desalination and Water Treatment*, DOI:10.1080/19443994.2013.809962

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2013.809962>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Liquid–liquid extraction and quantitative determination of tungsten (VI) using macrocyclic reagent (DB-18-C-6) as a thiocyanate complex $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$

A. Saoud^{a,*}, N. Nasrallah^b, A. Amrane^c, A.M. Nabieva^d, B. Hamada^a, M. Nabiev^a

^aPetrochemical Synthesis Laboratory, M'Hamed Bougara University of Boumerdes, Algeria

Tel. +213 24 81 68 48/5 51 20 65 40; Fax: +213 24 81 68 48/24 81 39 39; email: asaoud00@yahoo.fr

^bFaculty of Engineering Mechanic and Engineering Processes (USTHB), Laboratory of Engineering Reaction, Algeria

^cNational School of Chemistry Rennes, CNRS, UMR 6226, Avenue du Général Leclerc, CS 50837, 35708 Rennes Cedex 7, France

^dScientific Research Institute of Geotechnologic Problems of Oil, Gas and Chemicals, Baku, Azerbaijan

Received 24 May 2012; Accepted 6 May 2013

ABSTRACT

In recent years, the extraction using crown ethers has reached a resounding success in different scientific and technical fields. In this work, the authors report the results of the main steps of extraction and determination (proportioning) of the tungsten ion (VI) using a chloroformed solution of crown ether. The dibenzo-18-C-6(2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadeca-2,11-diene according to the IUPAC systematic nomenclature). The identification and quantification of W(VI) using the absorption spectrum, the influence of the necessary reagents, the needed acidity level for complete extraction and complexation of W(VI) using a crown ether, and the influence of multivalent metal ions were examined, considering that the sensitivity, selectivity, and detection limits have been determined. This system obeys Beer's law in the range of 0.18–18.3 $\mu\text{g cm}^{-3}$ of tungsten with a molar absorption of $1.6 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 415 nm and the detection, quantification limits were, respectively, equal to 0.7–1.8 $\mu\text{g cm}^{-3}$. The developed method was applied for the extraction of W(VI) in the high speed steel (HSS): HS2-9-1-8 containing 2% W, 9% Mo, 1% V, and 8% Co.

Keywords: Dibenzo-18-crown-6; Tungsten; Complexation; Extraction; High speed steel

1. Introduction

There are several methods for the extraction and the quantification of tungsten. Each method has its advantages and disadvantages. In many cases, the majority of heavy metals interfere with the extraction and quantification of tungsten by existing methods:

hydrochloric acid solutions by neutral organophosphorus compounds and high molecular weight amines, with mesityl oxide, electrothermal atomic absorption spectrometry after hydrolysis and selective removal of tungsten by liquid–liquid extraction, using the ion pairing reagent procaine hydrochloride, etc. [1–4]. For this reason, these metals must previously be complexed or eliminated.

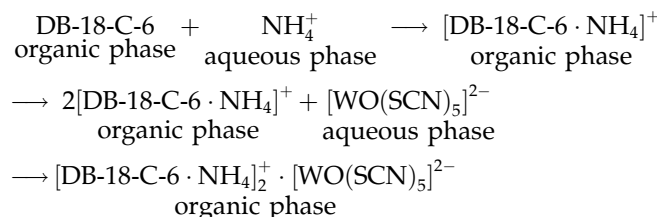
*Corresponding author.

The importance of this work is related to the fact that a liquid-liquid extraction method for the quantification of W(VI) has been developed, as well as a spectrophotometric method that allows control of the amount of tungsten in tungsten-contaminated waters, as well as in the analysis of steels.

The crown ethers selectively extract cations such as Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , by taking a positive charge. This favors the extraction of highly polarized anions of iodides, cyanides, and thiocyanates of heavy metals (Bi(III), Co(II), Mo(V), W(V), etc.). Synthesis of crown ether 4-acrylamidobenzo-18-crown-6 (ABCE) functionalized polyacrylamide (PAAm) gel beads. In nitric acid, the extraction efficiency is found to be high (>80%) when the number of hydrogen ions in aqueous phase is less than that of ABCE molecules attached to hydrogel backbone.

Among many crown ethers synthesized for the extraction, the most frequent ones used are 15C5, B15C5, 18C6, DCH18C6, DB24C8, and the DB18C6 [5–12].

The extraction mechanism may be presented as follows:



The effect of structural studies of the crown's ring size variation, lipophilic, and acidic group attachments for lariat ethers with carboxylic and other acidic groups on the selectivity and efficiency of metal cations transport has also been presented. The effect of a counter anion presence is also discussed. Examples of metal ions' selective removal using various other ion carriers such as calixarenes, calixcrown ethers, cyclodextrins and their polymers, as well as acyclic polyethers are also examined [13].

Facilitated transport of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) across polymer inclusion membranes doped with imidazole azocrown ethers. The influence of azocrown ether concentration on metal ions transport across PIM was studied. The initial fluxes of transported metal ions depend on the hydrophile-lipophile balance and the molecular volumes of azocrown ethers. Cellulose triacetate membranes doped with imidazole azocrown derivatives as fixed carriers have been prepared and applied for the investigation of facilitated transport of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) ions

from aqueous nitrate source phase ($C_{\text{Me}} = 10^{-3} \text{M}$, $\text{pH} = 5.0$), the transport selectivity of the polymer inclusion membranes [14,15].

The extraction of uranium from the concentrated brine rejected by integrated nuclear desalination systems, three innovative and efficient methods of uranium extraction have been proposed: Resin grafted with calixarene; magnetic separations; and canal system with braid adsorbents. The resin grafted with calixarene; this method has the advantage of very high selectivity. Its performances, especially for large-scale extraction, still need further R&D and optimization [16].

5-(4-Pyridyl) nonane was evaluated as a solvent for trace amounts ($<5 \times 10^{-5} \text{M}$) tungsten (VI) from aqueous chloride-thiocyanate solutions. Remarkable improvements in metal extractability have been observed on the addition of SCN^- to aqueous solutions of hydrochloric acid. Extreme partition coefficients are obtained from 0.1M HCl in 0.2M KSCN. Decreases in the extractability of metal are produced by relatively high ($>0.5 \text{M}$) SCN^- concentration and increased concentration of acid in support. Data analysis of slope, under the optimal conditions, indicates the most probable composition of the extractable species to be $\text{WO}_2(\text{SCN})_2.2 \text{PYN}$. Neutral anions have no significant effect on the D values (complex extraction, %). Behavior of a number of metal ions was tested considering the optimal conditions for water extraction. The survey shows that the reagent has great potential for the preconcentration of a number of metal ions, including the common toxins [17].

In our work, we have developed the extraction method which is accurate and sensitive and presents the advantage of progressing rapidly and is characterized by a high selectivity and specificity. In addition, a prior separation of the mixture's components is not needed.

2. Experimental

2.1. Materials and methodology

To optimize the process, the following solutions were used: $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at 10^{-4}M , DB-18-C-6 at 0.005M (chloroformed solution), solution of SnCl_2 at 40%, solution of NH_4SCN at 20%, concentrated hydrochloric acid and acetone (All reagents used are chemically pure), and Spectrophotometer Pye Unicam UV-visible 87000.

The experience has shown that crown ethers 18-C-6 and DB-18-C-6 form the most stable cationic complex with K^+ and NH_4^+ in an organic phase. In the case of the complexation of the K^+ ion and using the

DB-18-C-6, the size (diameter) of K^+ ions (0.267 nm) and NH_4^+ (0.278 nm) is consistent with the size of the crown ethers molecules cavity (0.26–0.32 nm). These cationic complexes strongly attract the anionic complexes found in the aqueous phase $[BiI_4]^-$, $[Co(SCN)_4]^{2-}$, $[MoO(SCN)_5]^{2-}$, $[WO(SCN)_5]^{2-}$, etc.

To quantify the W(VI) in a solution using a crown ether it is necessary to determine the following factors: the maximum adsorption of the associate of $[DB-18-C-6 \cdot NH_4]_2^+ \cdot [WO(SCN)_5]^{2-}$, to determine the efficiency of crown ethers for the extraction of the anionic complex of $[WO(SCN)_5]^{2-}$, to study the influence of different solvents on the performance of the extraction of anionic complex $[WO(SCN)_5]^{2-}$, to study the influence of different solvents on the yield of the extraction process of the anionic complex $[WO(SCN)_5]^{2-}$, the evaluation of the influence of the molar ratio of reagents on the absorbance of the associate, the evaluation of the influence of acidity on the complexation and quantitative extraction of the anionic complex $[WO(SCN)_5]^{2-}$, and the evaluation of the influence of bivalent and trivalent metal ions.

2.2. Procedures

2.2.1. Procedure 1: Absorption spectrum of the complex $[DB-18-C-6 \cdot NH_4]_2^+ \cdot [WO(SCN)_5]^{2-}$

In order to determine the maximum adsorption experimentally, the following experiments have been realized: in a 50 cm³ separating funnel, 10.00 cm³ of calibrated solution of W(VI) at 1.10^{-4} M have been transferred (1.00 cm³ of this solution contains 18.385 µg of tungsten). About 10 cm³ of concentrated HCl, 3.0 cm³ of 40% SnCl₂ solution, and 5.0 cm³ of 20% NH₄SCN solution were taken and diluted to 30 cm³ (using water). After 15 min, add 1.00 cm³ of acetone and 10.00 cm³ of chloroformed solution of DB-18-C-6 at 5×10^{-3} M were added, and the mixture was agitated for 10 s to separate the organic phase (yellow) and the maximum absorption of the organic phase was determined.

2.2.2. Procedure 2: Calibration curve

In six separating funnels, add respectively, 1.00, 3.00, 5.00, 8.00, and 10.00 cm³ of a calibrated solution of W(VI) at 10^{-4} M (1.0 cm³ of this solution contains 18.38 µg of W(VI)). The optimized reagents are introduced and then the extraction and the measurement of the absorbance at the wavelength of 415 nm were performed, as described above.

2.2.3. Procedure 3: determination of tungsten in HS2-9-1-8

In a 100 cm³ glass, 1 g of pulverized high speed steel (with an accuracy of 0.0002 g) was taken and then 20 cm³ of concentrated HNO₃ and 1 cm³ of 10% H₂O₂ were added. A slow heating until the dissolution of the taken sample was carried out. A yellowish precipitate of H₂WO₄ was obtained. The filtered precipitate obtained with glass filter No 3 was filtered, and then the precipitate deposited on the filter (2–3 times) was washed with small portions of HNO₃ (1:4). About 20 cm³ of NaOH solution at 1 M was added and the obtained liquid was recovered in a 50 cm³ gaged flask and diluted to the graduation gage (the mark) by distilled water; 1 cm³ of this solution theoretically contains 0.4 mg of tungsten. In a 25 cm³ gaged flasks take 1 cm³ of the solution obtained and dilute it with distilled water to the mark of the flask. About 1 cm³ of this diluted solution contains 16 µg of tungsten, so the final tungsten solution recovered was at a concentration of 10^{-4} mole l⁻¹. About 10.00 cm³ of the prepared solution was then transferred in a 50 cm³ separating funnel; 10 cm³ of concentrated HCl, 3.0 cm³ of 40% SnCl₂ solution, and 5.0 cm³ of 20% NH₄SCN solution were added and the mixture was diluted to 30 cm³ using water. After 15 min, add 1.00 cm³ of acetone and 10.00 cm³ of a chloroformed solution of DB-18-C-6 at 5×10^{-3} M were added. The mixture was mixed for 10 s and the organic phase (yellow) was separated. The measurement of the organic phase absorbance in comparison with the chloroformed solution of DB-18-C-6 was determined and the amount of W was deduced from the calibration curve.

3. Results and discussion

3.1. Absorption spectrum of the complex

The absorption spectrum of the complex $[DB-18-C-6 \cdot NH_4]_2^+ \cdot [WO(SCN)_5]^{2-}$ was shown by procedure 1. The results are presented in Fig. 1. The maximum absorption of the ionic associate $[DB-18-C-6 \cdot NH_4]_2^+ \cdot [WO(SCN)_5]^{2-}$ was 415 nm. The molar absorption coefficient (factor) of the colored complex was $\epsilon \approx 1.6 \times 10^4$ mol⁻¹ cm⁻¹ at the wavelength $\lambda = 415$ nm.

3.2. The choice of crown ethers for the complete extraction of the anionic complex $[WO(SCN)_5]^{2-}$

Using the same method of operation mentioned above, a series of crown ethers with different concentrations (from 1×10^{-3} to 5×10^{-3} M) were used to

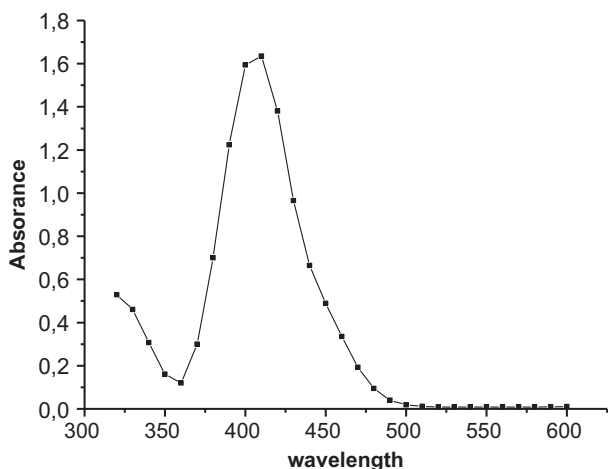


Fig. 1. Absorption spectrum of the complex $[\text{DB-18-C-6} \cdot \text{NH}_4]_2^+ \cdot [\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$.

determine the reagent adequate for our manipulation. The results are presented in Fig. 2 showing that the crown ethers, DB-18-C-6, were more effective than 15-C-5, Benzo-15-C-5, DCH-18-C-6, 18-C-6.

(D: Complex extraction, %).

3.3. Effects of different solvents on the extraction yield of the anionic complex $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$

Using the same method of operation mentioned above, a series of organic solvents were used to determine the reagent adequate for our manipulation. The extraction of the complex $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ from certain solutions, depends on the nature of the solvents. To

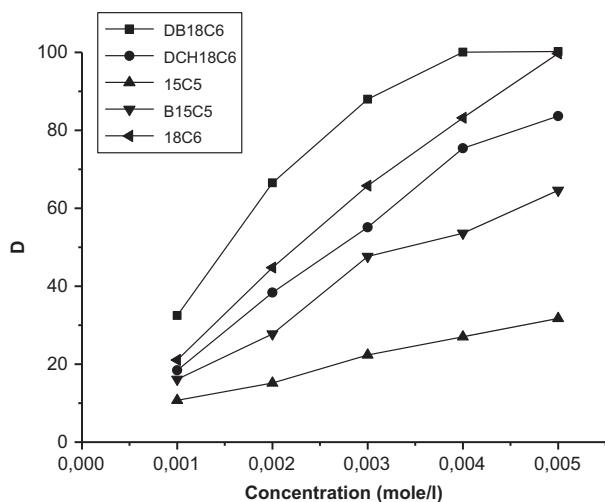


Fig. 2. Study of the dependence between the extraction degree of the anionic complex $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ and certain crown ethers of different concentrations.

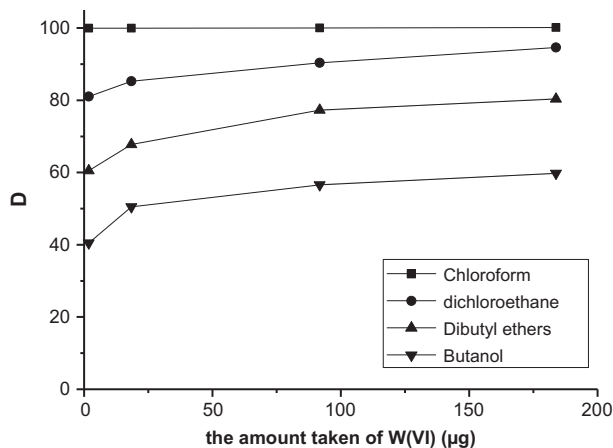


Fig. 3. Effects of different solvents on the extraction yield.

mark this influence, different solutions of DB-18-C-6 were used in the following solvents: chloroform, dichloroethane, dibutylether, and butanol.

For this purpose, a series of samples have been initially prepared of the anionic complex $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ from a calibrated solution of W(VI) at 1×10^{-4} M, for a given concentration of DB-18-C-6 (5×10^{-3} M) in the various solvents mentioned above. The results are presented in Fig. 3 showing that among the solvents used, the most effective was chloroform.

3.4. The effect of the concentration of the crown ether DB-18-C-6

Using the same operating method mentioned previously, the concentration (10^{-3} – 5×10^{-3} M) of the solution of DB-18-C-6 was varied to determine the optimal concentration. The results are presented in Fig. 4 showing that the optimal concentration of the

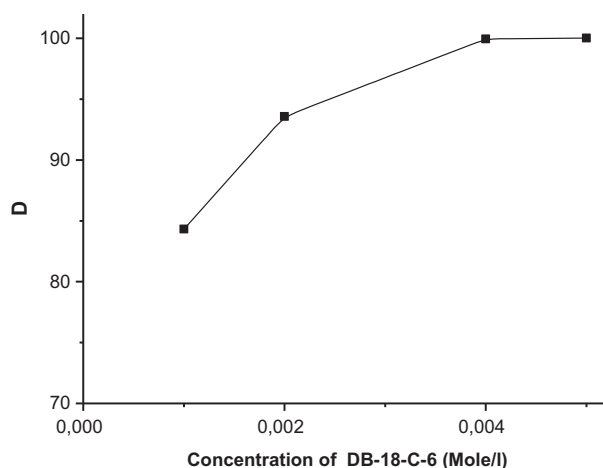


Fig. 4. Influence of the concentration of DB-18-C-6 on the extraction degree of W(V).

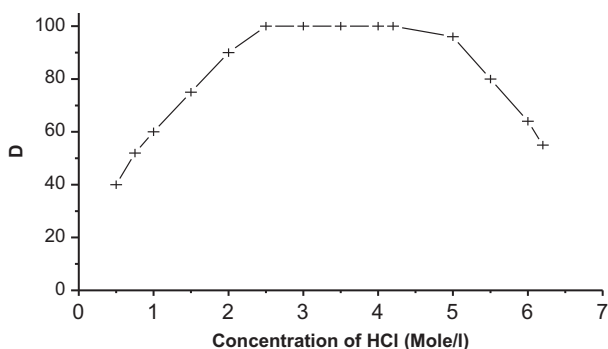


Fig. 5. Optimization of medium acidity for the extraction of $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$.

crown ether *DB-18-C-6* reagents was used for a complete extraction of $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$.

3.4.1. Choice of reducing agents for the reduction of W(VI) to W(V)

For the reduction of W(VI) various reducing agents have been suggested such as the amalgam of tin, Sn^{2+} in a concentrated hydrochloric acid environment, a mixture of Sn^{2+} and Ti(III) in acidic environment (HCl at 4 M). As a reducing agent, a solution of SnCl_2 was used. It was experimentally found that for the reduction of W(VI) , it is necessary to introduce 3.0 cm^3 ($5.4 \times 10^{-3} \text{ M}$)/ 4.0 cm^3 ($7.2 \times 10^{-3} \text{ M}$) of SnCl_2 solution at 40%.

3.4.2. Optimization of the medium acidity for the extraction of the anionic complex $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$

Using the same operating method as mentioned above, the amount of hydrochloric acid ($1\text{--}15 \text{ cm}^3$) can be varied and the corresponding results are presented in Fig. 5 showing that the optimal amount of acid was 3 cm^3 . A complete extraction of $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ was achieved at a starting HCl concentration of 2.5 M. At this level of acidity, the W(VI) was reduced to W(V) causing the formation of tungstyl ion WO^{3+} and its complexation occurred in the presence of NH_4SCN . On the other hand, as this acidity stabilizes the positive charge of the crown ether and the fixed ion complex formed $[\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$. It should be taken into consideration that the use of a large amount of HCl negatively affected the extraction; this can be explained by the gradual substitution of ligands (SCN^-) by the Cl^- ions, after which the coloration (staining) intensity decreased and the WO^{3+} ions transformed progressively into WCl_5 or $[\text{WOC}_5]^{2-}$.

3.4.3. Optimization of the amount of NH_4SCN

Using the same procedure as mentioned above, the amount of NH_4SCN can be varied thereby leading to an optimal amount of NH_4SCN is 4.0 cm^3 or 5.2×10^{-3} mole.

Table 1
Comparison of the developed method with other methods

Reagents	Blue thiazolyl, MTT	Hydrochloride ethopropazine (EPH) and thiocyanate	3-hydroxy-2 - (2'-thienyl)-4-oxo-4H-1-benzopyran (HTB) ligand—metal = 1:2	Crown ether and thiocyanate 2 <i>DB-18-C-6</i> : W
λ_{max} (nm)	415	404	415	415
ϵ ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	2.8×10^4	1.2×10^4	6.65×10^4	1.6×10^4
Obeys Beer's law in the range ($\mu\text{g cm}^{-3}$)	0–8.8	2.3–12.9	0–2.8	0.18–18.3
Detection limit ($\mu\text{g cm}^{-3}$)	0.27	–	–	0.7
Quantification limit ($\mu\text{g cm}^{-3}$)	0.92	–	–	1.8
Sandell's sensitivity ($\mu\text{g cm}^{-2}$)	–	0.02003	0.0029	0.0306
Solvent	Chloroform	Chloroform	Dichloromethane	Chloroform
Interfering ions	Mo(VI) , V(V) , Cu(II) , U(VI) , Pt(IV)	Mo(VI) , V(V) , Pt(IV)	Pt(IV) , U(VI) , Mo(VI) , Re(VII) , PO_4^{3-}	Pt(IV) , U(VI) , Re(VII) , Au(III) and PO_4^{3-} less than $50 \mu\text{g/ml}^{-1}$ do not interfere
Ref.	[5]	[6]	[7]	

Table 2
Determination of W(VI) in high-speed steel: HS2-9-1-8

Exp.	X_i	\bar{X}	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	S	$S_{\bar{X}}$	S_r	$tS_{\bar{X}}$	$tS_X, \%$
1	99.85	99.88	-0.30	0.0900	0.1872	0.0764	0.0019	0.1963	0.1945
2	100.07		+0.19	0.0361					
3	99.78		-0.10	0.0100					
4	99.75		-0.13	0.0039					
5	99.80		-0.08	0.0064					
6	100.05		+0.17	0.0290					
			0.97	0.1754					

Note: X_i : Content in W(VI) %; \bar{X} : Arithmetic mean; Σd^2 : The sum of the square deviations of the mean value; S: Standard deviation; S_r : Standard deviation relative; $S_{\bar{X}}$: Standard deviation means; and $tS_{\bar{X}}$: Interval probability.

3.5. Calibration curve

After having optimized the necessary amounts of reagents, a plot of the calibration curve can be realized. The experiment is shown by procedure 2. The detection limit and the quantification limit are, respectively equal to 0.7 and 1.8 $\mu\text{g cm}^{-3}$. The relative error is 0.65%. The method thereby elaborated (developed) allowed the determination (dosage) of certain amounts of W(VI) in the range of 1.838–183.85 μg . The molar extinction coefficient corresponding to 415 nm was equal to $\varepsilon = 16,000$.

3.6. Influence of the presence of other metal ions

It was experimentally determined that the hundredfold addition of Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , and Bi(III) to the solution of W(VI) did not interfere with its identification and dosage. This is confirmed by the identical results obtained in both cases (the presence and absence of these ions).

However, it has been observed that thiocyanate complexes of Fe(III) and Bi(III) are extracted simultaneously. However, the Fe(III) is reduced during the formation of the complex of W(V) in the presence of reducing agent used Sn(II). On the opposite side, a small concentration of Bi(III) and Vanadium (V) did not interfere with the determination of W(V). The Co (II) in the conditions of the dosage of W(V) did not form a complex with the thiocyanate ions (on the one hand, the environment is strongly acidic, and on the other hand the concentration of the thiocyanate was not sufficient).

Copper ions are reduced during the determination of W(V) and precipitated in the form of CuSNC (it was separated by filtration). Molybdenum (VI) must be extracted first from a solution of HCl at 6N using diethyl ether or hexane. Vanadium (V) and W(VI)

remain completely in the aqueous solution. The presence of small amounts of Pt(IV), U(VI), Re(VII), and Au(III) ions (50 μg) did not interfere with the determination of W(VI).

3.7. Comparison of the developed method with other methods

There are several existing spectrophotometric methods for the determination of W(VI), the comparative study between our method of work and previous work is represented in Table 1.

3.8. Determination of tungsten in high speed steel HS2-9-1-8

The method for the determination of tungsten in high speed steel HS2-9-1-8 containing 2% of W, 9% of Mo, 1% of V, and 8% of Co, is shown by procedure 3.

Note: The volume of the diluted solution taken is 10.00 cm^3 and contains theoretically 160 μg of W(VI). When performing the analysis, six parallel results were found: 99.65, 100.05, 99.75, 99.80, 99.84, and 100.02, the results of mathematical treatment dosage of W(VI) in high speed steel HS2-9-1-8 are given in Table 2.

Using the criterion value t with the liberty degree $f = n - 1$ and probability equal to 0.95, the confidence interval: $tS_{\bar{X}} = S_X \cdot t_{0.95} = 0.0764 \times 2.57 = 0.1963$, $\% tS_X = 0.1963 \times 100/99.88 = 0.1965$. The results found were considered with a confidence interval of: 99.88 at 100.07.

The analysis of the results obtained indicated that the results were in the range of 99.68–100.07% with a probability of 0.95.

4. Conclusion

A method for the identification and dosage of W(VI) based on the formation of the ionic associate

of yellow colored $[\text{DB-18-C-6} \cdot \text{NH}_4]_2^+ \cdot [\text{WO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ was developed for the determination of W(VI) in the presence of bivalent and trivalent metal ions. The maximum absorption of this complex was 415 nm.

The molar absorption coefficient of the colored complex was $\varepsilon \approx 1.6 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at the wavelength $\lambda = 415 \text{ nm}$. The detection limit and quantification limit are, respectively, equal to $0.7\text{--}1.8 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. By this method the dosage in the range of $1.8\text{--}183 \mu\text{g}$ of W(VI) was realized.

The method developed was applied for the determination of tungsten (VI) in the HSS (high speed steel): HS2-9-1-8 containing 2% of tungsten. The results were processed by a statistical method. The results of the analysis were in the range of 99.66–100.04% with a probability of 0.95.

Symbols

- λ_{max} — the wavelength, nm
 ε — the molar absorption coefficient, $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

References

- [1] T. Sato, K. Sato, Liquid-liquid extraction of tungsten (VI) from hydrochloric acid solutions by neutral organophosphorus compounds and high molecular weight amines, *Hydrometallurgy* 37 (1995) 253–266.
- [2] V.M. Shinde, S.M. Khopkar, Liquid-liquid extraction of tungsten(VI) with mesityl oxide application to an alloy steel, *Talanta* 16 (1969) 525–529.
- [3] W. Saab, A. Sarda, G. Cote, Determination of trace metals in high-purity tungsten hexafluoride by electrothermal atomic absorption spectrometry after hydrolysis and selective removal of tungsten by liquid-liquid extraction, *Anal. Chim. Acta* 248 (1991) 235–239.
- [4] M.S. El-Shahawi, L.A. Al Khateeb, Spectrofluorometric determination and chemical speciation of trace concentrations of tungsten species in water using the ion pairing reagent procaine hydrochloride, *Talanta* 88 (2012) 587–592.
- [5] V.D. Lekova, K.B. Gavazov, A.N. Dimitrov, Application of a ternary complex of tungsten(VI) with 4-nitrocatechol and thiazolyl blue for extraction-spectrophotometric determination of tungsten, *Chem. Pap.* 60 (2006) 283–287.
- [6] P.M. Saraswati, J.S. Haramappa, Extractive spectrophotometric determination of tungsten (VI) in alloy steels using ethopropazine hydrochloride, *Anal. Sci.* 18 (2002) 913.
- [7] N. Agnihotri, J.R. Mehta, Extractive spectrophotometric determination of tungsten(VI) using 3-hydroxy-2-(2'-thienyl)-4-oxo-4H-1-benzopyran, *J. Anal. Chem.* 94 (2004) 341–345.
- [8] M. Nabiev, K. Hammoudi, Mise au point d'une méthode de dosage de la vitamine B₁₂ à l'aide des éthers couronnes [Development method of vitamin B₁₂ determination using crown ethers], *STP Pharma Pratiques, Paris, Société Française des Sciences et Techniques Pharmaceutiques* 10 (2000) 145–148.
- [9] A. Saoud, M. Nabiev, A. Nabieva, B. Hamada, Extraction spectrophotometric method of determining molybdenum by dibenzo-18-C-6, *Azerbaijan J. Chem.* 4 (2009) 158–162.
- [10] M. Sivanatham, B. Venkata Rao Tata, C. Anand Babu, Synthesis of crown ether functionalized polyacrylamide gel beads and their extraction behaviour for strontium ions, *Desalin. Water Treat.* 38 (2012) 8–14.
- [11] N. Papadoyannis, G.K. Sarris, Determination of dibenzo-18-crown-6-potassium ferricyanide and ferrocyanide complexes by combined liquid chromatography-flame atomic absorption spectrometry, *Anal. Lett.* 21 (1988) 21–28.
- [12] M. Lauth, P.H. Gramain, Ion chromatographic separation on silica grafted with benzo-18-C-6 crown ether, *J. Liq. Chromatogr.* 8 (1985) 2403–2415.
- [13] W. Walkowiak, C.A. Kozlowski, Macrocyclic carriers for separation of metal ions in liquid membrane processes, *Desalination* 240 (2009) 186–197.
- [14] M. Ulewicz, K. Sadowska, J.F. Biernat, Facilitated transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) across polymer inclusion membranes doped with imidazole azocrownethers, *Desalination* 214 (2007) 352–364.
- [15] J. Ramkumar, B. Maiti, P.K. Mathur, K. Dhole, Crown ethers as carriers for the transport of anionic thiocyanate complex of uranyl ion across a bulk liquid membrane, *Sep. Sci. Technol.* 35 (2000) 2535–2541.
- [16] H. Sodaye, S. Nisan, C. Poletiko, S. Prabhakar, P.K. Tewari, Extraction of uranium from the concentrated brine rejected by integrated nuclear desalination plants, *Desalination* 235 (2009) 9–32.
- [17] M.I. Butt, A. Mamooun, R. Siddique, M. Ejaz, Solvation of thiocyanate complexes of tungsten(VI) (by 5-(4-pyridyl) nonane) from aqueous hydrochloric acid solutions, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 88 (2005) 231–239.

**AZƏRBAYCAN
KİMYA JURNALI**

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI

4 • 2009

**AZERBAIJAN
CHEMICAL JOURNAL**

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF AZERBAIJAN

**АЗЕРБАЙДЖАНСКИЙ
ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ**

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası

AZƏRBAYCAN KİMYA JURNALI

№ 4 2009

Əsası 1959 il.
İldə 4 dəfə çıxır.

Redaksiya heyəti:

T.N.Şahmurov (*Baş redaktor*),
H.M.Fərəcov (*məsul katib*),

A.M.Əliyev, R.H.Rizayev, K.İ.Sadıxov,
A.H.Azizov, M.İ.Rüstəmov, M.A.Məmmədov,
N.M.Seyidov, V.M.Fərzəliyev, M.M.Əhmədov

Bakı

©Azərbaycan Milli Elmlər akademiyası
Kimya Elmləri bölməsi

Jurnal Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Kimya Problemləri
İstitutunun aşağıdakı əməkdaşları tərəfindən yığılmış və səhifələndirilmişdir.

İ.H.Məlikova,
R.Y.Ağayeva,
S.N.Səlimxanova
S.O.Qurbanova

Redaktor: Z.A.Zaytseva.
Texniki redaktor: M.R.Manafov.

Redaksiyanın ünvanı: Az 1 143, Bakı, H.Cavid pr. 29, AMEA Kimya Problemlər
İstitutu, tel. 438 04 64, E-mail ITPCHT@ITPCHT.ab.az.,
<http://akj.aznet.org>

Azerbaijan National Academy of Sciences

AZERBAIJAN CHEMICAL JOURNAL

№ 4 2009

Founded in 1959

Issue 4 times per year

Editorial Board:

T.N. Shahtakhtinsky (*Chief Editor*)
G.M. Farajev (*Executive secretary*),

A.M.Aliyev, R.G.Rizayev, K.I.Sadikhov,
A.G.Azizov, M.I.Rustamov, M.A.Mamedyarov,
N.M.Seidov, V.M.Farzaliyev, M.M.Akhmedov

Baku

© Azerbaijan National Academy of Sciences
Department of Chemical Sciences

The Journal has been composed and imposed by the following collaborators from the Institute of Chemical Problems of the Azerbaijan National Academy of Sciences

I.G.Melikova,
R.Y.Agayeva,
S.N.Selimkhanova
S.O.Gurbanova

Editor: Z.A.Zaytseva.
Technical editor: M.R.Manafov.

Address of editorship: Az1143 Baku, 29 G.Javid ave., The Institute of Chemical Problems of ANAS, Phone: 438 04 64, E-mail: ITPCHT@ITPCHT.ab.az,
<http://akj.aznet.org>

<i>М.К.Мамедов, Р.А.Расулова, М.Д.Ибрагимова</i>	154
ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА(VI) ПРИ ПОМОЩИ МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО ЭФИРА ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 <i>Сауд Абдесселим, А.М.Пабиева, Мохамед Пабиев, Буджсема Хамада</i>	158
К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ВАЛЕНТНЫХ СОСТОЯНИЙ ИОНОВ ВАНАДИЯ В СОСТАВЕ СЛОЖНООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ АММОЛИЗЕ о-КСИЛОЛА И ЕГО 4-ЗАМЕЩЕННЫХ <i>Г.А. Багирзаде</i>	163
ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ 2,2'-МЕТИЛЕН-бис-(4-МЕТИЛ-6-ЦИКЛОДОДЕКАДИЕНИЛ)ФЕНОЛА <i>М.Р.Мирзоева, М.М.Гаджиев</i>	167
ГАЛОГЕНАЛКОКСИЛИРОВАНИЕ ТРИАЛКОКСИВИНИЛСИЛАНОВ <i>Г.М.Талыбов</i>	170
ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ $Sb_2Se_3-Sm_2Se_3$ <i>С.А.Мехдиева</i>	174
СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ АЛКЕНИЛФЕНОЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ В НИХ РАЗЛИЧНЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ <i>И.Г.Мамедов</i>	178
ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $As_2Se_3-Tl_2As_2Se_3Te_3$ <i>И.Г.Алиев, И.И.Алиев</i>	190
ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ВЫБРОСОВ В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (U-, Th-, Ra-, Sr-изотопы) ПРИ ПОМОЩИ САЛЕНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ <i>А.Б.Елчиев, Г.Х.Ходжаев, С.С.Султанзаде, Л.М.Магеррамова, В.А.Елчиев</i>	195
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ И ДЕСТРУКЦИЯ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ <i>Э.А.Мамедов, И.И.Мустафаев</i>	199
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ СОЛИ КРЕМНЕФТОРИСОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ В ApK <i>М.В.Ганбаров, М.Ш.Атаев, Н.М.Биннатова, К.Газвиши</i>	202
КАТАЛИЗАТОР ГИДРИРОВАНИЯ МОНООКСИ УГЛЕРОДА <i>Э.Ф.Кулиев, З.Г.Курбанов, Г.З.Сулейманов</i>	207
ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ МЕТАЛЛЦЕОЛИТНЫХ СИСТЕМ ПО АДСОРБЦИИ n-БУТИЛАМИНА <i>С.Т.Рустамова, Н.И.Аббасова</i>	209
ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТАЛЕЙ ПУТЕМ КОНДЕНСАЦИИ КЕТОНОВ С ОКСИРАПАМИ И ГЛИКОЛЯМИ <i>Ф.М.Агамалиева</i>	213
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ <i>Л.Н.Мамедова, М.М.Агагусейнова</i>	217
ФРАГМЕНТЫ ИЗ ЖИЗНИ И ТВОРЧЕСТВА АКАДЕМИКА ЮСИФА ГЕЙДАР ОГЛУ МАМЕДАЛИЕВА <i>А.М.Кязимов</i>	220

EXTRACTION-SPECTROFOTOMETRIC METHOD OF DETERMINING MOLEBDINUM BY DI-BENZO-18-CROWN-6 <i>S.Abdessalam, A.M.Nabieva, M.Nabiev, B.Hamada</i>	158
ABOUT THE INFLUENCE OF THE VANADIUM IONS VALENCE IN THE COMPLEX OXIDE CATALYSTS COMPOSITION ON THE FORMATION OF MAIN PRODUCTS IN AMMOXIDATION OF <i>o</i>-XYLENE AND ITS 4-SUBSTITUTES <i>G.A.Bagirzade</i>	163
INVESTIGATION OF ANTIOXIDIZING PROPERTIES OF 2,2'-METHYLEN-bis-(4-METHYL-6-CYCLODODECADIENYL)PHENOL <i>M.R.Mirzoyeva, M.M.Gajiyev</i>	167
HALOGENALKOXIDATION OF TRIALKYLVINYLSILANES <i>G.M.Talybov</i>	170
INVESTIGATION OF SYSTEM OF $Sb_2Se_3-Sm_2Se_3$ <i>S.A.Mekhdiev</i>	174
SYNTHESIS OF FUNCTIONAL SUBSTITUTED COMPOUNDS ON THE BASIS OF ALKENYL-PHENOLS AND STUDY OF THEIR VARIOUS DYNAMIC EFFECTS BY NMR SPECTROSCOPY METHOD <i>I.G.Mamedov</i>	178
CHEMICAL INTERACTION AND GLASS FORMATION IN THE $As_2Se_3-Te_3As_2Se_3Te_3$ SYSTEM <i>I.Q.Aliyev, I.I.Aliyev</i>	190
THE WAYS OF NEUTRALIZATION OF RADIOACTIVE ELEMENTS (U-, Th-, Ra-, Sr-izotope) OF ENVIRONMENT BY THE USING OF SALENATE OF ALKALINE METALS <i>A.B.Yolchiev, G.Kh.Khodjayev, S.S.Sultanzadeh, L.M.Magerramova, V.A.Yolchiev</i>	195
ELECTROCATALITICAL DISCOLORATION AND DESTRUCTION OF AZODYES <i>E.A.Mammadov, I.I.Mustafayev</i>	199
INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF SALT FLUOSILICIC ACID IN APC <i>M.V. Ganbarov, M.Sh Atayev, N.M. Binnatova, K.Gazvini</i>	202
CATALYST IS THE HYDROGENATION OF MONOXIDE OF CARBON <i>E.F.Guliyev, Z.G.Gurbanov, G.Z.Suleymanov</i>	207
INVESTIGATION OF ACIDIC CENTERS OF METAL-ZEOLITE SYSTEMS ON THE ADSORPTION OF <i>n</i>-BUTYL AMINE <i>S.T.Rustamova, N.I.Abbasova</i>	209
OBTAINMENT OF SCYLIC ACETATES BY CONDENSATION OF KETONES WITH OXYRANES AND GLYCOLS <i>F.M.Agamaliyeva</i>	213
COMPLEX COMPOUNDS OF RHENIUM WITH BENZIMIDAZOL <i>L.N.Mamedova, M.M.Agaguseynova</i>	217
FRAGMENTS FROM THE LIFE AND CREATION OF ACADEMICIAN YUSIF GEYDAR OGLU MAMEDALIYEV <i>A.M.Kazimov</i>	220

УДК 543.257.14

ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА(VI) ПРИ ПОМОЩИ МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО ЭФИРА ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6

Сауд Абдесселам*, А.М.Набиева**, Мохамед Набиев*, Буджема Хамада*

*Научно-исследовательская лаборатория "Петротехнического синтеза" Университета им. М.Хамед Бугара – г. Бумердес, Алжир

** НИИ "Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия"

Разработан экстракционно-спектрофотометрический метод определения Mo(VI) экстракцией его роданидного анионного комплекса $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ при помощи эфира дибензо-18-краун-6. Определены условия экстракции анионного комплекса молибдена с $(\text{ДБ-18-К-6})\cdot\text{NH}_4^+$ и максимум спектра поглощения окрашенных комплексов $[\text{ДБ-18-К-6-NH}_4]_2\cdot\text{MoO}(\text{SCN})_5$ в хлороформе при $\lambda=475$ нм. Молярный коэффициент поглощения указанного комплекса составляет $1.5 \cdot 10^4$. Закон Бера соблюдается для интервала значений концентрации молибдена(VI) 1–80 мкг/мл. Разработана высокоселективная методика экстракции для экстракционно-спектрофотометрического определения молибдена в металлическом вольфраме и в сплаве Nicrofer 5923 h Mo.

Селективное извлечение элементов с использованием макроциклических соединений нашло разнообразное применение в аналитической химии, биохимии, радиохимии, гидрометаллургии и т.д.

Известно, что краун-эфиры, образуя устойчивые липофильные комплексы с органическими и неорганическими ионами, могут переносить их из твердой и жидкой фаз в органическую [1]. Краун-эфир, захватывая катион, получает положительный заряд и приобретает способность связывания из водных растворов липофильных и гидрофильных анионов. Авторами работ [2–5] установлено, что роданидные и подидные комплексы металлов – Bi(III), Co(II), Mo(VI), W(VI) количественно экстрагируются краун-эфирами.

Данная работа посвящена определению условий экстракции роданидного анионного комплекса $[\text{ДБ-18-К-6-NH}_4]_2\cdot\text{MoO}(\text{SCN})_5$, изучению спектра поглощения окрашенного комплекса, определению влияния посторонних ионов металлов и разработке экспрессной и селективной методики определения Mo(VI) экстракционно-спектрофотометрическим методом в металлическом вольфраме и сплаве Nicrofer 5923 h Mo.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

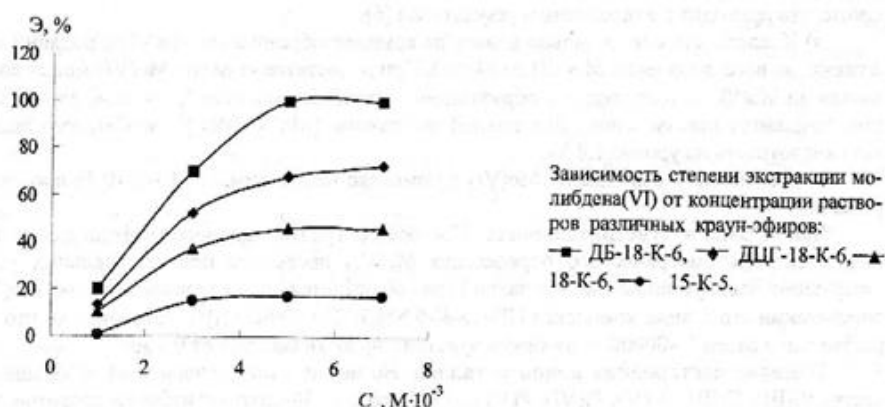
Аппаратура. Оптическую плотность окрашенных хлороформных растворов измеряли на спектрофотометре "Unicam UV-visible-87000" в кювете с толщиной слоя 1 см.

Растворы и реагенты. Стандартный раствор молибдена(VI) с концентрацией 1 мг/мл готовили в мерной колбе объемом в 250 мл растворением рассчитанной навески MoO_3 "х.ч." в 20 мл 2 М раствора NaOH. Затем разбавляли дистиллированной водой до метки, предварительно подкислив разбавленным раствором HCl. Рабочие растворы ($4.16 \cdot 10^{-5}$ М) получали путем разбавления исходного раствора дистиллированной водой. Содержание Mo(VI) в 1.00 мл разбавленного раствора составляло 4 мкг [6].

В работе использовали $5 \cdot 10^{-3}$ М хлороформный раствор ДБ-18-К-6, 10%-ный раствор NH_4SCN , ацетон, 10%-ный раствор SnCl_2 , 2%-ный раствор соли железа(II) или 10%-ный раствор аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя Mo(VI). Все использованные реагенты имели квалификацию "х.ч."

Для экстракции анионного комплекса $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ были апробированы такие краун-эфиры, как ДБ-18-К-6, ДЦГ-18-К-6, 18-К-6, 15-К-5. Результаты исследований по подбору краун-соединений приведены на рисунке, который наглядно демонстрирует, что наиболее эффективным для экстракции Mo(VI) из растворов является дибензо-18-краун-6, так как он обладает плоскостной структурой и хорошо растворяется в органических растворителях.

Определение максимума спектра поглощения комплекса. 20.00 мл рабочего раствора вливали в делительную воронку объемом 50 мл. Затем последовательно добавляли 5.0 мл концентрированной HCl, 1 мл раствора соли железа(II), 3.0 мл 10 %-ного раствора SnCl_2 или 5.0 мл 10%-ного раствора аскорбиновой кислоты, 3.0 мл 10%-ного раствора NH_4SCN , 1.0 мл ацетона, 10.0 мл хлороформного раствора ДБ-18-К-6 с концентрацией 0.005 М.



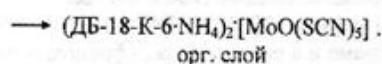
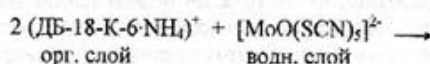
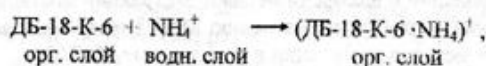
Определение максимумов спектров поглощения комплекса $(\text{ДБ-18-К-6-NH}_4)_2[\text{MoO}(\text{SCN})_5]$ производили после тщательного перемешивания и разделения фаз на спектрофотометре "Упiсам UV-visible 87000" в кювете с толщиной слоя 1 см. Характерные максимумы поглощения составляют 280 и 475 нм \pm 1 нм.

Результаты полученных спектров показывают, что первый пик спектра поглощения (280 нм) соответствует комплексу ДБ-18-К-6 с NH_4SCN . Второй пик характеризует комплекс ДБ-18-К-6 с $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}(\text{SCN})_5]$. При длине волны $\lambda = 475$ нм коэффициент молярного поглощения окрашенного ионного ассоциата составляет $\epsilon = 15000$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально доказано, что невозможно количественное определение Mo(VI) в виде $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ с помощью азо-краунов вследствие неселективности последних, объясняемой их способностью притягивать ионы тяжелых и переходных металлов. Как было выяснено и указано выше, для экстракции $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ из растворов наиболее оптимальной структурой обладает ДБ-18-К-6.

Механизм образования комплекса можно объяснить следующим образом: атомы кислорода, находящиеся в "короне" краун-эфира, своим отрицательным дипольным концом направляются к центру, притягивая положительно заряженный ион аммония или калия. Таким образом, за счет ион-дипольного взаимодействия образуется так называемый комплекс типа "хозяин-гость". Полученный катионный комплекс $(\text{ДБ-18-К-6-NH}_4)^+$ захватывает из водного раствора анионный комплекс $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ и образует ионную пару:



Необходимые количества реагентов. Все данные были установлены расчетным путем в ходе экспериментов.

а) Для полной экстракции анионного комплекса $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ при максимуме концентрации молибдена в 80 мкг необходимо использовать 10.0 мл 0.004–0.005 М хлороформного раствора ДБ-18-К-6 либо в присутствии 1.0 мл ацетона, либо только 10.0 мл 0.05 М указанного раствора.

б) Для полного восстановления Mo(VI) до Mo(V) необходимы 3–4 мл 10 %-ного раствора SnCl_2 . В качестве восстановителя Mo(VI) можно использовать 5 мл 10 %-ной аскорбиновой кислоты, что приводит к аналогичным результатам [6].

в) Кислотность среды сильно влияет на комплексобразование Mo(VI) с роданид-ионами, а также на восстановление Mo(VI) до Mo(V). При недостатке кислоты Mo(VI) может восстановиться до Mo(III), что приводит к образованию "молибденовой сини", и в этом случае экстракция становится невозможной. Для полной экстракции $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ необходимо поддерживать кислотность на уровне 1.8 M.

г) Для полного связывания Mo(VI) в комплекс необходимы 3–4 мл 10 %-ного раствора роданида.

Закон Бера и чувствительность. Построение градуировочного графика для экстракционно-спектрофотометрического определения Mo(VI) проведено при оптимальных условиях экстракции. Было установлено, что закон Бера соблюдается для интервала 1–80 мкг Mo(VI) при определении его в виде комплекса $(\text{DB-18-K-6-NH}_4)_2^+[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$. Установлено, что предел разбавления равен 1:400000, и минимум чувствительности составляет 0.1 мкг.

Влияние посторонних ионов металлов. Не мешают определению: а) небольшие количества Bi(III), Cr(III), V(V), Pt(VI), P(V) (до 100 мкг); б) 50-кратные избытки цитратов, тартратов; в) ионы Cu(II) и Fe(III) в условиях определения молибдена(VI) восстанавливаются до Cu(I) и Fe(II). Cu(I) дает осадок с роданидом CuSCN , который остается между фазами.

Мешают определению Mo(VI) ионы металлов Re(VII), U(VI).

Ионы W(VI) должны маскироваться с помощью лимонной или винной кислот.

Сравнение разработанного метода с другими методами. Известен метод определения Mo(VI), основанный на образовании роданидного комплекса $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ с пирозалоном-5, не замещенным в 4-ом положении, с последующей экстракцией хлороформом [8]. В этом методе ионы металлов, образующие окрашенные комплексы с роданид-ионами, мешают определению Mo(VI), то есть требуется их предварительное отделение или маскировка.

Существуют другие методы определения Mo(VI) в виде роданидного комплекса $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ в натуральных и искусственных материалах. В качестве растворителя используется изоамиловый спирт. Недостатком этого метода является неселективность используемого спирта в отношении искомого комплекса. Кроме того, в указанном методе все окрашенные роданидные комплексы мешают определению молибдена [9].

Известен спектрофотометрический метод определения Mo(VI), основанный также на образовании $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$, где в качестве растворителя применяется *n*-бутилацетат, но этот метод позволяет определять лишь относительно большие количества (2.5–12.5 мг) Mo(VI) [10]. Следовательно, с помощью этого метода становится невозможным определить макроколичества молибдена, находящегося в различных металлах или лекарственных препаратах.

Известен метод определения Mo(VI), который основан на процессе экстракции комплекса Mo(V)-феррон(7-йодо-8-гидроксихинолин-5-сульфоуксусной кислоты) в смеси с триоктиламинхлороформом в среде серной кислоты с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя. Однако цирконий, палладий и вольфрам мешают экстракции молибдена [11].

Разработанный нами метод по определению Mo(VI) устраняет вышеперечисленные недостатки существующих методов экстракции и определения Mo(VI).

Применение разработанного метода по определению молибдена в металлическом вольфраме. Известно, что содержание примесей молибдена в металлическом вольфраме, меняет его физико-химические свойства. Поэтому определение микроколичеств молибдена в металлическом вольфраме имеет большое практическое значение.

Согласно международным нормам ISO 0039-9140 и ISO 4941:1994, для определения молибдена в металлическом вольфраме и в различных вольфрамовых сплавах используется спектрофотометрический метод анализа, базирующийся на определении образующегося роданидного комплекса $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$. С помощью этого метода можно определить 0.005–0.125 % молибдена в вольфраме. Однако используемые по данной методике растворители не обладают необходимой селективностью, а это в свою очередь препятствует определению молибдена при наличии других металлов, образующих окрашенные комплексы с роданид-ионами.

Разработанный нами метод определения Mo(VI) с помощью краун-эфира, идущий с образованием роданидного комплекса, позволяет применять его для анализа металлического вольфрама и его сплавов даже при наличии в них других металлов.

Для анализа брали 1 г металлического вольфрама (с точностью 0.0002 г), помещали в стакан объемом 100 мл и растворяли в 50 мл соляной кислоты (1:1), нагревая на слабом огне. Затем прибавляли 8–10 мл раствора HNO_3 ($d=1.4$) для окисления W и Mo. Кипятили полученную смесь до полного превращения вольфрама в вольфрамовую кислоту (красно-оранжевый осадок). После этого охлаждали смесь в течение 4–5 мин и отфильтровывали осадок через стеклянный фильтр № 3. Количественно собирали фильтрат в мерную колбу объемом 100 мл. Полученный осадок промывали 3–4 раза разбавленной соляной кислотой для полного отделения ионов MoO_4^{2-} (промывную жидкость собирали в колбу, где находится фильтрат). Полученный раствор разбавляли дистиллированной водой до метки колбы. 15.00 мл разбавленного раствора вливали в делительную воронку и проводили анализ молибдена вышеуказанным методом, используя калибровочную кривую.

Процентное содержание молибдена в навеске рассчитывали по следующей формуле:

$$X, \% = V_{\text{колб}} \cdot 100 \cdot a / V \cdot 15 \cdot P_{\text{навеск}}$$

где a – среднее найденное количество Mo во взятом объеме (15 мл). Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Данные математической обработки полученных результатов

Опыт №	X_i	$\bar{X}_{\text{ср}}$	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	S	$S\bar{X}$	$tS\bar{X}$	$tSX, \%$
1	0.0298	0.0293	+0.0005	0.00000025	0.0079	0.000127	0.000326	1.11
2	0.0297		+0.0004	0.00000016				
3	0.0285		-0.0008	0.00000064				
4	0.0289		-0.0004	0.00000016				
5	0.0294		+0.0001	0.00000001				
6	0.0296		+0.0003	0.00000009				
	0.1759			0.000313				

В табл.1 X_i – результат анализа, $\bar{X}_{\text{ср}}$ – среднее значение результатов анализа; с использованием значения t -критерия при числе степеней свободы $f = n - 1$ и вероятности 0.95 определим доверительный интервал: $tSX = SX \cdot t_{0.95} = 0.000127 \cdot 2.57 = 0.000326$.

Представляем полученный результат с доверительным интервалом: $(0.0293 - 0.000326) \div (0.0293 + 0.000326) = 0.02897 \div 0.02963$.

Эти результаты были сравнены с данными, полученными известным методом [9]. Результаты сравнения подтверждают правомерность разработанного метода.

Количественное определение Mo в сплаве NICROFER 5923 h Mo. Химический состав сплава: Ni – 59, Cr – 23, Mo – 16, Fe – 1, Mn – 0.5, Si – 0.04, C – 0.005, P – 0.015, S – 0.005.

Для проведения анализа помещали 1 г сплава (с точностью 0.0002 г) в стакан объемом 100 мл и добавляли 20 мл раствора HCl (1:1), 1–2 мл раствора HNO_3 ($d=1.4$) (для окисления Mo до H_2MoO_4) в 30 мл дистиллированной воды. Количественно переносили содержимое стакана в мерную колбу объемом 250 мл, промывали водой стакан 2 раза, промывную жидкость сливали в колбу и доводили содержимое до метки, разбавляя водой. 1.00 мл полученного раствора помещали в делительную воронку и разбавляли водой до 20 мл. По разработанному методу определяли количество Mo, используя калибровочную кривую. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Определение Mo в сплаве NICROFER 5923 h Mo Alliance59

Опыт	X_i	\bar{X}	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	S	$S\bar{X}$	$tS\bar{X}$	$tSX, \%$
1	16.15	16.22	0.07	0.0049	0.0762	0.0311	0.0799	0.492
2	16.13		0.09	0.0081				
3	16.28		0.06	0.0036				
4	16.21		0.01	0.0001				
5	16.33		0.11	0.0121				
6	16.25		0.03	0.0009				
	97.35			0.0297				

Представляем полученный результат с доверительным интервалом: $tSX = SX \cdot t_{0,95} = 0.0311 \cdot 2.57 = 0.0799$; 16.22 ± 0.0799 .

Процентное содержание Мо в сплаве рассчитывали по вышеуказанной формуле.

Нами показано, что присутствие больших количеств Ni и Cr не влияют на определение молибдена в указанном сплаве; это является преимуществом разработанного метода в сравнении с другими.

Регенерация использованного реактива – ДБ-18-К-6. Учитывая, что ДБ-18-К-6 – относительно ценный реактив, экономически целесообразно его регенерировать для последующего использования. С этой целью смешивали в делительной воронке окрашенный хлороформный раствор, содержащий комплекс $(\text{ДБ-18-К-6-NH}_4)_2^+ [\text{MoO}(\text{SCN})_3]^{2-}$, с 1 М раствором NaOH (равный объем), содержащим небольшое количество H_2O_2 (для окисления Mo(V) до Mo(VI)). После разрушения комплекса на Na_2MoO_4 и NaSCN происходит переход последних в водную фазу, а в органической фазе остается краун-эфир. Промыли 2–3 раза водой органический слой, краун-эфир при этом теряет положительный заряд, т.е. ион аммония переходит в водный слой. Оставшийся хлороформный слой дистиллировали в вакууме. Полученный сухой остаток после очистки можно использовать заново.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pedersen C.Z. // J. Am. Chem. Soc. 1987. No 26. P. 7017.
2. Поладян В.Э., Пахольчук С.Ф. // Укр. хим. журн. 1985. Т. 51. № 7. С. 743.
3. Nabiev M., Hammoudi K., Nabieva A. // S.T.P. France Pharma Pratique. 2000. No 3. P. 145.
4. Набиева А.М., Гасанова У.А., Бабаев Г.А. // Хим. проблемы. 2005. № 4. С. 97.
5. Calteka R., Hausbeck R. // Talanta. 1986. No 4. P. 315.
6. Хираока М. Краун-соединения: свойства и применение / Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 363 с.
7. Markle G.E., Boltz D.F. // Anal. Chem. 1953. V. 25. P. 126
8. Ahmad A., Nwable F.I. Ezeife G.E. // Talanta. 1984. V. 31. No 4. P. 265.
9. ISO 4941:1994 – Analyse des aciers et fontes-Dosage du molybdene, methode spectrometrie au thiocyanate. // Journal officiel. 1993. № L113. P.17.
10. Vidal-2007. "Dosage du Mo dans les extraits d'engrais", Dunod, Paris, 2007.
11. Бишнои А.К., Дасс Р., Шарма Р.Г. // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 3. С. 237.

MOLIBDENIN KRAUN-EFIRLƏ EKSTRAKSIYASI VƏ SPEKTROFOTOMETRIK TƏYİNİ

S.Abdessalam, A.M.Nabieva, M.Nabiev, B.Hamada

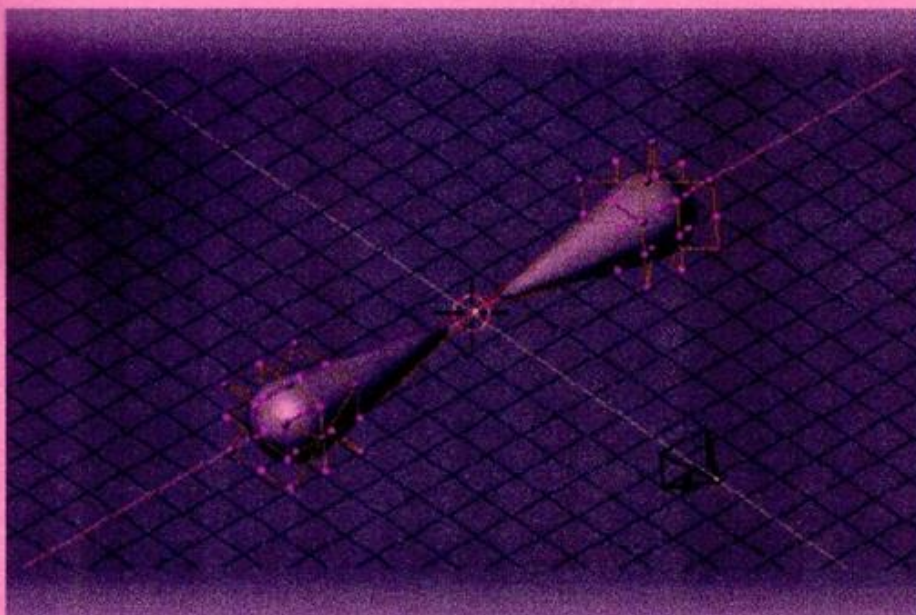
Molibdenin(VI) rodanid kompleksinin kraun-efirlə-DB-18-K-6 ekstraksiyası vəspektrofotometrik üsulu ilə təyini verilmişdir. Ekstraksiya şəraiti müəyyən edilmiş və əmələ gələn kompleksin xarakterik udulma zolaqları $\lambda=475$ nm, molyar udulma əmsalıtəyini edilmişdir ($\epsilon=1.5 \cdot 10^4$). Metod vasitəsi ilə 1–80 mq/10 ml Mo(VI) təyin oluna bilər. Təklif olunan metod Mo wolfram metalında və ərintidə analiz olunması üçün tətbiq olunub.

EXTRACTION-SPECTROFOTOMETRIC METHOD OF DETERMINING MOLEBDINUM BY DIBENZO-18-CROWN-6

S.Abdessalam, A.M.Nabieva, M.Nabiev, B.Hamada

There has been elaborated extraction-spectrofotometric method of determining Mo(V) by extraction of its rodanid anion complex $[\text{MoO}(\text{SCN})_3]^{2-}$ with use of dibenzo-18-crown-6. The conditions of extraction of anion complex of molybdenium with $(\text{DB-18-K-6})\text{-NH}_4^+$ have been established and maximum of absorption spectrum of dyed complexes $[(\text{DB-18-K-6})\text{-NH}_4]_2\text{-MoO}(\text{SCN})_3$ in chloroform at $\lambda=475$ nm determined. Molar coefficient of absorption of indicated complex makes up $1.5 \cdot 10^4$. Highly selective methods of extraction for spectrofotometric determination of molybdenium in metal tungsten and alloy Nicrofer 5923 h Mo have been worked out.

KİMYA PROBLEMLƏRİ
ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
CHEMICAL PROBLEMS



4. 2010

KİMYA PROBLEMLƏRİ

№ 4 2010

2003-cü ildən dərc olunur

REDAKSİYA ŞURASI

N.M.Seyidov (baş redaktor)

A.M.Əliyev (baş redaktorun müavini)

M.Ə.Məmmədov, T.M.Nağıyev,

V.M.Fərzəliyev, A.M. Məhərrəmov,

M.M.Əhmədov, Ə.Ə.Məcidov,

N.F.Cənibəyov, Y.N.Litvişkov, D.B.Tağıyev,

A.Ə. Qəribov, Ə.N.Nuriyev

N.Vəziroğlu (ABS)

F.Kadırcan (Türkiyə)

V.N.Fatəyev (Rusya)

T.G.Andronikashvili (Gürcüstan)

R.K.Kvaratsxeliya (Gürcüstan)

Redaksiya heyəti:

S.M.Zülfüqarova (redaktor), İ.H.Məlikova, Ə.N.Əfəndiyev

Təsisçilər: AMEA-nın M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutu
R.Aqladze adına Qeyri-üzvi və Elektrokimya İnstitutu (Gürcüstan)
Akif Şıxan oğlu Əliyev
"Turan" kiçik müəssisəsi

Redaksiyanın ünvanı: Az1143, Bakı ş. H.Cavid pr. 29

Əlaqə telefonu: 10994 50 321 11 61 (b.r) 1099455 7425889 (b.r.m.)

10994 50 3221129 (m.k.)

e-mail: chim.prob.tur@rambler.ru

www.chim-prob.az

ISBN 978-9952-8034-7-1

*Jurnal Azərbaycan Respublikası Ədliyyə Nazirliyində qeydiyyatdan keçmişdir.
Qeydiyyat № 105*

«Kimya Problemləri jurnalı» Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyası rəyasət heyətinin 09.07.2004-ci il tarixli (protokol № 13 – R) qərarı ilə dissertasiyaların əsas nəticələrinin dərc edilməsi tövsiyə edilən elmi nəşrlərin siyahısına daxil edilmişdir. Jurnal indeksləşdirilir, "Chemical abstracts" və "PJKXum"-də referatlaşdırılır.

CHEMICAL PROBLEMS

№ 4 2010

Edited since 2003

Editorial Board

N.M.Seyidov(editor-in-chief)

A.M.Aliyev (deputy of editor-in-chief)

M.A.Mamedyarov, T.M.Nagiyev, V.M.Farzaliyev,

A.M.Magerramov, M.M.Akhmedov,

A.A.Madjidov, N.F.Janibekov, Y.N.Litvishkov,

D.B.Tagiyev, A.A.Garibov, A.N.Nuriyev

N.Veziroglu (USA)

F.Kadirgan (Turkey),

V.N. Fateyev (Russia),

T.G.Andronikashvili(Georgia)

R.K.Kvaraskheliya (Georgia)

Editorial staff:

S.M.Zulfugarova (editor), I.H.Melikova, N.A.Efenduyev

Founders: M.F.Nagiyev Institute of Chemical Problems of the National Academy
of Sciences of Azerbaijan

R.Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry (Georgia)

Akif Shikhan ogli Aliyev

Small enterprises "Turan"

Editorial office: 29, H.Cavid pr., Baku-Az 1143, Azerbaijan

Contact telephones: 10994 50 321 11 61(e.ch.) 10994 55 742 58 89 (d.e.ch.)

10994 50 322 11 29(m.e.)

e-mail: chim.prob.tur@rambler.ru

www.chem-prob.az

ISBN 978-9952-8034-7-1

*The journal is registered by the Ministry of Justice of Azerbaijan Republic
Registration N: 105*

*J. "Chemical Problems" has been included in the list of the Higher Attestation
Commission journals, indexed and reviewed by "Chemical Abstracts" and "РЖХИМ"*

**ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ
В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК***А.Т.Гусейнова***ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $Sb_2S_3 - In_3Sb_2S_3Se_3$** *И.И.Алиев, Г.З.Джафарова, Ф.Г.Алиев, Т.Ф.Шахгусейнов***ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ ОЛИГОГИДРОКСИМАГНИЙ-
МЕТАКРИЛАТА НА ОКИСНО-РУТЕНИЕВО-ТИТАНОВОМ АНОДЕ***Э.М.Кулиев, Т.А.Асланов, И.А.Гусейнов, Г.Д.Гейдарова, Н.М.Агаев***КОЛЬЦЕГРАННЫЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ
ХЛОРУГЛЕРОДОВ. 2. ГЕКСАХЛОРЕТАН, ТЕТРАХЛОРЕТИЛЕН И
ДИХЛОРАЦЕТИЛЕН***М.С.Салахов, Б.Г.Багманов, О.Т.Гречкина, Н.А.Кадырова***АНОМАЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА, ХРОМА,
НИКЕЛЯ И МАРГАНЦА В КИСЛЫХ СРЕДАХ***Т.И.Ширинов, Г.М.Тагирли, М.Ч.Гусейнов, С.Ч.Вердиев, С.З.Джафарова***СИСТЕМА Cu_2S-EuS** *С.Т.Байрамова***ТЕОРЕМА НЕРНСТА И ПРЕДЕЛЫ ЕЁ ПРИЛОЖЕНИЯ***Е.А.Эйвазов, С.А.Зейналов, С.Ш.Курбанов, В.И.Гусейнов***СИНТЕЗ НОВЫХ ЦИМАНТРЕНИЛЦИКЛОГЕКСИЛЬНЫХ И
ЦИКЛОПЕНТИЛКАРБИНОЛЬНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ,
ИЗУЧЕНИЕ ИХ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ***Э.В.Иманов***СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ГЕКСАГАЛОГЕНИДОВ РЕНИЯ С ГЛИЦИНОМ И ЛЕЙЦИНОМ***В.И.Бабаева, Н.С.Османов, Р.А.Худавердиев***ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
Mo(VI) И Co(II) ПРИ СОВМЕСТНОМ ИХ ПРИСУТСТВИИ 6-ГИДРОКСИ-
ДИБЕНЗО-19-КРАУНОМ-6 В РАЗЛИЧНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМАХ***Сауд Абдесслам, Э.Э.Рамазанова, З.О.Гахраманова, А.Л.Шабанов, М.Набиев***СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ АНТИМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ [1-(АРИЛСЕЛЕН)-2-ГИДРОКСИПРОПИЛ]
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ***К.С.Курбанлы***БАЗОВЫЕ МАСЛА, ПОЛУЧЕННЫЕ ОЧИСТКОЙ МАСЛЯНОЙ ФРАКЦИИ
С ПРИМЕНЕНИЕМ ИОННО-ЖИДКОСТНОГО ЭКСТРАГЕНТА***Ф.И.Самедова, М.Д.Ибрагимова, Р.Б.Мамедов, Р.З.Гасанова***РАДИОАКТИВНОСТЬ ДОННЫХ ОСТАТКОВ ВОДНЫХ БАССЕЙНОВ***Ш.Гурбантур, С.Р.Гаджиева, А.Ф.Аминбеков***ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НАНО-
РАЗМЕРНОГО ЗОЛОТА В СРЕДЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ***И.Д.Ахмедов, Н.Е.Мельникова, И.А.Джафарова, З.М.Алиева, Г.Г.Нуруллаев*

ANALYSIS OF SOME SULFUR-CONTAINING COMPOUNDS AS ADDITIVES <i>A.T.Huseynova</i>	622
PHASE DIAGRAM OF $Sb_2S_3 - In_3Sb_2S_3Se_3$ SYSTEM <i>I.I.Aliyev, G.Z.Cafarova, F.H.Aliyev, T.F.Shahhuseynov</i>	635
PHOTOELECTROCHEMICAL CHLORINATION OF OLIGOHYDROXY MAGNESIUM METHACRYLATE ON RUTHENIUM-TITANIUM-OXIDE ANODE <i>E.M.Kuliev, T.A.Aslanov, I.A.Guseinov, G.D.Geydarova, N.M.Agaev</i>	640
RINGHEDRAL MODELS FOR VISUALIZATION OF MOLECULES OF CHLOROCARBON. 2. HEXACHLORETHANE, TETRACHLORETHYLENE AND DICHLORACETYLENE <i>M.S.Salakhov, B.G.Bagmanov, O.T.Grechkina, N.A.Kadyrova</i>	644
ABNORMAL SOLUTION OF Fe, Cr, Ni AND Mn ALLOYS AT ACIDIC MEDIA <i>T.I.Shirinov, H.M.Tahirly, M.Ch.Huseynov, S.Ch.Verdiyev, S.Z.Jafarova</i>	648
THE Cu_2S-EuS SYSTEM <i>S.T.Bayramova</i>	655
NERNST THEOREM AND ITS APPLICATION SCOPE <i>E.A.Eyvazov, S.A.Zeynalov, S.Sh.Gurbanov, V.I.Huseynov</i>	658
THE SYNTHESIS OF NEW CYMANTRENYLCYCLOHEXYL AND CYCLOPENTYLCARBYNOL METALCOMPLEXES, STUDY INTO THEIR STRUCTURE AND PROPERTIES <i>E.V.Imanov</i>	661
SYNTHESIS AND STUDY INTO DIFFERENT LYGAND COMPLEX COMPOUNDS OF RHENIUM (IV) HEXAHALOGENIDS WITH GLYCINE AND LEUCINE <i>V.I.Babayeva, N.S.Osmanov, R.A.Khudaverdiyev</i>	664
SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF $Mo(VI)$ AND $Co(II)$ WITH SIMULTANEOUS PRESENCE OF CROWN ETHER (6 - HYDROXY-DIBENZO-19- CROWN-6) IN DIFFERENT DRUG FORMS <i>Saoud Abdesslam, F.E.Ramazanova, Z.O.Gahramanova, A.J.Shabanov, M.Nabiev</i>	668
SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF SOME POLYFUNCTIONAL [1-(ARYLSELENO)-2-HYDROXYPROPYL] HETEROCYCLIC AMINES <i>K.S.Kurbanli</i>	674
BASIC OILS OBTAINED BY PURIFICATION OF OIL FRACTION WITH APPLICATION OF LIQUID-ION EXTRACTANT <i>F.I.Samedova, M.D.Ibragimova, R.B.Mamedov, R.Z.Gasanova</i>	680
RADIOACTIVITY OF WATER BASIN SEDIMENTS <i>Sh.Qurbanpur, S.R.Haciyeva, A.F.Aminbeyov</i>	684
THE STUDY OF THE PROCESS OF FORMATION OF NANOSIZED GOLD IN THE MEDIUM OF NATURAL POLYSACCHARIDES <i>I.D.Akhmedov, N.E.Melnikova, I.A.Dzhafarova, Z.M.Aliyeva, G.G.Nurullayev</i>	688

УДК 543.243:546.73/77

ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Mo (VI) И Co(II) ПРИ СОВМЕСТНОМ ИХ ПРИСУТСТВИИ 6-ГИДРОКСИ-ДИБЕНЗО-19-КРАУНОМ-6 В РАЗЛИЧНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМАХ

*Сауд Абдесслам, Э.Э.Рамазанова, З.О.Гахраманова, А.Л.Шабанов, *М.Набиев

Научно-исследовательская лаборатория «Нефтехимического синтеза» Университета им.М. Хамед Бугара г.Бумердес, Алжир. E-mail : maisnabiev@hotmail.com
НИИ «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия» при Азербайджанской государственной нефтяной академии

Разработаны методики количественного определения Mo(VI) и Co(II) при их совместном присутствии в их чистых солях и лекарственных препаратах путем селективной экстракции с помощью хлороформного раствора 6-гидрокси-дibenзо-19-крауна-6 или дибензо-18-крауна-6. Извлечение Mo(VI) и Co(II) из различных материалов, в частности лекарственных препаратов, основано на образовании комплексов краун-эфиров с тиоцианатом Mo(V) и тиоцианатом Co(II).

Ключевые слова: экстракция, краун-эфир, молибден, кобальт

Молибден и кобальт являются микроэлементами, необходимыми для живых организмов. Некоторые соли Mo (VI) и Co (II) широко применяются в фармацевтической промышленности. Они входят в химический состав различных лекарственных форм (таблетки Олиговит содержат витамины и микроэлементы). Содержание Co (II) и Mo (VI) в этих препаратах колеблется в интервале 50-100 мг. Передозировка этих элементов вызывает интоксикацию организма. По этой причине контроль лекарственных форм, содержащих молибден и кобальт, требует точной количественной оценки биоактивных (Mo и Co) элементов.

Использование краун-эфиров для экстракции в последние годы нашло применение во многих областях (≈ 40) науки и техники [1].

При спектрофотометрическом анализе Co(II) в виде комплекса тиоцианата в различных лекарственных формах с использованием краун-эфира (дibenзо-18краун-6) [2-4] ионы Mo (VI) не образуют прочный и стабильный комплекс с тиоцианатом (из-за недостатка кислотности). Для образования стабильного роданидного комплекса Mo(VI) сначала нужно восстановить Mo (VI) восстановителями (SnCl₂ или аскорбиновая кислота) до Mo (V). Вос-

становленная форма с роданидом образует комплексный анион [MoO(SCN)₅]²⁻ желтого цвета, который экстрагируется 6-гидрокси-дibenзо-19-крауном-6 или дибензо-18-крауном-6. Коэффициент поглощения комплекса $\epsilon \approx 15000$, длина волны $\lambda = 475$ нм [5-7].

С другой стороны, при количественном анализе Mo (VI) в виде роданидного комплекса с использованием краун-эфира в качестве экстрагента, ионы Co(II) не образуют окрашенный комплекс с тиоцианатом из-за низкой концентрации роданида в растворе, в условиях определения Mo (VI) ионы Co(II) количественно остаются в водной фазе. Таким образом, количественное определение Mo (VI) в виде комплекса роданида с краун-эфиром может быть выполнено в присутствии ионов Co(II). Количественное определение Co(II) также может быть выполнено в присутствии ионов Mo (VI).

Учитывая вышесказанное, мы разработали методы анализа этих ионов для различных условий: 1. Определение Mo (VI) в присутствии Co(II). 2. Определение Co (II) в присутствии Mo(VI). 3. Определение Mo (VI) и Co (II) при их совместном присутствии в одной навеске.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные реактивы и аппаратура: кобальт марки Puratronic-99,999% (metal basic); MoO₃ «хч», NH₄SCN, HCl «хч», NaF «хч», хлороформ «хч», ацетон для наркоза.

Чистоту 6-гидрокси-дibenзо-19-крауна-6 и дibenзо-18-крауна-6 определяли на аппарате-Clarus 500 GC/MS, оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре PUE Unicam UV visible 87000; кислотность среды - на рН-340.

Лекарственные формы (таблетки, инъекционные растворы и т.д.) могут содержать, кроме Co (II), Mo (VI) также микроэлементы: Cr (III), Zn²⁺, Cu(II), Mn²⁺, Fe (II), Se (IV) и различные витамины.

Эксперименты показали, что добавление стократных избытков солей металлов щелочноземельных элементов и микроэлементов (Zn²⁺, Cu (II), Mn²⁺, Fe(II) т.д.) в раствор, содержащий Co (II) и Mo (VI), не мешает определению. Это подтверждается также идентичными результатами, полученными как в отсутствии, так и в присутствии этих ионов. Тем не менее, было отмечено, что комплекс тиоцианата железа (III) тоже экстрагируется, но он восстанавливается при образовании комплекса [MoO(SCN)₅]²⁻ в присутствии использован-

ного восстановителя (аскорбиновая кислота), а также он разрушается в присутствии фторид-ионов, которые используются для маскировки ионов железа(III). Что касается присутствия различных витаминов, они не мешают количественному определению Co (II) и Mo (VI).

Определение Mo (VI) в присутствии Co(II). Взяли различные объемы раствора Mo(VI) 4.16·10⁻⁵М (1 мл разбавленного раствора содержащего 4 мг из Mo(VI) и Co(II) 1.10⁻³М (1 мл раствора содержит 58.9 мг Co(II)) в делительную воронку и вводили в каждый 5.0 мл концентрированной HCl, 5.0 мл 10%-ного раствора аскорбиновой кислоты, 3.0 мл 10%-ного раствора NH₄SCN, 1.0 мл ацетона и 10 мл хлороформного раствора 6-гидроксидibenзо-19-крауна-6 или дibenзо-18-крауна-6 с концентрацией 5.0·10⁻³М. Перемешивали смесь в течение 15 сек. и измеряли оптическую плотность органической фазы при длине волны λ = 475 нм. По калибровочной кривой определяли количество молибдена. Результаты экспериментов (табл.1) показали, что определение Mo (VI) в присутствии Co(II) по данной методике дает достаточно точные результаты (относительная ошибка 3.5 - 0.25 %).

Таблица 1. Определение Mo (VI) в присутствии кобальта (II)

Раствор Mo(VI), 4.16·10 ⁻⁵ М, в мл	Раствор Co ²⁺ , 10 ⁻³ М, в мл	Взято Mo(VI), мг	Найдено Mo(VI), мг	Δ _{Er} = %
1.00	2.50	4.00	4.15	+3.5
1.00	2.50	4.00	4.10	+2.5
20.00	0.50	80.00	79.45	-0.61
20.00	0.50	80.00	79.80	-0.25

Определение Co(II) в присутствии Mo (VI). Взяли в 5 делительных воронок разных объемов растворы Mo (VI) 4.16·10⁻⁵М и Co(II) 1.10⁻³М и вводили в каждый 0.1 мл 0.5 М NaF, 0.1 мл 0.1 М HCl, 2.5 мл 50%NH₄CNS, 1.0 мл ацетона и 5.0 мл 0.005М дibenзо-18-крауна-6. После сме-

шивания измеряли оптическую плотность органической фазы (синий свет) при длине волны λ=621.4 нм. По калибровочной кривой определяли количество кобальта. Полученные результаты были достаточно точными и удовлетворительными (относительная ошибка 1.01 - 0.14%).

Табл. 2. Определение Co(II) в присутствии Mo (VI)

Раствор Co(VI), $1 \cdot 10^{-3}M$, в мл	Раствор Mo(VI), $4.16 \cdot 10^{-4}M$, в мл	Взято Co^{+2} , мг	Найдено Co^{+2} , мг	$\Delta E_r = \%$
0.50	2.50	29.45	29.25	-0.68
0.50	2.50	29.45	29.75	+1.01
2.50	0.50	147.25	146.9	-0.24
2.50	0.50	147.25	147.45	-0.14

Примечание: 1. 00 мл раствора Mo (VI) $4.16 \cdot 10^{-4}M$ содержит 40.0 мг Mo (VI).

Определение Mo (VI) и Co(II) при их совместном присутствии в одной навеске. Для этого смешивали 10 мл раствора Mo (VI) $4.16 \cdot 10^{-4}M$ и 10 мл раствора Co (II) $1 \cdot 10^{-3}M$. 1 мл полученного раствора содержит 20.0 мг Mo (VI) и 29.45 мг Co(II). В делительные воронки разного объема вносили приготовленные растворы (1, 2, 3, 4, 5 мл) и вводили в каждый 0.1 мл 0.5 M NaF, 0.1 мл 0.1M HCl, 2.5 мл 50% NH_4CNS ,

1.00 мл ацетона. Экстрагировали и разделяли комплекс роданида Co(II) с помощью хлороформного раствора дибензо-18-крауна-6, а затем определяли оптическую плотность органической фазы при длине волны $\lambda = 621.6$ нм. Водные фазы, содержащие ионы Mo (VI), анализировали вышеуказанным методом определения Mo (VI). Результаты представлены в табл. 3.

Табл. 3. Определение Mo (VI) и Co (II) при их совместном присутствии в одной навеске.

Раствор, содержащий Mo (VI) и Co (II), в мл.	Взято Co (II), мг	Взято Mo(VI), мг	Найдено Co (II), мг	Найдено Mo (VI), мг	$\Delta E_r = \%(Co)$	$E_r \Lambda = \%(Mo)$
1.00	29.45	20.00	29.65	20.15	+0.68	+0.75
1.00	29.45	20.00	28.80	20.10	-1.35	+0.5
2.00	58.90	40.00	58.75	39.80	-0.25	-0.50
2.00	58.90	40.00	59.25	39.75	+0.59	-0.63
3.00	88.35	60.00	89.05	60.25	+0.79	+0.42
3.00	88.35	60.00	89.15	59.75	+0.90	-0.42
4.00	117.8	80.00	117.2	80.25	-0.34	+0.31
4.00	117.8	80.00	118.4	79.65	+0.52	-0.43
5.00	147.25	100.00	147.85	99.80	+0.41	-0.27
5.00	147.25	100.00	146.95	99.75	-0.37	-0.22

Данные, приведенные в таблицах, показывают, что результаты анализа Mo (VI) и Co (II) в одной навеске являются удовлетворительными. Разработанный метод применяли в различных объектах, содержащих Mo (VI) и Co(II) (промышленные и фармацевтические продукты).

Анализ лекарственных препаратов, содержащих ионы Mo (VI) и Co (II) в таблетке Олиговит. Химический состав таблетки Olicovit следующий: ретинол - 5000 ME, холекальциферол - 500 ME, токоферола ацетат - 12.5 мг, аскорбиновая кислота - 100 мг, тиамин хлорид - 5мг, рибофлавин -

5мг, кальция пантотонат - 10 мг, пиридоксина хлорид - 2.5 мг, цианокобаламин - 2.5 мкг, никотинамид - 50 мг, кальций (в форме фосфата) - 200 мг, железо II (в форме сульфата) - 10 мг, MgO - 3 мг, кобальт (в форме сульфата) - 50 мкг, Zn (в форме сульфата) - 750мкг, молибден (в форме натриевой соли молибденовой кислоты) - 100 мг.

4 таблетки олиговита помещали в стакан объемом 50 мл и добавляли 15мл 0.1 M раствора HCl. Слегка нагревали и размешивали при $40^{\circ}C$ до растворения таблеток. Отфильтровывали мутную смесь через стеклянный фильтр № 3 и собирали фильт-

рат в мерную колбу объемом 25мл. Затем промывали фильтр маленькими порциями 2-3 раза (0.1 M HCl) и промывную жидкость вливали в ту же колбу и разбавляли до метки раствором, 1 мл которого содержит 16.0 мг Мо и 8.00 мг Со. Брали по 3 мл приготовленного раствора и вливали последовательно в каждый 0.1 мл 0.5 M NaF, 0.1 мл 0.1 M HCl, 2.5 мл 50% NH₄CNS и 1.0мл ацетона. Экстрагировали и разделяли комплекс роданида Со (II) с помощью хлороформного раствора D-18-K-6 (0.005M), а затем определяли оптическую плотность органической фазы при длине волны λ -621.6 нм. Водную фазу, содержащую ионы Мо (VI), проанализировали согласно вышеуказанному методу. Эксперименты

показали, что определение Со (II) и Мо (VI) в таблетке по разработанному методу дают достаточно точные результаты.

Замечание: витамины, микроэлементы и катионы металлов, которые представлены в таблетке Олиговит (медь, марганец, селен, цинк, железо), не мешают определению Мо(VI) и Со(II). При проведении анализа для кобальта и молибдена получили соответственно 6 параллельных результатов: 100.42; 99.67; 100.25; 99.83; 99.75; 100.17; - 100.21; 100.33; 99.79; 100.41; 100.29; 99.88. Полученные результаты обрабатывали математическим методом. Результаты математической обработки представлены в таблицах 4 и 5.

Табл. 4. Определение Со (II) в таблетке Олиговит

Число опытов	x_i	\bar{X}	$x_i - \bar{X}$	$(x_i - \bar{X})^2$	S	$S_{\bar{x}}$	S_r	$tS_{\bar{x}}$	$tS_{x,\%}$
1	100.16	99.94	0.22	0.0484	0.2248	0.0917	0.225	0.2357	0.2358
2	99.67		-0.27	0.0073					
3	100.25		0.31	0.0960					
4	99.83		-0.11	0.0121					
5	99.75		-0.19	0.0360					
6	100.17		0.23	0.0530					
				0.2528					

где - x_i - содержание Со (II) %, \bar{X} - средняя арифметическая; Σd^2 - сумма квадратов ошибок, среднее значение, S - стандартное отклонение, S_r - относительное стандартное отклонение, S_x - разрыв среднего уровня, $tS_{\bar{x}}$ - интервал вероятности. Используя значение критерия t, степень свободы $f = n-1$ и вероятность -0.95, определяли доверительный интервал: $tS_{\bar{x}} = S_{x,0.95} = 0.0917 \cdot 2.57 = 0.2357$ и $\% tS_{\bar{x}} = 0.2357\% \cdot 100 \cdot 99.94 = 0.2358$. Средняя арифметическая с учетом доверительного интервала равна: 99.94 ± 0.2357 ; $99.67 + 100.20$. Полученные значения показывают, что результаты анализа с вероятностью 0.95 находятся в диапазоне от 99.67 до 100.20%.

Таблица 5. Определение Мо (VI) в таблетке Олиговит

Число опытов	x_i	\bar{X}	$x_i - \bar{X}$	$(x_i - \bar{X})^2$	S	$S_{\bar{x}}$	S_r	$tS_{\bar{x}}$	$tS_{x,\%}$
1	100.21	100.15	+0.06	0.0036	0.244	0.0996	0.243	0.256	0.2556
2	100.33		+0.18	0.0048					
3	99.79		-0.36	0.1296					
4	100.41		+0.26	0.0676					
5	100.29		-0.14	0.0196					
6	99.88		-0.27	0.0729					
	600.91			0.2981					

Определяли доверительный интервал: $tS_{\bar{x}} = S_{x,0.95} = 0.0996 \cdot 2.57 = 0.256$ и $\% tS_{\bar{x}} = 0.256 \cdot 100/100.15 = 0.2556$. Учитывая доверительный интервал, средняя арифметическая составляет: 100.15 ± 0.256 ; $99.89 + 100.40$. Т.о. результаты анализа с вероятностью 0.95 находятся в интервале 99.85-100.40%.

Определение Mo (VI) и Co (II) в растворе -Oligo-Elements Aguettant.

Каждая ампула (10 мл) содержит 497.0 мг Fe (II); 298.6 мг Cu (II); 99.88 мг Mn (II); 1000 мг Zn^{2+} ; 147.3 мг Co (II); 20.8 мг Cr (III); 473.4 мг Se (IV); 48 мг Mo(VI); 100 мг йода и 499 мг F⁻.

Экспериментально установили, что количество металлов и анионов, упомянутых выше, не влияют на определение Mo (VI) и Co (II), а наличие большого количества Cu^{++} может помешать определению Mo(VI), но в присутствии восстановителя (аскорбиновая кислота) ионы Cu^{++} восстанавливаются до Cu^{+} и осаждаются в виде $CuSCN$, которую удаляли путем фильтрации - во время экстракции Mo(V) она остается между двумя фазами - водной и хлороформной.

Переносили содержимое ампулы 10 мл в делительную воронку и добавляли 0.1 мл 0.5 М NaF, 0.1 мл 0.1 М HCl, 2.5 мл 50% NH_4CNS . Затем экстрагировали и разделяли комплекс роданида Co (II) с помощью хлороформного раствора д-18-к-6 (0.005M), а затем определяли оптическую плотность органической фазы при длине волны $\lambda = 621.6$ нм. Водную фазу, содержащую ионы Mo (VI), проанализировали по вышеуказанному методу определения Mo (VI). При проведении анализа получили соответственно 6 параллельных результатов для Co: 99.73; 99.86; 100.07; 100.2; 100.1; 99.82 и Mo: 99.81; 99.48; 100.30; 100.1; 99.81; 100.25. Результаты математической обработки представлены в таблицах 6 и 7.

Табл.6. Определение Co (II) в растворе Oligo-Elements Aguettant

Число опытов	X_i	\bar{X}	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	S	\bar{S}_x	S_r	$t\bar{S}_x$	$t\bar{S}_x, \%$
1	99.73	99.93	-0.20	0.040	0.188	0.0771	0.1889	0.1981	0.1982
2	99.86		-0.07	0.0049					
3	100.07		+0.14	0.0196					
4	100.2		+0.27	0.0729					
5	100.1		+0.17	0.0289					
6	99.82		-0.11	0.0121					
	599.78			0.1784					

Определяли доверительный интервал: $tS_x = S_x \cdot t_{0.95} = 2.57 \cdot 0.0771 = 0.1981$ и $\% tS_x = 0.1981 \cdot 100 / 99.93 = 0.1982$. С учетом доверительного интервала: $99.93 \pm 0.1981\%$; 100.13 ± 99.73 . Т.е. результаты анализа с вероятностью 0.95 находятся в диапазоне 99.73-100.13%.

Табл.7. Определение Mo (VI) в растворе Oligo-Elements Aguettant

Множественный опыт	x_i	\bar{X}	$x_i - \bar{X}$	$(x_i - \bar{X})^2$	S	\bar{S}_x	S_r	$t\bar{S}_x$	$t\bar{S}_x, \%$
1	99.81	99.96	-0.15	0.0225	0.3155	0.2088	0.3156	0.331	0.3311
2	99.48		-0.48	0.2304					
3	100.30		+0.34	0.1156					
4	100.10		+0.14	0.0196					
5	99.80		-0.16	0.0256					
6	100.25		+0.29	0.0841					
	599.74			0.4978					

Определяли доверительный интервал: $tS_x = S_x \cdot t_{0.95} = 2.57 \cdot 0.1288 = 0.3310$ и $\% tS_x = 0.331 \cdot 100 / 99.96 = 0.3311$. 99.96 ± 100.29 . Полученные значения показывают, что результаты анализа с вероятностью 0.95 находятся в диапазоне от 99.63 до 100.29%.

Полученные результаты показывают, что разработанный метод можно применять для контроля инъекционных растворов, содержащих Mo (VI) и Co (II) в присутствии различных тяжелых металлов.

Выводы:

Разработан метод определения молибдена (VI) и кобальта (II) при совместном их присутствии в одной пробе. Анализ полученных результатов показывает, что два иона (Mo (VI) и Co (II) могут быть оп-

ределены количественно в одном образце. Разработанный метод был применен для анализа лекарственных препаратов, содержащих Mo (VI) и Co (II). Эти лекарственные формы также содержали различные микроэлементы - Zn, K, Cu, Mn, Fe, Mo и витамины, которые не мешают проведению анализа. Математическая обработка результатов показала, что метод является достаточно точным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Применение макроциклических соединений в аналитической химии. М.: Наука. 1993. С.92.
2. Туаршева З.О., Мамедова Ю.Г., Шабанов А.Л. // ЖОрХ. 1984. Т.20. №2. С.404-408.
3. Nabiev M., Hammoudi K. //S.T.P.France Pharma Pratique. 2000.10(3) P.145-148.
4. Nabieva A.M., Gasanova Y.A., Babaev Q.A. // Chemical problems. 2005. №4. P.97. Baku, Azerbaijan.
5. Saoud Abdesslam, Nabiev M., Nabieva A.M. //3rd International Meeting on molecular Chemistry and Development // University of Cadi Ayyad Faculty of Sciences Semlalia, Marakesh-Morocco, november 22-24 2007. P. 233.
6. Saoud Abdesslam, Nabiev M., Nabieva A.M. //10-th International Conference of Chemistry and its Role in Development. Departement of Chemistry, faculty of science, Mansoura University, Egypt March 16-21. 2009. P. 534.
7. Saoud Abdesslam, Nabiev M., Nabieva A.M., Hamada B.// Аз.хим.ж. 2009. №4. P.158.

ЭКСТРАКЦИЈА СПЕКТРОФОМЕТРИК УСУЛЛА Мо (VI) ВƏ Co (II)-NİN 6-HYDROXY-DIBENZO-19-KRAUN-6 BİRGƏ İSTİRAKI İLƏ MÜXTƏLİF DƏRMAN FORMALARINDA TƏYİN EDİLMƏSİ

Saoud Abdesslam, G.G.Ramazanova, Z.O.Qəhrəmanova, A.L.Şabanov, M.Nəbiyev

Selektiv ekstraksiya vasitəsi ilə, 6-hidroksi-dibenzo-19-kraun-6 yaxud dibenzo-18-kraun-6-nin xloroformda məhlulunun köməyi ilə təmiz duzlarda və dərman preparatlarında Mo(VI) və Co(II)-in birgə iştirakında, onların miqdarını təyin edən metodikalar işlənmişdir. Bu elementlər müxtəlif dərman formalarının (tabletlər, inyeksiya və daxili istifadə üçün nəzərdə tutulan məhlullar) tərkibinə daxil dirlər. Mo(VI) və Co (II)-in müxtəlif materiallardan, o cümlədən, dərman preparatlarından selektiv ekstraksiyası, kraun efirlərin Mo (V) və Co(II) tiosianatları ilə kompleks əmələ gətirməsinə əsaslanır.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF Mo (VI) AND Co (II) WITH SIMULTANEOUS PRESENCE OF CROWN ETHER (6 - HYDROXY-DIBENZO-19-CROWN-6) IN DIFFERENT DRUG FORMS

Saoud Abdesslam, E.E.Ramazanova, Z.O.Gahramanova, A.L.Shabanov, M.Nabiev

Methods for the quantitative determination of Mo ((VI) and Co (II) at their joint presence in pure salts and medicinal drugs-max by selective extraction using chloroform solution of 6-hydroxy-dibenzo-19-crown-6 or dibenzo-18-crown-6 has been proposed. Selective extraction of Mo (VI) and Co (II) from the time personal materials, in particular, drugs are based on the formation of complexes of crown ethers with Mo (V) thiocyanate and Co (II) thiocyanate.