

Amélioration d'une méthode de dosage colorimétrique de Fe(II) en présence de Fe(III) Importance des phénomènes de photoréduction

E. LEFEBVRE-DROUET* ET R. BETREMIEUX*

avec la collaboration technique de

M. F. ROUSSEAU

SOMMAIRE

Une modification de la méthode colorimétrique à la 1-10 phénanthroline, décrite par TAMURA et al. 1974 a été effectuée. La nouvelle méthode proposée permet la détermination précise de Fe(II) en présence de diverses quantités de Fe(III) en solutions minérales et organiques.

L'attention est attirée sur l'importance des phénomènes de photoréduction de Fe(III) dans ces différents milieux et sur leurs conséquences.

INTRODUCTION

Depuis une quarantaine d'années, le dosage colorimétrique du fer total en solution [Fe(II) + Fe(III)] est devenu commode, rapide et fiable grâce au complexe coloré très stable formé, dans de larges conditions de pH, par la 1-10 phénanthroline (O-phen) en présence de Fe préalablement amené à l'état réduit.

Pendant longtemps, on a considéré qu'il suffisait de ne pas apporter d'agent réducteur avant l'addition du réactif (O-phen) pour doser aussi commodément et sûrement la fraction Fe(II) en présence de Fe(III) (CHARLOT, 1966).

Par ailleurs, ce dosage du fer total était aussi considéré comme peu sensible, en général, à la présence de substances organiques, en particulier des acides simples, dans la solution à doser.

Cette méthode paraissait donc particulièrement indiquée pour chercher à faire la part entre Fe(II) et Fe(III) lors d'études de pédologie expérimentale faisant intervenir des acides organiques définis ou des produits complexes mal définis résultant de la décomposition de substances organiques en conditions plus ou moins anaérobies.

En fait, appliquée à des solutions lactiques et même chlorhydriques, la méthode comportant simplement la suppression du réducteur ne permet pas d'obtenir des résultats reproductibles dans l'estimation de la composition d'une solution mixte ferro-ferrique, les variations allant du simple au quintuple.

* Station de Science du sol, INRA 78000 Versailles.

Les dosages étant effectués à la lumière naturelle, donc dans des conditions d'éclairement variables d'un jour à l'autre, on pouvait penser que le manque de reproductibilité des résultats pouvait provenir d'un effet parasite de la lumière. En prenant la précaution de préparer les solutions à doser et d'effectuer le dosage proprement dit de Fe(II) à l'obscurité, les résultats sont restés néanmoins dispersés et encore peu satisfaisants.

Ces observations nous ont amenés à revoir le protocole de dosage colorimétrique de Fe(II) en présence de Fe(III) par la 1-10 phénanthroline en milieu minéral, puis en milieu organique; ce sera l'objet de la première partie.

Les précautions que nous avons été amenés à prendre dans la préparation des solutions en vue du dosage colorimétrique, nous ont fait entrevoir l'importance des effets photochimiques sur l'évolution du rapport des formes de Fe(II) et Fe(III) dans des solutions de divers acides organiques. Cet aspect a des conséquences importantes dans les études de pédologie expérimentale quand on veut déterminer les concentrations en Fe(II) et Fe(III).

La mise en évidence de ces phénomènes de photoréduction fera l'objet de la deuxième partie.

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DE Fe(II) EN PRÉSENCE DE Fe(III)

PRINCIPALES MÉTHODES COLORIMÉTRIQUES

HARVEY *et al.* (1955) mettent en évidence l'existence d'un complexe ferrique jaune avec l'O-phen ayant un maximum d'absorption vers 360 nm et une faible absorption à 512 nm. [λ du dosage du complexe O-phen-Fe(II)]. Ces auteurs proposent donc de doser Fe(II) et le fer total dans la même solution à 2 λ différentes 396 et 512 nm. Cette technique présente des inconvénients : on ne peut pas doser des quantités de Fe(II) inférieures à $1\mu\text{g/ml}$, les mesures doivent être faites dans les 15 à 30 minutes qui suivent l'addition du réactif sinon il y a augmentation de la coloration due à la réduction de l'O-phen ferrique en O-phen ferreuse.

LEE et STUMM (1960) critiquent cette méthode et proposent l'utilisation d'un dérivé de l'O-phen pour doser des traces de Fe(II) dans les eaux, la bathophénanthroline (4-7 diphenyl 1-10 phénanthroline). D'après ces auteurs ce réactif est beaucoup plus sensible que l'O-phen, mais ils n'excluent pas la présence d'un complexe ferrique qui interfère sur le dosage de Fe(II); de plus ce réactif a l'inconvénient d'être très coûteux.

VERBEEK (1961) et plus tard TAMURA *et al.* (1974) proposent une modification de la méthode à l'O-phen : le masquage de Fe(III) par le fluorure de NH_4 en milieu acide. Leurs méthodes diffèrent par l'ordre d'addition des différents réactifs.

FADRUS et MALY (1975) utilisent une technique analogue à celle de TAMURA *et al.*, mais masquent Fe(III) par l'acide nitrilo-triacétique.

CHARLOT, dans une nouvelle édition de 1978, mentionne également que l'on peut complexer Fe(III) par l'un ou l'autre de ces complexants (acide nitrilo-triacétique ou NH_4F).

Parmi ces méthodes, nous avons essayé celle décrite par TAMURA *et al.* dans laquelle on ajoute NH_4F avant l'O-phen, mais une difficulté est apparue pour la détermination de Fe(II) en solution pure : systématiquement nous avons observé une perte en Fe(II) d'environ 5 %.

TAMURA *et al.* signalaient une oxydation de Fe(II) par l'O₂, dissous dans l'eau, oxydation accélérée par la présence de fluorure mais inhibée si le pH est inférieur à 2,5, ce qui était pourtant le cas dans nos essais.

FADRUS et MALY (1975) signalaient également cette oxydation immédiate de Fe(II) par l'O₂, dissous, qui entre en compétition avec l'O-phen ferreuse.

L'addition de l'O-phen avant NH_4F (méthode VERBEEK, 1961) supprime cet inconvénient. Nous avons également essayé cette méthode et nous avons bien

retrouvé tout le Fe(II) en solution pure mais, dans le cas du mélange, nous retrouvons en général plus de Fe(II) qu'on en a apporté [déduction faite du Fe(II) pouvant exister dans Fe(III)], surtout si on n'opère pas à l'obscurité. Dans ces conditions, selon TAMURA *et al.* (1974), lors de l'addition du réactif O-phen il y a formation de complexe O-phen ferreuse et O-phen ferrique, ce dernier pouvant subir une photoréduction rapide avant l'addition de NH_4F .

Ainsi, selon que l'on cherche à bloquer Fe(III) dans un complexe fluoré avant ou après l'addition du réactif O-phen, on constate soit une minoration, soit une majoration, de la quantité de Fe(II) introduite. Cette observation nous a tout naturellement conduit à envisager l'optimisation du blocage de Fe(III) en introduisant simultanément le fluorure et l'O-phen préparés en mélange. Manipulations à l'obscurité et mixité du réactif constituent l'originalité de la méthode proposée ci-dessous.

MÉTHODE PROPOSÉE

Les volumes et concentrations des solutions indiqués satisfont à nos besoins analytiques. Ils peuvent éventuellement être modifiés pour s'adapter à d'autres exigences.

Réactifs

Les solutions de Fe(III) sont préparées à partir d'alun ferrique $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, acidifiées par 2 ml de H_2SO_4 concentré par litre. Le pH obtenu est environ 1,4; les solutions contiennent respectivement 1 mg et 5 mg de Fe(III) par ml.

Les solutions de Fe(II) sont préparées à partir de sel de mohr $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, acidifiées par 2 ml de H_2SO_4 concentré par litre. Le pH est aux environs de 1,4. La solution renferme 100 μg de Fe(II) par ml.

Solution à 1 % dans l'eau de chlorhydrate de 1-10 phénanthroline.

Solution 2 M de NH_4F .

Toutes les solutions sont préparées avec de l'eau distillée dégazée et conservées à l'obscurité.

Etude des conditions de dosage

La méthode décrite par TAMURA *et al.* (1974) était destinée au dosage de Fe(III) en présence de plus ou moins grandes quantités de Fe(III). Pour les études de corrosion et le traitement des eaux résiduaires provenant des industries de l'acier. Notre objectif est de doser Fe(II) en mélange avec Fe(III) dans des solutions de sols contenant des substances organiques diverses, notamment des acides organiques simples.

Les conditions de dosage ont dû être modifiées; les paramètres suivants ont été étudiés :

Le pH de la solution à doser : s'il est compris entre 1,6 et 3, ce qui donne après addition des réactifs des pH de 4 à 4,5, le développement de la coloration est très rapide et total.

Avec des solutions plus acides dont le pH est inférieur à 1, il est nécessaire d'augmenter le pH par une solution d'acétate d'ammonium 2 M jusqu'à environ 3,5-4 après addition du mélange O-phen - NH_4F .

Les doses de réactifs :

NH_4F : le volume de NH_4F 2 M à ajouter varie suivant la quantité de Fe(III) à complexer 1 ml de NH_4F 2 M permet de complexer 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Fe(III) et de bloquer sa réduction pendant un temps suffisant pour permettre le dosage de Fe(II) sans interférence. Pour une quantité plus importante de Fe(III) à bloquer, il suffit d'augmenter le volume de NH_4F 2 M.

O-phen : la dose de 2 ml préconisée par TAMURA *et al.* (1974) permet de complexer la quantité maximum de Fe(II) pouvant être dosée, même en présence de fluorure et de substances organiques.

Le mélange des deux réactifs O-phen et fluorure est effectué au moment de l'emploi.

Développement de la coloration et stabilité

En milieu minéral la coloration se développe très rapidement et reste stable au moins une heure en lumière diffuse [TAMURA *et al.* (1974)]. Nous avons vérifié qu'en présence d'acides organiques et de fluorure, la coloration était également rapide et complète en moins d'une demi-heure, elle reste stable pendant plusieurs heures si toutes les opérations sont effectuées à l'obscurité.

En effet, à la lumière naturelle du laboratoire, surtout en milieu organique, la photoréduction de Fe(III) est rapide et importante, même en présence de fluorure, ce qui laisse supposer que le complexe fluorure-Fe(III) est photosensible; il y aurait destruction de ce complexe, formation de phénanthroline ferrique et photoréduction en phénanthroline ferreuse (BAX ENDALE et BRIDGE, 1955; STUCKY et ANDERSON, 1981).

Par exemple, en milieu acide lactique ou acide citrique, en opérant à l'obscurité, on trouve des traces de Fe(II) dans 250 μg de Fe(III), après une demi-heure; si on opère sous lumière intense (4000 lux), on observe déjà les valeurs de 0,5 % de Fe(II) pour le premier acide et 13,7 % pour le deuxième, pendant ce même temps.

Toutes ces observations nous ont conduits au mode opératoire suivant :

Mode opératoire adopté

Le dosage est préparé dans une pièce quasi obscure (passage d'un filet de lumière naturelle très atténué) dans des fioles jaugées de 50 ml. A 10 ml d'une solution d'acide minéral ou organique 0,02 N contenant du Fe(II) (10 à 250 μg) et/ou du Fe(III) en quantité variable jusqu'à 25 mg, sont ajoutés 3 ml d'un mélange composé de 1 ml NH_4F et 2 ml O-phen. Après agitation et ajustement du volume à 50 ml par de l'eau distillée, les fioles sont gardées à l'obscurité pendant 30 minutes. Après ce temps, la mesure est effectuée au spectrophotomètre Eppendorf à 492 nm, à l'obscurité.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dosage de Fe(II) en présence de différentes quantités de Fe(III) en milieu minéral

Des mélanges ont été effectués en milieu HCl 0,02 N avec différentes doses de Fe(II) (10 à 50 μg dans 10 ml d'acide) en présence de quantités plus ou moins importantes de Fe(III) pour obtenir les rapports 1-10-20-100.

Deux mélanges ont été préparés pour chaque rapport Fe(III)/Fe(II). Le dosage de Fe(II) a été effectué en double à la fois dans la solution pure de Fe(II) et dans le mélange.

Une gamme de référence a été établie en milieu fluorure et comparée à la gamme classique selon CHARLOT (1966). Aucune différence n'a été trouvée entre ces 2 gammes, la présence de fluorure ne modifie donc pas la colorimétrie; il est alors possible d'utiliser la gamme classique pour tous les dosages, ce qui évite l'utilisation de fluorure agressif pour la verrerie.

Les résultats consignés dans le tableau 1 montrent que quels que soient la dose de Fe(II) et le rapport Fe(III)/Fe(II), nous retrouvons toujours la quantité de Fe(II) apportée. Nous avons négligé Fe(II) éventuellement contenu dans le Fe(III) car il se trouve à l'état de traces.

DOSAGE DE Fe(II) EN PRÉSENCE DE Fe(III)

TABLEAU 1

*Dosage de Fe(II) par la méthode proposée dans une solution pure Fe(II)
et dans un mélange Fe(II)/Fe(III) en milieu minéral*

*Determination of Fe(II) by the proposed method in pure solution of Fe(II)
and in a mixture of Fe(II)/Fe(III) in mineral medium*

Fe(II)		Différents mélanges		
1	2	3	4	5
Fe(II) théorique µg/50 ml	Fe(II) dosé en solution pure µg/50 ml	Fe(III) ajouté à Fe(II) µg/50 ml	Rapport Fe(III)/Fe(II)	Fe(II) dosé dans le mélange µg/50 ml
100	100,00	100	1	100,00
50	49,40 ± 0,61	500	10	49,20 ± 0,57
25	24,00	250		24,50
50	50,00	1000	20	50,00
50	49,65 ± 0,43	5000	100	49,60 ± 0,46
25	24,75	2500		25,25
10	9,85	1000		9,85

Dosage de Fe(II) en présence de différentes quantités de Fe(III) en milieu organique

Différentes catégories d'acides organiques ont été testées : acides aliphatiques avec nombre croissant de carbone et différents groupements fonctionnels (alcool, cétone, mono-di-tricarboxylique), un acide à noyau aromatique et un acide fulvique.

La concentration des acides est 0,02 N sauf pour les acides oxalique et gluconique car, à cette concentration, ils interfèrent sur le dosage de Fe(II) ; ils sont alors utilisés à la concentration 0,001 N ; l'acide parahydroxybenzoïque est apporté à 0,01 N à cause de sa faible solubilité ; l'acide fulvique est un acide lyophilisé remis en solution à la dose de 100 mg par litre.

Des solutions pures renfermant soit 50 µg de Fe(II), soit 1000 µg et 5000 µg de Fe(III) dans 10 ml de solution, ainsi que 2 mélanges, ont été préparés à l'obscurité et au moment du dosage avec tous les acides. Les mélanges sont les suivants :

M 1 = 50 µg Fe(II) + 1000 µg Fe(III) dans 10 ml d'acide.

M 2 = 50 µg Fe(II) + 5000 µg Fe(III) dans 10 ml d'acide.

Un mélange M 3, 10 µg Fe(II) et 1000 µg Fe(III), a été effectué avec 4 de ces acides : propionique, lactique, citrique, fulvique.

Les résultats du tableau 2 montrent que, dans le cas des solutions pures de Fe(II), nous retrouvons toujours la quantité théorique apportée, donc la présence d'acides organiques ne gêne pas le dosage colorimétrique de Fe(II) par cette méthode.

Le Fe(II) préexistant dans les solutions pures de Fe(III) apparaît à l'état de traces, sauf pour les acides pyruvique, citrique, gluconique et fulvique dans lesquels les quantités de Fe(II) ne sont pas négligeables. Cette présence de Fe(II) dans Fe(III) est sans doute due au pouvoir réducteur propre de ces acides, point qui sera développé dans la seconde partie.

TABLEAU 2

*Dosage Fe(II) en présence de Fe(III) dans divers acides organiques.
Les résultats sont exprimés en µg de Fe(II) dans 10 ml d'acide.*

*Determination of Fe(II) in the presence of Fe(III) in different organic acids.
Results are expressed in µg Fe(II) IN 10 ml acid*

Acides organiques	Solutions pures de Fe(II)		Fe(II) dans solutions pures de Fe(III)		Fe(II) dans les mélanges		
	50 µg	10 µg	1000	5000	50 µg		10 µg
					M ₁	M ₂	M ₃
C ₁ formique	49,75		traces	traces	50	49,5	
C ₂ acétique	49,75		traces	traces	50	49,75	
glycolique	49,75		traces	traces	50	49,75	
oxalique	49,75		traces	traces	50	50	
C ₃ propionique	50	9,75	traces	traces	50	50	9,75
lactique	50	9,75	traces	traces	50,25	50	10
pyruvique	49,5		4	7,25	49,75*	49,75*	
malonique	49,5		traces	traces	50	49,75	
C ₄ succinique	49,75		traces	traces	50	50	
malique	49,5		traces	traces	50,25	50	
tartrique	49,5		traces	traces	50	50	
fumarique	50		traces	traces	50	49,75	
C ₅ citrique	50	9,5	0,75	1,25	49,5*	49*	10,5*
gluconique	49,5		1,75	2,25	49,5*	50*	
galacturonique	49,75		traces	traces	50	50,25	
C ₇ parahydroxy-benzoïque	50		traces	traces	50	50,5	
ac. fulvique	49	9,7	14	14	47,75*	48,25*	9,75*

* déduction faite de Fe(II) trouvé dans Fe(III)

Le Fe(II) dosé dans les divers mélanges correspond bien à la quantité de Fe(II) apportée quel que soit l'acide organique utilisé. Dans le cas des acides réducteurs, si l'on déduit la quantité de Fe(II) trouvée dans Fe(III) de celle de Fe(II) dosée dans le mélange, nous retrouvons bien la quantité de Fe(II) apportée, sauf pour le cas de l'acide fulvique pour lequel les résultats sont plus dispersés.

PHOTORÉDUCTION DE Fe(III) DANS DIFFÉRENTS MILIEUX

PHOTORÉDUCTION DE Fe(III) EN MILIEU MINÉRAL

Elle a été observée lors de la recherche de Fe(II) dans les solutions chlorhydriques de Fe(III). En effet, les premières déterminations ont été effectuées sur des solutions de FeCl₃ à 2000 µg/ml et 100 µg/ml de Fe(III), conservées à la lumière naturelle du laboratoire.

DOSAGE DE Fe(II) EN PRÉSENCE DE Fe(III)

Bien que toutes les manipulations du dosage colorimétrique aient été faites à l'obscurité, les résultats obtenus ont été irréguliers. Ces variations semblent dues soit à la nature de la solution de Fe(III), soit à son mode de conservation, ce qui suggère les expériences suivantes :

— une solution de Fe(III) à 100 $\mu\text{g/ml}$ préparée à partir de FeCl_3 acidifiée par HCl est conservée pendant 2 semaines soit à la lumière du laboratoire, en flacon de verre transparent et en flacon brun, soit à l'obscurité en flacon de verre transparent;

— une solution de Fe(III) à 100 $\mu\text{g/ml}$ préparée à partir de $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)$ acidifiée par H_2SO_4 est conservée dans les mêmes conditions.

Les résultats consignés dans le tableau 3 font apparaître une photoréduction très importante de Fe(III) aussi bien en milieu Cl^- qu'en milieu SO_4^{2-} (cette dernière est toutefois plus faible). La conservation en flacon coloré diminue cette photoréduction mais ne la supprime pas.

TABLEAU 3

Influence du mode de conservation des solutions de Fe(III) (à 100 $\mu\text{g/ml}$) sur l'évolution de leur teneur en Fe(II).

Les résultats sont exprimés en p. 1000 de Fe(II) dans Fe(III)

Influence of the conservation method of the Fe(III) solutions (at 100 $\mu\text{g/ml}$) upon the amount of Fe(II).

Results are expressed as in ‰ Fe(II) in Fe(III)

	Solution fraîchement préparée	Solution conservée pendant 15 jours		
		Obscurité flacon verre transparent	Lumière labo flacon brun	Lumière labo flacon verre transparent
FeCl_3	3,25	3,75	12	60
$\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$	traces	1,25	-	20

Dans les solutions conservées à l'obscurité, la teneur en Fe(II) varie peu : en 15 jours elle passe de 3,25 à 3,75 ‰ en milieu Cl^- et de traces à 1,25 ‰, en milieu SO_4^{2-} .

Dans les solutions plus concentrées à 1000 $\mu\text{g/ml}$ de Fe(III), préparées à partir de l'alun ferrique, acidifiées par H_2SO_4 et conservées un mois à l'obscurité, le Fe(II) est resté à l'état de traces (résultats non présentés).

PHOTORÉDUCTION DE Fe(III) EN MILIEU ORGANIQUE

Les effets photochimiques observés à la fois sur le dosage colorimétrique du fer et sur la conservation des solutions de Fe(III) en milieu minéral, nous ont amenés à étudier les solutions de Fe(III) en milieu organique préparées et conservées plusieurs jours, soit à l'obscurité, soit à la lumière et à suivre l'évolution de la teneur en Fe(II) dans ces conditions.

En effet, les études concernant la migration du fer par percolation de différentes substances organiques nécessitent un contact sol-acide de plusieurs jours et les expériences sont parfois réalisées dans le laboratoire sans précautions particulières.

Nous avons voulu vérifier s'il y avait un effet photochimique possible sur l'acide proprement dit pendant ce temps de contact, effet qui entraînerait la réduction du fer.

Le protocole expérimental a été délibérément très influencé par celui des essais de pédologie que nous avons réalisés, notamment en ce qui concerne le volume des solutions, les concentrations en acide et en fer, le temps de contact avant le dosage proprement dit.

Les acides organiques sont ceux cités dans le tableau 2 et utilisés aux mêmes concentrations. 20 ml d'acide organique sont mis en présence de 0,5 ml d'une solution d'alun ferrique à 1000 $\mu\text{g/ml}$ (soit 500 μg de fer(III)) et conservés soit à l'obscurité, soit à la lumière pendant des périodes de 24 heures et 4 jours et demi, à la température du laboratoire avant de procéder au dosage de Fe(II). A l'issue de ce contact, le dosage colorimétrique de Fe(II) est effectué sur 10 ml selon la technique décrite dans la première partie. Le point 0, c'est-à-dire sans exposition, est obtenu en procédant au dosage de Fe(II) immédiatement après avoir introduit Fe(III) dans l'acide organique.

L'influence de la lumière est déterminée après exposition à une lumière artificielle et constante, de 4000 lux obtenus par des tubes fluorescents. Des essais en lumière naturelle ont montré que les résultats vont dans le même sens, mais les effets sont parfois moins importants et plus variables.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Le tableau 4 montre que le mode de conservation (obscurité ou lumière) des mélanges acides organiques-Fe(III) joue un rôle important sur la réduction de Fe(III).

CONSERVATION A L'OBSCURITÉ

Au temps 0, la plupart des acides organiques étudiés se comporte comme le témoin minéral [nous notons des traces de Fe(II)], excepté pour les acides pyruvique et fulvique qui font apparaître des quantités de Fe(II) de 0,5 et 5,5 %.

Ces 2 acides ont donc un pouvoir réducteur à action très rapide qui se manifeste dès la mise en présence acide - Fe(III) et augmente avec le temps de contact ; après 4-5 jours la réduction de Fe(III) atteint 12 % avec l'acide pyruvique et 26 % avec l'acide fulvique.

Après un contact de 24 heures, d'autres acides présentent un certain pouvoir réducteur qui augmente également avec le temps, ce sont les acides gluconique, galacturonique et parahydroxybenzoïque.

Les autres acides organiques sont sans action sur la réduction de Fe(III) après un contact de 4-5 jours.

CONSERVATION A LA LUMIÈRE

Après 24 heures de contact, nous constatons une réduction plus ou moins importante de Fe(III) quel que soit l'acide considéré.

Avec HCl pris comme référence, cette photoréduction est de l'ordre de 3 %, et augmente légèrement avec le temps de contact. Ces résultats confirment les observations faites dans le paragraphe II-1 concernant la conservation des solutions de Fe(III) ; la photoréduction intervient ici rapidement du fait de l'intensité de la lumière.

Les acides organiques peuvent être classés en 3 catégories, suivant le pourcentage de fer réduit :

La première comprend les acides organiques qui, comme HCl, ont un pouvoir réducteur induit par la lumière faible, ce sont les acides acétique, propionique, malonique, succinique.

TABLEAU 4

Influence du temps de contact à la lumière ou à l'obscurité du mélange acide organique - Fe(III) sur la teneur finale en Fe(II).

Les résultats sont exprimés en % de Fe(II) dans Fe(III)

Influence of contact-time at light or dark of the mixture organic-acide-Fe(III) on the final content of Fe(II).

Results are expressed as a percentage of Fe(II) in Fe(III)

Acides	0	Obscurité		Lumière	
		24 h	4,5 jours	24 h	4,5 jours
HCl	traces	traces	traces	2,5	4,5
C ₁ formique	traces	traces	traces	38,0	47,5
C ₂ acétique glycolique oxalique	traces	traces	traces	3,6	4,5
	traces	traces	traces	26,5	25,5
	traces	traces	traces	77	71
C ₃ propionique lactique pyruvique malonique	traces	traces	traces	1,0	2
	traces	traces	traces	76,5	95
	0,5	5,5	12	76,5	90
	traces	traces	traces	0,5	
C ₄ succinique malique tartrique fumarique	traces	traces	traces	5,0	6,8
	traces	traces	traces	23	17,5
	traces	traces	traces	62	63,0
	traces	traces	traces	20	16,5
C ₆ citrique gluconique galacturonique	traces	traces	traces	85,5	100
	traces	1,5	3,0	43,5	38
	traces	8,0	12,5	31	74
C ₇ parahydroxy- benzoïque fulvique	traces	0,5	1,0	49	94
	5,5	20	26	62	65

La deuxième comprend une série d'acides qui réduisent moins de 50 % de Fe(III) après 24 heures de contact, quantité peu modifiée par un temps de contact plus long (4, 5 jours) excepté avec l'acide galacturonique. Ce sont les acides formique, glycolique, malique, fumarique, gluconique et galacturonique.

La troisième catégorie comprend les acides à fort pouvoir réducteur induit, puisqu'après 24 heures au moins 60 % de Fe(III) est réduit; cette réduction a tendance à augmenter encore avec le temps de contact et peut être quasi totale après 4, 5 jours avec les acides lactique, pyruvique, citrique, parahydroxybenzoïque.

Première catégorie

Deuxième catégorie

Troisième catégorie

acétique
propionique
malonique
succinique

formique
glycolique
malique
fumarique
gluconique
galacturonique

oxalique
lactique
pyruvique
tartrique
citrique
parahydroxybenzoïque
fulvique

La réduction de Fe(III) est le résultat de la photolyse de l'acide qui se traduit par une oxydation de ce dernier, souvent accélérée par les sels ferriques.

L'effet photochimique dépend de la nature de l'acide (la longueur de la chaîne carbonée, les groupements fonctionnels et leur position dans la chaîne). Le but de notre étude n'étant pas d'expliquer les mécanismes de la photolyse, nous ne ferons que quelques remarques liées aux propriétés générales de ces différents acides (GRIGNARD, 1935-1954).

Les mono-acides saturés, excepté l'acide formique, sont en général très stables et peu sensibles à l'action de la lumière; il en est de même pour les di-acides sauf l'acide oxalique. Ces acides se retrouvent effectivement dans la première catégorie. Les acides formique et oxalique sont très instables et facilement décomposables par la lumière; leur oxydation photochimique est accélérée en présence de sels ferriques et l'acide oxalique s'avère plus sensible que l'acide formique.

Les di-acides éthyléniques sont plus facilement oxydables que leurs homologues saturés, c'est le cas de l'acide fumarique qui réduit environ 20 % de Fe(III) tandis que l'acide succinique à une action beaucoup plus faible 4,8 %.

Les acides-alcools sont tous sensibles à l'oxydation photochimique. Cette sensibilité est plus ou moins importante suivant la nature, le nombre et la position des fonctions alcools. L'oxydation peut être catalysée par la présence de sels ferriques, c'est le cas avec les acides lactique, tartrique, citrique. Effectivement, dans notre essai, ces 3 acides réduisent presque la totalité de Fe(III) après 24 heures de contact à la lumière, alors que les autres acides alcools en réduisent moins de 50 %.

L'acide α - cétonique (pyruvique) et l'acide phénol (parahydroxybenzoïque) sont également très photo-sensibles; ils réduisent la quasi-totalité de Fe(III) mis en leur présence.

Le pouvoir réducteur propre de l'acide déterminé par le contact Fe(III) - acide à l'obscurité ne semble pas lié au pouvoir réducteur induit par la lumière; par exemple, les acides lactique, oxalique, citrique qui ne présentent pas de pouvoir réducteur à l'obscurité réduisent presque totalement Fe(III) sous l'action de la lumière, tandis que les acides gluconique et galacturonique, manifestant un pouvoir réducteur intrinsèque non négligeable, réduisent nettement moins Fe(III) par exposition à la lumière.

CONCLUSION

Par le mélange préalable de NH_4F , agent complexant de Fe(III), et de la 1-10 phénanthroline, réactif spécifique de Fe(II), la méthode proposée apporte une solution satisfaisante au dosage fiable de Fe(II) en solution en présence de quantités importantes de Fe(III) à condition, toutefois, d'opérer à l'obscurité.

En effet, la lumière naturelle induit des processus de réduction des composés ferriques présents qui tendent à majorer le taux de Fe(II) dosé, de façon très variable selon la composition des milieux en anions dont aucun ne paraît devoir être véritablement indifférent, même les anions minéraux.

Ces actions photochimiques peuvent devenir très importantes, tant au cours de la préparation et de la conservation des solutions qu'au cours du dosage proprement dit, au point de pouvoir dénaturer complètement le sens des résultats avec un certain nombre d'acides organiques. De telles actions sont d'ailleurs utilisées pour extraire le fer dit libre des sols (de ENDREDY, 1963) après avoir été soulagées comme parasites par DARBY (1954).

Il est donc nécessaire de prendre la précaution de protéger de la lumière tous les stades des études de pédologie expérimentale, pour obtenir des rapports Fe(II)/Fe(III) corrects en évitant la surestimation de Fe(II).

La même précaution doit être prise dès le stade de prélèvement si l'on veut opérer sur des échantillons de sols. IGNATIEFF avait parfaitement attiré l'attention sur ce point dès 1941.

Enfin, les actions réductrices significatives constatées à l'obscurité avec certains acides organiques, dont des acides fulviques, font entrevoir l'intervention possible de ceux-ci lors de processus pédogénétiques dans la mobilisation du fer.

Reçu pour publication : octobre 1983.

Accepté pour publication : août 1984.

Références bibliographiques

- BAXENDALE, J.H. and BRIDGE, N.K. (1955). — The photoreduction of some ferric compounds in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, **59**, 783-788.
- CHARLOT, G. (1966). — Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale Ed. Masson.
- CHARLOT, G. (1978). — Dosages absorptiométriques des éléments minéraux. Ed. Masson.
- DARBY, G.D. (1954). — The characteristics of South African wattle soils. Ph. D. Thesis Université de Natal.
- DE ENDREY, A.S. (1963). — Estimation of free iron - oxides in soils and clays by a photolytic method. *Clay Minerals Bull.*, **29**, 5, 209-217.
- FADRUS, H. and MALY, J. (1975). — Suppression of iron (III) interference in the determination of iron (II) in water by the 1-10-phenanthroline method. *Analyst*, **100**, 549-554.
- GRIGNARD, V. (1935-1954). — Précis de chimie organique. Paris, Masson, 23 volumes.
- HARVEY, A.E., SMART, J.A. and AMIS, E.S. (1955). — Simultaneous spectrophotometric determination of iron (II) and total iron with 1-10-phenanthroline, *Anal. Chem.*, **27**, 1, 26-29.
- IGNATIEFF, V. (1941). — Determination and behaviour of ferrous iron in soils. *Soil Sci.* **51**, 249-263.
- LEE, T.S., KOLTHOFF, I.M. and LEUSSING, D.L. (1948). — Reaction of ferrous and ferric iron with 1-10-phenanthroline. I dissociation constant of ferrous and ferric phenanthroline. *J.A.C.S.*, **70**, 2348-2352.
- LEE, G.F. and STUMM, W. (1960). — Determination of ferrous iron in the presence of ferric iron with bathophenanthroline. *J. Am. Water works ASS*, **52**, 1567-1574.
- STUCHY, J.W. and ANDERSON, W.L. (1981). — The quantitative Assay of minerals for Fe²⁺ et Fe³⁺ using 1-10-phenanthroline : I sources of variability - *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **45**, 633-637.
- TAMURA, H., GOTO, K., YOTSUYANAGI, T. and NAGAYAMA, M. (1974). — Spectrophotometric determination of iron (II) with 1-10-phenanthroline in the presence of large amounts of iron (III), *Talanta*, **21**, 314-318.
- VERBEEK, F. (1961). — Dosage spectrophotométrique du fer ferreux en présence d'un excès de fer ferrique, et du fer ferrique en présence d'un excès de fer ferreux. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **70**, 423-434.

SUMMARY

IMPROVED METHOD OF COLORIMETRIC DETERMINATION OF Fe(II)
IN THE PRESENCE OF Fe(III).
SIGNIFICANCE OF PHOTOREDUCTION PHENOMENA

For a long time, determination of Fe(II) in the presence of Fe(III) by 1-10-phenanthroline (O-phen) has encountered some difficulties. Many methods were proposed by several authors, particularly by VERBEEK (1961) and TAMURA and al. (1974). Their methods seem very interesting but still inadequate. Both methods are based on masking Fe(III) by NH_4F but have different steps in the addition of the reagent.

1. The analytical conditions described by the precedent authors were subject to some changes : the two reagents NH_4F and O-phen are mixed before addition and all manipulations before and during analysis are performed in the dark. By taking such precautions accurate and reliable results can be obtained.

Tests were conducted by using pure solutions of Fe(II), Fe(III) and mixtures of Fe(II) - Fe(III) in HCl medium (table 1) and in organic medium (table 2).

2. Photoreduction phenomena of Fe(III) in mineral solutions were observed during the conservation of these solutions. In order to check if the same phenomena exist in organic medium, mixtures of Fe(III) - organic acids, were prepared and conserved for various periods of time at light or dark. (tables 3 and 4).

Certain acids were found to have an intrinsic reduction property that becomes evident just after the mixture of acid and Fe(III) and increases with contact - time ; for other organic acids, it appears only after 24 h contact - time in the dark.

Light indices reduction of Fe(III) whatever the organic acid. The magnitude of this photoreduction depends on the nature of the organic acid.

In experimental pedological studies, precautions should be taken concerning light in order to obtain a correct Fe(II)/Fe(III) ratio without Fe(II) overestimation.