

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *R. D. Gillard & H. M. Irving*, Chem. Rev. 65, 603 (1965); *A. M. Sargeson*, «Chelating Agents and Metal Chelates», chap. 5, Ed. *F. P. Dwyer & D. P. Mello*, Academic Press, New York 1964; *A. M. Sargeson*, «Transition Metal Chemistry», vol. 3, p. 303, Ed., *R. L. Carlin*, Marcel Dekker Inc., New York 1966.
- [2] *Y. A. Im & D. H. Busch*, J. Amer. chem. Soc. 83, 3357, 3362 (1961); *F. P. Dwyer & F. L. Garvan*, *ibid.* 81, 2955 (1959); 83, 2610 (1961).
- [3] *J. A. Neal & N. J. Rose*, Inorg. Chemistry 7, 2405 (1968).
- [4] *F. Helfferich*, «Advances in Chromatography», vol. 1, p. 3, Ed. *J. C. Giddings & R. A. Keller*, Marcel Dekker Inc., New York 1965.
- [5] *S. J. Lippard, H. Schugar & Ch. Walling*, Inorg. Chemistry 6, 1825 (1967).
- [6] *E. Fischer*, Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 2451 (1899).

236. Détermination du plomb dans l'urine par spectrophotométrie d'absorption atomique

par **Denis F. Lorimier** et **José G. Fernandez-Garcia**

Institut de chimie et Laboratoire d'hygiène industrielle, Université de Neuchâtel

En hommage au professeur *Ch. G. Boissonnas* à l'occasion de son 70^{me} anniversaire

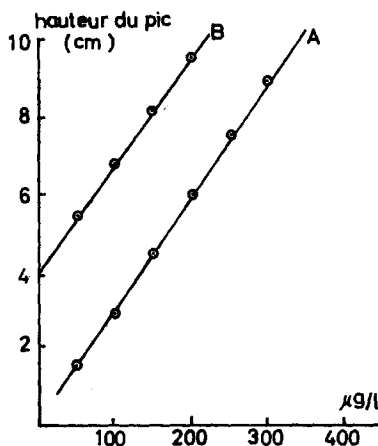
(14 X 70)

Summary. Lead is assayed in urine by atomic absorption spectrophotometry after separation by coprecipitation with a CaCO_3 , HCl, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ solution at pH 9. Concentration of lead and removal of interfering substances are achieved simultaneously. Fresh or old urine samples acidified with HNO_3 and thymol can be used. Precipitation is quantitative. The precision of the method is $\pm 0,004$ ppm of lead.

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux ont été effectués afin de trouver une méthode rapide et précise pour la détermination du plomb urinaire, et cela en rapport avec le contrôle médical du personnel exposé au saturnisme. Les méthodes colorimétriques [1], bien que de précision satisfaisante, ont le désavantage d'être très longues et surtout difficiles à appliquer dans la pratique. Depuis les travaux de *Walsh* [2], l'analyse de traces de métaux par absorption atomique a sans cesse trouvé de nombreuses applications, mais ce n'est qu'en 1961 qu'*Allan* [3] utilisa ce moyen pour doser le plomb dans un liquide biologique. On a décrit depuis différentes méthodes de dosage du plomb par absorption atomique, après extraction par un solvant organique du métal complexé avec le pyrrolidinedithiocarbamate d'ammonium (PDCA), mais la préparation des échantillons est assez compliquée. L'évaporation préalable à sec de l'échantillon a été notamment recommandée, le traitement direct de l'urine ne donnant pas de bons résultats pour de faibles concentrations.

Le présent travail décrit une méthode simple et sûre, permettant de doser le plomb urinaire par absorption atomique aux teneurs normales aussi bien que toxicologiques. Le procédé est basé sur la chélation, par le PDCA, du plomb séparé d'abord par précipitation, sans évaporation à sec. Les urines acidifiées à l'acide nitrique et contenant quelques gouttes de solution alcoolique de thymol, sont extraites avec du *n*-butanol; ensuite, on précipite le plomb à l'aide d'une solution de

précipitation contenant les ions Ca^{2+} , Cl^- , NH_4^+ et HPO_4^{2-} . Le précipité est repris par HCl conc. et le dosage proprement dit est effectué sur une prise de volume approprié, choisie d'après la concentration en plomb.



Analyse d'une urine dopée

A: Courbe d'étalonnage: 50, 100, 150, 200, 250 et 300 µg/l de Pb

B: Echantillon N° 3 dopé avec 50, 100, 150 et 200 µg/l de Pb

Appareillage: Spectrophotomètre d'absorption atomique *Perkin-Elmer 290 B* avec brûleur à trois fentes et lampe à cathode creuse, relié à un enregistreur *Servotrace Sefram*.

Paramètres expérimentaux: Raie de résonance 2170 Å, pression d'air 2,5 kg/cm², pression d'acétylène, 0,55 kg/cm², vitesse d'aspiration de l'échantillon 4 ml/min.

Réactifs: de qualité analytique. La solution aqueuse de PDCA à 2% doit être fraîchement préparée; elle ne se conserve que quelques semaines au maximum à la condition d'être gardée au froid dans un flacon en ambre.

Solution de précipitation: à 2,5 g de CaCO_3 , on ajoute HCl conc. jusqu'à dissolution intégrale, puis 2 g de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et H_2O jusqu'à un volume de 100 ml. Si le phosphate précipite, on acidifie jusqu'à ce que la solution soit à nouveau claire.

Mode opératoire: Dans un entonnoir à séparation, on ajoute à 200 ml d'urine 20 ml de HNO_3 conc. et 100 ml de *n*-butanol. Après agitation, on récupère la couche aqueuse par décantation. A des prises de 50 ml de la phase aqueuse, on ajoute 2 ml de la solution de précipitation et ajuste le pH à 9 avec NH_3 conc. Le phosphate précipité est centrifugé, lavé deux fois avec 20 ml de solution ammoniacale (pH 10), puis dissout dans 5 ml de HCl conc. Après avoir ajusté le pH à 3, on complète le volume à 50 ml avec H_2O . Cette solution est agitée dans un entonnoir à séparation avec 1,7 ml de PDCA à 2%, puis extraite pendant 5 minutes avec 10 ml de méthyl-isobutyl-cétone saturée de H_2O . Si une émulsion se forme, on décolle le flocculat et on répète la centrifugation. Sur la couche organique récupérée, on prélève une prise de volume approprié qui est introduite par aspiration dans l'appareil d'absorption atomique. La hauteur du pic de l'absorption est lue directement sur l'enregistreur, à côté du pic d'un blanc de méthyl-isobutyl-cétone. Pour établir la courbe d'étalonnage, hauteur du pic en fonction de la concentration, on mesure parallèlement l'absorption de 6 échantillons de solutions aqueuses contenant des concentrations croissantes et connues de plomb.

Les urines de personnes exposées au plomb, récoltées dans des flacons de polyéthylène ont été ainsi analysées. Dans le tableau, nous avons porté les résultats de l'analyse, selon notre procédé, de 9 échantillons (3^{me} colonne). Quatre échantillons ont été analysés également par colorimétrie à la dithizone [4] (4^{me} colonne). Nous avons effectué l'analyse d'une urine (échantillon 3) à laquelle des quantités connues

de plomb (50, 100, 150, 200 $\mu\text{g/l}$) avaient été ajoutées (5^{me} colonne). Comme on peut le constater (figure, courbe B), les quatre points sont alignés et l'extrapolation à l'abscisse de plomb ajouté s'accorde avec les résultats obtenus pour l'échantillon 3 (13–14 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$) (tableau). De même, le parallélisme des deux droites nous montre qu'il est tout à fait permis de comparer les pics obtenus dans les analyses d'urine, et les pics obtenus avec des solutions aqueuses pour la courbe d'étalonnage. En effet, le rapport concentration-absorbance est constant dans les deux cas. *Woessner & Cholak*

Dosage du plomb urinaire par spectrophotométrie d'absorption atomique (A.A.) et par colorimétrie (dithizone)

Urine n°	Age (jours)	A. A. $\mu\text{g}/100\text{ ml}$	Dithizone $\mu\text{g}/100\text{ ml}$	Concentration réelle ^{a)} $\mu\text{g}/100\text{ ml}$
1	1	6	–	5
2	1	7	9	–
3	2	13	–	–
3	12	14	–	–
4	21	17	15	–
5	1	18	–	18
6	1	23	–	23
7	1	27	31	28
8	1	31	–	33
9	3	–	11	–
9	63	9	–	–

^{a)} Connue par dopage de l'urine.

[5] avaient observé que les urines qui ne subissaient pas d'évaporation à sec donnaient par analyse colorimétrique à la dithizone des résultats toujours inférieurs à ceux des échantillons analysés directement, donc sans évaporation. Pour les échantillons 2 et 6, nous avons répété les analyses après évaporation à sec, et nous n'avons trouvé aucune modification du résultat de l'analyse, ce qui laisse supposer que notre précipitation est quantitative, du moins pour le plomb inorganique.

La précision de la méthode est de $\pm 0,004$ ppm lorsqu'on suit le mode opératoire décrit, mais on peut déterminer des concentrations plus faibles, soit en concentrant l'extrait à la méthyl-isobutyl-cétone, soit en partant d'un plus grand volume d'échantillon.

La méthode peut être utilisée encore plus aisément pour des solutions inorganiques de plomb. L'aluminium et le béryllium gênent le dosage.

Nous remercions M. le professeur *André Jacot-Guillarmod* de ses conseils et de l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *K. Bambach & R. Eburkey*, *Industr. Eng. Chemistry Analyt. Ed.* 14, 904 (1942); *E. B. Sandell*, «Colorimetric Determination of Traces of Metals», p. 579, Interscience Publishers Inc., New York 1965.
- [2] *A. Walsh*, *Spectrochim. Acta* 7, 108 (1955).
- [3] *J. E. Allan*, *Spectrochim. Acta* 17, 467 (1961).
- [4] *M. O. Amdur*, *A. M. A. Arch. industr. Hyg.* 7, 277 (1953).
- [5] *W. W. Woessner & J. Cholak*, *A. M. A. Arch. industr. Hyg.* 7, 249 (1953); *J. industr. Hyg. Toxicol.* 30, 59 (1948).