

178. Macro- et microdosage de traces de cobalt

I. Etude analytique du cobalt au polarographe à rayons cathodiques

par D. Monnier, J. Vogel, W. Haerdi et P. E. Wenger

(13 VI 59)

Peu d'articles dans la littérature concernent le dosage de traces de cobalt de l'ordre du μg et moins. Pour la plupart, ils ne donnent de détails ni sur la sensibilité limite, ni sur la précision de la méthode. Citons pourtant les travaux de R. PORTILLON & P. SANZ PEDRERO¹⁾ qui effectuent la polarographie de cet élément en présence de sulfite de sodium et de thiocyanate de potassium pour des concentrations comprises entre 0,7 et 2,5 $\mu\text{g}/\text{ml}$. P. SOUCHEY & J. FAUCHERRE²⁾ déplacent le saut du cobalt par le Trilon B, I. M. KOLTHOFF & J. I. WATTERS³⁾ utilisent le trioxalate de potassium, et d'autres auteurs complexent le cobalt avec la pyridine⁴⁾ ou avec le cyanure⁵⁾ et dosent ainsi des quantités comprises entre 10 et 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$. L'oxydation du cobalt, par PbO_2 , en Co^{11} stabilisé par le trilon B, n'améliore ni la sensibilité, ni la précision du dosage polarographique. Les quelques essais que nous avons entrepris montrent que l'addition de particules complexantes ne favorise pas le dosage, au polarographe oscillographique, de quantités inférieures au μg . Le trilon B déplace le saut du cobalt vers des potentiels plus positifs; malheureusement le saut ne présente pas de palier au départ ce qui rend fort difficile une mesure exacte de la hauteur. Nous avons donc étudié le dosage de traces de cobalt sans addition de complexant; la limite de sensibilité a été déterminée et nous nous sommes efforcés de travailler sur des volumes aussi petits que possible. Les conditions optimums ont été recherchées en ce qui concerne la géométrie des cuves. L'effet des solutions de base, de l'oxygène dissous, des impuretés, sur les courbes polarographiques a été étudié. Les erreurs standards et la limite de confiance pour diverses concentrations de cobalt ont été calculées. Toutes les recherches qui font l'objet de ce travail ont été effectuées avec le polarographe à rayons cathodiques K 1000 de SOUTHERN INSTRUMENTS (Camberley), avec une électrode à goutte de mercure comme cathode, l'anode étant constituée par la surface de mercure (au fond de la cuve) et, dans certains cas particuliers que nous signalerons, par une électrode de calomel saturé.

Solutions de base. — Pour le dosage de traces de cobalt, la concentration de ces solutions doit être aussi faible que possible afin que les impuretés qu'elles renferment ne perturbent pas le dosage. Après l'essai d'un grand nombre de solutions de base à diverses concentrations, telles que $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_3$, SCNK , pyridine, pyridine chlorhydrique, etc., il s'est avéré que les sauts les mieux dessinés pour des quantités de cobalt inférieures au $\mu\text{g}/\text{ml}$ sont obtenus avec le chlorure de potassium MERCK *pro anal.* Ce produit ne donne aucun saut gênant, même à la concentration molaire, avec

¹⁾ An. Soc. Esp. Fic. Quim. **45 B**, 1105 (1959).

²⁾ Analyt. chim. acta **3**, 252 (1949).

³⁾ Analyt. Chem. **21**, 1466 (1949).

⁴⁾ J. J. LINGANE & H. KERLINGER, Ind. Eng. Chemistry, Anal. Ed. **13**, 867 (1941).

⁵⁾ N. V. EMELIANOVA, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 541 (1925); D. N. HUME & I. M. KOLTHOFF, J. Amer. chem. Soc. **71**, 867 (1949).

le maximum de sensibilité de l'appareil. La concentration idéale de ce sel est de 0,1-m; en dessous, les vagues sont moins bien dessinées et la reproductibilité est peu satisfaisante; pour des concentrations plus élevées on observe une légère diminution de la hauteur du saut, sans pour cela qu'il soit amélioré.

Les cuves polarographiques sont munies d'un dispositif de barbotage de l'azote. En effet on doit pouvoir travailler à l'abri de l'air, car le 2^e saut de l'oxygène gêne, bien qu'il ne se produise pas au voisinage de celui du cobalt. L'utilisation des macrocuves ordinaires (2 à 5 ml) ne présente pas de difficultés. Nous avons construit des semi-microcuves qui donnent toutes satisfactions. Elles sont munies de deux bras latéraux recevant les tubes de caoutchouc permettant de travailler en atmosphère d'azote. La cuve est fermée par un bouchon de caoutchouc dans lequel un capillaire coulisse à frottement doux. Il est mis en contact avec la solution après le passage d'azote. Pour obtenir une synchronisation rapide, il faut laisser débiter le capillaire pendant 10 min. afin d'avoir un écoulement de mercure parfaitement régulier. Ces cuves permettent d'obtenir des dosages aussi précis qu'avec les macrocuves. L'utilisation de microcuves (0,1 à 0,05 ml) par contre présente de nombreuses difficultés. Quand on prend comme anode la surface de mercure, on est limité par le diamètre de celle-ci. Au-dessous de 7 mm, les sauts se présentent mal; ils sont difficiles à mesurer et peu reproductibles. De ce fait la diminution de la quantité d'échantillon nécessaire n'apporte pas une augmentation de la sensibilité, au contraire. Le problème était donc de faire une cuve de volume aussi faible que possible, permettant de travailler à l'abri de l'air et possédant une anode d'au moins 7 mm de diamètre. La microcuve que nous proposons (Fig. 1) permet d'obtenir des polarogrammes de bonne qualité sur des volumes de solution compris entre 0,1 et 0,05 ml. Elle est constituée d'un tube en U de 7 mm de diamètre à l'une des extrémités duquel est soudée une collerette de verre de 2 mm de hauteur et de 3 mm de diamètre intérieur.

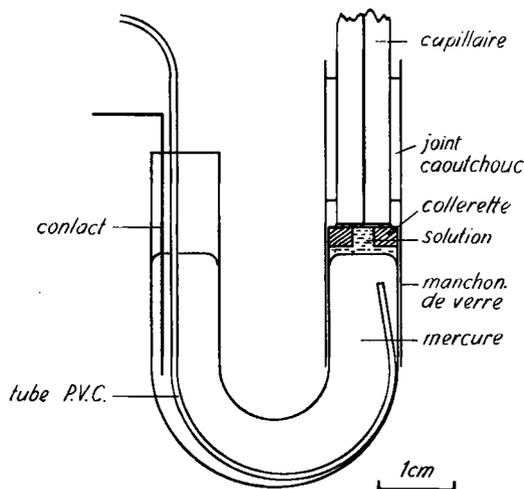


Fig. 1

On peut ainsi diminuer le volume de la solution tout en maintenant une surface d'anode suffisante et éviter les court-circuits, dangereux pour le système amplificateur du polarographe. Le mercure est introduit dans le tube jusqu'à mi-hauteur puis on ajoute 0,1 à 0,05 ml de solution. Un tube de plastique de très faible diamètre, débouchant au niveau du mercure dans la branche de droite, permet de faire barboter l'azote dans la solution. Le niveau de celle-ci étant à 2 cm au-dessous de l'ouverture de la cuve, on ne risque pas ainsi des pertes de solution. Après 15 minutes et après avoir arrêté le courant d'azote, on ajoute du mercure dans la branche de gauche de la cuve, jusqu'à ce que la solution vienne au contact du capillaire, dont l'extrémité inférieure est à environ 0,5 mm de la partie supérieure de la cuve. Cette dernière est en outre munie d'un manchon de verre qui s'adapte sur elle à frottement doux. Il est fixé par un ou deux enroulements de plastique

Scotch. Un joint de caoutchouc assure l'étanchéité, il laisse cependant passer l'azote pendant le barbotage mais s'oppose à une entrée d'air entre le manchon et le capillaire en cours de polarographie.

Remarques. Le joint et le manchon doivent être secs. Dans un premier essai nous avons utilisé une collerette de plastique. Or celle-ci se charge d'électricité, ce qui a pour effet de changer le temps de goutte et de provoquer de très importantes modifications de la hauteur des sauts et ceci de façon non reproductible. Nous devons en outre signaler un *curieux phénomène* dû à l'oxygène. Bien que le 2^e saut de cet élément se produise avant celui du cobalt, il en perturbe le dosage à la suite d'un phénomène complexe et curieux. Nous avons observé en effet que, si on polarographie en présence d'air une solution renfermant du KCl 0,1-m. et du chlorure de cobalt (env. 1 μg) débarrassée de son oxygène, le saut du cobalt, dont le pic se trouve à $-1,34$ volt env., s'atténue au cours du temps au profit d'un nouveau saut dont le pic est à $-1,42$ volt (qui n'est donc pas celui de l'oxygène). La même opération conduite à l'abri de l'air donne le saut normal du cobalt sans altération au cours du temps. Si on fait le polarogramme de la solution ne renfermant que 0,1-m. KCl en présence d'air, on n'observe de saut ni à $-1,34$ volt, ni à $-1,42$ volt. D'autre part, une solution de nitrate de cobalt dans le nitrate de potassium comme solution de base, ne donne en présence d'air que le saut du cobalt à $-1,34$ volt et le 2^e saut de l'oxygène, mais bien avant celui du cobalt et qui ne gêne donc pas le dosage. Le saut du cobalt reste constant au cours du temps. Ainsi donc le saut qui se produit à $-1,42$ volt aux dépens de celui du cobalt est dû à la présence simultanée de cet élément, d'oxygène et de l'ion chlorure. Ce saut est beaucoup plus grand que celui du cobalt correspondant, mais il n'est malheureusement pas reproductible. Avant de polarographier il faut donc désoxygéner la solution très soigneusement. Nous le faisons au moyen d'un courant d'azote purifié sur charbon actif puis sur oxyde de cuivre chauffé à 250° *). Dans ces conditions l'oxygène ne perturbe pas, même pour des concentrations de cobalt de $0,01 \mu\text{g/ml}$, au facteur d'échelle de 0,010.

Mesure de la hauteur des sauts et courbes d'étalonnage. — Cette mesure n'est pas aisée lorsque les concentrations sont très faibles (moins de $1 \mu\text{g/ml}$ de cobalt). Nous proposons de procéder comme suit: Pour des concentrations de cobalt de plusieurs $\mu\text{g/ml}$ on effectue la mesure directe sur l'écran. Pour des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g/ml}$ et au-dessous, on photographie la courbe et par projection on l'agrandit de telle sorte qu'un μA de l'échelle de l'écran corresponde sur le papier à 30 mm. On trace le polarogramme au crayon sur papier millimétré. Il est alors facile de déterminer la hauteur des sauts par la méthode des 3 tangentes, selon la technique classique.

Une série de déterminations a été faite en faisant varier la concentration du cobalt et le genre de cuve. Nous sommes partis de solutions de chlorure de cobalt de conc. diverses auxquelles nous avons ajouté du KCl de sorte à les rendre 0,1-m en ce sel. L'oxygène a été éliminé comme indiqué plus haut. Les résultats sont donnés dans le Tableau I.

Sensibilité et précision de la méthode. — Il règne une certaine confusion dans ce domaine. Précisons donc que nous désignerons sous le nom de *sensibilité relative* la plus petite concentration de cobalt décelable. Dans ce cas on ne spécifie pas le volume nécessaire à la détermination. En effet, si on introduit dans une cuve 1 ml ou 5 ml d'une même solution, le saut polarographique aura une même hauteur dans l'un et l'autre cas. La *sensibilité absolue* s'exprime en poids, c'est la plus petite quantité de cobalt qu'il est possible de déceler par la méthode. Ainsi en diminuant la quantité d'échantillon nécessaire à la détermination on augmente la sensibilité absolue sans modifier la sensibilité relative. Pour obtenir les limites concernant

*) F. R. MEYER & G. RONGE, *Angew. Chem.* **52**, 637 (1939).

l'analyse elle-même, il faut évidemment connaître la précision qu'on attend d'elle. Là encore on distingue limite relative et limite absolue. Nous donnons ci-dessous les valeurs de ces limites ainsi que les limites correspondantes de dosage qui résultent d'un très grand nombre d'analyses.

Tableau I. *Dosage du Co²⁺*
Temp. 22–23°; Temps de goutte 6,5 sec

Cuve	Co ²⁺ théorique μg/ml	Saut μA	Co ²⁺ trouvé	Ecart %	Facteur d'échelle
macro- ou semimicro- cuve	11,80	3,60	11,8	0	1,0
	10,90	3,26	11,0	+ 0,9	
	9,45	2,80	9,34	- 0,5	
	7,05	2,00	7,00	- 0,6	
	5,75	1,61	5,80	+ 0,9	
	4,70	1,20	4,55	- 3,2	
	4,0	1,02	3,90	- 2,5	0,15
	2,95	0,710	2,85	- 3,5	
	2,36	0,608	2,25	+ 5,9	
	2,36	0,605	2,36	0	
	1,48	0,390	1,52	+ 2,7	
	1,18	0,305	1,18	0	
	0,94	0,245	0,95	+ 1,1	0,025
	0,47	0,120	0,45	- 4,3	
	0,30	0,087	0,32	+ 6,7	
	0,179	0,0617	0,163	- 8,4	
	0,120	0,0508	0,134	+ 11,6	
	0,118	0,0442	0,117	- 0,85	
	0,100	0,0375	0,099	- 1,0	0,04
	0,094	0,0317	0,084	- 10,7	
0,088	0,0343	0,094	+ 6,8		
0,080	0,0340	0,093	+ 21,0		
0,071	0,0267	0,070	- 1,4		
0,059	0,0242	0,064	+ 8,5		
0,047	0,0150	0,040	- 18,0	0,04	
0,030	0,0167	0,044	+ 47		
0,030	0,0167	0,044	+ 47		
microcuve avec 0,1 ml de solution	0,213	0,131	0,205	- 3,7	0,04
	0,196	0,107	0,170	- 13	
	0,195	0,127	0,199	+ 2	
	0,183	0,121	0,190	+ 4	
	0,146	0,095	0,150	+ 2,7	
	0,146	0,091	0,142	- 2,7	
	0,122	0,071	0,110	- 8,0	
	0,098	0,051	0,080	- 18	

Ces valeurs doivent être considérées comme des ordres de grandeur. On admet pour le dosage limite une erreur d'environ $\pm 20\%$.

Limite de sensibilité et limite de dosage en polarographie à rayons cathodiques

Limite		relative	absolue
de sensibilité	Macrocuve (2 ml)	0,03 $\mu\text{g/ml}$	0,06 μg
	Semi-microcuve (0,5 ml)	0,03 $\mu\text{g/ml}$	0,015 μg
	Microcuve (0,1 ml)	0,05 $\mu\text{g/ml}$	0,005 μg
de dosage	Macrocuve (2 ml)	0,10 $\mu\text{g/ml}$	0,2 μg
	Semi-microcuve (0,5 ml)	0,10 $\mu\text{g/ml}$	0,05 μg
	Microcuve (0,1 ml)	0,12 $\mu\text{g/ml}$	0,012 μg

Pour établir la précision de la méthode pour diverses concentrations de cobalt et pour diverses cuves, nous avons effectué une étude statistique sur dix mesures (voir Tableau II).

Tableau II. *Précision et limite de confiance*

Cobalt $\mu\text{g/ml}$	Cobalt trouvé (10 mesures) $\mu\text{g/ml}$	Volume sol. ml	Erreur standard (s)	Limite de confiance 95% ($t = 2,3$ $n = 10$)	Limite relative (Lr) $\mu\text{g/ml}$	Limite absolue (La) μg
0,2	0,186-0,212-0,208-0,174 0,212-0,245-0,245-0,152 0,174-0,208	0,1 microcuve	0,0275	0,063	0,2 \pm 0,06	0,02 \pm 0,006
1,22	1,182-1,208-1,230-1,208 1,196-1,240-1,253-1,253 1,208-1,230	0,5 semi-microcuve	0,024	0,055	1,22 \pm 0,06	0,61 \pm 0,03
0,12	0,131-0,131-0,116-0,131 0,131-0,116-0,108-0,112 0,116-0,120	0,5 semi-microcuve	0,018	0,018	0,12 \pm 0,019	0,06 \pm 0,009
0,12	0,0824-0,0774-0,1442- 0,1185-0,0978-0,129- 0,155-0,1236-0,1492 0,1240	0,1 microcuve	0,0264	0,061	0,12 \pm 0,06	0,012 \pm 0,006

Utilisation de l'électrode de calomel saturé. - A la page 1673 nous remarquons que, même si les électrodes sont très rapprochées, il faut une surface minimum d'anode pour obtenir des sauts mesurables, ce qui limite les dimensions de la microcuve. Cherchant à diminuer encore le volume de l'échantillon, nous avons construit une nouvelle microcuve semblable à celle de la fig. 1 mais percée d'un trou de 2 mm de diamètre, à 4 mm de la partie supérieure du tube. Dans cet orifice on peut introduire un petit tube de plastique rempli d'une solution d'agar-agar saturée de KCl qui joue le rôle de diaphragme. Par ce dispositif (fig. 2) on peut à volonté passer d'une anode à l'autre (calomel à surface de mercure). Comme il n'est pas possible de chasser l'oxygène d'un échantillon aussi petit (F. V. STURM⁷) y parvient grâce à une microcuve perfectionnée), nous éliminons l'oxygène par quelques cristaux d'hydrogène-

⁷) J. polarogr. Soc. 1958, 28.

sulfite. L'expérience montre que ce mode de faire n'améliore pas beaucoup la sensibilité, car l'hydrogénosulfite diminue la qualité des sauts. De plus il faut polarographier rapidement car sur de si petits volumes les phénomènes de diffusion sont déjà sensibles après quelques minutes. L'intérêt de ce dispositif réside surtout dans le fait qu'il permet d'obtenir les $E_{1/2}$ par rapport à l'électrode de calomel saturé, potentiels qu'il est nécessaire de connaître lorsqu'il s'agit d'identifier une particule gênante apparaissant au cours de l'analyse.

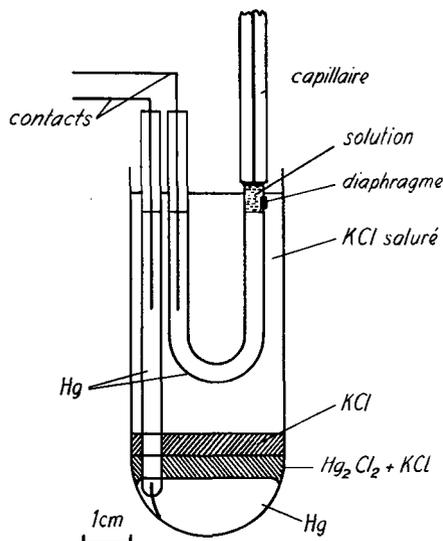


Fig. 2

Substances gênantes. – Les réactifs nécessaires à la mise en solution, aux séparations et au dosage du cobalt ne renferment en général que fort peu de cet élément, et de toute façon il est facile de les en débarrasser par extraction au moyen de la dithizone dans le tétrachlorure de carbone. Nous montrerons (voir publication ultérieure) que la règle du coefficient de partage s'applique dans notre cas jusqu'aux plus faibles traces de cobalt. D'autre part nous avons constaté que les réactifs organiques gênent souvent, soit parce qu'ils modifient l'allure des vagues, soit parce qu'ils se réduisent à un potentiel voisin de celui du cobalt. Ainsi la dithizone, complexant utilisé pour la séparation du cobalt, doit être éliminée. Il n'est pas possible de faire repasser quantitativement en solution aqueuse des traces de cobalt. Aussi faut-il effectuer la destruction de la dithizone avant le dosage du cobalt. Cette opération n'est pas aisée. Si on effectue une calcination à haute température on perd une grande partie du cobalt par adsorption sur les parois du récipient.

Le meilleur processus consiste à traiter le complexe par l'acide nitrique puis par l'acide perchlorique. On reprend le résidu par une solution aqueuse de KCl et on polarographie (pH 6 à 6,5). Avec d'autres acides et même avec l'eau régale, la destruction n'est pas complète, le résidu est jaune clair et le polarogramme présente plusieurs sauts parasites provenant de particules formées au cours de la destruction.

Bien que le traitement acide nitrique - acide perchlorique provoque une élimination complète de la dithizone, il se produit après celui-ci encore un saut qui se superpose à celui du cobalt. Il a été assez difficile d'identifier la particule gênante; elle provient de l'acide nitrique et de l'acide perchlorique. Nous avons constaté que le saut qu'elle provoque est déplacé lorsqu'on modifie le pH, que l'addition de Fe^{III} , Ni, Cr^{III} , Zn, à la solution prête à polarographier, ne donne pas de saut dans le voisinage immédiat de celui du cobalt. L'ion gênant n'est pas le cobalt lui-même, car il n'y a pas de réaction entre le résidu des acides et le nitroso-sel R (sel sodique de l'acide 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonique). Le trilon B, par contre, déplace le saut vers des potentiels plus positifs. L'analyse qualitative du résidu de l'acide nitrique et de l'acide perchlorique *pro anal.* décèle la présence, entre autre, de quantités notables de zinc, mais celui-ci, dans les conditions du dosage, donne un saut au voisinage de $-1,1$ volt, donc bien avant celui du cobalt. Mais lorsqu'on reprend le résidu de l'acide nitrique ou de l'acide perchlorique par une solution aqueuse de KCl 0,1-m., on obtient le saut parasite observé précédemment et qui pourrait faire croire à l'existence du cobalt. Une solution de chlorure de zinc évaporée en présence de l'un ou l'autre de ces acides et dont le résidu est repris par une solution aqueuse de KCl 0,1-m. donne le même saut parasite. Nous avons donc là un phénomène curieux, dû probablement à la formation de particules renfermant du zinc et de l'oxygène, particules relativement stables aux conditions de l'expérience. On peut éviter ce saut gênant en reprenant le résidu de la destruction perchlorique de la dithizone par un peu d'acide chlorhydrique. On évapore à sec et reprend finalement par KCl 0,1-m. Après ce traitement, le saut du Zn se retrouve à sa place normale soit $-1,1$ volt.

Nous donnerons le mode opératoire détaillé de la séparation du cobalt par extraction à la dithizone et de la destruction de cette dernière dans un prochain article.

RÉSUMÉ

Il a été fait une étude systématique du dosage du cobalt au polarographe à rayons cathodiques. Avec cet appareil, il est possible de doser le cobalt à une concentration de $0,1 \mu\text{g/ml}$ dans un volume de $0,1 \text{ ml}$ (soit $0,01 \mu\text{g}$ de cobalt). Une étude statistique de l'erreur a été effectuée. L'oxygène gêne, car en présence de cobalt et de chlorure, il donne un saut inattendu à $-1,4$ volt, et simultanément les autor di-naire du cobalt disparaît. Le zinc qui se trouve en quantité appréciable dans les acides nitrique et perchlorique donne, lorsqu'il a été traité par ceux-ci, un saut qui se superpose à celui du cobalt. On peut ramener le saut du zinc au potentiel $E_{1/2}$ normal en traitant le résidu par l'acide chlorhydrique. La dithizone doit être entièrement détruite, sinon elle donne des sauts au polarographe dont le $E_{1/2}$ est très voisin de celui du cobalt. Une méthode de destruction de ce réactif est donnée.

Laboratoire de Chimie Minérale,
de Chimie Analytique et de Microchimie, Université de Genève,
Recherches pour la Science Atomique