

SÉPARATION DE MÉLANGES ORTHO-PYROPHOSPHATE SUR ÉCHANGEUR ANIONIQUE

L. WINAND

*Laboratoire de Chimie Analytique,
Université de Liège (Belgique)*

(Reçu le 11 juin 1961)

INTRODUCTION

Une littérature relativement abondante est consacrée à cette question.

Les principales méthodes qui conduisent à une détermination directe des pyrophosphates en présence d'orthophosphates peuvent être rangées en quelques catégories:

1. Les méthodes qui sont basées sur la précipitation sélective d'un pyrophosphate^{1,2}; elles sont relativement peu précises pour les faibles teneurs en pyrophosphate.

2. Les techniques de chromatographie sur papier³⁻⁵ qui sont très sensibles et suffisamment précises pour les faibles teneurs (inférieures au %). Cependant, outre qu'elles sont peu indiquées pour les fortes teneurs, elles présentent l'inconvénient d'être assez lentes.

3. La résonance nucléaire magnétique a fourni ces dernières années des possibilités dans ce domaine⁶; ce procédé est très rapide mais, outre qu'il suppose la disponibilité d'un appareillage coûteux, il ne s'adresse qu'à l'analyse de solutions relativement concentrées (quelques moles de phosphore par litre). Cette méthode se limite donc à l'analyse des acides et des phosphates alcalins et ammoniacaux, à moins que de faire un usage préalable de colonnes échangeuses cationiques, ce qui limite alors très fortement l'intérêt de la méthode. De plus, la résonance nucléaire magnétique conduit à des résultats peu précis.

4. La méthode colorimétrique de CHESSE ET BERNHART⁷ qui se fonde sur le pouvoir complexant des groupes pyrophosphoriques vis-à-vis du Fe⁺⁺ et sur une diminution conséquente de l'intensité de coloration du complexe rouge entre les ions Fe⁺⁺ et l'orthophénanthroline. Cette façon d'opérer est rapide mais elle ne s'adresse qu'à des produits solubles et, de plus, elle est peu précise et peu reproductible.

5. Les procédés de chromatographie sur résines échangeuses anioniques⁸⁻¹⁰ qui peuvent donner des résultats précis (erreur relative de l'ordre de 1 %) jusqu'à des teneurs de l'ordre de quelques pourcents; leur inconvénient réside en leur lenteur: plusieurs heures sont nécessaires. Les orthophosphates sont d'abord élués, ensuite ce sont les pyrophosphates; la séparation est très bonne.

À condition de ne pas vouloir doser des traces de pyrophosphate, auquel cas

la chromatographie sur papier s'impose, nous voyons que les méthodes chromatographiques sur résines sont les plus satisfaisantes. Signalons toutefois que les méthodes préconisées respectivement par GRANDE ET BEUKENKAMP⁸, d'une part, par PETERS ET RIEMAN⁹, d'autre part, s'appliquent à des phosphates solubles dans l'eau puisque les échantillons sont dissous dans une solution de KCl à pH 5 ou au-delà.

CARTIER¹⁰ s'est intéressé au cas des phosphates de calcium, mais il fait un usage préalable d'une résine échangeuse cationique pour se débarrasser des ions Ca^{++} , ce qui allonge la méthode.

Dans le cadre d'un travail systématique que nous avons effectué sur des phosphates de calcium, nous avons mis au point une méthode s'adaptant aussi bien aux phosphates solubles qu'aux insolubles; la résine employée est l'amberlite I.R. 400 20-50 mesh qui, à notre connaissance, n'a pas été utilisée jusqu'à présent pour la séparation des ortho- et des pyrophosphates.

MODE OPÉRATOIRE

1. Préparation de la colonne

L'amberlite étant une résine anionique forte sous forme OH^- , on la chlore à l'aide d'une solution de HCl *N*, puis elle est mise dans une colonne de 12 mm de diamètre; la hauteur du lit est d'environ 240 mm. La résine est lavée à l'eau distillée puis avec une solution de HCl 10^{-2} *M*.

2. Attaque de l'échantillon de phosphates de calcium

La prise d'essai varie évidemment avec le pourcentage de pyrophosphate que renferme le produit à analyser. Pour des valeurs du rapport $\text{P}_{\text{pyro}}/(\text{P}_{\text{ortho}} + \text{P}_{\text{pyro}})$ comprises entre 15% et 5%, on dissout 0.08 g de l'échantillon finement broyé dans 2 ml de HCl *N*, puis on amène à 150 ml avec de l'eau distillée. Il faut veiller à ce que la dissolution de l'échantillon soit complète.

3. Fixation sur la colonne

On fait passer la solution sur la colonne à une vitesse de 2.5 à 3 ml par minute. Le fait que la colonne est imbibée d'une solution *N*/100 de HCl écarte la possibilité d'une légère précipitation de phosphate de calcium, qui pourrait se produire à la frontière solution de phosphates-eau, si on employait de l'eau distillée.

4. Elutions

Les orthophosphates. Ils sont élués à l'aide d'une solution de HCl *N*/20 à une vitesse de 40 à 50 gouttes par minute; on recueille l'effluent dans un ballon jaugé de 250 ml. Il est bon de s'assurer que l'éluion des ions PO_4^{3-} est complète en faisant encore passer sur la colonne 50 ml de HCl *N*/20.

Les pyrophosphates. L'éluant est ici une solution de HCl *N*/2 et on recueille l'éluat dans un flacon jaugé de 150 ml. On s'assure que l'éluion des $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ est complète en faisant encore passer sur la colonne 25 ml de HCl *N*/2.

5. Dosages

Les orthophosphates. On dilue quatre fois l'éluat recueilli puis on prélève, à la pipette, 15 ml qu'on introduit dans des ballons jaugés de 25 ml.

On ajoute à la prise d'essai successivement 2 ml de HClO_4 conc., 2 ml d'une solution d'amidol et de pyrosulfite sodique (1 g d'amidol et 18.3 g de pyrosulfite pour 100 ml d'eau) et enfin 1 ml d'une solution de molybdate ammonique à 8.3 %; on amène à 25 ml avec de l'eau distillée et, après une demi-heure, on procède alors au dosage colorimétrique différentiel du phosphore engagé dans le complexe bleu de molybdène réduit, la coloration étant comparée à celle de deux étalons développés en même temps et provenant d'une solution de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de titre connu; les étalons contiennent respectivement 200 et 280 μg de phosphore et renferment 3.75 ml de $\text{HCl } N/20$.

Les pyrophosphates. On ne dilue pas la solution d'éluat dont on prélève directement 15 ml pour chacun des dosages. On hydrolyse tout d'abord les ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ en ions PO_4^{3-} en ajoutant aux prises 1 ml de HClO_4 concentré et en chauffant 30 min vers 95° . Après refroidissement, on ajoute 2 ml de la solution d'amidol, puis 1 ml de la solution de molybdate ammonique et on amène au volume de 25 ml avec de l'eau distillée. Nous insistons sur le fait qu'il ne faut pas employer plus de 1 ml de HClO_4 , sans quoi le complexe bleu serait détruit par suite d'une trop forte acidité, étant donné que les flacons contiennent déjà 15 ml de $\text{HCl } N/2$. Nous avons vérifié que HCl ne gêne pas la colorimétrie pourvu que les témoins en renferment la même quantité.

Le résultat obtenu doit cependant être légèrement corrigé: en effet, une faible quantité de pyrophosphate s'hydrolyse pendant l'attaque de l'échantillon, la fixation sur colonne et l'éluat des PO_4^{3-} . D'après la valeur de la constante d'hydrolyse que Musus a déterminée¹¹, on peut calculer que cette correction est de l'ordre de 0.6 % relatif.

Remarque

Si l'on veut déterminer avec précision un rapport $P_{\text{pyro}}/(P_{\text{ortho}} + P_{\text{pyro}})$ inférieur à 5 %, il faut alors attaquer un poids d'échantillon supérieur à 0.08 g, par un volume adéquat de $\text{HCl } N$ (2 ml par tranche de 0.08 g); on amène alors à un volume supérieur à 150 ml, car la concentration en ions Cl^- ne peut être supérieure à $N/50$, sans quoi les ions phosphoriques ne se fixent pas sur la colonne.

DISCUSSION

Nous avons constaté, à partir de solutions de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, qu'à la vitesse d'éluat de 3 ml par minute, les deux pics sont nettement séparés (Fig. 1).

Dans le cas du pic orthophosphorique, on peut voir que la traînée s'arrête à 180 ml; le poids total de phosphore sous forme d'orthophosphate étant de 6 mg. Un volume de 250 ml de $\text{HCl } N/20$ est donc amplement suffisant pour éluer entièrement

le groupe orthophosphorique même, ainsi que nous l'avons vérifié, si la quantité de phosphore sous cette forme est de 40 mg.

Pour le pic pyrophosphorique (3.8 mg de phosphore), l'élution est d'abord très rapide mais le pic est très asymétrique et la traînée s'arrête seulement à 170 ml.

Nous avons essayé de réduire le temps des opérations (qui est de l'ordre de 5 heures) en éluant à la vitesse de 6 ml par minute (Fig. 2).

Dans le cas du groupe orthophosphorique (6 mg de P), l'élution est complète

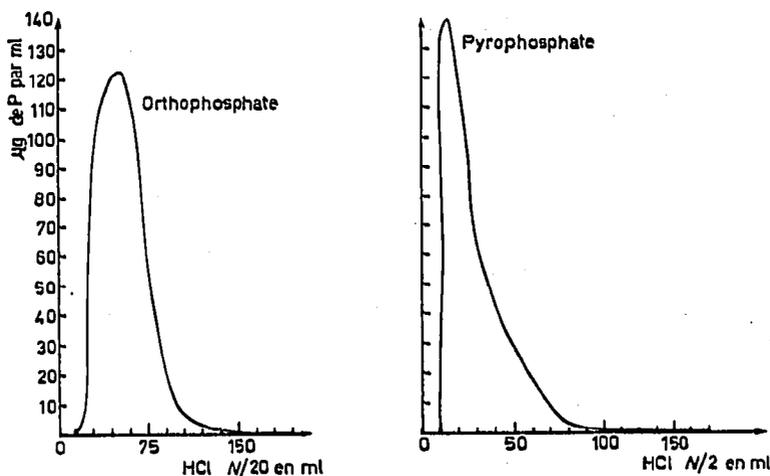


Fig. 1. Vitesse d'élution: 3 ml/min.

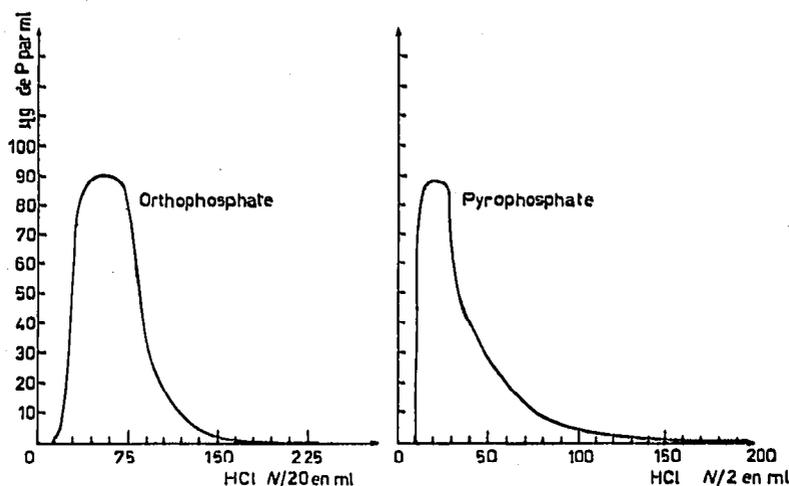


Fig. 2. Vitesse d'élution: 6 ml/min.

après 250 ml; cependant, si on a affaire à 40 mg de phosphore, il faut faire passer 340 ml de HCl N/20.

Pour le groupe pyrophosphorique (3.8 mg de phosphore), la traînée est très importante et se prolonge au-delà de 200 ml.

On peut conclure de ces derniers résultats qu'il est difficile de réduire le temps des éluations et qu'une vitesse de 3 ml par minute constitue une solution raisonnable. Il serait toutefois intéressant d'essayer une plus grande vitesse d'élution en employant de la résine à grains plus fins.

REMERCIEMENT

Nous tenons à remercier l'IRSIA pour la bourse de spécialisation qu'il nous a accordée.

RÉSUMÉ

Le présent article traite de la séparation quantitative de mélanges d'ortho- et de pyrophosphates. Les groupes phosphoriques sont fixés sur de l'amberlite I.R. 400 chlorée de 20-50 mesh, ensuite les anions orthophosphoriques et pyrophosphoriques sont élués séparément à l'aide respectivement de HCl *N/20* et de HCl *N/2*.

SUMMARY

This paper deals with the quantitative separation of mixtures of ortho- and pyrophosphates. The phosphorus groups are fixed on 20-50 mesh Amberlite I.R. 400 (Cl⁻), then the orthophosphate and pyrophosphate anions are eluted separately with *N/20* HCl and *N/2* HCl respectively.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ A. TRAVERS ET Y. CHU, *Helv. Chim. Acta*, 16 (1933) 913.
- ² L. T. JONES, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 14 (1942) 536.
- ³ J. P. EBEL, *Bull. soc. chim. France*, (1953) 991.
- ⁴ O. PFRENGLE, *Z. anal. Chem.*, 158 (1957) 81.
- ⁵ H. HETTLER, *J. Chromatog.*, 1 (1958) 389.
- ⁶ C. F. CALLIS ET J. R. VAN WAZER, *Anal. Chem.*, 28 (1956) 269.
- ⁷ W. B. CHESSE ET D. N. BERNHART, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 111.
- ⁸ J. A. GRANDE ET J. BEUKENKAMP, *Anal. Chem.*, 28 (1956) 1467.
- ⁹ T. PETERS ET W. RIEMAN III, *Anal. Chim. Acta*, 14 (1956) 131.
- ¹⁰ P. CARTIER, *Bull. soc. chim. biol.*, 34 (1957) 169.
- ¹¹ J. MUUS, *Z. physik. Chem.*, A 159 (1932) 268.

J. Chromatog., 7 (1962) 400-404