

DOSAGE SIMULTANÉ DU COBALT, DU ZINC, DU NICKEL ET DU CUIVRE PAR CHROMATOGRAPHIE DE DÉPLACEMENT SUR ÉCHANGEURS D'IONS

J. P. QUINCHE

Stations Fédérales d'Essais Agricoles, Lausanne (Suisse)

(Reçu le 16 mai 1963)

Des travaux récents¹⁻³ exécutés au Laboratoire de chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne, ont montré qu'il est possible de déterminer avec une précision satisfaisante les éléments individuels de mélanges de terres rares, à l'aide d'un procédé de chromatographie de déplacement sur échangeurs d'ions. Des procédés analogues pour la détermination d'autres séries de métaux seraient très utiles (p. ex.: analyses d'alliages, dosages d'oligo-éléments dans les engrais et les fourrages). Nous exposons ci-dessous une méthode permettant le dosage simultané du cobalt, du zinc, du nickel et du cuivre.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Les cations M^{2+} ($M^{2+} = Co^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}$ et Cu^{2+}) sont séparés dans un tube capillaire de section uniforme et connue, par un procédé de chromatographie de déplacement. Comme échangeur d'ions, nous utilisons une résine sulfonique pratiquement incolore, sous forme H^+ , et comme éluant, une solution-tampon à base de glyco-colle. La résine H^+ joue le rôle de "barrière": les complexes $[MG]^+$ ($G =$ glyco-collate) qui rencontrent cette couche sont décomposés et les cations M^{2+} se fixent sur la résine, tandis que le glyco-colle, très soluble dans l'eau, s'écoule à travers la colonne. Simultanément, les éléments séparés s'ordonnent d'après la stabilité croissante de leurs complexes^{4,5} en zones adjacentes bien délimitées. Il faut obtenir une séparation complète des divers éléments M , puis on mesure la longueur de chaque bande. Les zones du cobalt, du nickel et du cuivre sont colorées respectivement en rouge carmin, vert et bleu vif; ces colorations sont celles des complexes $[MG]^+$ superposées à celles des cations M^{2+} fixés sur la résine. Par contre, les ions Zn^{2+} et $[ZnG]^+$ étant incolores, la zone occupée par le zinc est incolore. Cependant, la bande du zinc, intercalée entre celles du cobalt et du nickel (Fig. 1A), ou entre celles du cobalt et du cuivre lorsque le nickel est absent (Fig. 1B), peut se mesurer sans autre. La Fig. 1C montre un exemple de chromatogramme obtenu en l'absence du zinc (séparation $Co^{2+}-Cu^{2+}$).

Le calcul des teneurs en cations M^{2+} de la solution analysée se fait en comparant les volumes des zones obtenues avec les volumes des bandes correspondantes d'une chromatographie-étalon.

APPAREILLAGE

L'appareillage utilisé est représenté dans la Fig. 2. Comme colonne de séparation, on utilise un tube capillaire A en verre "Pyrex" (environ 2 mm de diamètre interne;

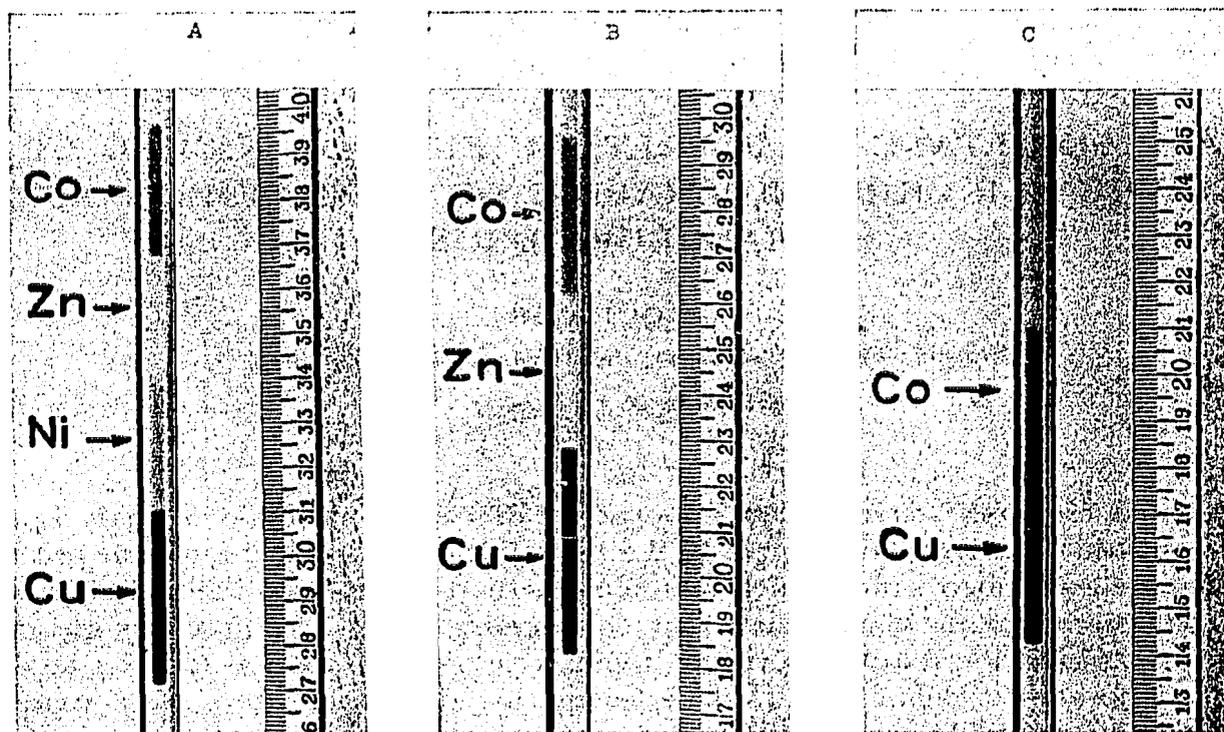


Fig. 1. A: Séparation Co^{2+} - Zn^{2+} - Ni^{2+} - Cu^{2+} . B: Séparation Co^{2+} - Zn^{2+} - Cu^{2+} . C: Séparation Co^{2+} - Cu^{2+} .

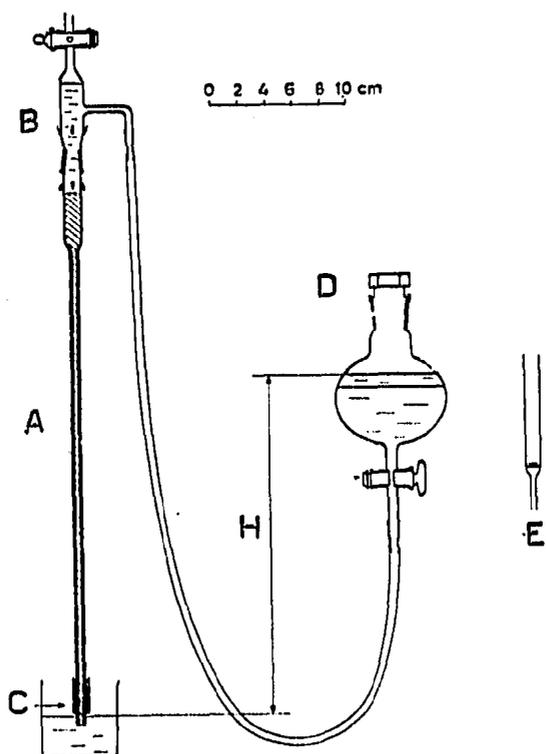


Fig. 2. Appareillage pour la chromatographie de déplacement sur échangeurs d'ions.

400 mm de longueur), prolongé par un tube de 10 mm de diamètre intérieur, et qui est terminé par un rodage (NS-K 12,5/21, DIN 12242). Chaque tube est numéroté (p. ex. à l'aide d'une fraise électrique à diamant) et la section interne de chaque tube capillaire est déterminée par pesée d'eau distillée (pour exécuter ces déterminations, on munit la colonne, à son extrémité inférieure, d'un petit robinet de verre). Les colonnes de séparation sont complétées par une fritte C² et par une pièce à robinet B munie d'un rodage (NS-H 12,5/21, DIN 12242). Le réservoir de l'éluant est une ampoule à robinet D de 250 ml, en "Pyrex". Nous utilisons encore un petit tube E avec fritte (Jena 12 G 1) et une colonne de chromatographie (environ 500 × 40 mm) avec fritte de grande porosité (P 1). L'ampoule D est reliée à la pièce B à l'aide d'un tuyau de caoutchouc "para". Il faut encore noter que les tuyaux de PCV ne conviennent pas, car ils sont attaqués par l'éluant.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation de l'éluant

On dissout 40.00 g de glyocolle puriss. dans environ 750 ml d'eau déminéralisée et on additionne, sous agitation mécanique, une solution d'ammoniaque env. 2 M ou d'hydroxyde de sodium env. 2 M, jusqu'à obtention d'un pH de 8.80 (mesuré à 24° à l'aide d'un pH-mètre à électrode de verre). Finalement, on complète à 1000 ml avec de l'eau. Le pH des éluants doit être fréquemment contrôlé et, au besoin, réajusté. Afin d'éviter une variation trop rapide du pH de la solution éluante au cours de la chromatographie (par perte d'ammoniac ou par carbonatation), on recouvre l'éluant d'une couche de kérosène d'environ 1.5 cm d'épaisseur.

Résine échangeuse d'ions

Après quelques essais, nous avons adopté la résine Dowex 50 W X2 (200-400 mesh). La résine fraîche est introduite dans une colonne de chromatographie (500 × 40 mm) et abondamment lavée à l'eau. On élimine ensuite les traces de métaux lourds en faisant passer à travers la résine une solution 0.5 M de citrate biammonique. On lave à l'eau, puis on met la résine sous forme H⁺ en passant dans la colonne une solution d'HCl puriss. (1 vol. HCl 25 % + 3 vol. d'eau). Finalement, on lave à fond avec de l'eau. On conserve la résine sous l'eau dans un flacon fermé à large col.

Remplissage des colonnes de séparations

On plonge la tête de la colonne dans un mélange d'eau et de résine, puis on aspire à l'aide d'une trompe à eau ou d'une pompe électrique (p. ex. pompe Réciprotor, type 406 G). On interrompt l'aspiration lorsque tous les grains de résine sont immobiles dans la colonne (examen à contre-jour !); on laisse une couche de résine H⁺ de 1.0-1.5 cm de hauteur dans la tête de la colonne et, après quelques minutes de décantation, on aspire l'excès d'eau.

Préparation de l'échantillon à analyser

La solution à analyser doit être faiblement acide. On place de la résine sous forme H⁺ dans la fritte E (couche d'environ 2.5 cm de hauteur) et on verse un volume connu de solution à analyser (contenant environ 0.8 méquiv.-g M²⁺) sur la résine; finalement, on lave à l'eau. Seule la moitié environ de la couche de résine doit être chargée de

cations M^{2+} . Le contenu de la fritte E est ensuite transvasé quantitativement (à l'aide de petites portions d'eau) dans la colonne de chromatographie préparée à l'avance. Lorsque la résine s'est déposée, on aspire le surplus d'eau, on enduit toutes les parties rodées d'une pâte de silicone de viscosité moyenne, on place la pièce à robinet B sur la colonne et on la maintient en place à l'aide d'un élastique. Afin d'éviter la cristallisation du glyocolle par évaporation de l'éluat, on fait plonger la fritte C dans l'eau.

Développement du chromatogramme

On remplit délicatement la pièce B d'éluant provenant du réservoir D, en évitant de provoquer une mise en suspension de la résine. Ensuite, on place le réservoir à une hauteur telle que la différence de niveau H soit d'environ 100 cm. Lorsque les cations M^{2+} ont entièrement passé dans le capillaire, on abaisse H à 6 cm; on mesure la longueur des zones de Co^{2+} , de Zn^{2+} , de Ni^{2+} et de Cu^{2+} quand les fronts sont nets et horizontaux. On répète les mesures après avoir fait progresser les bandes de 4-5 cm dans la colonne. La durée totale de la chromatographie est de l'ordre de 40 heures.

Étalonnage et calcul des résultats

Avec un lot de résine déterminé (lot No. 1) et un éluant composé de glyocolle et d'ammoniaque (40.00 g glyocolle/l; pH = 8.80 à 24°), nous avons exécuté une série de chromatographies de quantités connues de cations M^{2+} . Dans ce but, nous avons utilisé des solutions de sels purs, dont les titres ont été obtenus par titrages complexométriques au moyen d'une solution de $Na_2H_2\text{-édta} \cdot 2H_2O$ 0.05 M (édta = éthylène-diaminetétraacétate), en milieu ammoniacal et en présence d'un indicateur d'ions métalliques (murexide pour le titrage de Co^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} , noir ériochrome T pour le titrage de Zn^{2+})⁶. Les quatre solutions obtenues avaient les titres suivants:

$CoCl_2$ à 1.000 méquiv.-g $Co^{2+}/10$ ml

$ZnSO_4$ à 1.173 méquiv.-g $Zn^{2+}/10$ ml

$NiSO_4$ à 0.901 méquiv.-g $Ni^{2+}/10$ ml

$CuSO_4$ à 1.000 méquiv.-g $Cu^{2+}/10$ ml

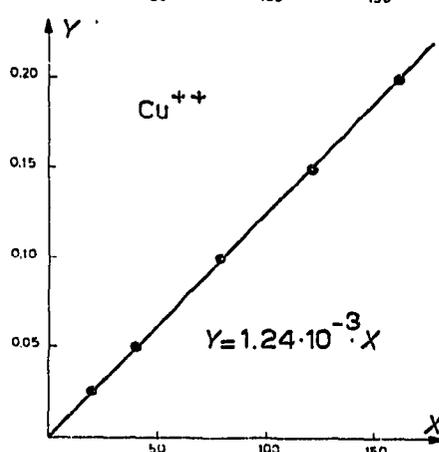
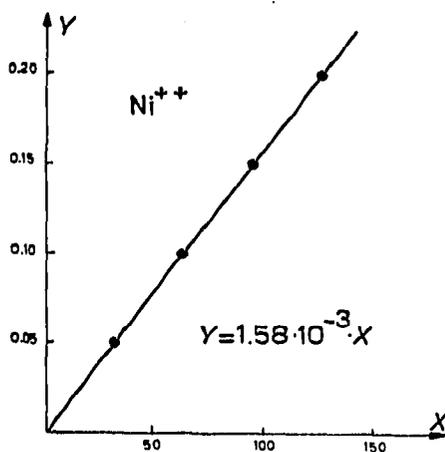
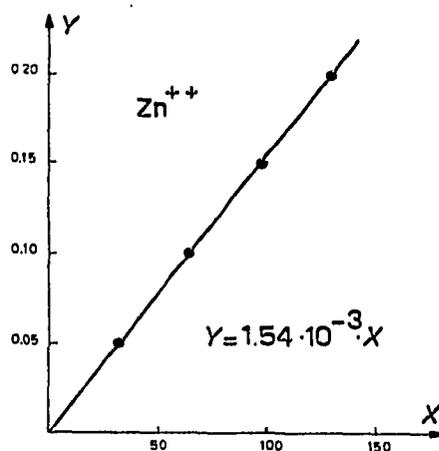
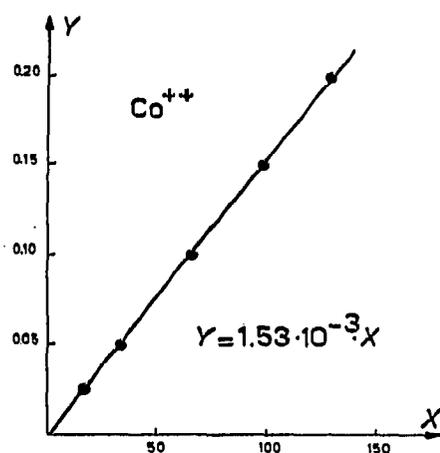
Les résultats des chromatographies sont consignés dans le Tableau I. De plus, ils sont représentés graphiquement dans la Fig. 3: en ordonnée, nous avons reporté les quantités de cations M^{2+} introduites dans la colonne (en méquiv.-g) et en abscisse le volume des zones M^{2+} (en mm^3), après développement des chromatogrammes. On obtient 4 droites passant par l'origine; elles sont donc caractérisées par leur pente p , laquelle peut être déterminée graphiquement ($p = 1.53 \cdot 10^{-3}$; $1.54 \cdot 10^{-3}$; $1.58 \cdot 10^{-3}$; $1.24 \cdot 10^{-3}$, pour Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} respectivement). L'expérience montre donc que, pour un lot de résine et un éluant déterminés, les volumes des zones des cations M^{2+} sont proportionnels aux teneurs de la solution analysée. D'autre part, nous avons observé que la pente p varie un peu avec le lot de résine employé, ainsi qu'avec l'éluant utilisé; par conséquent, pour obtenir des résultats précis, il faut déterminer p pour chaque série d'analyses en effectuant en parallèle une chromatographie-étalon avec

TABLEAU I

CHROMATOGRAPHIES D'ÉTALONNEMENT

Éluant: glycocolle (40.00 g/l) + NH₄OH (pH = 8.80 à 24°).
 Résine: Dowex 50 W X2, 200-400 mesh, lot No. 1, forme H⁺.
 Les volumes des zones sont donnés en mm³.

| M^{2+} (méquiv.-g) | Co^{2+} | | Zn^{2+} | | Ni^{2+} | | Cu^{2+} | |
|-------------------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|
| | Zone | Moyenne | Zone | Moyenne | Zone | Moyenne | Zone | Moyenne |
| 0.0250 | 16.5 | — | — | — | — | — | 19.9 | — |
| 0.0500 | 34.0 | — | 32.7 | — | 32.3 | — | 39.5 | — |
| 0.0500 | 33.4 | 33.7 | 32.1 | 32.4 | 31.8 | 32.1 | 40.8 | 40.2 |
| 0.1000 | 67.7 | — | 64.9 | — | 62.9 | — | 80.2 | — |
| 0.1000 | 66.1 | 66.4 | 64.0 | 64.5 | 64.0 | 63.5 | 79.1 | 79.4 |
| 0.1000 | 65.3 | — | — | — | 63.6 | — | 78.8 | — |
| 0.1500 | 98.0 | — | 98.5 | — | 94.9 | — | 122.0 | — |
| 0.1500 | 99.1 | 98.6 | 98.0 | 98.3 | 95.8 | 95.4 | 121.2 | 121.6 |
| 0.2000 | 128.5 | — | 128.8 | — | 126.0 | — | 160.0 | — |
| 0.2000 | 129.9 | 129.2 | 130.4 | 129.6 | 126.0 | 126.7 | 163.2 | 161.6 |
| 0.2000 | — | — | — | — | 128.0 | — | — | — |



$Y =$ volume de la zone M^{2+} (mm³)

$X =$ milliéquiv.-g M^{2+}

Fig. 3. Droites d'étalonnage (voir Tableau I).

des quantités connues de cations. Le calcul des résultats se fait alors à l'aide de la relation:

$$\text{méquiv.-g } M_x^{2+} = \frac{V_x \cdot M_e}{V_e} \quad (1)$$

où V_x = volume de la zone de M_x^{2+} , V_e = volume de la zone correspondante de la chromatographie-étalon, M_e = quantité de cation M_x^{2+} dans la chromatographie-étalon.

Exemples d'analyses

Quatre exemples d'analyses de mélanges synthétiques de cations sont consignés dans les Tableaux II et III; on constate que la précision est satisfaisante.

Présence de cations étrangers

Nous avons exécuté six chromatographies de mélanges de Co^{2+} , de Zn^{2+} , de Ni^{2+} et de Cu^{2+} en quantités équivalentes ($4 \times 0.1500 = 0.6000$ méquiv.-g M^{2+}), en présence d'un cation étranger (0.1000 méquiv.-g par chromatographie). A titre de comparaison, nous avons procédé à deux chromatographies (E 3 et E 4) avec les mêmes quantités de cations M^{2+} que ci-dessus, mais sans impuretés. Les résultats sont résumés dans le Tableau IV; on constate que de petites quantités de Mg^{2+} , de Ca^{2+} , de Mn^{2+} , de Fe^{3+} , de Cr^{3+} ou d' Al^{3+} ne diminuent pas la précision des analyses.

TABLEAU IV

CHROMATOGRAPHIES EN PRÉSENCE DE CATIONS ÉTRANGERS

Éluant: glycolle (40.00 g/l) + NaOH (pH = 8.80, à 24°).
Résine: Dowex 50 W X2, 200-400 mesh, lot No. 3, forme H⁺.

Les volumes des zones sont donnés en mm³; les écarts entre les volumes moyens des zones des chromatogrammes de comparaison E 3 et E 4 et les volumes des zones correspondantes des chromatogrammes 5 à 10 sont indiqués en %.

| Chromatographies d'étalonnement | | | | | | | | | |
|---------------------------------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|------------------|
| | Zone Co ²⁺ | | Zone Zn ²⁺ | | Zone Ni ²⁺ | | Zone Cu ²⁺ | | |
| E 3 | 104.0 | | 101.6 | | 101.0 | | 150.1 | | |
| E 4 | 104.0 | | 102.7 | | 102.0 | | 147.9 | | |
| Moyenne | 104.0 | | 102.1 | | 101.5 | | 149.0 | | |
| Analyses chromatographiques | | | | | | | | | |
| | Co ²⁺ | | Zn ²⁺ | | Ni ²⁺ | | Cu ²⁺ | | Cation étranger |
| | Zone | Écart | Zone | Écart | Zone | Écart | Zone | Écart | |
| 5 | 103.6 | -0.4 | 101.1 | -1.1 | 101.0 | -0.5 | 151.0 | +1.3 | Mg ²⁺ |
| 6 | 104.0 | 0.0 | 101.0 | -1.1 | 101.4 | -0.1 | 148.9 | -0.1 | Ca ²⁺ |
| 7 | 104.5 | +0.5 | 101.3 | -0.8 | 101.2 | -0.3 | 150.0 | +0.7 | Mn ²⁺ |
| 8 | 105.1 | +1.1 | 101.9 | -0.2 | 102.0 | +0.5 | 148.9 | -0.1 | Fe ³⁺ |
| 9 | 105.3 | +1.3 | 101.0 | -1.1 | 101.7 | +0.2 | 151.7 | +1.8 | Cr ³⁺ |
| 10 | 104.2 | +0.2 | 100.5 | -0.6 | 101.0 | -0.5 | 149.5 | +0.3 | Al ³⁺ |

Sensibilité

On peut encore déceler, dans une colonne de 1 mm de diamètre intérieur, des quantités de l'ordre donné dans le Tableau V.

TABLEAU V

| | |
|------------------|---|
| Co ²⁺ | 5 · 10 ⁻⁴ méquiv.-g (= 15 γ) |
| Zn ²⁺ | 5 · 10 ⁻⁴ méquiv.-g (= 16 γ) |
| Ni ²⁺ | 5 · 10 ⁻⁴ méquiv.-g (= 15 γ) |
| Cu ²⁺ | 1 · 10 ⁻⁴ méquiv.-g (= 3 γ) |

RÉSUMÉ

Un procédé de chromatographie de déplacement sur échangeur d'ions, permettant le dosage simultané du cobalt, du zinc, du nickel et du cuivre, est décrit en détail.

SUMMARY

A method of displacement chromatography on ion exchangers is described which permits a simultaneous quantitative analysis of cobalt, zinc, nickel and copper.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ G. BRUNISHOLZ ET J. P. QUINCHE, *Chimia (Aarau)*, 13 (1959) 331.
- ² G. BRUNISHOLZ ET J. P. QUINCHE, *Chimia (Aarau)*, 14 (1960) 343.
- ³ R. MORET ET G. BRUNISHOLZ, *Chimia (Aarau)*, 15 (1961) 313.
- ⁴ A. ALBERT, *Biochem. J.*, 47 (1950) 531.
- ⁵ B. KIRSON ET L. BARSILLY, *Bull. Soc. Chim. France*, 236 (1957) 1336.
- ⁶ Prospectus *Complexon*, Siegfried SA, Zofingue, Suisse, 1961.