

SUR LE DOSAGE SIMULTANÉ DU CADMIUM, DU COBALT, DU ZINC, DU NICKEL ET DU CUIVRE PAR CHROMATOGRAPHIE DE DÉPLACEMENT SUR RÉSINE ÉCHANGEUSE D'IONS: ÉTUDE DES PERTURBATIONS CAUSÉES PAR CERTAINS IONS

J. P. QUINCHE ET S. SAX

Station Fédérale d'Essais Agricoles, Lausanne (Suisse)

(Reçu le 20 septembre 1965)

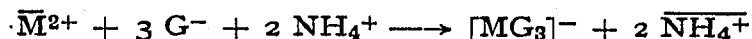
INTRODUCTION

Dans une étude antérieure¹, nous avons décrit une méthode permettant le dosage simultané des cations Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} à l'aide d'une technique de chromatographie de déplacement sur échangeur d'ions. Depuis lors, nous avons apporté divers perfectionnements à ce procédé. Il est ainsi possible de doser également le cadmium en même temps que les 4 cations cités plus haut. Dans cet article nous décrivons des exemples d'analyses chromatographiques de mélanges comprenant les 5 cations ($= \text{M}^{2+}$) étudiés, ainsi que quelques exemples d'analyses de solutions contenant un ou deux cations incolores (p.ex. mélanges $\text{Cd}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$) montrant l'utilisation d'éléments séparateurs (p.ex. Co^{2+} et Ni^{2+}). D'autre part, dans le but de préciser les conditions d'application de cette technique chromatographique, nous avons étudié expérimentalement l'influence de divers ions sur la marche de l'analyse et sur la précision des dosages. De plus, un exemple d'application de la méthode est décrit en détail.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE

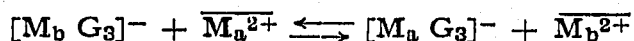
Le mélange des ions M^{2+} à analyser est fixé sur un échangeur cationique fortement acide, sous forme H^+ , puis élué au moyen d'une solution tampon à base de glycolle et d'ammoniaque. Dès le début de la chromatographie, des ions complexes $[\text{MG}_3]^-$ se forment au sommet de la colonne:

($\text{G}^- =$ anion glycocollate $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$)



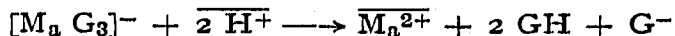
(symboles surlignés = ions fixés sur l'échangeur d'ions).

On a en plus, pour 2 cations M_a^{2+} et M_b^{2+} , un équilibre:



lequel est en faveur de $[\text{M}_a \text{G}_3]^-$ si $K_a > K_b$, où $K = \frac{([\text{MG}_3]^-)}{(\text{M}^{2+}) \cdot (\text{G}^-)^3}$.

Les ions $[M_n G_3]^-$ formés se décomposent lorsqu'ils arrivent au contact de la résine H^+ constituant la "barrière":



Il en résulte que les éléments M se séparent et s'ordonnent du haut en bas de la colonne en zones adjacentes et d'après la stabilité croissante de leurs complexes². Les zones de Co^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} sont colorées respectivement en rouge carmin, vert et bleu, ces colorations étant celles des ions complexes $[MG_3]^-$ superposées à celles des cations M^{2+} fixés sur la résine. Par contre, les ions Zn^{2+} et Cd^{2+} étant incolores, les zones correspondantes sont aussi incolores. Cependant la mesure de la longueur de la zone du zinc ne présente pas de difficultés car cette dernière est intercallée en général entre deux zones colorées (Co et Ni ou Co et Cu, voir réf. 1). Par contre, la zone du cadmium se situe au-dessus de celle du cobalt, du fait que sa constante d'équilibre est la plus faible de celles de la série des cations M^{2+} . Pour déceler la frontière supérieure de la bande de Cd^{2+} , il existe deux possibilités:

(A) Si l'on utilise une résine Dowex 50 W X 2, 200-400 mesh, on peut introduire dans la colonne une faible quantité de Fe^{2+} qui, une fois le chromatogramme développé, donnera une zone vert clair située au-dessus de celle de Cd^{2+} . A l'aide d'une lampe U.V. (filtre 366 m μ), on observe dans l'obscurité que la zone de Cd^{2+} est bleu clair et bien délimitée à sa partie supérieure par la zone de Fe^{2+} , laquelle apparaît colorée en brun foncé (Fig. 1).

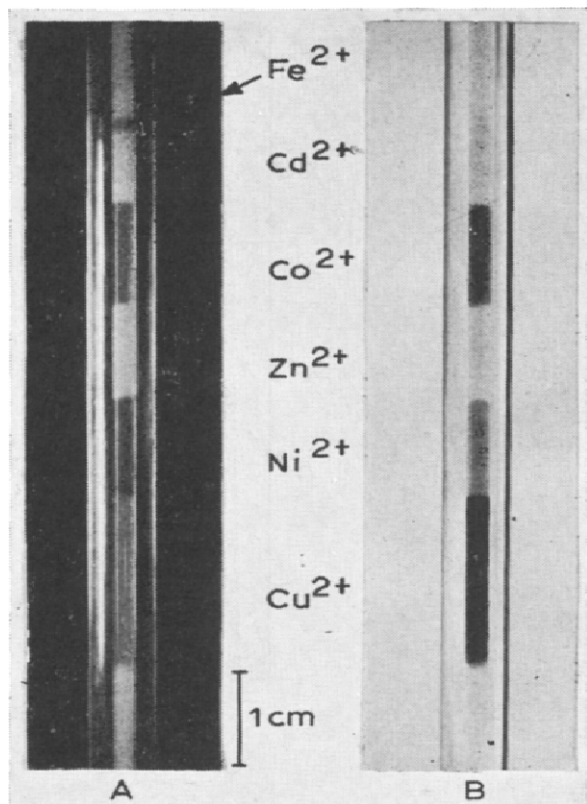


Fig. 1. Séparation Cd^{2+} - Co^{2+} - Zn^{2+} - Ni^{2+} - Cu^{2+} (5×0.100 méquiv.-g) + traces Fe^{2+} . (A) Aspect en lumière U.V. (366 m μ). (B) Aspect en lumière du jour.

(B) Si l'on utilise une résine Dowex 50 W X2, 100-200 mesh, la présence de Fe^{2+} dans la colonne est inutile. En effet, la limite supérieure de la zone de Cd^{2+} est nettement visible si l'on opère à la lumière U.V. filtrée et dans l'obscurité complète.

Notons qu'il n'est pas possible de distinguer, même avec la lampe U.V., la frontière entre une zone de Cd^{2+} et une zone de Zn^{2+} lorsque ces dernières sont adjacentes: l'emploi d'un "élément séparateur" — le cobalt — est indispensable. Il faut également introduire un peu de Ni^{2+} ou de Cu^{2+} pour délimiter la zone de Zn^{2+} à sa partie inférieure.

APPAREILLAGE

Nous avons employé l'appareillage de la Fig. 2, excepté lors de l'étude préliminaire du comportement chromatographique du cadmium (Tableau I) pendant laquelle nous avons utilisé l'appareil simple décrit antérieurement¹; il se compose d'une colonne de chromatographie A (tube capillaire en verre Pyrex, d'environ 2 mm de diamètre interne, de 500 mm de longueur et de section connue exactement) à laquelle est connectée par l'intermédiaire d'un rodage (NS 14.5/23 DIN 12242) une pièce intermédiaire E ou F munie à sa partie inférieure d'une fritte de porosité élevée (P 1). La pièce E, dont le volume utile est de 40 ml de résine, est utilisée pour la chromatographie des cations M^{2+} lorsque les teneurs en ions étrangers Me^{n+} des solutions à analyser sont élevées. Pour une résine Dowex 50 W X 2 (100-200 ou 200-400 mesh) dont la capacité est de 0.75 méquiv.-g/ml de résine humide, sous forme H^+ , la capacité totale d'une pièce du type E est de 30 méquiv.-g de cations.

Nous n'introduisons pas plus de 15 méquiv.-g de cations dans cette dernière,

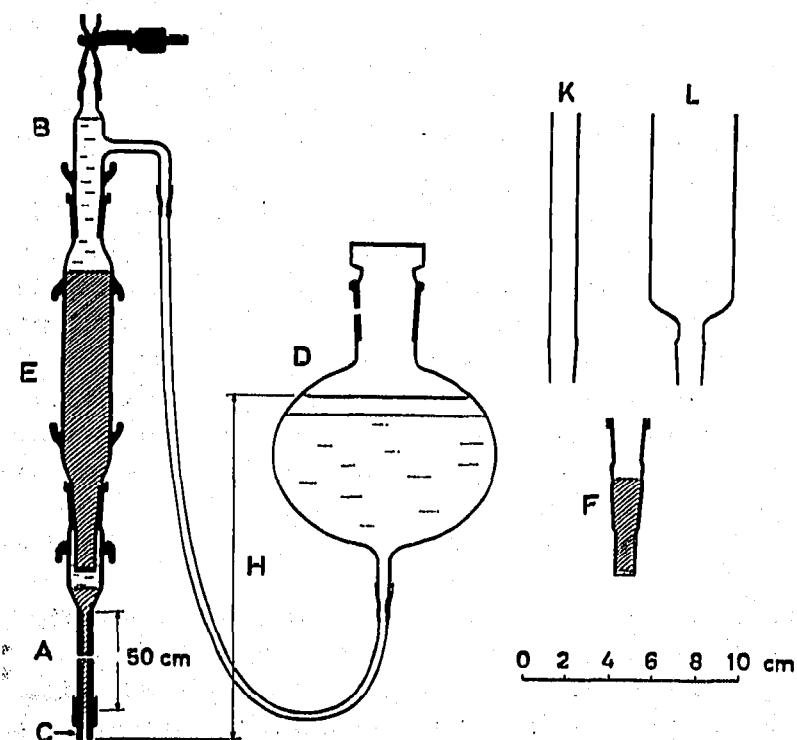


Fig. 2. Appareillage pour la chromatographie de déplacement sur résine échangeuse d'ions.

afin d'avoir une certaine marge de sécurité. Pour les chromatographies d'étalonnage (0.5 à 0.75 méquiv.-g M^{2+}), ainsi que pour des chromatographies en présence de petites quantités de cations étrangers (jusqu'à 1.5 méquiv.-g Me^{n+}), on se sert d'une pièce intermédiaire F dont le contenu en résine est de 6 à 7 ml au maximum (capacité: 4.5 à 5.3 méquiv.-g, au maximum).

Les rallonges K et L se fixent sur les pièces F et E respectivement et facilitent la charge des solutions à analyser sur la résine ainsi que les lavages. La résine est maintenue en place dans la colonne A grâce à une rondelle de tissu de nylon (diamètre 7 mm) intercalée entre la colonne de chromatographie et un petit tube C fixé à cette dernière par un tuyau de plastic.

Les pièces E ou F sont reliées au réservoir d'éluant D par une pièce B à rodage (NS 14.5/23) et par l'intermédiaire d'un tuyau de caoutchouc "para". La partie supérieure de la pièce B est munie d'un petit tuyau de PCV qui peut être ouvert ou fermé à l'aide d'une pince de serrage. D'autre part, une couche de kérosène d'environ un cm d'épaisseur placée sur l'éluant permet d'éviter une variation du pH de ce dernier par perte d'ammoniac. On utilise aussi une lampe U.V. d'analyse (p. ex. lampe Hanau, filtre 366 m μ).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Eluants et résines échangeuses d'ions

On utilise comme éluant une solution aqueuse de glycolle à 40.0 g/litre (soit 0.533 M) dont le pH est amené à 8.80 (mesuré à 24° à l'aide d'un pH-mètre à électrode de verre) avec NH_4OH , $NaOH$, ou parfois $LiOH$.

La résine cationique Dowex 50 W X 2, sous forme H^+ , donne satisfaction; pour les premiers essais, nous avons utilisé une résine de 200 à 400 mesh, puis nous avons constaté qu'une résine de 100 à 200 mesh permettait de travailler plus rapidement sans pour autant que la précision des dosages soit diminuée. Avant l'emploi, la résine doit être traitée au citrate biammonique 0.5 M afin d'éliminer les traces de métaux lourds, lavée à l'eau déminéralisée, mise sous forme H^+ en la traitant avec une solution d' HCl puriss. (1 vol. HCl 25 % + 3 vol. d'eau), puis finalement lavée à fond avec de l'eau. On utilise pour ces opérations une colonne de chromatographie (500 \times 40 mm) permettant de traiter 500 g de résine à la fois. Pour le remplissage des colonnes capillaires, on agite la résine dans un flacon de verre à large col avec de l'eau afin d'obtenir un mélange relativement fluide, puis on laisse décanter pendant quelques minutes; on munit la colonne de son petit filtre de nylon et du petit tube C de verre; puis on plonge la tête de la colonne dans la résine et on aspire à l'aide d'une trompe à eau. On maintient l'aspiration jusqu'à ce que tous les grains de résine soient immobiles dans le capillaire. Finalement, on laisse une couche de résine d'environ 1 cm de hauteur dans la tête de la colonne (voir Fig. 2).

Solutions à analyser et solutions standards

On utilise comme solutions standards des solutions de chlorures ou de sulfates à une teneur de 1,000 méquiv.-g M^{2+} /10 ml. La concentration des solutions est contrôlée par titrages complexométriques au moyen d'une solution 0.05 M de Na_2H_2 -édta. $2H_2O$ (édta = éthylène-diaminetétraacétate). Les indicateurs employés sont la murexide pour le titrage de Co^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} , en milieu ammoniacal, et le noir

ériochrome T pour le titrage de Cd^{2+} et Zn^{2+} , en milieu $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ (tampon de Schwarzenbach). Pour l'étude de l'influence de divers cations étrangers sur la précision des analyses chromatographiques, nous avons préparé une solution standard renfermant les 5 cations M^{2+} en qualités équivalentes (1,000 méquiv.-g de chaque cation $\text{M}^{2+}/100$ ml) à partir des 5 solutions à 1,000 méquiv.-g $\text{M}^{2+}/10$ ml.

Mise en marche des chromatographies

On place la pièce intermédiaire contenant la résine chargée du mélange des cations à étudier au-dessus de la colonne de chromatographie préparée à l'avance, après avoir graissé les parties rodées à l'aide d'une graisse de silicone de viscosité élevée. On s'arrange pour que la surface inférieure de la fritte des pièces E ou F soit située 3 à 4 mm au-dessous du niveau de l'eau contenue dans la tête de la colonne. Ce mode de faire permet d'éviter une entrée d'air dans la couche de résine, à travers la fritte, lorsqu'on diminue la pression hydrostatique de travail.

Développement des chromatogrammes et mesures des zones

(A) Lorsque la quantité des cations à chromatographier ne dépasse pas 2.5 méquiv.-g, on peut utiliser le montage de la Fig. 2, mais en utilisant une pièce frittée du type F.

On commence la chromatographie en plaçant le réservoir D contenant l'éluant à une hauteur telle que la différence de niveau H soit d'environ 100 à 120 cm. Lorsque les cations M^{2+} commencent à pénétrer dans le capillaire de la colonne A, on amène H à environ 60 cm et on maintient cette différence de niveau constante jusqu'à ce que tous les cations M^{2+} aient pénétrés dans le capillaire. Puis, on abaisse H jusqu'à 3 ou 4 cm. Lorsque les frontières des zones sont devenues nettes et pratiquement horizontales, on mesure leurs longueurs, en évitant les erreurs dues à la parallaxe. Dans ce but, on peut se servir d'une réglette de 10 cm de longueur, graduée en mm, que l'on applique derrière la colonne de chromatographie. On répète 2 à 3 fois les mesures après avoir fait progresser chaque fois les zones de 5 à 7 cm dans le capillaire. Les mesures se font dans l'obscurité, à la lumière U.V. filtrée (filtre 366 m μ).

(B) Si la quantité totale des cations à chromatographier est supérieure à 2.5 méquiv.-g, on doit utiliser une pièce à fritte du type E, d'un diamètre intérieur d'environ 20 mm dont la longueur est fonction de la quantité de cations mise en jeu. Après avoir chargé ces derniers sur la résine, on lave à l'eau puis on élue. On ne relie la pièce E à une colonne capillaire A que lorsque les zones des cations qui nous intéressent sont arrivées à environ 2 à 3 cm au-dessus de la fritte. On poursuit alors la chromatographie comme sous (A).

Essais de chromatographie du cadmium sur échangeur d'ions

Dans le but d'établir si la mesure des longueurs des zones de cadmium permet d'envisager un dosage de cet élément, nous avons procédé à deux séries de chromatographies. Dans la première, nous avons chromatographié des mélanges de quantités connues des cations Cd^{2+} et Co^{2+} , tandis que dans la deuxième série, nous avons chromatographié des mélanges étalons de Cd^{2+} et de Cu^{2+} . Les conditions de travail et les résultats sont consignés dans le Tableau I; les résultats sont, de plus, représentés graphiquement dans la Fig. 3, où les volumes des zones (en mm³) sont portés en abscisse, tandis que les teneurs des solutions à analyser sont portées en ordonnée

TABLEAU I

CHROMATOGRAPHIES D'ÉTALONNEMENT ($\text{Cd}^{2+} + \text{Co}^{2+}$ ET $\text{Cd}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$)Résine: Dowex 50 W X2, 200-400 mesh, forme H^+ , lot no. 4. Eluant: glycolle (40.00 g/l) + NH_4OH (pH 8.80 à 24°). Élément séparateur: 0.05 méquiv.-g Fe^{2+} par chromatographie.

Cd^{2+}			Co^{2+}		
Méquiv.-g	Zone (mm^3)	Moyenne (mm^3)	Méquiv.-g	Zone (mm^3)	Moyenne (mm^3)
0.050	26.4	27.00	0.050	33.6	33.45
0.050	27.6		0.050	33.3	
0.100	52.9	52.75	0.100	67.1	67.05
0.100	52.6		0.100	67.0	
0.150	80.2	80.05	0.150	102.8	102.50
0.150	79.9		0.150	102.2	
0.200	103.0	109.30	0.200	130.4	134.90
0.200	114.0		0.200	137.0	
0.200	110.9		0.200	137.3	

Cd^{2+}			Cu^{2+}		
Méquiv.-g	Zone (mm^3)	Moyenne (mm^3)	Méquiv.-g	Zone (mm^3)	Moyenne (mm^3)
0.050	26.7	26.90	0.050	51.6	50.60
0.050	27.1		0.050	49.6	
0.100	54.5	54.20	0.100	101.2	100.20
0.100	53.9		0.100	99.2	
0.150	83.8	81.60	0.150	152.7	151.90
0.150	79.4		0.150	151.1	
0.200	105.3	108.67	0.200	204.9	199.87
0.200	111.3		0.200	194.0	
0.200	109.4		0.200	200.7	

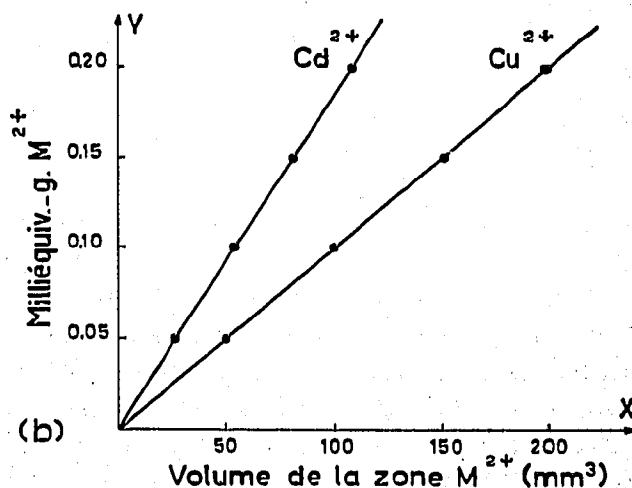
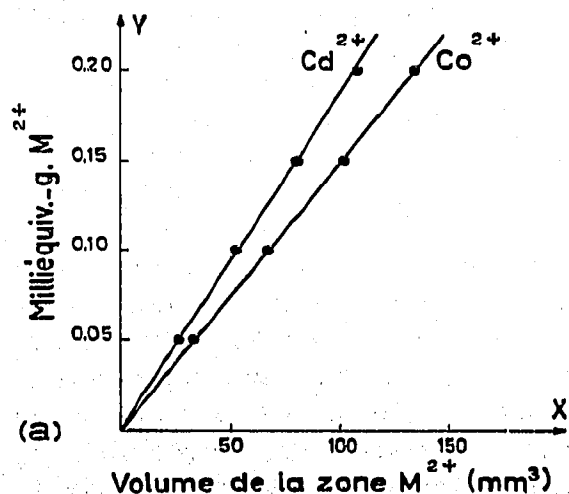


Fig. 3. Droites d'étalonnage (voir Tableau I).

(en méquiv.-g). On obtient 4 droites passant par l'origine, dont les pentes, déterminées graphiquement sont les suivantes:

(a) pour Cd^{2+} : $1.85 \cdot 10^{-3}$; pour Co^{2+} : $1.48 \cdot 10^{-3}$,

(b) pour Cd^{2+} : $1.85 \cdot 10^{-3}$; pour Cu^{2+} : $1.00 \cdot 10^{-3}$.

Il faut relever la bonne reproductibilité des résultats puisque les deux droites d'étalonnage de Cd^{2+} ont la même pente. L'expérience montre donc que, pour un lot de résine et un éluant déterminés, les volumes des zones de Cd^{2+} sont directement proportionnels aux teneurs de la solution analysée en cet élément.

Notons également que, à équivalent égaux, les zones de Cd^{2+} sont près de deux fois moins longues que celles de Cu^{2+} .

Exemples d'analyses chromatographiques de mélanges synthétiques des cinq cations M^{2+}

Le calcul des résultats se fait comme d'habitude à l'aide de la relation:

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

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.

TABLEAU II

ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES DE MÉLANGES SYNTHÉTIQUES DES 5 CATIONS M^{2+}

Résine: Dowex 50 W X2, 200-400 mesh, forme H^+ , lot no. 4. Eluant: glyocolle (40.00 g/l) + NH_4OH (pH 8.80 à 24°). Élément séparateur: 0.05 méquiv.-g Fe^{2+} par chromatographie. Chaque chromatographie a été faite en double: seuls les volumes moyens des zones correspondantes sont indiqués.

Chromatographie étalon E 1-2

M^{2+}	Donné (méquiv.-g)	Zone (mm^3)
Cd^{2+}	0.1500	81.3
Co^{2+}	0.1500	105.2
Zn^{2+}	0.1500	101.3
Ni^{2+}	0.1500	99.8
Cu^{2+}	0.1500	168.1

Analyses A 1 et A 2

M^{2+}	Donné (méquiv.-g)	Zone (mm^3)	Trouvé (méquiv.-g)	Erreur relative (%)
A ₁ Cd^{2+}	0.1000	55.4	0.1022	+ 2.2
Co^{2+}	0.1000	70.2	0.1001	+ 0.1
Zn^{2+}	0.1000	66.6	0.0986	- 1.4
Ni^{2+}	0.1000	67.3	0.1012	+ 1.2
Cu^{2+}	0.1000	112.6	0.1005	+ 0.5
A ₂ Cd^{2+}	0.2000	111.7	0.2061	+ 3.1
Co^{2+}	0.2000	138.8	0.1979	- 1.1
Zn^{2+}	0.2000	135.5	0.2006	+ 0.3
Ni^{2+}	0.2000	133.1	0.2000	0.0
Cu^{2+}	0.2000	223.1	0.1991	- 0.5

TABLEAU III

ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES DE MÉLANGES SYNTHÉTIQUES DES 5 CATIONS M^{2+}

Résine: Dowex 50 W X 2, 100-200 mesh, forme H^+ , lot no. 1. Eluant: glycocole (40.00 g/l) + NH_4OH (pH 8.80 à 24°). Élément séparateur: aucun. Chaque chromatographie a été faite en double: seuls les volumes moyens des zones correspondantes sont indiqués.

Chromatographie étalon E 3-4

M^{2+}	Résultats calculés après 6 h (une seule mesure)		Résultats calculés après 47 à 55 h (5 à 6 mesures)
	Méquiv.-g	Zone (mm^3)	Zone (mm^3)
Cd^{2+}	0.1000	79.5	76.3
Co^{2+}	0.1000	90.2	90.2
Zn^{2+}	0.1000	85.7	87.6
Ni^{2+}	0.1000	86.6	86.5
Cu^{2+}	0.1000	190.8	181.6

Analyses A 3 et A 4

M^{2+}	Résultats calculés après 6 h (une seule mesure)				Résultats calculés après 47 à 55 h (5 à 6 mesures)			
	Donné (méquiv.-g)	Zone (mm^3)	Trouvé (méquiv.-g)	Erreur relative (%)	Zone (mm^3)	Trouvé (méquiv.-g)	Erreur relative (%)	
A ₃	Cd^{2+}	0.0500	38.8	0.0488	-2.4	38.9	0.0510	+2.0
	Co^{2+}	0.1500	133.9	0.1484	-1.1	135.0	0.1497	-0.2
	Zn^{2+}	0.0500	43.9	0.0512	+2.4	43.7	0.0499	-0.2
	Ni^{2+}	0.1500	128.4	0.1481	-1.3	130.3	0.1503	+0.2
	Cu^{2+}	0.0500	95.2	0.0491	-1.8	92.9	0.0512	+2.4
A ₄	Cd^{2+}	0.1500	115.4	0.1453	-3.1	114.4	0.1500	0.0
	Co^{2+}	0.0500	45.8	0.0508	+1.6	44.8	0.0497	-0.6
	Zn^{2+}	0.1500	129.4	0.1509	+0.6	131.7	0.1502	+0.1
	Ni^{2+}	0.0500	42.4	0.0483	-3.4	43.0	0.0497	-0.6
	Cu^{2+}	0.1500	279.7	0.1465	-2.3	273.6	0.1507	+0.5

Si nous admettons une erreur absolue de ± 0.4 mm sur la mesure de la longueur d'une zone, une erreur relative de $\pm 0.5\%$ sur la détermination des sections internes des colonnes, et une erreur relative de $\pm 0.5\%$ sur M_e , il est simple de calculer l'erreur relative à craindre sur M_x^{2+} .

Dans le Tableau II sont consignés deux exemples d'analyses de mélanges synthétiques des cinq cations M^{2+} . Les erreurs relatives observées sont toutes comprises dans les limites admissibles, qui s'étendent de $\pm 2.8\%$ dans le cas de Cu^{2+} (0.2000 méquiv.-g; zone de 223.1 mm^3) à $\pm 5.3\%$ dans le cas de Cd^{2+} (0.1000 méquiv.-g; zone de 55.4 mm^3). Cependant, la durée des chromatographies est trop longue (6 à 7 jours pour 7 à 8 mesures). Cela provient du fait que le lot de résine utilisé était constitué d'une proportion particulièrement élevée de particules très fines. L'emploi d'une résine plus grossière nous a permis d'obtenir des résultats acceptables déjà 6 heures après la mise en route des analyses (Tableau III). Les résultats obtenus sont tous situés dans les limites d'erreurs admissibles. Toutefois, la prolongation de la durée des analyses et des mesures répétées des longueurs des zones conduisent à une amélioration sensible de la précision des résultats.

Exemples d'analyses chromatographiques de mélanges synthétiques de cations M^{2+} nécessitant l'emploi d'éléments séparateurs

L'introduction d'une petite quantité d'éléments séparateurs est indispensable dans la chromatographie de certains mélanges de cations tels que $Cd^{2+} + Zn^{2+}$ ou $Zn^{2+} + Cu^{2+}$. Dans le premier cas, on utilise un peu de Co^{2+} , qui se place entre les zones de cadmium et de zinc, et de Ni^{2+} pour délimiter la zone de zinc. Dans le second cas, l'incorporation d'une faible quantité de Co^{2+} à la solution à analyser est nécessaire pour pouvoir repérer la frontière supérieure de la bande de zinc. Les résultats obtenus sont exposés dans les Tableaux IV et V.

TABLEAU IV

ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES DE MÉLANGES DES CATIONS Cd^{2+} ET Zn^{2+}

Résine: Dowex 50 W X2, 100-200 mesh, forme H^+ , lot no. 1. Eluant: glycolle (40.00 g/l) + NH_4OH (pH 8.80 à 24°). Éléments séparateurs: 0.05 méquiv.-g Co^{2+} + 0.05 méquiv.-g Ni^{2+} par chromatographie.

Chromatographie-étalon E 5-9

(Chiffres moyens de 2 chromatographies faites en parallèle)

M^{2+}	Résultats calculés après 6 h (une seule mesure)		Résultats calculés après 25 h (4 mesures)	
	Méquiv.-g	Zone (mm^3)	Zone (mm^3)	
Cd^{2+}	0.3000	224.7	221.6	
Zn^{2+}	0.2500	209.7	210.9	

Analyses A 5 à A 9

M^{2+}	Résultats calculés après 6 h (une seule mesure)				Résultats calculés après 25 h (4 mesures)		
	Donné (méquiv.-g)	Zone (mm^3)	Trouvé (méquiv.-g)	Erreur relative (%)	Zone (mm^3)	Trouvé (méquiv.-g)	Erreur relative (%)
A ₅ Cd^{2+}	0.0250	18.5	0.0247	-1.2	18.5	0.0250	0.0
A ₅ Zn^{2+}	0.5000	393.3	0.4688*	-6.2	419.6	0.4978	-0.4
A ₆ Cd^{2+}	0.5000	364.2	0.4862*	-2.8	362.5	0.4907	-1.9
A ₆ Zn^{2+}	0.0500	42.1	0.0502	+0.4	41.7	0.0495	-1.0
A ₇ Cd^{2+}	0.0500	36.5	0.0487	-2.6	35.8	0.0485	-3.0
A ₇ Zn^{2+}	0.5000	412.8	0.4920	-1.6	419.9	0.4981	-0.4
A ₈ Cd^{2+}	0.5000	362.9	0.4845*	-3.1	360.9	0.4886	-2.3
A ₈ Zn^{2+}	0.0250	20.2	0.0241	-3.6	20.5	0.0243	-2.8
A ₉ Cd^{2+}	0.5000	370.2	0.4943	-1.1	367.2	0.4969	-0.6
A ₉ Zn^{2+}	0.0100	7.0	0.0083	-17.0	8.0	0.0095	-5.0

* Résultats situés hors des limites d'erreurs admissibles.

On constate que dans la série d'analyses de mélanges $Cd^{2+} + Zn^{2+}$ (Tableau IV) trois résultats sont situés hors des limites admissibles d'erreurs (qui sont de $\pm 2.4\%$ dans les trois cas) si les mesures sont exécutées 6 heures après le début des chromatographies. Par contre, si l'on procède à 4 mesures des longueurs des zones (durée totale des analyses: 25 heures), tous les résultats sont compris dans les limites d'erreurs admissibles. Dans la série d'analyses de mélanges $Zn^{2+} + Cu^{2+}$, on observe qu'un seul

TABLEAU V

ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES DE MÉLANGES DES CATIONS Zn^{2+} ET Cu^{2+} Résine: Dowex 50 W X2, 100-200 mesh, forme H^+ , lot no. 1. Eluant: glyocolle (40.00 g/l) + NH_4OH (pH 8.80 à 24°). Élément séparateur: 0.05 méquiv.-g Co^{2+} par chromatographie.*Chromatographie-étalon E 10-14**(Chiffres moyens de 2 chromatographies faites en parallèle)*

M^{2+}	Résultats calculés après 6 h (une seule mesure)		Résultats calculés après 48 h (5 à 7 mesures)
	Méquiv.-g	Zone (mm^3)	Zone (mm^3)
Zn^{2+}	0.1000	84.9	85.6
Cu^{2+}	0.1000	172.7	170.0

Analyses A 10 à A 14

M^{2+}	Résultats calculés après 6 h (une seule mesure)				Résultats calculés après 48 h (5 à 7 mesures)		
	Donné (méquiv.-g)	Zone (mm^3)	Trouvé (méquiv.-g)	Erreur relative (%)	Zone (mm^3)	Trouvé (méquiv.-g)	Erreur relative (%)
A ₁₀ Zn^{2+}	0.0400	34.4	0.0405	+ 1.3	34.4	0.0401	+ 0.3
Cu^{2+}	0.2000	327.8	0.1907*	- 4.7	328.8	0.1934*	- 3.3
A ₁₁ Zn^{2+}	0.2000	168.6	0.1986	- 0.7	171.7	0.2006	+ 0.3
Cu^{2+}	0.0400	69.1	0.0400	0.0	69.8	0.0411	+ 2.7
A ₁₂ Zn^{2+}	0.0100	9.1	0.0107	+ 7.0	8.8	0.0103	+ 3.0
Cu^{2+}	0.2000	344.2	0.1993	- 0.4	340.5	0.2003	+ 0.2
A ₁₃ Zn^{2+}	0.2000	164.4	0.1937	- 3.2	166.1	0.1940	- 3.0
Cu^{2+}	0.0100	17.8	0.0103	+ 3.0	18.5	0.0109	+ 9.0
A ₁₄ Zn^{2+}	0.0200	16.9	0.0199	- 0.5	17.3	0.0202	+ 1.0
Cu^{2+}	0.2000	348.6	0.2018	+ 0.9	347.6	0.2045	+ 2.3

* Résultats situés hors des limites d'erreurs admissibles.

des résultats est situé hors des limites d'erreurs (qui sont de $\pm 2.6\%$ pour le dosage de Cu^{2+} dans l'analyse A 10); des mesures répétées durant 48 heures ne permettent pas dans ce cas de ramener l'erreur à une valeur acceptable.

Recherche des ions perturbateurs

Pour la recherche des cations perturbateurs, nous avons additionné à la solution des 5 cations M^{2+} (5×0.100 méquiv.-g) des quantités déterminées de cations étrangers. Ces derniers ont été introduits sous forme de chlorures, de nitrates ou de sulfates (qualité pour analyses). Dans certains cas, ils ont été fixés sur la résine après le passage de la solution des 5 ions M^{2+} et après lavage à l'eau, afin d'éviter la formation de composés insolubles (p.ex. tels que $PbSO_4$, $AgCl$). Les chromatographies d'étalonnage ont été effectuées en parallèle, dans les mêmes conditions, mais sans l'élément étranger étudié.

Parmi les cations monovalents, on constate que la présence de Li^+ ou de Na^+ conduit à des résultats trop élevés pour le dosage de Cd^{2+} , ceci par suite d'une pénétration des ions Li^+ ou Na^+ dans la zone de Cd^{2+} . Cependant, l'utilisation d'un

éluant à base de glycolle + LiOH ou de glycolle + NaOH, nous a permis d'obtenir des résultats satisfaisants pour le dosage de Cd^{2+} en présence de Li^+ ou de Na^+ respectivement (voir Tableau VI). Notons encore que, en l'absence de Cd^{2+} dans le mélange à analyser, les cations Li^+ ou Na^+ ne perturbent pas les dosages des ions Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} . D'autre part, nous n'avons pas observé de perturbations en présence des ions K^+ (au moins jusqu'à 10 méquiv.-g), Rb^+ (au moins jusqu'à 1 méquiv.-g) et NH_4^+ (au moins jusqu'à 1 méquiv.-g). Par contre, la présence des cations Ag^+ dans les solutions à analyser doit être exclue. En effet, à la suite de la réduction des ions Ag^+ , on observe la formation de dépôts d'argent métallique sur les grains de résine et sur la paroi intérieure de la colonne, si bien que la limite supérieure de la zone de Cd^{2+} est masquée. De plus, la plus grande partie du cobalt quitte la colonne sous forme d'une solution rose: il y a oxydation de Co(II) en Co(III) par Ag^+ fixé sur la résine, et formation du complexe neutre et stable de formule CoG_3 . Signalons que le spectre d'absorption de ce composé présente 2 maximums situés dans la partie visible du spectre (375 $m\mu$ et 520 $m\mu$). Les dosages de Cd^{2+} et de Co^{2+} ne sont donc pas possibles en présence des ions Ag^+ , tandis que les résultats obtenus pour Zn^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} sont souvent trop élevés.

Parmi les cations bivalents, nous avons constaté que Ca^{2+} , Mg^{2+} et Mn^{2+} ne gênent pas, même s'ils sont présents dans les solutions à analyser à des teneurs de 10 méquiv.-g. Précisons que Ca^{2+} est pratiquement bloqué en tête de la colonne, que Mg^{2+} s'étale dans une certaine mesure pendant l'éluion et que Mn^{2+} se détache du haut de la colonne et forme une bande diffuse qui s'étend jusqu'à la limite supérieure de la zone de Cd^{2+} . Les cations Ba^{2+} et Sr^{2+} ne se déplacent pas durant la chromatographie et ne perturbent pas (au moins jusqu'à une teneur de 1 méquiv.-g). Par contre, le cation UO_2^{2+} n'est pas complètement retenu au sommet des colonnes durant les chromatographies, si bien que l'on observe parfois des valeurs trop élevées pour Cd^{2+} et Cu^{2+} (voir Tableau VI). De même, les ions VO^{2+} conduisent à des résultats trop élevés pour Ni^{2+} et Cu^{2+} par suite d'une certaine incorporation du vanadyle dans les zones correspondantes.

D'autre part, la présence des cations Sn^{2+} est à éviter dans les solutions à analyser, car on observe de nettes perturbations dans les dosages de Co^{2+} , de Zn^{2+} , de Ni^{2+} et surtout de Cu^{2+} , et ceci déjà à une teneur de 0.5 méquiv.-g Sn^{2+} . Les pertes en cuivre sont dues au fait que la fixation des ions Cu^{2+} pendant la charge n'est pas complète par suite du faible pH de la solution à analyser, une certaine acidité étant nécessaire pour éviter l'hydrolyse de l'étain. Si de très petites quantités de Fe^{2+} (jusqu'à 0.05 méquiv.-g) ne gênent pas, on observe par contre des valeurs trop faibles pour le dosage de Cd^{2+} , et ceci déjà pour des teneurs en Fe^{2+} de l'ordre de 0.1 méquiv.-g. En effet, en présence de Fe^{2+} , une partie du cadmium traîne un peu au sommet de la colonne; ce fait a été établi par l'utilisation de ^{115}Cd comme traceur. En présence de Pb^{2+} , on observe souvent des valeurs trop élevées pour le cuivre, ce qui est curieux car le plomb ne pénètre pratiquement pas dans les zones des 5 ions M^{2+} durant la chromatographie, mais forme une bande diffuse qui se détache du sommet de la colonne et s'étend jusqu'à la limite supérieure de la zone de cadmium.

De grandes quantités de Fe^{3+} ou d' Al^{3+} ne perturbent pas (jusqu'à au moins 10 méquiv.-g): Al^{3+} reste totalement bloqué en tête de colonne; Fe^{3+} est également retenu au sommet, mais durant l'éluion une faible proportion de ces ions se réduit en Fe^{2+} qui forme alors une bande étroite (épaisseur de l'ordre de 1 mm) au-dessus

TABLEAU VI

EFFETS DE DIVERS CATIONS ÉTRANGERS SUR LA PRÉCISION DES DOSAGES DES CATIONS M^{2+}
 Résine: Dowex 50 W X2, 100-200 mesh, sous forme H^+ .

Eluant pH 8.80 à 24° (40.00 g glycolle/l)	Cation étranger (méquiv.-g)	Erreur relative (%) sur le dosage des cations M^{2+}				
		Cd^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
Glycolle + NH_4OH	0.1 Li^+	+ 24.3*	+ 1.6	- 0.3	- 1.6	- 1.0
	0.5 Li^+	+ 27.2*	+ 3.1	+ 1.7	+ 0.4	+ 0.6
	1.0 Li^+	+ 26.8*	+ 2.6	+ 1.2	+ 1.5	+ 3.2
Glycolle + $LiOH$	0.1 Li^+	- 0.8	+ 0.5	- 1.7	- 1.5	- 0.2
	0.5 Li^+	+ 1.6	+ 2.2	+ 0.9	- 0.5	- 2.8
	1.0 Li^+	- 0.7	- 0.2	- 0.6	- 1.3	- 1.3
Glycolle + NH_4OH	0.1 Li^+	-	+ 1.8	+ 0.6	- 0.9	- 2.1
	0.5 Li^+	-	+ 3.1	+ 2.2	+ 1.6	+ 0.9
	1.0 Li^+	-	- 0.6	- 0.7	- 1.5	- 3.5
Glycolle + NH_4OH	0.1 Na^+	+ 8.6*	+ 1.6	- 0.6	- 0.8	- 4.2*
	0.5 Na^+	+ 12.6*	+ 0.6	- 2.2	+ 0.1	- 3.5
	1.0 Na^+	+ 12.5*	+ 3.5	+ 0.5	- 0.1	+ 0.4
	10.0 Na^+	+ 16.4*	- 1.4	- 2.4	- 2.5	- 2.0
Glycolle + $NaOH$	0.1 Na^+	+ 5.0	+ 1.7	+ 2.0	+ 2.2	- 1.8
	0.5 Na^+	- 2.3	- 3.3	- 2.1	- 2.1	- 2.4
	1.0 Na^+	+ 2.7	- 1.6	+ 0.3	+ 0.2	+ 2.6
	10.0 Na^+	+ 0.5	- 8.0*	+ 0.6	+ 0.1	+ 2.1
	10.0 Na^+	- 1.2	- 1.9	- 1.6	- 1.6	- 3.3
	10.0 Na^+	-	-	-	-	-
Glycolle + NH_4OH	0.1 Na^+	-	- 3.0	- 0.5	- 3.0	- 3.4
	0.5 Na^+	-	- 1.0	- 0.9	- 1.2	- 1.6
	1.0 Na^+	-	- 2.5	- 2.9	- 0.7	- 2.2
Glycolle + NH_4OH	0.05 Ag^+	indosable	indosable	+ 6.5*	+ 2.6	+ 10.1*
	0.1 Ag^+	indosable	indosable	+ 23.0*	+ 15.5*	+ 8.4*
	0.2 Ag^+	indosable	indosable	+ 0.6	+ 5.2*	+ 33.4*
	0.3 Ag^+	indosable	indosable	+ 2.3	+ 2.0	+ 12.3*
Glycolle + NH_4OH	0.1 UO_2^{2+}	+ 8.5*	+ 0.7	+ 2.1	+ 0.3	+ 6.5*
	1.0 UO_2^{2+}	+ 3.2	+ 1.5	+ 2.1	+ 1.4	+ 9.2*
Glycolle + NH_4OH	0.1 VO^{2+}	- 1.7	+ 1.5	+ 2.3	+ 12.7*	+ 3.7*
	0.5 VO^{2+}	- 2.2	+ 0.1	+ 1.6	+ 12.1*	+ 5.3*
Glycolle + NH_4OH	0.1 Sn^{2+}	+ 2.6	+ 3.5	+ 2.5	+ 2.8	- 4.6*
	0.5 Sn^{2+}	+ 5.4	+ 6.0*	+ 4.6	+ 5.1*	- 9.3*
	1.0 Sn^{2+}	+ 4.2	+ 5.0*	+ 2.6	+ 2.5	- 51.3*
Glycolle + NH_4OH	0.05 Fe^{2+}	- 1.6	+ 3.5	+ 1.6	+ 0.7	0.0
	0.1 Fe^{2+}	- 6.7*	+ 1.8	+ 0.6	0.0	+ 1.6
	1.0 Fe^{2+}	- 7.5*	+ 0.8	- 3.5	- 1.2	+ 3.0
Glycolle + NH_4OH	0.1 Pb^{2+}	- 0.1	+ 0.7	+ 1.1	- 0.4	+ 8.3*
	0.2 Pb^{2+}	- 0.2	+ 1.0	+ 0.1	- 1.1	+ 1.6
	0.3 Pb^{2+}	- 2.7	+ 0.2	- 1.7	- 1.2	+ 8.3*
	0.5 Pb^{2+}	+ 3.4	+ 1.6	+ 1.8	+ 0.2	+ 18.1*
	1.0 Pb^{2+}	0.0	+ 0.6	+ 1.4	+ 0.9	+ 2.4
	1.0 Pb^{2+}	- 1.4	+ 2.0	+ 1.7	+ 1.5	+ 5.1*
	1.0 Pb^{2+}	- 1.0	+ 2.1	0.0	- 0.3	+ 0.8
Glycolle + NH_4OH	0.1 Cr^{3+}	+ 0.6	+ 2.3	- 0.9	+ 2.8	- 0.5
	0.2 Cr^{3+}	- 4.6	- 7.3*	- 12.1*	+ 2.8	+ 6.4*
	0.3 Cr^{3+}	- 3.0	- 17.2*	- 3.0	- 6.3*	+ 6.9*
Glycolle + NH_4OH	0.1 Sn^{4+}	indosable	- 0.4	- 0.7	- 0.8	- 2.0
	0.5 Sn^{4+}	indosable	+ 1.6	- 3.1	- 0.3	- 0.3
	1.0 Sn^{4+}	indosable	0.0	- 3.3	+ 0.2	+ 1.1

* Résultats situés hors des limites d'erreurs admissibles.

de la zone de Cd^{2+} , et qui est visible à la lumière U.V. (366 $m\mu$). Les cations Bi^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} et Lu^{3+} ne gênent pas, au moins pour des teneurs jusqu'à 1 méquiv.-g; ces 4 derniers ions ne se déplacent pas durant l'élution et restent fixés en tête de colonne. Pour l'étude de l'influence de Cr^{3+} , nous avons utilisé le sel $[CrCl_2 \cdot (H_2O)_4] Cl_2 \cdot 2H_2O$. On constate que, si de petites quantités de Cr^{3+} ne dérangent pas, des teneurs supérieures à 0.1 méquiv.-g causent de sérieuses perturbations; en effet, on observe que des complexes du chrome fortement colorés en violet se forment et se répandent dans les zones des cations M^{2+} de telle sorte que la mesure des longueurs de ces dernières devient difficile, voire même impossible pour des teneurs en Cr^{3+} supérieures à 0.4 méquiv.-g. Dans le Tableau VI sont consignés les résultats de 3 chromatographies effectuées en présence de Cr^{3+} . On remarque que les valeurs obtenues pour le Co^{2+} sont en général trop faibles; à l'aide de ^{60}Co nous avons pu montrer qu'il y avait, dans ces conditions, une certaine rétention de Co^{2+} au sommet de la colonne. Il se produit un phénomène analogue avec le Zn^{2+} dont la longueur de la zone augmente régulièrement au cours de l'élution, sans arriver parfois à une valeur stable.

Th^{4+} qui, lui aussi, reste totalement bloqué en tête de la colonne pendant l'analyse ne perturbe pas. Par contre, en présence de Sn^{4+} dans les solutions à analyser, le dosage de Cd^{2+} n'est guère possible, car de faibles quantités d'hydroxyde d'étain se forment dans la colonne et masquent le front supérieur de la zone de cadmium. D'ailleurs, dans ces conditions, une partie importante du cadmium n'est pas retenue par la résine lors de la charge (ce fait a été établi à l'aide de ^{115}Cd).

Les anions F^- , PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$, CH_3COO^- , introduits dans les solutions sous forme de sels de potassium, n'ont pas causé de perturbations, au moins pour des teneurs inférieures ou égales à 1 méquiv.-g.

Pour conclure, relevons que les dosages les plus sujets à des perturbations sont ceux de Cd^{2+} et de Cu^{2+} , tandis que ceux de Co^{2+} et de Ni^{2+} le sont beaucoup moins. L'analyse de Zn^{2+} n'est perturbée que par 2 cations (Ag^+ et Cr^{3+}) sur les 24 qui ont été étudiés. Il est d'ailleurs possible d'éviter un certain nombre des perturbations signalées, ceci à l'aide de divers moyens: par utilisation d'un éluant composé de glycolle + LiOH ou de glycolle + NaOH dans le cas des cations étrangers Li^+ ou Na^+ , respectivement; par élimination de Ag^+ des solutions (précipitation sous forme $AgCl$); par oxydation préalable de Sn^{2+} ou de Fe^{2+} en Sn^{4+} ou Fe^{3+} , respectivement.

Signalons aussi que diverses possibilités de séparations découlent de notre étude: en effet, les cations restant bloqués quantitativement en tête de la colonne durant la chromatographie (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} et Th^{4+}) peuvent être séparés des cations M^{2+} . La séparation $Mg^{2+} - M^{2+}$ est également réalisable en tenant compte du fait que la zone de Mg^{2+} s'allonge durant l'élution, mais qu'elle ne pénètre cependant pas dans les bandes des cations M^{2+} .

EXEMPLES D'APPLICATIONS

(I) Dosage simultané du zinc et du cuivre dans un aliment composé pour porcs

Afin d'éliminer l'effet d'une distribution éventuellement hétérogène des oligo-éléments dans l'aliment, nous avons préparé à partir de ce dernier une solution stock (= solution A) qui nous a servi pour toute la série d'analyses chromatographiques, ainsi que pour les analyses comparatives par polarographie et par spectrophotométrie.

Cette solution a été préparée de la manière suivante: nous avons calciné 10 prises de 20 g d'aliment (placées dans 10 capsules de platine) d'abord sur une rampe de chauffage électrique, puis finalement au four électrique à 450°. Les cendres ainsi obtenues ont été mises ensuite en solution dans HCl puriss en léger excès et à chaud. Après filtration, les 10 filtrats sont réunis dans un ballon jaugé de 1000 ml. On amène au trait avec de l'eau déminéralisée et on homogénéise (= solution A). A partir de cette solution, nous avons procédé aux 10 analyses chromatographiques dont les résultats figurent dans le Tableau VII. Signalons que l'aliment étudié renfermait environ 3 mg de cobalt par kg; il en résultait dans chaque chromatogramme une zone de Co^{2+} d'environ 0.2 mm d'épaisseur qui permettait de délimiter la zone du zinc.

TABLEAU VII

DOSAGE SIMULTANÉ DU ZINC ET DU CUIVRE DANS UN ALIMENT MÉLANGÉ POUR PORCS

Résine: Dowex 50 W X2, 100-200 mesh, forme H^+ . Eluant 1: glycolle 40.0 g/l + NH_4OH (pH 8.80 à 24°). Eluant 2: glycolle 40.0 g/l + NaOH (pH 8.80 à 24°). Prises: 50 ml de solution A (soit 10 g d'aliment). Montage: selon Fig. 2 (fritte type E).

	Série d'analyses avec l'éluant 1		Série d'analyses avec l'éluant 2	
	Zn (p.p.m.)	Cu (p.p.m.)	Zn (p.p.m.)	Cu (p.p.m.)
	134.4	148.8	135.0	155.6
	129.4	145.6	139.6	149.0
	130.9	152.4	139.3	143.9
	141.2	151.2	138.6	147.1
	137.7	146.7	135.0	156.6
Moyenne	134.7	148.9	137.5	150.4
Erreur moyenne	3.8	2.3	2.0	4.5
Erreur type	4.8	2.9	2.3	5.5

Dosage colorimétrique du cuivre: 154.5 p.p.m.

Dosage polarographique du zinc: 133.7 p.p.m.

De plus, on pouvait observer à l'aide de la lampe U.V. une zone brune de Fe^{2+} d'environ 5 mm de hauteur, située au-dessus de l'étroite zone de cobalt. Cette bande de fer ne perturbe pas et peut même servir pour délimiter le front supérieur de la zone de zinc lorsqu'un aliment ne renferme pas de cobalt.

Aux fins de comparaison, nous avons dosé colorimétriquement le cuivre dans la solution A (méthode au diéthylthiocarbamate³, spectrophotomètre Beckman DB) et le zinc par polarographie⁴ (après élimination des ions PO_4^{3-} par échangeur cationique; polarographe Metrohm E 261 R; milieu NH_4OH + NH_4Cl).

On constate que les résultats des analyses chromatographiques de la solution A concordent à peu de chose près avec les valeurs obtenues par des méthodes classiques.

(2) Analyse de mélanges de lanthanides et de cations M^{2+}

Les cations trivalents des lanthanides (= R^{3+}) restant bloqués au sommet des colonnes lors de l'éluion avec une solution de glycolle (40.00 g/litre + NH_4OH , pH: 8.80 à 24°), on pourrait doser d'abord les ions M^{2+} par chromatographie de dé-

placement sur un échangeur d'ions sous forme H^+ (Dowex 50 W X 2, 100-200 mesh) en utilisant l'éluant ci-dessus; puis, après interruption de cette première chromatographie, il suffirait de laver à l'eau la résine chargée de cations R^{3+} (ainsi que d'ions NH_4^+), de placer la fritte contenant celle-ci au-dessus d'une colonne capillaire remplie d'une résine sous forme Cu^{2+}/H^+ (Dowex 50 W X 2, 200-400 mesh), puis d'éluer à l'aide d'une solution de $(NH_4)_3H$ -édta tamponnée avec CH_3COONH_4 ou avec $HCOONH_4$ ⁵⁻⁷. Après développement du chromatogramme, la mesure de la longueur des diverses zones de terres rares (à la lumière U.V. 366 m μ) permettrait le calcul des teneurs relatives des éléments R dans le mélange analysé. Une chromatographie-étalon exécutée en parallèle avec des quantités connues de lanthanides permettrait la détermination des teneurs absolues des divers ions R^{3+} .

RÉSUMÉ

Nous décrivons une technique de chromatographie de déplacement sur résine échangeuse de cations permettant le dosage simultané de Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} . Nous avons étudié l'effet de 24 cations étrangers et de 4 anions sur la précision des analyses. Nous donnons un exemple d'application de la méthode (dosage simultané du zinc et du cuivre dans un aliment pour porcs).

SUMMARY

A technique of displacement chromatography on a cation exchange resin is described permitting the simultaneous quantitative analysis of Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} . We have studied the influence of 24 other cations and 4 anions on the accuracy of the analysis. An example of the application of this method is given (simultaneous determination of zinc and copper in pig feed).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. P. QUINCHE, *J. Chromatog.*, 13 (1964) 203.
- 2 L. G. SILLÉN ET A. E. MARTELL, *Stability Constants of Metal-ion Complexes*, Chem. Society, London, 1964.
- 3 G. CHARLOT, *Les Méthodes de la Chimie Analytique*, Masson, Paris, 1961.
- 4 G. W. C. MILNER, *The Principles and Applications of Polarography*, Longmans, London, New York, Toronto, 1957.
- 5 G. BRUNISHOLZ ET J. P. QUINCHE, *Chimia (Aarau)*, 13 (1959) 331.
- 6 G. BRUNISHOLZ ET J. P. QUINCHE, *Chimia (Aarau)*, 14 (1960) 343.
- 7 R. MORET ET G. BRUNISHOLZ, *Chimia (Aarau)*, 15 (1961) 313.