

CHROMATOGRAPHIE DE DÉPLACEMENT SUR ÉCHANGEUR D'IONS DES CATIONS Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Be^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Ga^{3+} , UO_2^{2+} , VO^{2+} ET Fe^{3+} ET ÉTUDE DES POSSIBILITÉS DE DOSAGES SIMULTANÉS

J. P. QUINCHE ET S. QUINCHE-SAX

Station Fédérale d'Essais Agricoles, Lausanne (Suisse)

(Reçu le 30 juin, 1967)

INTRODUCTION

Dans une publication précédente¹, nous avons décrit un procédé de chromatographie de déplacement sur résine sulfonique qui permet de doser simultanément cinq cations (Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+}) simplement par la mesure des hauteurs des zones qu'ils occupent dans une colonne de section calibrée. L'éluant utilisé, une solution ammoniacale de glyco-colle, présentait l'avantage de permettre le dosage de ces cations en présence de quantités relativement grandes d'ions K^+ , Rb^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} ou Th^{4+} . Par contre, nous avons constaté que les ions Li^+ , Na^+ , Ag^+ , UO_2^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} et Cr^{3+} causaient certaines perturbations.

Du fait de leur simplicité, des techniques chromatographiques analogues permettant le dosage simultané d'autres groupes de cations présenteraient un grand intérêt pratique. C'est pourquoi nous exposons, dans le présent article, les possibilités d'emploi d'un éluant à base de citrate d'ammonium. En effet, les anions citrates peuvent former des complexes solubles avec un certain nombre de cations. De plus, la grande solubilité de l'acide citrique dans l'eau à la température ambiante permet d'utiliser dans les colonnes de chromatographie une "barrière" de résine sous forme H^+ .

Après une expérimentation systématique à l'aide de solutions de citrate d'ammonium de diverses concentrations et de divers pH, nous proposons comme éluant une solution de citrate triammonique 0.2 M (pH 7.30 à 24°) qui permet de déplacer treize cations sous forme de zones homogènes. Toutefois, ces treize ions ne peuvent pas être tous totalement séparés les uns des autres au cours du développement de la chromatographie. En effet, les constantes de stabilité des complexes citriques de certains des cations étudiés sont trop voisines les unes des autres pour permettre une séparation complète. Nous avons constaté expérimentalement que les mélanges $Mg^{2+}-Mn^{2+}$, $Co^{2+}-Zn^{2+}$, $Be^{2+}-Al^{3+}-Cu^{2+}$ et $UO_2^{2+}-Ga^{3+}-VO^{2+}$ ne peuvent pas être entièrement séparés en leurs composants. Cependant, les possibilités de dosages simultanés sont nombreuses: il est ainsi possible de séparer complètement et de doser simultanément jusqu'à six éléments par la mesure des longueurs des zones du chromatogramme. La Fig. 1 permet de déterminer facilement si les composants d'un mélange donné de cations peuvent être dosés par chromatographie en utilisant l'éluant proposé. Nous avons en effet relié par des segments de droites les symboles des cations qui ne peuvent pas être entièrement séparés les uns des autres. Par exem-

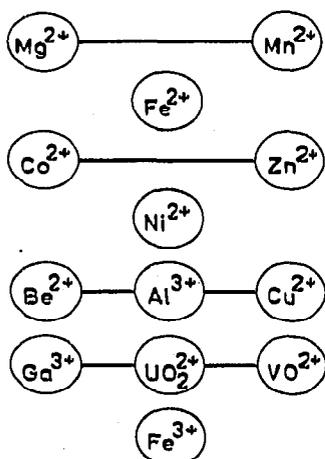


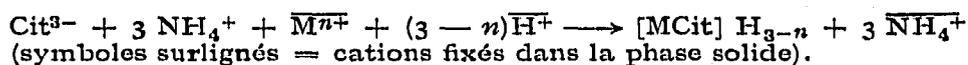
Fig. 1. Les cations dont les symboles chimiques sont situés sur une même horizontale ne peuvent pas être séparés complètement les uns des autres à l'aide de la technique chromatographique proposée.

ple, un mélange de Mn^{2+} , de Co^{2+} , de Ni^{2+} , de Cu^{2+} , d' UO_2^{2+} et de Fe^{3+} peut être analysé sans difficultés en employant une solution de citrate triammonique 0.2 M comme éluant. Mais, par contre, les ions d'un mélange de Co^{2+} , de Zn^{2+} , de Ni^{2+} et de Cu^{2+} ne peuvent pas être complètement séparés les uns des autres en raison de la séparation incomplète de la paire Co^{2+} et Zn^{2+} . Dans ce cas, l'utilisation d'un éluant à base de glycolle permettrait de résoudre très facilement le problème^{1,2}.

A l'aide de quelques mélanges synthétiques de cations, nous avons étudié la précision et la fidélité de la technique d'analyse chromatographique proposée. D'autre part, nous avons examiné les perturbations causées par 23 cations étrangers introduits en quantités connues dans le mélange des six ions Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , UO_2^{2+} et Fe^{3+} . Finalement, nous avons déterminé expérimentalement les limites de détection des cations M^{n+} dans des colonnes de chromatographie capillaires d'un mm de diamètre interne.

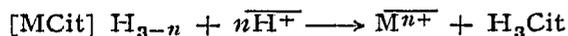
PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Le mélange des cations à analyser ($= M^{n+}$, où $n = 2$ ou 3) est tout d'abord fixé sur de la résine échangeuse d'ions sous forme H^+ (Dowex 50 W X 2, 200-400 mesh); après lavage à l'eau, la résine ainsi chargée est transférée quantitativement au sommet d'une colonne chromatographique capillaire remplie de la même résine acide. On élue ensuite avec une solution de citrate triammonique 0.2 M qui est l'éluant à base de citrate d'ammonium dont les possibilités d'utilisation sont les plus étendues, ainsi que nous l'exposons plus loin. On observe alors la formation de complexes citriques mono-nucléaires, neutres ou chargés négativement, de formule $[MCit_x]^{(3x-n)-}$ où Cit représente l'anion citrate trivalent. Dans nos conditions de travail, on peut admettre que $x = 1$ pour les cations trivalents ainsi que pour la plupart des cations bivalents³⁻⁵. Ainsi, en queue de zone, on a la réaction suivante:



En première approximation, les complexes citriques formés restent dans la

solution interstitielle puisque la résine ne peut échanger que des cations. Le complexe le plus stable de la série des métaux étudiés se présente en tête des zones et se décompose au contact de la résine acide, d'après l'équation:



et l'acide citrique formé s'écoule hors de la colonne. Finalement, les cations M^{n+} se séparent sous forme de bandes adjacentes, homogènes, et qui sont classées dans la colonne suivant la stabilité croissante des complexes citriques en solution (pour les constantes de formation des complexes citriques, voir par exemple RINGBOM⁶). Signalons toutefois la position anormale de la zone du béryllium. En effet, nous avons constaté que Be^{2+} reste pratiquement mélangé à Al^{3+} durant le développement des chromatogrammes alors que la constante de formation du complexe monocitrique de béryllium ($\log K = 4.3^6$) indiquerait une position de cette zone proche de celle du cobalt ($\log K = 4.4^6$). Or la séparation Be^{2+} - Co^{2+} est très facilement réalisable avec l'éluant que nous préconisons. Relevons que NELSON ET KRAUS⁴ ont constaté que Be^{2+} se comporte différemment des cations Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} et Ra^{2+} sur échangeur anionique en solutions citriques. Ces auteurs attribuent ce fait à la formation d'un complexe de charge 4- qui pourrait être $[\text{BeCit}_2]^{4-}$ ou un complexe basique de béryllium (probablement polymère) de la même charge négative.

APPAREILLAGE

L'appareillage utilisé est représenté dans la Fig. 2. Il est constitué d'une colonne de chromatographie A en verre "Pyrex" de 2.0 mm environ de diamètre interne, de 7.0 mm de diamètre externe et de 500 à 750 mm de longueur L. La section de chaque colonne est déterminée exactement par pesée d'eau distillée. Nous employons également des colonnes capillaires (diamètre interne: 1.0 mm environ; longueur: 500 mm) dont la section est déterminée avec précision par pesée de mercure. Chaque colonne est munie d'un rodage (NS 14.5/23, DIN 12242) à son extrémité supérieure et elle est reliée à un réservoir D en verre Pyrex contenant l'éluant par l'intermédiaire

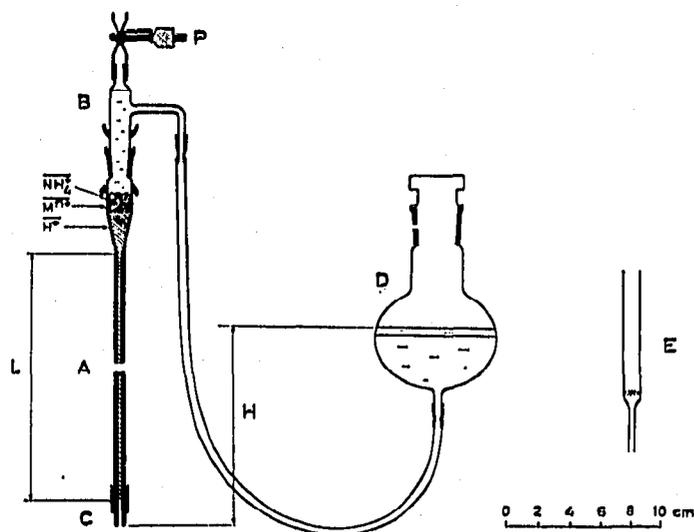


Fig. 2. Appareillage pour la chromatographie de déplacement sur résine échangeuse d'ions.

d'un tuyau de caoutchouc "para" connecté à un raccord en verre B. Ce dernier est surmonté d'un petit tuyau de PCV fermé à l'aide d'une pince à vis P (p.ex. pince "Wilo"). Le lit de résine est maintenu en place grâce à une rondelle de tissu de nylon (7.0 mm de diamètre) intercalée entre un petit tuyau de verre C et l'extrémité inférieure de la colonne. Pour la fixation des cations à analyser sur la résine, nous utilisons de petits tubes de verre E avec fritte (Jena 12 G 1).

D'autre part, une colonne en Pyrex d'environ 750 mm de longueur et de 65 mm de diamètre munie d'une plaque de verre fritté de grande porosité (Pr) et d'un robinet à sa partie inférieure est nécessaire pour la purification de la résine échangeuse d'ions.

Précisons aussi que l'appareillage plus perfectionné utilisé précédemment lors de nos études avec un éluant à base de glycolle¹ ne nous a pas donné satisfaction au cours du présent travail. En effet, le volume d'éluant utilisé pour le développement des chromatogrammes n'étant ici que de quelques ml (env. 6), le transfert dans le capillaire des éléments étudiés n'est pas quantitatif, car leurs complexes citriques se diluent dans l'espace situé entre la fritte F et la surface du lit de résine.

L'eau utilisée pour la préparation des éluants est obtenue à l'aide de l'appareil du Dr. W. KULLMANN ("Aquator 60 E") qui permet de déminéraliser et de distiller l'eau du robinet. Cependant, l'eau ainsi préparée doit encore être bouillie pendant 20 min pour éliminer les gaz dissous.

Le pH des éluants est mesuré à l'aide d'un pH-mètre à électrode de verre (par exemple pH-mètre E 148 de Metrohm AG, Herisau, Suisse).

Pour déterminer la teneur en ammonium des éluants, on procède à un entraînement à la vapeur d'eau à l'aide de l'appareil de dosage de l'azote de Büchi AG (Flawil, Suisse).

On utilise parfois pour l'examen des chromatogrammes une lampe U.V. d'analyse avec filtre 366 m μ . La lampe U.V. à batteries Black-Ray M 16 d'Ultra-Violet Products, Inc. (San Gabriel, Calif., U.S.A.) convient bien.

Pour l'étude du comportement et de la répartition des éléments étrangers dans les colonnes de chromatographie, nous avons employé le spectrophotomètre d'absorption atomique 303 de Perkin-Elmer Corp. (Norwalk, Conn., U.S.A.).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Éluants et résines échangeuses d'ions

Les éluants sont préparés en dissolvant la quantité calculée d'acide citrique puriss. (PM = 210.14) dans de l'eau déminéralisée, distillée et bouillie, puis en additionnant de l'ammoniaque puriss. à 25 % sous agitation mécanique jusqu'au pH désiré. Ce dernier est déterminé à l'aide d'un pH-mètre à électrode de verre. On ajuste finalement la solution à volume exact avec de l'eau, puis on contrôle sa teneur en ammoniaque par distillation d'une prise aliquote à la vapeur d'eau après addition d'hydroxyde de sodium. L'ammoniac entraîné est recueilli dans 25 ml d'une solution d'acide borique à 4 %, puis titré avec H₂SO₄ 0.1 N (indicateur: rouge congo). Pour préparer la solution de citrate triammonique 0.2 M, on utilise 42.03 g d'acide citrique puriss. par litre.

Toutes les chromatographies effectuées au cours du présent travail ont été réalisées à l'aide d'un lot de 2 kg de résine Dowex 50 W X 2 (200-400 mesh) sous

forme H^+ , après purification au citrate biammonique 0.5 M , selon le procédé décrit antérieurement¹. La capacité de cette résine, déterminée par nos soins, a été trouvée égale à 0.92 méquiv.-g par ml de résine humide. Sa grande porosité due à son faible degré de réticulation permet des échanges rapides.

Pour certaines applications, on utilise une résine sur laquelle a été fixée par adsorption une certaine quantité de morine (penta-hydroxy-3-, 5-, 7-, 2'-, 4'-flavone). La préparation de cette résine se fait d'après une technique décrite par MORET ET BRUNISHOLZ⁷. Nous utilisons toutefois une concentration de morine plus élevée que celle qui est proposée par ces auteurs. On traite par exemple 100 ml de résine humide Dowex 50 W X 2 (200-400 mesh, forme H^+) par 150 ml d'eau et on additionne goutte à goutte, sous agitation mécanique, une solution de morine (préparée en dissolvant 20 mg de morine dans 5 ml d'éthanol et en diluant avec de l'eau à 150 ml environ). Finalement, on lave la résine avec de l'eau distillée bouillie. Cette résine peut être employée pour la chromatographie de déplacement de mélanges d'ions incolores; on peut en effet, grâce à un éclairage U.V., distinguer nettement dans l'obscurité les 4 zones d'un chromatogramme Mg^{2+} (ou Mn^{2+})– Zn^{2+} – Be^{2+} (ou Al^{3+})– Ga^{3+} . Sous un éclairage U.V. filtré (366 $m\mu$), les zones de ces éléments présentent les colorations indiquées dans le Tableau I. L'emploi d'éléments séparateurs est donc inutile quand on travaille avec une résine chargée d'une faible quantité de morine. Toutefois, une telle résine ne peut pas être utilisée si le mélange à analyser contient du Fe^{3+} qui détruit la morine par oxydation.

Solutions standards et solutions à analyser

On utilise des solutions contenant 0.1000 méquiv.-g $M^{n+}/10$ ml. Elles sont préparées par dissolution des quantités calculées des sels puriss. correspondants: $MnSO_4 \cdot H_2O$; $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$; $NiSO_4 \cdot 7 H_2O$; $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$; $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$; VO_2 ; $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$; $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$. Les titres des solutions de Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} sont contrôlés par titrages complexométriques à l'aide d'une solution 0.02 M de $Na_2H_2-ÉDTA \cdot 2 H_2O$ (ÉDTA = éthylènediaminetétraacétate), tandis que la solution de VO^{2+} est titrée avec une solution de $KMnO_4$ 0.1 N^8 . La solution de Fe^{3+}

TABLEAU I

ASPECTS DES ZONES DES CATIONS M^{n+} DÉVELOPPÉES SUR DE LA RÉSINE DOWEX 50 W X 2 CONTENANT DE LA MORINE

Éluant: citrate triammonique 0.2 M .

<i>Cation</i>	<i>Aspect sous éclairage U.V. (366 $m\mu$)</i>	<i>Aspect en lumière du jour</i>
Mg^{2+}	Bleu ciel	Jaune vert clair
Mn^{2+}	Bleu très clair	Jaune vert clair
Fe^{2+}	Gris foncé	Incolore
Co^{2+}	Rouge foncé	Orangé
Zn^{2+}	Fluorescence jaune vert	Jaune vert clair
Ni^{2+}	Bleu vert foncé	Vert clair
Be^{2+}	Bleu vert clair	Jaune vert très clair
Al^{3+}	Forte fluorescence verte	Fluorescence verte
Cu^{2+}	Vert bouteille	Bleu vert
Ga^{3+}	Vive fluorescence verte	Fluorescence verte
UO_2^{2+}	Brun	Jaune
VO^{2+}	Bleu marine	Bleu foncé ou bleu vert foncé

est aussi dosée par manganimétrie, mais après réduction du fer(III) en fer(II) par passage sur une colonne de poudre d'argent, selon Walden. Les solutions de Ga^{3+} et d' UO_2^{2+} sont standardisées par dosages gravimétriques (sous forme Ga_2O_3 et U_3O_8 , respectivement⁸). Les solutions standards de Mg^{2+} , Zn^{2+} , Be^{2+} et Al^{3+} sont préparées par dissolution des quantités calculées des métaux puriss. dans HCl pour analyse, puis par dilution avec de l'eau distillée à volume connu.

Mise en marche des chromatographies et développement des chromatogrammes

La préparation des échantillons à analyser, le remplissage des colonnes de séparation, le développement des chromatogrammes et les mesures des zones se font comme nous l'avons décrit précédemment^{1,2}. Toutefois, après avoir transvasé quantitativement la résine chargée des cations M^{n+} au sommet de la colonne d'analyse, nous ajoutons, après sédimentation, une couche de résine d'environ 1 cm d'épaisseur (Dowex 50 W X 2, forme NH_4^+ , 200-400 mesh) pour éviter la mise en solution et la dilution des ions M^{n+} dans la pièce B lors de l'introduction de l'éluant au sommet de la colonne (Fig. 2).

Les couleurs des zones des cations M^{n+} sont celles des ions M^{n+} fixés sur la résine auxquelles se superposent les colorations des complexes citriques de la solution interstitielle. Ainsi, les zones de Mg^{2+} , de Mn^{2+} , de Zn^{2+} , de Be^{2+} , d' Al^{3+} et de Ga^{3+} sont incolores. Pour la mesure des zones de Mg^{2+} ou de Mn^{2+} , il faut examiner les colonnes à contre-jour, ce qui permet de distinguer la frontière supérieure de ces zones. Dans le cas des séparations Mg^{2+} - Zn^{2+} ou Mn^{2+} - Zn^{2+} , il est nécessaire d'introduire dans le mélange à analyser une petite quantité de Fe^{2+} qui se place entre les zones des deux cations étudiés et qui, sous un éclairage U.V. (filtre 366 m μ), apparaît sous la forme d'une bande brune (voir Fig. 4). D'autre part, l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions chargée d'une petite quantité de morine permet de rendre très bien visibles les zones des cations qui donnent une fluorescence sous l'action des rayons ultra-violet (Zn²⁺, Be²⁺, Al³⁺, Ga³⁺; voir Tableau I). Les zones des cations Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, UO₂²⁺, VO²⁺ et Fe³⁺ qui sont colorées respectivement en rose carmin, vert clair, bleu clair, jaune, bleu foncé et brun peuvent évidemment être mesurées sans difficultés. Signalons que les colonnes de chromatographie renfermant des cations uranyle doivent être entourées de papier noir pour prévenir des réactions photochimiques perturbatrices (décarboxylation des radicaux citriques avec dégagement de CO₂).

Nous ne nous sommes pas préoccupés d'obtenir des analyses chromatographiques rapides mais, par contre, nous avons cherché à obtenir des résultats aussi précis que possible en procédant à cinq à huit mesures des longueurs des zones au cours du développement de la chromatographie qui s'étend sur une période de 24 à 48 h environ.

Recherche d'un éluant adéquat

Afin de déterminer les meilleures conditions de développement des chromatogrammes, nous avons procédé à deux séries de chromatographies: l'une avec des éluants constitués par des solutions de citrate biammonique et l'autre avec des éluants à base de citrate triammonique; les concentrations en citrate variaient entre 0.05 et 0.5 M. Les cations M^{n+} ne pouvant pas être tous totalement séparés les uns des autres, nous avons exécuté chaque série de chromatographies avec deux groupes

TABLEAU II
 VOLUMES DES ZONES OCCUPÉES PAR 0.100 MÉQUIV.-G Mn^{2+} EN FONCTION DE LA COMPOSITION DE L'ÉLUANT

Concen- tration de l'éluant en citrate (moles/l)	Concen- tration de l'éluant en ammonium (moles/l)	Volumes des zones occupées par 0.100 méquiv.-g Mn^{2+} (mm^3)									
		Mg^{2+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Al^{3+}	UO_2^{2+}	VO^{2+}	Fe^{3+}
0.05	0.10	—	—	155.0	145.0	122.6	87.9	88.0	111.5	85.1	81.9
0.10	0.20	—	—	112.7	99.5	91.8	74.5	75.3	90.4	77.5	74.3
0.15	0.30	—	—	87.8	83.3	72.7	67.8	66.8	84.1	74.3	71.5
0.20	0.40	—	—	78.8	66.8	65.9	62.5	63.7	79.7	69.2	71.0
0.30	0.60	—	68.0	63.5	60.4	59.3	55.9	58.2	74.8	64.7	64.1
0.40	0.80	—	57.2	58.7	55.8	53.4	52.3	53.8	69.7	60.2	60.5
0.50	1.00	—	58.2	55.2	52.6	50.0	49.1	52.2	67.4	58.4	57.2
0.05	0.15	129.6	115.8	112.2	111.5	109.6	76.6	72.1	95.0	81.5	80.0
0.10	0.30	98.6	92.7	86.1	81.6	82.0	67.6	69.4	86.4	72.2	65.6
0.15	0.45	77.2	72.9	73.6	65.6	66.2	61.2	59.5	76.7	68.8	61.7
0.20	0.60	69.1	63.3	61.8	61.5	60.2	55.8	56.7	71.8	65.4	59.9
0.30	0.90	58.4	55.9	55.3	55.1	52.9	48.7	51.9	63.7	59.8	56.0
0.40	1.20	53.2	53.1	50.1	51.5	49.7	46.6	47.8	61.9	55.5	48.4
0.50	1.50	49.3	46.7	49.3	48.6	46.2	42.8	47.4	59.2	52.6	50.6

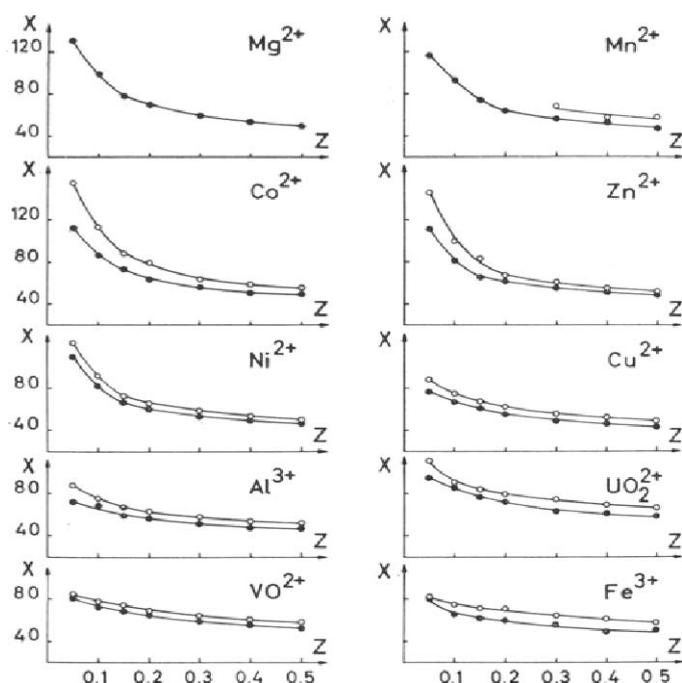


Fig. 3. Variation du volume X (mm^3) des zones des chromatogrammes en fonction de la concentration Z (moles/l) de l'éluant en citrate. (O) Essais avec le citrate biammonique; (●) essais avec le citrate triammonique.

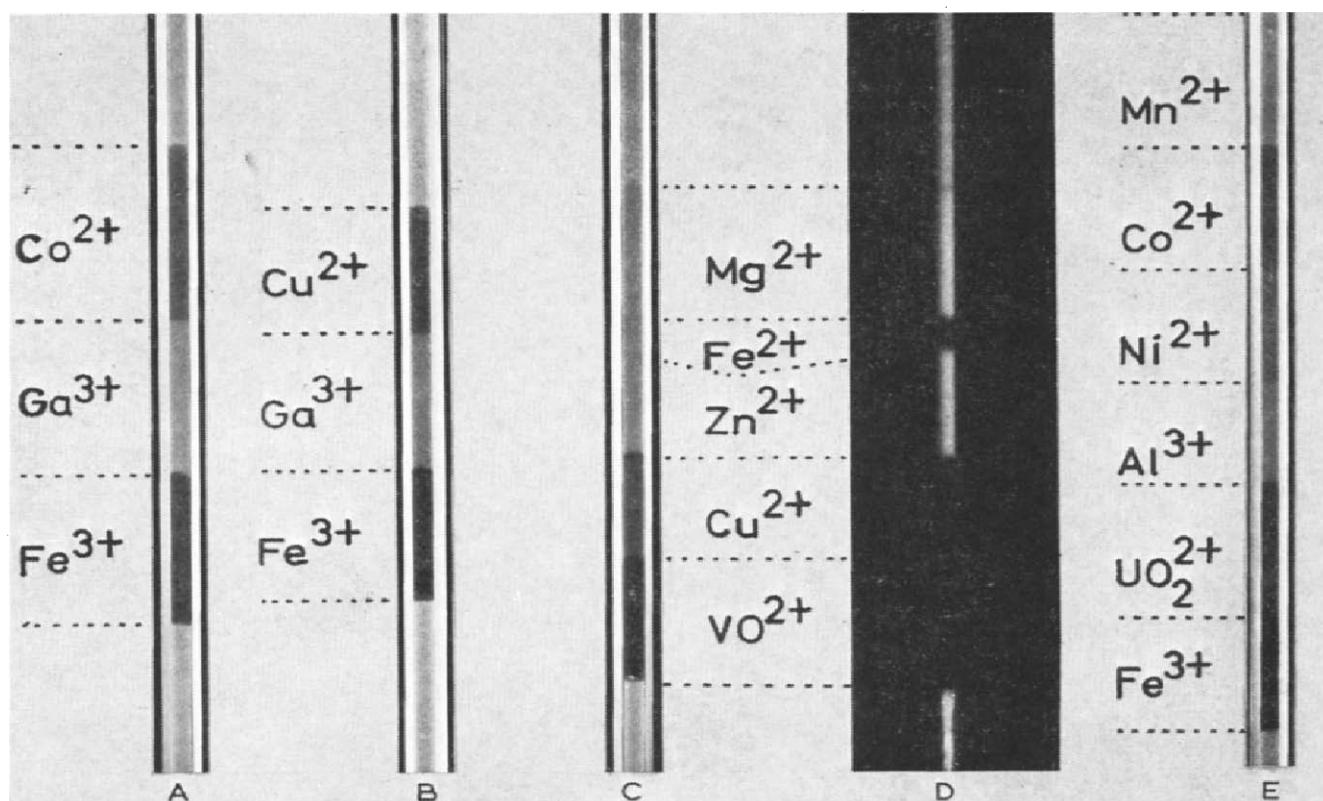


Fig. 4. (A) Séparation de Co^{2+} - Ga^{3+} - Fe^{3+} . (B) Séparation de Cu^{2+} - Ga^{3+} - Fe^{3+} . (C) Séparation de Mg^{2+} - Fe^{2+} - Zn^{2+} - Cu^{2+} - VO^{2+} . (D) Même chromatographie que (C) mais photographiée en lumière U.V. ($366 \text{ m}\mu$) par le procédé GRANDCHAMP[®]. (E) Séparation de Mn^{2+} - Co^{2+} - Ni^{2+} - Al^{3+} - UO_2^{2+} - Fe^{3+} (6×0.1 méquiv.-g).

d'ions: Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , UO_2^{2+} et Fe^{3+} d'une part, et Mg^{2+} , Fe^{2+} (élément séparateur), Zn^{2+} , Cu^{2+} et VO^{2+} d'autre part. Les volumes des zones occupées par 0.100 méquiv.-g de M^{n+} sont donnés dans le Tableau II en fonction de la composition de l'éluant. De plus, ils sont reportés graphiquement dans la Fig. 3. Pour tous les cations étudiés, on observe une augmentation du volume des zones quand la concentration de l'éluant diminue. Cet allongement des zones aux faibles concentrations en citrate est d'autant plus marqué que l'élément étudié est situé plus en amont du chromatogramme. Il est dû principalement à une pénétration des cations NH_4^+ dans les zones des ions M^{n+} . De plus, signalons que le front supérieur de la zone de Mg^{2+} est invisible lorsqu'on travaille avec du citrate biammonique (0.05 à 0.5 M) et que le front supérieur de la zone de Mn^{2+} n'est apparent que pour des concentrations en citrate biammonique supérieures ou égales à 0.3 M. Avec des éluants riches en citrate, on observe un développement rapide des chromatogrammes mais, par contre, la séparation des cations UO_2^{2+} et Fe^{3+} n'est pas satisfaisante, la frontière des deux zones étant fortement oblique. Finalement, nous avons choisi un éluant composé de citrate triammonique 0.2 M (pH = 7.30 à 24°) qui permet d'obtenir de bonnes séparations dans un délai convenable (24 à 48 h). De plus, la frontière supérieure des zones de magnésium et de manganèse est alors bien visible par un examen des chromatogrammes sur un fond noir ou à contre-jour. La Fig. 4 montre quelques exemples de chromatogrammes développés à l'aide de cet éluant.

Nous avons ensuite vérifié expérimentalement que l'éluant choisi permet de procéder à des dosages quantitatifs de mélanges de cations M^{n+} . Dans ce but, nous avons chromatographié des mélanges renfermant des quantités connues d'ions M^{n+} . Les résultats des mesures des volumes des zones des chromatogrammes sont groupés dans le Tableau III et ils sont représentés graphiquement dans la Fig. 5. On constate que, dans nos conditions de travail, les volumes des zones sont directement proportionnels aux teneurs des mélanges à analyser en cations M^{n+} . Les pentes des droites d'étalonnage, déterminées graphiquement, sont les suivantes: Mg^{2+} : $1.42 \cdot 10^{-3}$;

TABLEAU III

CHROMATOGRAPHIES D'ÉTALONNEMENT

Résine: Dowex 50 W X 2 (200-400 mesh), forme H^+ . Éluant: citrate triammonique 0.20 M, pH 7.30 à 24°. Chaque chromatographie a été faite en double; seuls les volumes moyens des zones correspondantes sont indiqués. Colonnes: 500 à 750 mm de longueur; diamètre interne: 2 mm.

M^{n+}	Donné (méquiv.-g)	Volumes des zones (mm^3)			
		0.040	0.080	0.120	0.160
Mg^{2+}		30.7	54.6	82.2	114.5
Mn^{2+}		27.8	53.2	78.4	108.9
Co^{2+}		25.2	48.9	74.9	99.7
Zn^{2+}		26.4	49.6	74.8	97.6
Ni^{2+}		24.5	48.2	74.6	97.1
Be^{2+}		26.9	53.2	79.3	105.1
Al^{3+}		22.5	45.3	68.9	91.5
Cu^{2+}		23.0	44.2	66.9	88.7
Ga^{3+}		24.6	49.8	75.0	99.2
UO_2^{2+}		30.6	58.8	88.1	116.3
VO^{2+}		27.2	51.7	78.6	102.9
Fe^{3+}		23.9	47.4	72.2	96.0

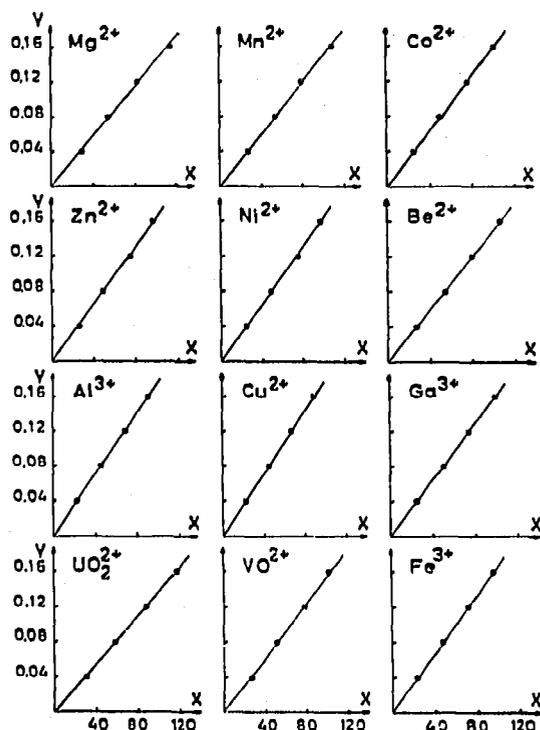


Fig. 5. Droites d'étalonnage (voir Tableau III). X = volumes des zones (mm^3). Y = teneurs des solutions en cations M^{n+} (méquiv.-g).

Mn^{2+} : $1.49 \cdot 10^{-3}$; Co^{2+} : $1.61 \cdot 10^{-3}$; Zn^{2+} : $1.62 \cdot 10^{-3}$; Ni^{2+} : $1.64 \cdot 10^{-3}$; Be^{2+} : $1.51 \cdot 10^{-3}$;
 Al^{3+} : $1.75 \cdot 10^{-3}$; Cu^{2+} : $1.80 \cdot 10^{-3}$; Ga^{3+} : $1.61 \cdot 10^{-3}$; UO_2^{2+} : $1.37 \cdot 10^{-3}$; VO^{2+} : $1.55 \cdot 10^{-3}$;
 Fe^{3+} : $1.66 \cdot 10^{-3}$.

Exemples d'analyses chromatographiques

Afin d'étudier la fidélité et la précision du procédé d'analyse que nous préconisons, nous avons effectué cinq séries de six chromatographies identiques de divers mélanges synthétiques de cations qui ont été choisis en tenant compte des restrictions indiquées plus haut (voir Fig. 1). Les résultats ont été calculés par rapport à deux chromatographies étalons développées simultanément dans les mêmes conditions^{1,2} et ils sont reportés dans les Tableaux IV à VIII avec les conditions de travail. On constate que jusqu'à six cations M^{n+} peuvent être dosés simultanément par la mesure des longueurs des zones qu'ils occupent dans une colonne de section calibrée; nous avons observé un coefficient de variation compris entre 0.5 et 2.3 % pour les analyses effectuées dans des colonnes de 2 mm de diamètre interne, et entre 2.0 et 2.8 % pour celles faites dans des tubes capillaires d'un mm de diamètre interne. La fidélité de la méthode est donc satisfaisante. Quant à la précision, on peut estimer qu'elle est aussi satisfaisante car les erreurs relatives calculées à partir des valeurs moyennes de six chromatographies développées en parallèle n'ont pas dépassé 1.9 %. De plus, pour les résultats isolés, l'erreur relative n'a pas été supérieure à 4.4 % ou à 5.4 % pour les analyses exécutées dans des tubes de 2 mm ou d'un mm de diamètre interne, respectivement.

Recherche des cations perturbateurs

Pour la recherche des cations perturbateurs, nous avons ajouté des doses déterminées de cations étrangers à des mélanges de quantités équivalentes de 6 cations M^{n+} (0.60 méquiv.-g au total de Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , UO_2^{2+} et Fe^{3+}). Les chromatographies étalons ont été effectuées à double, dans les mêmes conditions, mais sans l'élément étranger étudié. Les erreurs relatives observées dans le dosage simultané des six cations M^{n+} sont reportées dans le Tableau IX. Dans un certain nombre de cas, nous avons étudié la répartition de l'élément étranger dans la colonne

TABLEAU IV

ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES D'UN MÉLANGE SYNTHÉTIQUE DES CATIONS Zn^{2+} , Ni^{2+} ET Cu^{2+}
 Résine: Dowex 50 W X 2 (200-400 mesh), forme H^+ . Éluant: citrate triammonique 0.20 M, pH 7.30 à 24°. Élément séparateur: Fe^{2+} (0.02 méquiv.-g). Deux chromatographies étalons: 0.200 méquiv.-g Cu^{2+} + 0.100 méquiv.-g Zn^{2+} + 0.100 méquiv.-g Ni^{2+} . Colonnes: longueur: 500 mm, diamètre interne: 2 mm.

Chromatographie No.	Méquiv.-g obtenus		
	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
1	0.0952	0.0845	0.2150
2	0.0954	0.0850	0.2170
3	0.0957	0.0868	0.2195
4	0.0947	0.0885	0.2194
5	0.0962	0.0867	0.2204
6	0.0951	0.0868	0.2187
Moyenne:	0.0954	0.0864	0.2183
Écart-type:	0.0005	0.0014	0.0018
Coefficient de variation:	0.5 %	1.6 %	0.8 %
Donné:	0.0963	0.0858	0.2179
Erreur absolue:	-0.0009	+0.0006	+0.0004
Erreur relative:	-0.9 %	+0.7 %	+0.2 %

TABLEAU V

ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES D'UN MÉLANGE SYNTHÉTIQUE DES CATIONS Co^{2+} , Ni^{2+} ET Fe^{3+}
 Résine: Dowex 50 W X 2 (200-400 mesh), forme H^+ . Éluant: citrate triammonique 0.20 M, pH 7.30 à 24°. Élément séparateur: aucun. Deux chromatographies étalons: 0.200 méquiv.-g Co^{2+} + 0.300 méquiv.-g Ni^{2+} + 0.500 méquiv.-g Fe^{3+} . Colonnes: longueur: 650 mm; diamètre interne: 2 mm.

Chromatographie No.	Méquiv.-g obtenus		
	Co^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{3+}
1	0.1750	0.2752	0.5555
2	0.1760	0.2843	0.5735
3	0.1764	0.2801	0.5586
4	0.1737	0.2762	0.5567
5	0.1713	0.2760	0.5604
6	0.1766	0.2780	0.5620
Moyenne:	0.1748	0.2783	0.5611
Écart-type:	0.0020	0.0034	0.0065
Coefficient de variation:	1.1 %	1.2 %	1.2 %
Donné:	0.1740	0.2730	0.5530
Erreur absolue:	+0.0008	+0.0053	+0.0081
Erreur relative:	+0.5 %	+1.9 %	+1.5 %

TABLEAU VI

ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES D'UN MÉLANGE SYNTHÉTIQUE DES CATIONS Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Be^{2+} , UO_2^{2+} ET Fe^{3+}

Résine: Dowex 50 W X 2 (200-400 mesh); forme H^+ . Éluant: citrate triammonique 0.20 M, pH 7.30 à 24°. Élément séparateur: Fe^{2+} (0.02 méquiv.-g). Deux chromatographies étalons: 0.100 méquiv.-g Mn^{2+} + 0.100 méquiv.-g Zn^{2+} + 0.100 méquiv.-g Ni^{2+} + 0.100 méquiv.-g Be^{2+} + 0.100 méquiv.-g UO_2^{2+} + 0.100 méquiv.-g Fe^{3+} . Colonnes: longueur: 650 mm, diamètre interne: 2 mm.

Chromatographie No.	Méquiv.-g obtenus					
	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Be^{2+}	UO_2^{2+}	Fe^{3+}
1	0.0968	0.1022	0.1016	0.1016	0.1009	0.1003
2	0.1027	0.1026	0.1037	0.1033	0.1028	0.1023
3	0.0988	0.1003	0.1010	0.1000	0.1013	0.0993
4	0.0976	0.1018	0.0991	0.1008	0.1002	0.0991
5	0.1004	0.1001	0.0991	0.1001	0.0991	0.1009
6	0.0985	0.0996	0.0996	0.0989	0.0993	0.1025
Moyenne:	0.0991	0.1011	0.1007	0.1008	0.1006	0.1007
Écart-type:	0.0021	0.0012	0.0018	0.0015	0.0014	0.0014
Coefficient de variation:	2.1 %	1.2 %	1.8 %	1.5 %	1.4 %	1.4 %
Donné:	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000
Erreur absolue:	-0.0009	+0.0011	+0.0007	+0.0008	+0.0006	+0.0007
Erreur relative:	-0.9 %	+1.1 %	+0.7 %	+0.8 %	+0.6 %	+0.7 %

TABLEAU VII

ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES D'UN MÉLANGE SYNTHÉTIQUE DES CATIONS Mn^{2+} , Zn^{2+} , Be^{2+} ET Ga^{3+}

Résine: Dowex 50 W X 2 (200-400 mesh), forme H^+ , avec morine. Éluant: citrate triammonique 0.20 M, pH 7.30 à 24°. Élément séparateur: aucun. Chromatographies étalons: 0.100 méquiv.-g Mn^{2+} + 0.100 méquiv.-g Zn^{2+} + 0.100 méquiv.-g Be^{2+} + 0.100 méquiv.-g Ga^{3+} . Colonnes: longueur: 650 mm; diamètre interne: 2 mm.

Chromatographie No.	Méquiv.-g obtenus			
	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Be^{2+}	Ga^{3+}
1	0.1006	0.1008	0.0982	0.0995
2	0.1010	0.1012	0.0982	0.1002
3	0.1001	0.0995	0.1005	0.0987
4	0.0989	0.0987	0.0994	0.0990
5	0.0994	0.0983	0.1012	0.1006
6	0.1019	0.1007	0.1044	0.1017
Moyenne:	0.1003	0.0999	0.1003	0.1000
Écart-type:	0.0011	0.0012	0.0023	0.0011
Coefficient de variation:	1.1 %	1.2 %	2.3 %	1.1 %
Donné:	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000
Erreur absolue:	+0.0003	-0.0001	+0.0003	0.0000
Erreur relative:	+0.3 %	-0.1 %	+0.3 %	0.0 %

TABLEAU VIII

ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES D'UN MÉLANGE SYNTHÉTIQUE DES CATIONS Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} ET Ga^{3+}

Résine: Dowex 50 W X 2 (200-400 mesh), forme H^+ , avec morine. Éluant: citrate triammonique 0.20 M, pH 7.30 à 24°. Élément séparateur: aucun. Chromatographies étalons: 0.050 méquiv.-g Mg^{2+} + 0.050 méquiv.-g Zn^{2+} + 0.050 méquiv.-g Al^{3+} + 0.050 méquiv.-g Ga^{3+} . Colonnes: longueur: 500 mm; diamètre interne: 1 mm.

Chromatographie No.	Méquiv.-g obtenus			
	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Al^{3+}	Ga^{3+}
1	0.0573 *	0.0502	0.0505	0.0505
2	0.0502	0.0482	0.0496	0.0485
3	0.0519	0.0510	0.0503	0.0496
4	0.0496	0.0505	0.0502	0.0494
5	0.0494	0.0479	0.0473	0.0475
6	0.0499	0.0511	0.0503	0.0500
Moyenne:	0.0502	0.0498	0.0497	0.0493
Écart-type:	0.0010	0.0014	0.0011	0.0010
Coefficient de variation:	2.0 %	2.8 %	2.4 %	2.2 %
Donné:	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500
Erreur absolue:	+ 0.0002	— 0.0002	— 0.0003	— 0.0007
Erreur relative:	+ 0.4 %	— 0.4 %	— 0.6 %	— 1.4 %

* Valeur écartée des calculs.

à la fin de la chromatographie en analysant par spectrophotométrie d'absorption atomique diverses portions de la résine¹⁰. Le comportement des cations Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Tl^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} et Sn^{4+} a été étudié de cette manière.

Parmi les cations monovalents, on constate que Li^+ conduit à des résultats trop forts pour les six ions M^{n+} par suite de sa pénétration dans toutes les zones du chromatogramme. Cette diffusion du lithium s'explique par le fait que la résine utilisée n'a qu'une faible affinité pour l'ion Li^+ , dont le rayon ionique est petit par rapport à celui des autres cations alcalins.

Na^+ conduit à des valeurs trop hautes pour le dosage de Co^{2+} , de Ni^{2+} et d' Al^{3+} , ceci à cause de la répartition de ce cation dans les zones correspondantes. Les cations K^+ , Rb^+ et Cs^+ ne perturbent pas; ils restent en effet situés en amont des 6 zones considérées car la résine a une sélectivité plus grande pour ces 3 ions que pour le cation développeur NH_4^+ . D'autre part, nous avons constaté que Ag^+ et Tl^+ rendent impossible le dosage du manganèse du fait de leur pénétration dans la bande de Mn^{2+} .

Parmi les cations bivalents, on remarque que de très petites quantités de Ca^{2+} ne gênent pas (jusqu'à environ 0.02 méquiv.-g Ca^{2+}) mais que des teneurs plus importantes conduisent à des résultats trop forts pour le dosage de Mn^{2+} en raison d'une introduction du calcium dans la zone correspondante. Il se produit aussi une précipitation de citrate de calcium. De petites quantités de Sr^{2+} et de Ba^{2+} (jusqu'à 0.10 méquiv.-g) ne causent pas d'erreurs d'analyses; en effet, ces cations ne pénètrent pas dans les zones utiles mais précipitent en amont de la zone de Mn^{2+} sous forme de citrates cristallins. Une chromatographie réalisée en présence de 0.10 méquiv.-g Pb^{2+} a montré que ce dernier ne perturbe guère que le dosage du manganèse bien qu'il se répartisse dans l'ensemble du chromatogramme; les analyses par spectrophotométrie d'absorption atomique indiquent que la résine contenue dans la partie conique

TABLEAU IX

EFFETS DE DIVERS CATIONS ÉTRANGERS SUR LA PRÉCISION DES DOSAGES SIMULTANÉS DES CATIONS Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , UO_2^{2+} ET Fe^{3+} (6×0.1 méquiv.-g)
Résine: Dowex 50 W X 2 (200-400 mesh), sous forme H^+ . Éluant: citrate triammonique 0.20 M, pH 7.30 à 24°.

Cation étranger (méquiv.-g)	Erreur relative (%) sur le dosage des cations M^{n+}					
	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Al^{3+}	UO_2^{2+}	Fe^{3+}
0.10 Li^+	+ 21.8*	+ 27.4*	+ 30.9*	+ 14.9*	+ 7.2*	+ 9.1*
0.10 Na^+	— 4.1	+ 6.4*	+ 11.2*	+ 6.6*	— 2.1	+ 4.6
0.10 K^+	— 4.4	— 2.8	+ 0.1	+ 1.7	+ 0.3	+ 3.5
0.10 Rb^+	+ 1.4	+ 1.9	— 0.2	— 2.0	— 3.7	+ 5.5
0.10 Cs^+	+ 0.7	— 2.0	— 2.2	+ 0.2	— 1.3	+ 0.3
0.10 NH_4^+	— 4.2	— 3.6	— 1.7	— 3.0	— 3.4	+ 0.2
0.10 Ag^+	indosable	— 4.0	— 0.9	+ 2.0	+ 0.8	+ 3.4
0.05 Tl^+	indosable	— 2.0	— 1.4	— 3.4	— 1.3	— 1.7
0.10 Tl^+	indosable	+ 0.4	— 0.4	— 3.3	— 0.7	— 0.8
0.10 Ca^{2+}	+ 24.8*	+ 1.0	— 4.0	+ 0.9	— 2.7	+ 11.6*
0.05 Ca^{2+}	+ 7.5*	+ 4.3	+ 0.1	+ 2.2	+ 2.9	0.0
0.02 Ca^{2+}	+ 4.3	— 0.8	+ 0.9	+ 1.1	+ 1.0	+ 0.1
0.01 Ca^{2+}	— 0.6	+ 1.1	+ 0.9	+ 1.6	+ 0.1	— 1.0
0.10 Sr^{2+}	+ 4.4	+ 2.3	— 0.9	+ 0.7	+ 1.5	— 0.6
0.10 Ba^{2+}	+ 0.9	— 0.6	— 3.1	— 1.1	+ 0.3	+ 1.6
0.01 Ba^{2+}	— 2.1	+ 0.7	— 1.2	— 0.3	+ 1.2	— 1.1
0.10 Pb^{2+}	indosable	— 1.1	— 0.1	— 4.8	— 2.2	— 1.9
0.05 Cd^{2+}	indosable	— 1.1	— 3.4	— 5.5	+ 1.6	— 2.6
0.01 Cd^{2+}	— 6.4*	— 2.3	— 2.9	— 2.5	— 1.4	— 1.7
0.10 Hg^{2+}	+ 1.5	+ 0.2	— 2.1	+ 1.2	— 4.2	— 1.1
0.10 Cr^{3+}	+ 0.2	+ 0.1	— 0.6	0.0	— 0.3	+ 1.5
0.10 La^{3+}	indosable	+ 9.4*	+ 2.2	— 0.4*	+ 2.7	— 0.1
0.10 Y^{3+}	+ 5.1	+ 7.7*	+ 12.4*	+ 7.3*	— 0.8	+ 3.2
0.10 Lu^{3+}	— 0.1	+ 1.7	— 1.8	+ 24.2	+ 3.8	+ 6.4*
0.10 Sc^{3+}	+ 3.8	+ 0.3	— 1.8	+ 3.6	+ 31.0*	+ 14.5*
0.10 In^{3+}	— 0.6	+ 1.9	+ 0.4	+ 52.1*	— 0.9	+ 1.4
0.10 Bi^{3+}	+ 1.0	— 2.0	— 0.5	— 1.7	— 0.9	— 3.6
0.01 Th^{4+}	— 0.5	— 0.3	— 1.6	— 0.7	+ 1.1	— 3.5
0.10 Th^{4+}	— 0.9	— 0.9	— 1.8	indosable	indosable	indosable
0.10 Sn^{4+}	+ 0.6	— 0.2	+ 0.2	— 2.9	— 0.1	— 0.7

* Résultats situés hors des limites d'erreurs admissibles.

de la colonne ne contient plus qu' 1 % de la quantité de Pb^{2+} introduite, tandis que la plus grande quantité de plomb (85 %) reste située en amont de la zone du manganèse, cette dernière n'en renfermant elle-même qu' 1 %. Nous avons retrouvé 6 % du plomb dans la bande du cobalt, 4.5 % dans celle du nickel, 1 % dans celle de l'aluminium et 1.5 % au total dans les zones du fer et de l'uranium. Un des éléments qui cause les perturbations les plus dangereuses est Cd^{2+} : une teneur en cadmium de 0.10 méquiv.-g rend la chromatographie impossible par obstruction du capillaire (formation d'une masse gélatineuse de citrate de cadmium). Cependant, une quantité de 0.01 méquiv.-g Cd^{2+} ne perturbe que le dosage du manganèse (erreur de —6.4 % dans notre essai). Hg^{2+} ne cause pas de perturbations car il n'est pratiquement pas retenu par l'échangeur d'ions lors de la charge des cations à analyser.

Parmi les métaux trivalents, Cr^{3+} (qui a été introduit dans le mélange étudié sous forme de $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2 H_2O$) n'a pas causé d'erreurs d'analyse bien qu'une certaine proportion du chrome se répartisse dans toutes les zones des cations M^{n+} .

TABLEAU X

LIMITES DE DÉTECTION DES CATIONS M^{n+}

Colonnes de 1 mm de diamètre interne; éluant: citrate triammonique 0.2 M.

Cation M^{n+}	Résine sans morine (examen en lumière du jour)		Résine avec morine (examen en lumière U.V. 366 m μ)	
	Méquiv.-g M^{n+}	$\mu\text{g } M^{n+}$	Méquiv.-g M^{n+}	$\mu\text{g } M^{n+}$
Mg ²⁺	—	—	0.0003	3.7
Mn ²⁺	—	—	0.0003	8.3
Co ²⁺	0.0001	3.0	—	—
Zn ²⁺	—	—	0.00005	1.7
Ni ²⁺	0.0001	2.9	—	—
Be ²⁺	—	—	0.0001	0.5
Al ³⁺	—	—	0.00001	0.1
Cu ²⁺	0.0001	3.2	—	—
UO ₂ ²⁺	0.0001	13.5	—	—
Ga ³⁺	—	—	0.00001	0.2
VO ²⁺	0.0001	3.3	—	—
Fe ³⁺	0.0001	1.9	—	—

Par contre, les éléments des terres rares La^{3+} , Y^{3+} , Lu^{3+} et Sc^{3+} conduisent à des erreurs par excès (voir Tableau IX) et à la formation de composés cristallins peu solubles dans les colonnes. In^{3+} perturbe le dosage de l'aluminium (importantes erreurs par excès) à la suite de l'incorporation de cet élément dans la zone de l' Al^{3+} . Bi^{3+} n'a pas causé d'erreurs d'analyse dans un essai effectué avec 0.1 méquiv.-g Bi^{3+} . En effet, nous avons constaté qu'il n'est pratiquement pas retenu par l'échangeur d'ions pendant la charge du mélange à analyser.

Th^{4+} se déplace durant la chromatographie et forme des cristallisations dans les zones de l'aluminium et de l'uranium. Ainsi, une teneur de 0.10 méquiv.-g Th^{4+} rend impossible le dosage d' Al^{3+} , d' UO_2^{2+} et de Fe^{3+} . Par contre, une très petite quantité de thorium (0.01 méquiv.-g) ne cause pas de perturbations. Une quantité de 0.100 méquiv.-g Sn^{4+} ne produit pas d'anomalies ni d'erreurs de dosage, une fraction importante de l'étain n'étant pas retenue par la résine au moment de la charge.

Limites de détection

En chromatographiant des quantités de plus en plus faibles de chaque cation M^{n+} pris isolément, nous avons déterminé leur limite de détection dans des colonnes d'un millimètre de diamètre interne. Ces limites de détection sont comprises entre 10^{-5} méquiv.-g pour Al^{3+} ou Ga^{3+} et $3 \cdot 10^{-4}$ méquiv.-g pour Mg^{2+} ou Mn^{2+} (voir Tableau X).

RÉSUMÉ

Nous décrivons une technique de chromatographie de déplacement sur résine sulfonique qui permet le dosage simultané de six cations choisis parmi les ions Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Be^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Ga^{3+} , UO_2^{2+} , VO^{2+} et Fe^{3+} par mesure de la hauteur des zones qu'ils occupent dans une colonne chromatographique de

section calibrée. L'éluant proposé, qui est une solution de citrate triammonique 0.2 *M*, ne permet cependant pas de séparer complètement les groupes Mg^{2+} - Mn^{2+} , Co^{2+} - Zn^{2+} , Be^{2+} - Al^{3+} - Cu^{2+} et Ga^{3+} - UO_2^{2+} - VO^{2+} . L'utilisation d'une résine échangeuse d'ions renfermant une petite quantité de morine permet de séparer et de doser simultanément les cations Mg^{2+} (ou Mn^{2+})- Zn^{2+} - Be^{2+} (ou Al^{3+})- Ga^{3+} sans utiliser d'éléments séparateurs. Nous avons étudié l'effet des cations Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Tl^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , In^{3+} , Cr^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , Lu^{3+} , Sc^{3+} , Bi^{3+} , Th^{4+} et Sn^{4+} sur la précision des analyses.

SUMMARY

A technique of displacement chromatography on a strongly acidic cation exchange resin is described, which permits the simultaneous analysis of six cations chosen from the ions Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Be^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Ga^{3+} , UO_2^{2+} , VO^{2+} and Fe^{3+} , by measuring the space that they occupy in a chromatographic column. The proposed eluent which is a solution of 0.2 *M* triammonium citrate does not however allow the complete separation of the groups Mg^{2+} - Mn^{2+} , Co^{2+} - Zn^{2+} , Be^{2+} - Al^{3+} - Cu^{2+} , and Ga^{3+} - UO_2^{2+} - VO^{2+} . The use of a cation exchange resin containing a small quantity of morin allows the simultaneous separation and determination of the cations Mg^{2+} (or Mn^{2+})- Zn^{2+} - Be^{2+} (or Al^{3+})- Ga^{3+} without using separating elements. We have studied the effect of the cations Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Tl^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , In^{3+} , Cr^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , Lu^{3+} , Sc^{3+} , Bi^{3+} , Th^{4+} and Sn^{4+} on the precision of the analysis.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. P. QUINCHE ET S. SAX, *J. Chromatog.*, 22 (1966) 149.
- 2 J. P. QUINCHE, *J. Chromatog.*, 13 (1964) 203.
- 3 C. BERTIN, *Bull. Soc. Chim. France*, 16 (1949) 489.
- 4 F. NELSON ET K. A. KRAUS, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 801.
- 5 M. BOBTELSKY ET J. JORDAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1945) 1824.
- 6 A. RINGBOM, *Les complexes en chimie analytique*, Dunod, Paris, 1967.
- 7 R. MORET ET G. BRUNISHOLZ, *Chimia (Aarau)*, 15 (1961) 313.
- 8 G. CHARLOT, *Les méthodes de la chimie analytique*, Masson, Paris, 1961.
- 9 P. GRANDCHAMP, *Agr. Romande*, 5 (1966) 65.
- 10 THE PERKIN ELMER CORP., *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry*, Norwalk, Conn., U.S.A., 1966.