

Études sur l'analyse polarographique

Utilité de $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{BaCO}_3$ comme coprécipitant. (II) Dosage des traces de plomb en présence de cuivre

Masayoshi ISHIBASHI, Taitiro FUJINAGA et Masanori SATO*
(ISHIBASHI Laboratory)

Received July 11, 1959

Un procédé avantageux pour le dosage polarographique des traces de plomb en présence de cuivre est démontré ici.

En ajoutant de l'aluminium et du baryum dans la solution ammoniacale et carbonique d'essai comprenant cuivre et plomb, le plomb est coprécipité quantitativement. Après la dissolution de ce précipité dans l'acide hydrochlorique, on fait le dosage polarographique du plomb.

La méthode est rapide et précise et on peut doser jusqu'à 0.002% de plomb en présence de cuivre.

INTRODUCTION

Dans le mémoire précédent¹⁾, nous avons proposé l'utilisation de l'hydroxyde d'aluminium et de carbonate de baryum comme coprécipitant des traces de plomb dans la solution comprenant une forte quantité de cuivre. Comme nous l'avons vérifié, la grande quantité de cuivre n'est pas coprécipitée avec l'hydroxyde d'aluminium dans le milieu ammoniacal et reste dans la solution en formant le complexe d'amine.

En ce qui concerne les traces de plomb, elles ont assez de solubilité¹⁾ dans le milieu alcalin même en présence des ions carboniques. Dans ce cas, l'hydroxyde d'aluminium n'est pas très efficace comme coprécipitant pour les ions bi-valents comme le plomb.

Dans ce travail nous proposons l'utilisation du baryum avec l'aluminium comme coprécipitant. Premièrement nous avons vérifié la condition quantitative de la précipitation des traces de plomb. Deuxièmement ce procédé avantageux est montré expérimentalement pour le dosage de plomb en présence de cuivre.

Comme mode opératoire général, nous avons utilisé au départ un échantillon comprenant des ions d'aluminium et de baryum, et auquel nous ajoutons suffisamment de NH_4OH et $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ pour garder la solution ammoniacale. Après le filtrage le précipité comprenant le sel de plomb est dissous dans la solution d'acide hydrochlorique. Ensuite le plomb est dosé par la méthode polarographique. Dans ce cas, on peut doser avec précision jusqu'à 0.002% de plomb en présence de cuivre en 30 minutes environ. Seulement Sn, Bi et Cd ne gênent le dosage de plomb que s'ils sont en grande quantité.

* 石橋雅義, 藤永太一郎, 佐藤昌憲

APPAREILS ET RÉACTIFS

Les appareils et les conditions expérimentales utilisés dans ce travail sont identiques à ceux du mémoire précédent.

Réactifs

- A. Chlorure de plomb—solution à 5×10^{-3} M/L.
- B. Chlorure de cuivre—solution à 0.78 M/L (50 g/L) ; obtenu par la dissolution du métal électrolytique de cuivre.
- C. Chlorure d'aluminium—solution à 0.1 M/L.
- D. Chlorure de baryum—solution à 0.1 M/L.
- E. Maximum supprimeur—solution à 0.2% de polyacrylamide (PAA).

PARTIE EXPERIMENTALE

3.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage du plomb

Nous avons établi la courbe d'étalonnage du plomb en milieu 1 N de l'acide hydrochlorique en présence de 0.01% de PAA (Fig. 1).

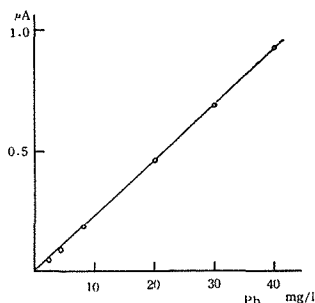


Fig. 1. Courbe d'étalonnage de plomb.

Il existe une relation linéaire entre le courant et la concentration des ions de plomb à partir de 2.5 jusqu'à 40 mg/l. La grande quantité d'aluminium et de baryum ne gêne pas le dosage de plomb.

3.2. Coprécipitation du plomb

En utilisant la solution comprenant des traces de plomb en l'absence de cuivre, nous avons examiné les conditions quantitatives de précipitation de plomb.

Mode opératoire. Verser 100 ml d'échantillon contenant 1 mg de plomb dans un récipient. Ajouter NH_4OH , NH_4Cl et $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ en diverses quantités indiqués dans le Tableau 1. Ensuite ajouter des ions d'aluminium ou de baryum et ou d'aluminium+baryum ; s'il s'agit du troisième cas, ajouter auparavant des ions d'aluminium et puis de baryum. Après agitation de la solution, laisser le précipité se déposer pendant le temps suffisant pour obtenir une précipitation parfaite. Filtrer et laver ensuite avec 20 ml environ de 2% de NH_4NO_3 et puis avec 30 ml environ d'eau. Après la dissolution du précipité dans 5 ml d'acide hydrochlorique concentré et d'un peu d'eau, ajouter 0.5 ml de PAA. Verser la solution dans un

Tableau 1. Quantité de Pb coprécipité (%)*.

Composant	Coprécipitant				
	Al $10^{-2}M$	Ba $10^{-2}M$	Al $5 \times 10^{-3}M$ Ba $5 \times 10^{-3}M$	Ba $2.5 \times 10^{-3}M$	Ba $5 \times 10^{-3}M$
NH ₄ OH 5 ml					
NH ₄ Cl 10 g	15.6	102.8	103.5	99.8	101.0
(NH ₄) ₂ CO ₃ 5 g					
NH ₄ OH 10 ml					
NH ₄ Cl 20 g	13.0	102.1	101.7		
(NH ₄) ₂ CO ₃ 5 g					
NH ₄ OH 2.5 ml					
NH ₄ Cl 20 g	47.4	100.3	100.6		
(NH ₄) ₂ CO ₃ 2.5 g					

* Le volume de la solution est 100ml contenant 1 mg de Pb ($4.83 \times 10^{-5}M$).

ballon jaugé de 50 ml et compléter le volume avec de l'eau distillée. Placer une partie d'échantillon dans la cellule à polarographie et faire le dosage polarographique du plomb.

Résultats. Les divers composants de la solution de I et II dans le Tableau 1, sont utilisés d'après les résultats du mémoire précédent et sont suffisant pour garder 0.1 M de cuivre comme complexe d'ammine. Au cas où l'aluminium est utilisé comme coprécipitant en l'absence du baryum, le rapport de quantité de coprécipitation de plomb est inférieur de 50% environ même quand le rapport Al/Pb est 200. Au contraire, s'il s'agit du baryum comme coprécipitant, la coprécipitation de plomb est déjà presque parfaite quand le rapport Ba/Pb est 50.

De plus nous avons examiné l'effet additif d'aluminium+baryum comme coprécipitant à la précipitation de plomb, parce que la forme de la précipitation de l'aluminium est amorphe, tandis que celle de baryum est cristalline. Néanmoins cet effet n'est pas clair d'après le résultat du Tableau 1. Cependant au point de vue pratique, la précipitation se dépose beaucoup plus rapidement lorsque on utilise l'aluminium+baryum que lorsque on utilise l'aluminium ou le

Tableau 2. Dosage de Pb en absence de Cu.

Composant Dose Pb (mg)	Quantité de Pb coprécipité (mg)						
	I	Ba $10^{-2}M^*$			Al $5 \times 10^{-3}M$ et Ba $5 \times 10^{-3}M^*$		
		II	III	I	II	III	
0.1	0.11	0.11	0.11	0.09	0.11	0.10	
0.2	0.18	0.19	0.18	0.20	0.19	0.19	
0.4	0.37	0.40	0.40	0.40	0.40	0.42	
1.0	1.02	1.02	1.00	1.03	1.01	1.00	
2.0	1.93	1.98	2.04	2.02	1.93	1.96	

* Coprécipitant.

I, II et III indiquent respectivement les composants dans le Tableau 1.

Étude sur l'analyse polarographique

baryum isolément. Dans la condition mentionnée ci-dessus, la précipitation est totalement déposée et la solution est transparente au but de dix minutes environ.

Ensuite nous avons examiné la coprécipitation du plomb en variant la quantité d'essais. Dans tous les cas la coprécipitation est parfaite quand la teneur de plomb est de 0.1 mg à 2 mg (Tableau 2).

3.3. Dosage de plomb en présence de cuivre

A partir des résultats obtenus ci-dessus, nous avons montré l'avantage du procédé pour le dosage polarographique du plomb en présence de cuivre après isolation préalable. Nous avons utilisé 100 ml d'échantillon comprenant 0.065, 0.65 et 5.0 g de cuivre et 0.1, 0.4 et 1 mg de plomb, et procédé suivant les conditions déjà décrites dans (3.2.1). La quantité convenable de NH_4OH , NH_4Cl et $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ est de I et II dans le Tableau 1, et aussi la quantité convenable d'aluminium et de baryum est $5 \times 10^{-3}M$ respectivement. Dans tous les cas le procédé de coprécipitation est rapide et précis en utilisant l'aluminium et le baryum comme coprécipitant. Grâce à ce procédé, on peut doser les traces de plomb avec précision par la méthode polarographique même quand le rapport Cu/Pb est 10000 environ au maximum (Tableau 3).

Tableau 3. Dosage de Pb en présence de Cu.

Cu (g)	0.065		0.65		5.0			
Coprécipitant (M)								
{Al	—	5×10^{-3}	—	5×10^{-3}	—	5×10^{-3}	5×10^{-3}	
{Ba	10^{-2}	5×10^{-3}	10^{-2}	5×10^{-3}	10^{-2}	5×10^{-3}	5×10^{-3}	
Dose Pb (mg)	I	I	I	I	II	II	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_4\text{OH} \text{ 35 ml} \\ \text{NH}_4\text{Cl} \text{ 10g} \\ (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \text{ 5g} \end{array} \right.$	
0.1	0.1	0.1	0.11	0.09	0.11	0.10		
0.2	0.18	0.19	0.18	0.20	0.19	0.19		
0.4	0.4	0.38	0.40	0.37	0.40	0.39		0.41
1.0	1.02	1.00	1.03	0.98	1.05	1.06		1.02

I et II indiquent respectivement les composants dans le Tableau 1.

3.4 Ions gênants

En utilisant les conditions de la solution I dans le Tableau 1, nous avons examiné l'effet gênant des divers cations pour le dosage du plomb. Dans 100 ml de l'échantillon comprenant 5 ml de NH_4OH , 10 g de NH_4Cl et 5 g de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ et $10^{-4}M$ de cation, ajouter $5 \times 10^{-3}M$ d'aluminium et $5 \times 10^{-3}M$ de baryum. Après la filtration du précipité, on fait le dosage polarographique en milieu 1N-HCl ou 1M- $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ (Tableau 4).

La rapport de coprécipitation est assez grand quand il s'agit du bismuth, du cadmium, du fer (III), de l'étain et du nickel. Au cas où on dose le plomb en milieu 1N-HCl par la méthode polarographique, l'étain (IV) est gênant, parce que leur $E_{1/2}$ est près de celui du plomb. De plus, le fer, le bismuth et le cadmium gênent aussi quand ils existent en grande quantité par rapport au

Tableau 4. Quantité des divers ions coprécipité.*

IONS	%	IONS	%
Cr	trace	Co	trace
Sn	30.1	Cd	78.7
Bi	100.1	Zn	48.3
Fe	33.8	Ni	25.1
Sb	trace	Mn	trace
As	trace	Cu	

*Echantillon.

Ions : $10^{-4}M$

Composant : I de Tableau 1.

Coprécipitant : $5 \times 10^{-3}M$ de Al et $5 \times 10^{-3}M$ de Ba.

plomb, parce qu'ils sont réduits au potentiel assez positif.

CONCLUSIONS

Pour le dosage polarographique des traces de plomb en présence d'une grande quantité de cuivre, le plomb est séparé quantitativement en milieu ammoniacal et carbonique par la coprécipitation en utilisant l'aluminium et le baryum comme coprécipitant. Cette méthode est rapide et précise, et on peut doser jusqu'à 0.002% de plomb en présence de cuivre et peu d'ions viennent gêner le dosage du plomb.

RÉFÉRENCE

- (1) M. Ishibashi, T. Fujinaga et M. Sato, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **37** 267 (1959).