

Études sur l'analyse polarographique

Utilité de $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{BaCO}_3$ comme coprécipitant. (I) Coprécipitation du cuivre sur l'hydroxyde d'aluminium

Masayoshi ISHIBASHI, Taitiro FUJINAGA et Masanori SATO*

(Ishibashi Laboratory)

Received July 11, 1959

Comme procédé préliminaire du dosage polarographique des traces des éléments en présence d'une grande quantité d'autres éléments, les auteurs proposent la séparation des traces des éléments par la coprécipitation en utilisant l'hydroxyde d'aluminium et le carbonate de baryum comme double coprécipitant au lieu de l'hydroxyde de fer, parce que l'aluminium et le baryum ne sont pas réduits dans les régions inférieures du potentiel négatif.

Les auteurs ont essayé d'appliquer cette méthode au dosage des traces de plomb en présence de cuivre. Pour l'expérimentation préliminaire, la quantité de cuivre coprécipité avec l'hydroxyde d'aluminium est déterminée préalablement en fonction du pH varié de la solution.

Il est vérifié que presque tout le cuivre reste dans la solution ammoniacale en formant le complexe d'ammine.

INTRODUCTION

L'analyse polarographique a déjà été appliquée au dosage des traces en présence de doses massives d'autres éléments. Mais dans ce cas, il est souvent nécessaire d'éviter les interférences avec les autres constituants réduits dans les régions inférieures du potentiel négatif. Il est bien connu que l'un des meilleurs procédés pour atteindre ce but est l'isolation préalable des traces par la méthode de coprécipitation avec l'hydroxyde de fer. Cependant le fer (III) gêne le dosage polarographique des traces, parce que son potentiel de réduction est très positif. Il est nécessaire de réduire préalablement des ions ferriques par certain agent réducteur ou d'isoler tous les ions ferriques dans les échantillons par l'électrolyse à la cathode de mercure.

Pour éviter ces difficultés et complexités de procédé, nous avons essayé de mettre au point le procédé de coprécipitation et nous proposons l'utilisation de $\text{Al}^{3+} + \text{Ba}^{2+}$ comme double coprécipitant, parce qu'ils sont d'excellents agents pour beaucoup des ions des traces, et de plus, leur potentiel de réduction est assez négatif, ainsi on peut les utiliser comme un électrolyte indifférent.

Ensuite nous avons appliqué ce principe au procédé pour le dosage polarographique des traces de plomb en présence d'une grande quantité de cuivre. Jusqu'à aujourd'hui la trace de plomb était isolée préalablement par l'élec-

* 石橋雅義, 藤永太一郎, 佐藤昌憲

trolyse¹⁾ à l'électrode de platine ou par la précipitation comme par le sel de sulfate ou par la coprecipitation²⁾ comme par l'hydroxyde surtout pour l'isolation d'avec les métaux qui sont solubles dans la solution ammoniacale. Cependant la solubilité du sel de plomb est assez grande, et de plus elle ne peut être diminuée par l'addition³⁾ des ions carboniques. Nous avons donc composé un échantillon comprenant Cl^- et CO_3^{2-} ammoniacal. Dans cette solution, la forte quantité de cuivre est soluble sous forme du complexe d'amine, d'autre part la trace de plomb peut être coprécipitée en ajoutant $\text{Al}^{3+} + \text{Ba}^{2+}$ comme coprécipitant. Cependant, l'absorption du cuivre par le précipité de l'hydroxyde d'aluminium n'a jamais été examinée avec précision.

Comme première partie de cette série de travaux, nous avons examiné expérimentalement dans ce mémoire la quantité de NH_4Cl et NH_4OH suffisant pour la formation du complexe d'amine de cuivre, et de plus la relation entre le pH et la quantité de précipité de cuivre utilisant l'échantillon comprenant seulement une grande quantité de cuivre.

APPAREILS ET RÉACTIFS

1) Appareils

Polarographe : L'appareil à inscription automatique de type RP-2 de C^{ie} Shimadze.

pH-mètre : Le mesure de pH est effectué à l'aide d'un pH-mètre Beckman (modèle G).

Thermostat : Dans tous les essais, les cellules à polarographie sont mises dans le thermostat de $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Capillaire : $m = 0.807 \text{ mg/sec}$, $t = 5.00 \text{ sec/drop}$ (en milieu 1 N-HCl à 0 V. *vs.* SCE).

Avant chaque dosage polarographique, l'oxygène dans l'échantillon est évacué avec le gaz d'azote.

2) Réactifs

A. Chlorure de cuivre—solution à 50g/L ($f=0.9966$) de cuivre dans l'eau distillé ; dissoudre le métal électrolytique de cuivre dans l'acide nitrique concentré en chauffant. Répéter la concentration en ajoutant l'acide hydrochlorique concentré.

B. Chlorure d'aluminium—solution à 1.008 mg/ml d'aluminium dans une faible quantité d'acide hydrochlorique.

C. Maximum suppresseur—solution à 0.2% de Triton X-100.

MODES OPERATOIRES

En faisant varier la quantité de NH_4Cl et NH_4OH dans la solution, nous avons examiné la quantité de précipité de cuivre avec le pH varié. On fait varier la quantité d'aluminium comme coprécipitant de 5.04 à 50.4 mg, tandis que la quantité de cuivre est maintenue à 0.9966 g dans 100 ml de la solution. Ajouter les quan-

tités variables d'aluminium dans l'échantillon comprenant NH_4Cl , NH_4OH et 20 ml de la solution standard de cuivre. Après avoir agité la solution, laisser le précipité se déposer pendant quelques temps pour obtenir la précipitation parfaite, et puis filtrer à travers le filtre à membrane et laver avec 20 ml de la solution de 2% de NH_4NO_3 et avec 30 ml environ d'eau. Redissoudre le précipité dans 5 ml de l'acide hydrochlorique concentré et un peu d'eau. Ajouter 0.5 ml de Triton X-100 et compléter à 100 ml par l'addition d'eau. En mettant une partie de cet échantillon dans la cellule à polarographie, faire le dosage polarographique de cuivre. Si la quantité de précipitation de cuivre est très grande, refaire l'opération de coprécipitation encore une fois suivant la mode opératoire décrit ci-dessus en utilisant le premier précipité. Dissoudre le précipité dans 5 ml de l'acide hydrochlorique concentré et compléter avec un peu d'eau à 100 ml. Prélever à l'aide d'une pipette 25 ml de la solution. Ajouter 25 ml environ d'eau, 5 g de NH_4Cl , 3 ou 4 ml de NH_4OH et 10 ml de la solution standard d'aluminium. Après avoir agité laisser le précipité se déposer pendant quelques temps. Filtrer à travers le filtre à membrane, l'aver de 5 ml de l'acide hydrochlorique concentré et compléter à 50 ml avec de l'eau en ajoutant 0.5 ml de Triton X-100. On fait le dosage polarographique de cuivre en utilisant une partie de l'échantillon.

RÉSULTATS

4.1 Établissement de la courbe d'étalonnage de cuivre

L'étalonnage se fait en mesurant la hauteur du deuxième palier de cuivre dans la solution de 1 N de l'acide hydrochlorique en présence de 0.002% de Triton X-100 (Fig. 1), De plus nous avons trouvé que la présence de la grande quantité d'aluminium ne gêne pas le dosage de cuivre.

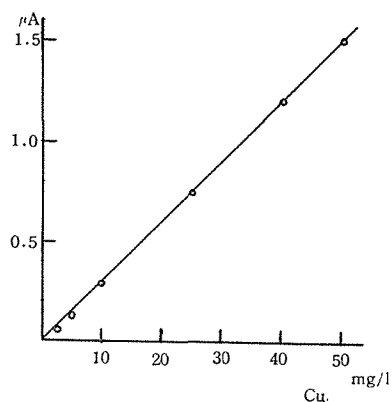


Fig. 1. Courbe d'étalonnage de cuivre.

4.2 La variation de la quantité de précipité de cuivre dans la solution des pH variés

En utilisant 5.04, 10.08, 15.12, 20.16 et 50.4 mg d'aluminium, la quantité de

Tableau 1. Quantité de cuivre coprécipité.*

Al (mg)	Composant de la solution		Quantité de Cu coprécipité		pH
	NH ₄ OH (ml)	NH ₄ Cl (g)	(mg)	(%)	
I	5.04	0	trace	—	10.3
	"	5	3.75	0.38	8.7
	"	10	2.51	0.25	8.3
	"	15	1.92	0.19	8.2
	"	20	1.82	0.18	7.3
II	10.08	0	1.35	0.14	10.5
	"	5	6.44	0.65	8.6
	"	10	4.34	0.343	8.2
	"	15	4.26	0.43	8.1
	"	20	2.59	0.26	7.5
III	15.12	0	5.48	0.55	10.0
	"	5	11.72	1.13	8.4
	"	10	8.50	0.85	8.2
	"	15	7.82	0.78	8.0
	"	20	2.61	0.26	7.2
IV	20.16	0	15.68	1.57	10.0
	"	5	14.03	1.40	8.0
	"	10	12.79	1.28	7.6
	"	15	9.58	0.96	7.3
	"	20	7.92	0.79	7.2
V	50.4	0	38.78	3.89	10.0
	"	5	24.75	2.48	7.7
	"	10	21.46	2.15	7.5
	"	15	15.37	1.54	7.4
	"	20	11.24	1.13	7.1

* Le dose de cuivre est 0.9966 g.

cuivre coprécipité avec le pH varié est déterminée (Tableau 1). Si le rapport Cu/Al est inférieur à 1/20, la quantité de cuivre coprécipité ne dépasse pas 5% environ. De plus si la quantité d'aluminium est constante, la quantité de cuivre coprécipité augmente peu à peu suivant l'élévation du pH de la solution, mais elle diminue en pH fortement alcalin (Fig. 2).

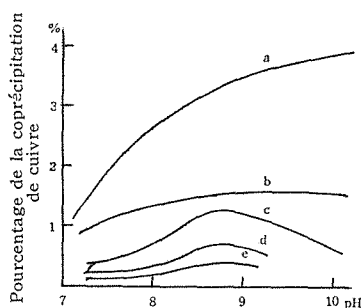


Fig. 2. Variation de la quantité de cuivre coprécipité avec le pH.

La quantité d'aluminum, a : 50.4 mg, b : 20.16 mg,

c : 15.12 mg, d : 10.18 mg, e : 5.04 mg

4.3 Deuxième coprécipitation

La quantité de cuivre coprécipité est assez grande au cas où la quantité d'

Études sur l'analyse polarographique

Tableau 2. Précipité de cuivre après deuxième coprécipitation.

Quantité de Cu		1	2	3	4	5
III*	Dose mg	2.74	5.64	4.25	3.91	1.31
	Précipité {mg	0.15	0.21	0.17	0.19	0.16
	{%	5.43	3.78	3.88	5.07	7.94
IV*	Dose mg	7.83	7.04	6.39	4.74	3.96
	Précipité {mg	0.27	0.17	0.15	0.18	0.08
	{%	3.41	2.37	2.33	3.89	2.10
V*	Dose mg	19.39	12.38	10.73	7.69	5.62
	Précipité {mg	0.33	0.28	0.23	0.22	0.13
	{%	1.70	2.27	2.15	2.79	2.35

* Voyez Tableau 1. Le dose est égale à la moitié de la precipitation.

aluminum est celle des III, IV et V du Tableau 1. Nous avons donc fait la deuxième coprécipitation en utilisant ces précipités après le filtrage du premier précipité. D'après les résultats indiqués dans le Tableau 2, la quantité de cuivre coprécipité ne dépasse pas environ de 8% de la première coprécipitation dans tous les essais. En somme, pour 1 g de cuivre la quantité de cuivre coprécipité est inférieure de 0.005% après deux coprécipitations.

CONCLUSIONS

Comme expérimentation préliminaire de la coprécipitation des traces de plomb en présence de quantités notables de cuivre par $Al^{3+} + Ba^{2+}$ nous avons vérifié expérimentalement la relation entre la quantité de cuivre coprécipité par l'hydroxide d'aluminum et le pH de la solution. Cette méthode serait très avantageuse pour l'isolation préalable des traces de plomb, parce que très peu de cuivre coprécipité.

RÉFÉRENCES

- (1) T. Ito, K. Itsuki et Y. Morimoto, *Polarographie*, **3**, 2 (1955).
- (2) M. Ishibashi, T. Fujinaga et M. Matsuoka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **74**, 750 (1953).
- (3) M. Ishibashi et T. Fujinaga, *L'analyse polarographique*, p. 196 (Maruzen).