

DOSAGE DU FER ET DE L'ALUMINIUM ÉCHANGEABLE DANS LES MINÉRAUX ARGILEUX ET DANS LES SOLS *

par J. P. EECKMAN et H. LAUDELOUT

Institut Agronomique, Université Catholique de Louvain, Louvain, Belgique

INTRODUCTION

De nombreuses études ont été effectuées sur l'utilisation de l'oxine et de ses dérivés comme réactif spécifique pour le dosage colorimétrique de certains éléments minéraux ^{8 9 12}. Il semble que l'influence des divers facteurs déterminant la précision du dosage et leurs interactions n'aient pas encore été complètement éclaircie, il en résulte dans la littérature une certaine confusion et des contradictions apparentes en ce qui concerne les conditions d'extraction des oxinates en fonction du pH et du nombre d'extractions ^{1 7 8 10}. Divers auteurs ont également étudié l'influence de la nature du solvant et du nombre d'extractions ^{11 13}.

Cette note a pour but de préciser l'influence de la concentration en oxine sur le nombre d'extraction et sur la zone de pH où l'extraction des oxinates de fer et d'aluminium est quantitative et spécifique. Nous présenterons pour terminer une méthode rapide pour le dosage de ces éléments présents dans une même solution. Cette méthode a été mise au point pour le dosage du fer et de l'aluminium présents à l'état échangeable dans les minéraux du sol et désorbés par du BaCl₂ ou du NaCl.

Récemment Umland et Hoffman ¹⁴ et avant eux Alten et ses collaborateurs ^{2 3} ont attiré l'attention sur la possibilité de solubiliser l'oxinate de magnésium en présence de butylamine ou

* Publication du Centre de Chimie Biologique et Colloïdale du sol subsidié par l'I.R.S.I.A.

d'acide sulfanilique; les essais que nous avons effectués afin d'adopter ce dosage aux conditions qui nous concernent n'ont pas donné satisfaction.

Le principe de la méthode par extraction ⁴ est basé sur la différence de solubilité des oxinates métalliques dans le solvant et dans l'eau. Le coefficient de partage est déterminé par le rapport des produits de solubilité; le nombre d'extractions requis sera d'autant plus faible que le coefficient de partage sera plus élevé.

Le coefficient de partage dépend en outre du rapport des volumes en présence, de la concentration de la solution aqueuse en aluminium et en fer et de la concentration en oxine de la solution chloroformique. Lacroix ⁸ a fait une étude mathématique de ces équilibres.

MODE OPÉRATOIRE

Nous avons toujours utilisé une ampoule à décantation de 100 ml, un volume de solution aqueuse de 25 ml contenant moins de 25 μ e d'aluminium ou de fer, un volume de 5 ml de la solution chloroformique d'oxine. On recueille par décantation les fractions successives de la solution chloroformique d'oxinate dans un ballon jaugé de 50 ml que l'on porte au volume avec du chloroforme.

Pour la colorimétrie, nous utilisons le Spectrophotometer Beckman, modèle B. Les maxima d'absorption des solutions d'oxinate ont été déterminés par Moeller ¹⁰ soit 570 m μ pour le fer et 395 m μ pour l'aluminium.

RÉSULTATS

Influence de la concentration en oxine sur le nombre d'extractions

La Fig. 1 montre que le nombre d'extractions nécessaires pour obtenir une extraction quantitative diminue quand la concentration en oxine de la solution chloroformique augmente. Ainsi, pour une concentration en oxine 0,01M dans le chloroforme il faut au moins huit extractions pour atteindre 100% d'extraction, tandis qu'avec une solution 0,04M trois extractions suffisent. La Fig. 2 montre que la concentration en aluminium et en fer de la solution aqueuse influe également sur le nombre d'extractions.

De ces données on peut conclure qu'un dosage quantitatif de l'aluminium peut être exécuté avec une concentration en oxine 0,03M et quatre extractions pour autant que la concentration en aluminium ne dépasse pas 1 μ e/ml de solution aqueuse; les rapports

des volumes solution – solvant étant ceux qui sont indiqués. La dernière extraction sera presque toujours incolore.

Des figures analogues peuvent être obtenues pour le fer; elles

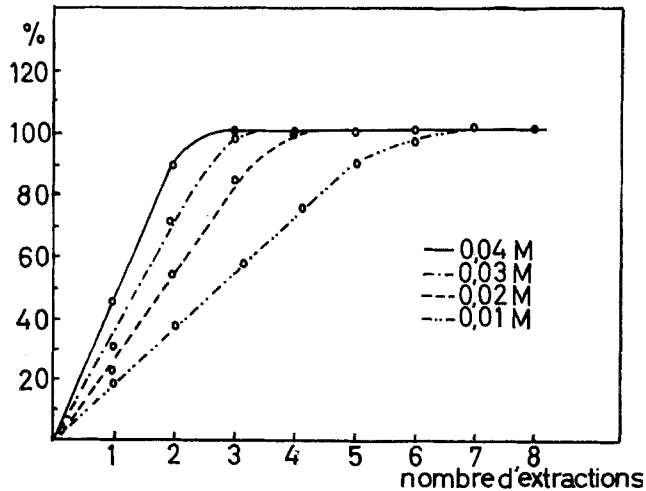


Fig. 1. Nombre d'extractions nécessaire pour obtenir 100% d'extraction de l'aluminium présent en fonction de la concentration en oxine dans le chloroforme. Quantité d'aluminium $20\mu\text{e}$ pour une prise d'essai de 25 ml.

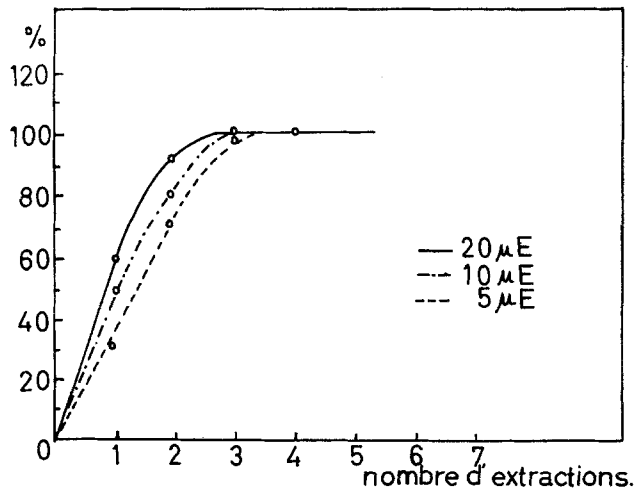


Fig. 2. Nombre d'extractions nécessaire pour obtenir 100% d'extraction en fonction de la concentration en aluminium de la solution aqueuse. Concentration en oxine $0,03M$ dans le chloroforme.

montrent que deux extractions avec cinq ml de chloroforme 0,03M en oxine permettent d'obtenir une extraction quantitative de cet élément.

Influence de la concentration en oxine et du pH sur le pourcentage d'extraction des oxinates de fer et d'aluminium

Des solutions d'aluminium contenant 80 $\mu\text{e}/100\text{ ml}$ sont portées à différents pH. L'extraction est faite sur 25 ml de ces solutions avec quatre fois cinq ml de chloroforme 0,03M et 0,01M en oxine. De même pour des solutions de fer. L'extraction se fait avec deux fois cinq ml de chloroforme 0,03M en oxine.

La quantité d'aluminium et de fer extrait à chaque pH est calculée en % de la quantité totale présente. Les résultats sont présentés à la Figure 3.

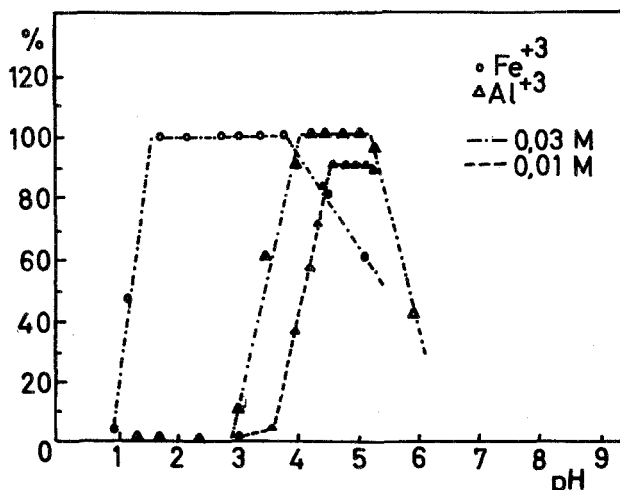


Fig. 3. Variation de la quantité d'élément extrait en fonction du pH pour les conditions d'expériences citées.

La Figure 3 montre que la concentration en oxine de la solution chloroformique a une importance considérable sur l'étendue de la zone de pH où l'extraction est quantitative. On remarquera qu'on ne peut atteindre une extraction totale de l'aluminium après quatre extractions avec une solution de chloroforme 0,01M en oxine.

Cette expérience permet de rejoindre celle de Moeller¹⁰ d'une part, celle de Lacroix⁸, Gentry et Sherrington⁶ d'autre part. Le premier trouve une très grande sélectivité en pH 4,3 et 4,6 où

l'extraction de l'aluminium est quantitative; il utilise de faibles concentrations en oxine (0,01M) et plusieurs extractions. Les seconds extraient la totalité de l'aluminium en une seule opération et la zone de pH s'étend de 3 à 11,5, ils utilisent des concentrations en oxine relativement élevées de l'ordre de 0,1M. On voit donc que les techniques décrites dans la littérature sont soit quantitatives et manquent de sélectivité, soit sélectives mais nécessitent alors un nombre exagéré d'extractions.

Le dosage successif du fer et de l'aluminium tel que le rapporte Alexander¹ est aisé étant donné que le fer est totalement extrait entre pH 1,7 et 3,8 et qu'il ne peut plus gêner le dosage de l'aluminium. Cette méthode est plus rapide que la complexation du fer par le ferrocyanure¹, ou d'autres méthodes⁶; elle permet en outre le dosage successif et rapide de ces deux éléments.

On peut conclure que les limites d'extraction quantitative des oxinates de fer et d'aluminium par le chloroforme sont fonction de la concentration en oxine de la solution de chloroforme, du nombre d'extractions, du rapport des volumes de la solution aqueuse et de la solution chloroformique. Ces limites de pH sont pour l'oxinate de fer comprises entre pH 1,7 et 3,8 et pour l'oxinate d'aluminium entre pH 4,25 et 5,0, dans les conditions d'expériences citées.

MÉTHODES D'ANALYSE

Dosage du fer et de l'aluminium

Solution de réactifs: Oxine dans le chloroforme 0,03M
Acetate de sodium 0,1M
Chloroforme.

Les solutions à analyser sont portées à pH = 2.

Dans une ampoule à décanter de 100 ml pipetter 25 ml de la solution inconnue contenant moins de 25 μ e de fer ou/et d'aluminium.

Dosage du fer. Ajouter dans l'ampoule à décanter 5 ml de la solution d'oxine chloroformique 0,03M. Agiter en évitant la formation de mousse. Laisser reposer quelques instants pour obtenir des solutions limpides. Le chloroforme se colore en vert-noir. L'oxinate de fer dissout dans le chloroforme est décanté dans un ballon jaugé de 50 ml. Cette extraction est répétée trois fois. Le ballon jaugé est alors porté au volume avec du chloroforme pur. Colorimétriser à 470 m μ en mesurant la transparence par rapport au chloroforme pur (l'oxine n'absorbe pas à cette longueur d'onde).

Dosage de l'aluminium. Ajouter dans l'ampoule à décanter environ 10 ml de la solution d'acétate de sodium 0,1M. L'oxinate d'aluminium

insoluble dans l'eau à ce pH précipite en jaune-vert. Extraire quatre fois avec 5 ml de la solution d'oxine chloroformique 0,03M. Récolter les fractions successives dans un ballon jaugé de 50 ml. Porter au volume avec du chloroforme pur et colorimétrer à 395 m μ par rapport au chloroforme.

Précision de la méthode

Tant l'oxinate de fer que l'oxinate d'aluminium obéissent parfaitement à la loi de Lambert-Beer dans la gamme des concentrations utilisées et aux longueurs d'onde citées quand on utilise un B Spectrophotometer Beckman.

Nous avons vérifié que les ions suivants ne gênent pas: Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁻, Ba⁺⁺, Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺.

Nous avons contrôlé la précision de la méthode en déterminant le pourcentage de recouvrement de quantités connues d'aluminium et de fer ajoutées à une solution d'extraction au BaCl₂ normal.

Les quantités présentes variaient de 0.1 à 0.7 me/l. La colorimétrie de ces solutions nous permet de retrouver 101,3 \pm 1,5% du fer et 101,2 \pm 2.0% de l'aluminium ajouté.

Récupération du chloroforme

Le chloroforme utilisé pour le dosage peut facilement être récupéré. Le chloroforme est lavé par deux fois avec 50 ml d'HCl concentré dans une ampoule à décanter. Ensuite, il est lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité des eaux de lavages contrôlée au papier tournesol.

Le chloroforme est alors distillé et après distillation séché par passage sur du Na₂SO₄ ou CaO. Il peut alors être réutilisé pour le dosage colorimétrique du fer et de l'aluminium.

RÉSUMÉ

Une méthode est proposée pour le dosage du fer et de l'aluminium échangeable dans les minéraux argileux et dans les sols. La méthode est basée sur l'extraction successive des oxinates de fer et d'aluminium en fonction du pH.

Les conditions optimales et l'influence des divers facteurs déterminant l'extraction quantitative et sélective de ces deux éléments ont été préalablement étudiées.

Reçu le 3 juillet 1959

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Alexander, J. W., Summaries of doctoral dissertation Wisconsin **6**, 205. Univ. of Wisconsin Press (1942).
- 2 Alten, F., Weiland, H. et Kurnies, B., Colorimetrische Magnesiumbestimmung. Angew. Chem. **46**, 697-98 (1933).
- 3 Alten, F., Weiland, H. et Loofmann, H., Colorimetrische Aluminiumbestimmung. Angew. Chem. **46**, 668-69 (1933).

- 4 Charlot, G. et Bezier, D., Analyse quantitative minérale. Masson et Cie, Paris (1955).
- 5 Craft, C. H. et Makepeace, G. R., Colorimetric estimation of aluminium in aluminium steel. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **17**, 206-210 (1946).
- 6 Gentry, C. H. et Sherrington, L. G., Extraction and photometric determination of metals with 8-hydroxyquinoline. *Analyst* **71**, 432 (1946).
- 7 Goelman, W. et Tölg, G., Direct determination of aluminium in glass. *Gastechn. Rev.* **31**, 260-68 (1958).
- 8 Lacroix, S., Propriétés des oxinates de gallium, indium et d'aluminium. *Anal. Chim. Acta* **1**, 260-90 (1947).
- 9 Niina, K., The direct photometric determination of aluminium with oxine. *Bull. Govr. For. Exp. Sta. Meguio.* **100**, 95-100 (1957).
- 10 Moëller, T., Extraction and colorimetric estimation of certain metals as derivatives of 8 hydroxyquinoline. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **15**, 346-49 (1943).
- 11 Raines, M. M. et Larionov, Yu. A., Colorimetric determination of aluminium hydroxyquinolate. *Zavdskaya Lab.* **14**, 1000 (1948).
- 12 Sprain, W. et Banks, Ch. V., Spectrophotometric determination of aluminium and iron in calcium. *Anal. Chim. Acta* **6**, 363-67 (1952).
- 13 Sudo, E., Extraction of aluminium and colorimetric determination by 8 quinolinol. *J. Chem. Soc. Japan Pur Chem. Sect.* **72**, 718-20 (1951).
- 14 Umland, F. et Hoffman, W., Über die Verteilung von Metal 8-Oxichinoline Verbindungen zwischen Wasser und Organischen Lösungsmitteln. *Anal. Chim. Acta*, **17**, 234-46 (1957).