

TITRAGE DE TRACES DE TRACES D'IONS CUIVRE(II) PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION

par Jacqueline DELAUNAY

Jacky BOUILLOT

et Christian PETITFAUX

UFR SCIENCES EXACTES et NATURELLES

Moulin de la Housse - BP 1039

51687 - REIMS Cédex 2

RESUME :

Le complexe formé par les ions Cu^{2+} avec l'hydrazone résultant de la réaction entre l'éthanal et l'oxalyldihydrazide possède une coloration suffisamment intense pour permettre un titrage spectrophotométrique. Dans les conditions optimales ($\text{pH} = 9,3$; longueur d'onde de 540 nm, bonne qualité des réactifs et de l'eau distillée), il est possible de déterminer des concentrations de l'ordre de 0,2 mg.L^{-1} .

Nous avons détaillé dans un article précédent [1], le dosage de traces d'un produit organique, le phénol, à une concentration de l'ordre du mg par litre. Nous montrons ici que la spectrophotométrie d'absorption convient également pour le dosage d'ions minéraux, tels que le cuivre(II), à une concentration encore plus faible, de l'ordre de 0,2 mg par litre.

En effet, l'existence de nombreux complexes colorés formés par les ions cuivre à l'un ou l'autre des deux degrés d'oxydation usuels a entraîné la mise au point de très nombreux protocoles de titrages utilisant la technique spectrophotométrique. Cette observation associée à la facilité de passage d'un degré d'oxydation à l'autre explique également le choix des ions Cu^{2+} comme réactif de substitution dans de nombreux modes opératoires (voir [2] par exemple pour le titrage de la vitamine C).

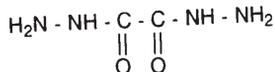
Pour abaisser la limite de détection, il faut choisir les complexes ayant les plus grands coefficients molaires d'absorption possibles. Ce but est généralement atteint en complexant les ions Cu(I) avec des complexants azotés tels que la bathocuproïne ou la 2, 2'-diquinoléine (quelques précisions relatives à ces deux produits sont indiquées en Annexe 1).

Ici, il y a formation d'un complexe de cuivre(II) de coloration particulièrement intense. Le complexant choisi est la bis-éthanal-oxalyldihydrazone de formule :



Principe [2]

Le complexant est préparé "in situ" selon une réaction de condensation entre l'éthanal et l'oxalyldihydrazide dont la formule est :



E. JACOBSEN et coll. [4] puis R. CAPELLE [5] ont systématiquement essayé d'autres aldéhydes et d'autres hydrazides. Ils ont montré que c'est l'association de ces deux derniers produits de départ qui conduit à la coloration maximale.

La formation du complexe de cuivre(II) est optimale dans la zone de pH 7 à 10 : nous avons opéré à pH = 9,3 en milieu citrate d'ammonium.

Réactifs utilisés

- solution-mère de cuivre(II) à 1 g.L⁻¹ préparée soit à partir de sulfate pur, soit en dissolvant totalement une plaque de cuivre dans l'acide nitrique ;
- puis par dilutions successives, solution étalon à 10 mg.L⁻¹ ;
- citrate d'ammonium solide, ou simplement un mélange d'une solution d'acide citrique préparée à 500 g.L⁻¹ et d'ammoniaque commerciale pour obtenir pH = 9,3 ;
- solution d'oxalyldihydrazide (pictogramme : X_n nocif, phrases R 20/21/22 et S 22 - 24/25) à 2,5 g.L⁻¹. Ce produit peut être soit acheté (de l'ordre de 300 francs le litre), soit préparé (voir Annexe 2) ;
- enfin, solution d'éthanal (pictogrammes : F₊ extrêmement inflammable et X_n nocif, phrases R 12 - 36/37 - 40 et S 16 - 33 - 36/37) à 400 g.L⁻¹. Pour préparer facilement cette solution, refroidir d'abord dans l'eau froide les ampoules scellées, puis après ouverture des ampoules, verser lentement l'éthanal dans l'eau distillée : un certain échauffement se produisant pendant le mélange et l'éthanal étant très volatil :(PE = 20,8 °C), refroidir le récipient où est effectué le mélange, par exemple, en le plaçant dans un cristalliseur rempli d'eau froide.

Solutions préparées

Dans 7 fioles jaugées de 100 cm³ introduire respectivement : 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10 cm³ de la solution-étalon de cuivre à 10 mg.L⁻¹, puis dans chacune d'elles, et dans l'ordre :

- 40 cm³ d'eau distillée,
- 2,5 cm³ de la solution d'acide citrique,
- 8 cm³ d'ammoniaque,
- 10 cm³ de la solution d'oxalyldihydrazide,
- et enfin, 10 cm³ de la solution d'éthanal. Ce produit doit être introduit en dernier pour éviter toute réaction parasite avec les ions Cu²⁺ [3].

Ajuster le contenu de chaque fiole à 100 cm³ avec de l'eau distillée et bien homogénéiser .

Laisser la coloration se développer pendant une trentaine de minutes à l'obscurité avant de mesurer les absorbances à la longueur d'onde de 540 nm et en utilisant la solution sans cuivre comme référence ("blanc").

Résultats obtenus

Le tableau ci-dessous regroupe les mesures relatives à la droite d'étalonnage :

V _{Cu²⁺} / cm ³	1	2	4	6	8	10
C / (mg.L ⁻¹)	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1
A	0,031	0,064	0,125	0,204	0,282	0,356

L'exploitation par régression linéaire de l'ensemble de ces valeurs conduit à l'équation :

$$A = 0,364 C - 0,010$$

avec un facteur de corrélation égal à 0,999.

A titre de confirmation, une solution est préparée comme précédemment mais en remplaçant le prélèvement de la solution de cuivre et les 40 cm³ d'eau distillée par 50 cm³ de la solution test à analyser. Elle possède une absorbance de 0,050, ce qui correspond en tenant compte du facteur de dilution à une concentration de 0,31 mg.L⁻¹ proche de la valeur de 0,30 mg.L⁻¹ attendue.

Compléments

La limite de détection peut être sensiblement abaissée en extrayant le complexe par un solvant organique approprié. Il est alors nécessaire de changer d'aldéhyde.

R. CAPELLE a montré que le complexe formé avec le cuivre, l'oxalyldihydrazide et le butanal était soluble dans le chloroforme [5]. Cependant de telles améliorations sont

difficilement exploitables en travaux pratiques, car il subsistera la limite imposée par la pureté des réactifs et la qualité de l'eau distillée utilisés.

BIBLIOGRAPHIE

[1] C. PETITFAUX et J. DELAUNAY, Bulletin de l'Union des Physiciens, , vol 93, n° 915(2), 1999.

[2] D. et C. PETITFAUX, Bulletin de l'Union des Physiciens, vol 92, n°905, juin 1998, p. 1071-1083.

[3] G. GRAN, Anal. Chim. Acta, , 14, p. 150-152 (1956).

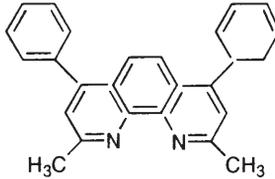
[4] E. JACOBSEN, F. LANGMYHR et A. SELMER - OLSEN, Anal. Chim. Acta, 24, p. 579-588 (1961).

[5] R. CAPELLE, Chim. Analyst, 48 (9) , p. 498-504 (1966)

ANNEXE 1

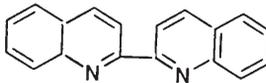
Données relatives à deux complexants des ions Cu^+ , commerciaux et couramment utilisés pour titrer le cuivre.

La bathocuproïne de formule :



est l'une des cuproïnes les plus sensibles. Poudre jaune (PF de 280 °C), elle s'utilise en solution à 1 g.L⁻¹ dans l'éthanol absolu. Elle donne un complexe de couleur orange avec les ions Cu^+ (λ max. = 460 nm). Ce complexe est extractible par différents solvants peu ou pas miscibles à l'eau tels que le chloroforme, l'alcool isoamylique ou l'hexanol. Enfin, il existe également un dérivé disulfoné de ce complexant qui conduit à un sel de sodium soluble et permet ainsi de travailler dans l'eau sans passer par l'étape d'extraction.

La 2,2'-diquinoléïne a la formule :



Elle se présente sous forme de cristaux bruns (PF de 195°C) soluble dans les alcools amylique et isoamylique (solution à 0,2 g.L⁻¹ à préparer 24 heures à l'avance et à filtrer si nécessaire). Elle donne une coloration rouge pourpre avec les ions Cu^+ qui correspond, dans ces solvants, à un maximum d'absorption respectivement à 536 et 546 nm.

Ces deux complexants utilisés dans des conditions optimales (bonne extraction, essai à blanc, eau distillée totalement exempte de cuivre, ...) permettent de déterminer correctement des concentrations de cuivre de l'ordre de 0,4 à 0,5 mg.L⁻¹ dans de nombreux milieux.

ANNEXE 2

Préparation de l'oxalyldihydrazide

Bien que disponible dans le commerce (prix de l'ordre de 40 francs le gramme), ce produit peut être facilement préparé, ce qui, en plus de l'aspect manipulation, conduit à un bénéfice financier appréciable. Pour cela :

- dissoudre 73 g d'oxalate d'éthyle (pictogramme : X_n nocif, phrases R 22 - 36 et S 23 ; coût de 190 francs le litre) dans 370 cm³ d'éthanol à 95° ;
- diluer d'autre part 50 g d'hydrate d'hydrazine (pictogramme : T toxique, phrases R 45-10 - 23/24/25 - 34 - 43 et S 53 - 45 ; environ 300 francs le litre) dans 160 cm³ d'éthanol à 95° ;
- mélanger ces 2 solutions et laisser cristalliser pendant 4 heures. Filtrer sur büchner le solide blanc apparu et effectuer une double recristallisation en utilisant la variation de la solubilité avec la température. Sécher à l'étuve vers 110°C pendant environ 2 heures.

Le produit finalement obtenu (PF de 243-244°C qui correspond plutôt à sa décomposition) est stable. Nous l'avons conservé sans aucune altération apparente pendant plusieurs années. Enfin, le rendement est de l'ordre de 90 %.