

Interactions Silice Métallique-Soluté: Possibilité d'Applications en Préconcentration et en Chromatographie d'Echange de Ligands (LEC)**

Marc-Antoine Bagnoud, Jean-Luc Veuthey et Werner Haerdi*

Abstract: The interactions between three different types of chelating silica loaded with transition metals and various organic solutes have been investigated. For this purpose a microcolumn containing 40 to 50 mg of stationary phase was used. The solutes, diversely charged at pH 7, contain heteroatoms and thus can bind to transition metals. The mechanisms that govern the retention of organic compounds in ligand exchange chromatography (LEC) and in selective preconcentration on metalated silicas are described. The potential applications of metal-loaded silica in LEC or in preconcentration depend on the type of the complex formed. Whereas the formation of an inner-sphere complex is favorable for preconcentration purposes an outer-sphere complex will be preferred in LEC techniques.

Les silices modifiées chimiquement en surfaces chélatantes ont trouvé des domaines d'applications très variés. La chromatographie^[1] ainsi que la préconcentration^[2] des métaux ont pu être effectuées sur ces surfaces chélatantes. Les silices dont les sites de complexation sont saturés par un métal peuvent être utilisées pour la catalyse hétérogène en chimie préparative^[3], pour la chromatographie d'échange de ligands (CEL)^[4] ou pour la préconcentration sélective de composés organiques^[5,6].

Les résultats obtenus en CEL sur silices «métalliques» permettent de décrire les interactions qui régissent la séparation des solutés. Ainsi, il est actuellement reconnu que la résolution des pics chromatographiques dépend de la cinétique de complexation des solutés sur le métal. Une cinétique lente induit des chromatogrammes où la résolution est faible et l'asymétrie des pics prononcée^[7]. Ces phénomènes sont courants lorsque les interactions métal-soluté se font par formation de complexes de

sphère interne. Certains auteurs^[7,8] préconisent l'utilisation de métaux ou de surfaces chélatantes conçues de telle manière que l'interaction métal-soluté se situe dans la sphère externe du métal. La labilité de ce complexe s'en trouve ainsi augmentée, ce qui permet une meilleure résolution du chromatogramme.

Bien qu'encore très peu étudiée, l'utilisation de silices chélatantes saturées en métaux pour la préconcentration sélective des composés organiques semble être très prometteuse^[9]. Le but étant de retenir quantitativement le soluté sur le métal, on cherchera à former des complexes stables, typiquement des complexes de sphère interne^[5-10].

Nous avons donc effectué une étude systématique du comportement de diverses phases métalliques vis-à-vis de solutés distincts afin de déterminer les interactions qui participent à la rétention d'un composé organique sur une phase métallique.

Partie Expérimentale

1. Silices

Les silices chélatantes contenant respectivement l'éthylène-diamine (Si-Den), le cyclame ou 1, 4, 8, 11-tétraaza-cyclotétradécane (Si-Cy) et l'oxine (Si-Ox) comme groupes chélatants ont été synthétisées à partir de Polygosil 60-4063 (Macherey-Nagel, D-5160 Dürren; diamètre des pores 60 Å, diamètre des particules 40 à 63 µm). Les synthèses de Si-Den et Si-Cy ont été

décrites précédemment^[5]. Ces silices sont saturées en métal à l'aide d'une solution de CuSO₄ 0.01 M. La synthèse de Si-Ox a déjà été décrite dans la littérature^[11]; des solutions de CuSO₄, HgCl₂, AgNO₃ et FeCl₃ 0.01 M (Fluka AG Buchs) ont servi à la saturation en métal de cette dernière. Dans chaque cas 1 g de silice chélatante est mis en suspension dans 100 mL de la solution aqueuse du sel métallique 0.01 M. Après une agitation de 30 min la suspension est filtrée et lavée à l'eau. L'éluat est titré par complexométrie avec KSCN 0.01 M pour la détermination de la charge en Ag⁺^[12] et avec EDTA 0.1 M pour les autres métaux^[13]. Les charges en métaux de chaque silice chélatante sont mentionnées dans la légende de la Fig. 1.

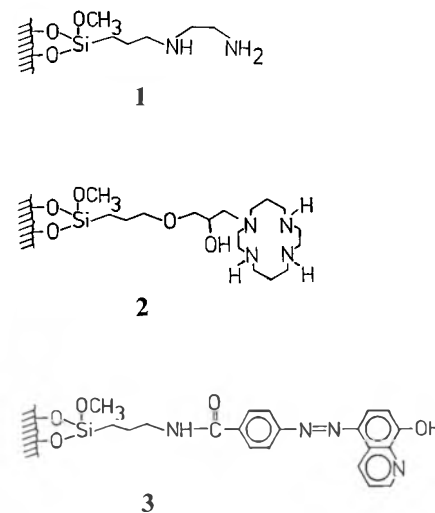


Fig. 1. Représentation des silices chélatantes et leur capacité en métaux en µmol par gramme de silice. 1: Si-Den (Cu²⁺: 600 µmol/g); 2: Si-Cy (Cu²⁺: 90 µmol/g); 3: Si-Ox (Cu²⁺: 280 µmol/g, Hg²⁺: 220 µmol/g, Ag⁺: 140 µmol/g, Fe³⁺: 150 µmol/g).

Afin de mettre en évidence les phénomènes non-induits par les métaux lors des préconcentrations, on a également testé la capacité de rétention des composés organiques sélectionnés sur Si-Den, Si-Ox, la silice «libre» (Si-OH) et des précolonnes contenant une phase inverse Si-C₁₈ (Chrompack International B.V., NL-4330 EA Middelburg; diamètre des particules 40 µm).

Les surfaces métalliques synthétisées présentent une charge nette qui varie de l'une à l'autre. En effet, Si-Ox a une stoechiométrie 1:1 avec les métaux alors que Si-Den forme des complexes 2:1^[14]. Bien que cela n'ait pas pu être démontré, il est probable que Si-Cy-Cu soit un complexe de stoechiométrie 1:1.

2. Solutés étudiés

Trois composés organiques ont été sélectionnés selon des critères qui permettent d'examiner les interactions possibles entre une silice métallique et un soluté:

- Représenter diverses charges à pH 7 car la formation des complexes de sphère externe est directement liée à la charge du soluté.
- Avoir une affinité pour au moins un des métaux fixés sur silices, propriété qui permettra l'étude des interactions dans la sphère interne du métal.
- Absorber suffisamment dans le domaine UV-VIS lorsqu'ils se trouvent en solution aqueuse à la concentration de 1 ppm afin de rendre les mesures possibles.

La thiourée, la 2-picolylamine et l'acide anthranilique ont ainsi été choisis. Dans tous les cas les solutions sont préparées dans l'eau bidistillée à une concentration de 1 ppm en présence de quantités variables de NaClO₄ ou de NaCl. Le Tableau 1 donne les constantes acide-base (pK_a) ainsi que les constantes de complexation en solution aqueuse homogène de ces composés organiques avec les métaux de transition considérés.

* Correspondance: Prof. Dr. W. Haerdi
Département de Chimie minérale, analytique
et appliquée de l'Université, Sciences II
30 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4

** Extrait travail thèse de doctorat de J. L. V. et
M. A. B.

Tableau 1. pK_{ab} et constantes de complexation en solution des solutés avec les métaux étudiés^[16].

Ligand	pK_{ab}		Métal	$\lg \beta_1$ (ML/M·L)	$\lg \beta_2$ (ML ₂ /M·L ²)	$\lg \beta_3$ (ML ₃ /M·L ³)	$\lg \beta_4$ (ML ₄ /M·L ⁴)
	pK_1	pK_2					
Acide anthranilique	2.0	4.8	Cu ²⁺	4.25			
			Ag ⁺	1.86			
2-Picolylamine	2.0	8.8	Cu ²⁺	9.5	17.2		
			Hg ²⁺	—	20.1		
			Ag ⁺	3.1	7.2		
Thiourée	1.2	—	Cu ²⁺	—	—	—	14.7 ^{a)}
			Hg ²⁺	11.4	21.7	24.6	26.4
			Ag ⁺	7.1	10.6	12.7	—
			Fe ³⁺	—	8.4 ^{a)}	—	—

a) selon réf. [15].

Les valeurs de pK_{ab} des composés du Tableau 1 nous indiquent qu'à pH 7 l'acide anthranilique se trouve en majorité sous forme anionique, la 2-picolylamine sous forme cationique et la thiourée sous forme non-chargée.

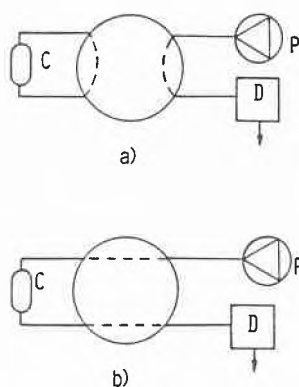


Fig. 2. Schéma de montage et procédure lors des étapes a) d'équilibration du signal UV, b) de lavage de la phase stationnaire ou de préconcentration. P: pompe à haute pression (Kontron LC-414T); C: colonne de préconcentration (10 × 2 mm D.I.); D: détecteur UV (Varian UV-100).

Tableau 2. Conditions de détection des solutions de concentration 1 ppm en soluté étudié.

Composé	λ [nm]	$\lg \epsilon$
Acide anthranilique	332	3.6
2-Picolylamine	260	3.5
Thiourée	240	4.1

Tableau 3. Volume d'enrichissement maximum (V_{EM}) en mL de divers solutés sur des micro-colonnes remplies de différentes silices. Solutions aqueuses, pH ≈ 7; $0 \leq I \leq 1$ M.

Silice	Thiourée	2-Picolylamine	Acide anthranilique
Si-Ox	0	0	0
Si-Ox-Hg	> 50 ^{a)}	3 ^{a)}	0.5 ^{a)}
Si-Ox-Ag	15 ^{a)}	0	≈ 0
Si-Ox-Cu	0.5	15	15
Si-Ox-Fe	0	≈ 0	0.5
Si-Cy-Cu	0	0	10 ^{b)}
Si-OH	0	2	0
Si-C ₁₈	0	5	0

a) V_{EM} tend vers 0 mL en présence de chlorures.
b) $V_{EM} = 0$ mL lorsque la force ionique (I) de la solution est supérieure à 10^{-4} M.

3. Procédure

Dans le but d'obtenir un système pour lequel il est aisé de remplacer manuellement et rapidement la phase stationnaire, nous avons modifié la précolonne du «Kit» de préconcentration commercialisé par Chrompack en une microcolonne d'un volume de 32 μ L (10 × 2 mm D.I.). Des frittés (porosité de 20 μ m) retiennent la phase stationnaire tout en minimisant la perte de charge. Le remplissage s'effectue en injectant une suspension de 40 à 50 mg de silice dans l'eau bidistillée à l'aide d'une seringue. L'utilisation de cette microcolonne évite l'emploi des colonnes chromatographiques fastidieuses à remplir et nécessitant une grande quantité de phase stationnaire.

Avant l'étape de mise en contact des solutés avec la silice métallique, il convient de la laver avec 20 à 30 mL d'eau bidistillée à un débit de 1 à 1.5 mL/min (pompe: Kontron-Analytical LC-Pump 414-T, Zürich). Les opérations se déroulent ensuite dans le même ordre que lors d'une préconcentration classique sur précolonne. Une vanne à quatre ou six voies permet de commuter la solution à analyser sur ou hors de la microcolonne (Fig. 2). Le signal UV est détecté en continu (UV-100 Varian, voir Tableau 2 pour les conditions de détection). Dans certains cas l'éluion des espèces préconcentrées a été tentée afin d'entrevoir le couplage avec une séparation chromatographique telle que déjà décrite précédemment^[5,6]. La phase éluante est alors une solution d'acide acétique 5% dans l'eau (pH 2.5) pour l'acide anthranilique et une solution plus concentrée en ce même acide (pH 2) pour l'éluion de la 2-picolylamine ainsi que de la thiourée.

Résultats et Discussion

On peut à priori considérer trois types d'interactions entre un soluté et une phase stationnaire «métallique»:

- a) La possibilité d'une interaction hydrophile avec les groupes hydroxyles de surface (la modification chimique de la silice «libre» ne concerne que 20% environ des -OH libres). D'autre part, le groupement chélatant contenant une chaîne carbonnée peut être le siège d'interactions hydrophobes.
- b) Le métal peut présenter une affinité avec certains solutés principalement lorsque ceux-ci possèdent des hétéroatomes capables de jouer le rôle de bases de Lewis. La constante de complexation déterminée en solution homogène nous informera sur les tendances du soluté à former des complexes de sphère interne avec le métal.
- c) L'attraction du soluté peut être due à une interaction électrostatique et, bien que cette interaction ne soit pas la seule responsable de la formation du complexe^[17], nous dirons cependant qu'elle engendre un complexe de sphère externe.

En s'appuyant sur la technique de la préconcentration sur précolonne et en variant les conditions expérimentales, il est possible de démontrer l'existence de ces phénomènes. Notons que l'instabilité de Si-Den et de Si-Den-Cu qui relâchent par lessivage du *N*-(β -aminoéthyl)aminopropyl-triméthoxy-silane retenu par adsorption (environ 60% du total retenu lors de la synthèse)^[18] empêche de visualiser les rétentions lorsque la détection s'effectue à une longueur d'onde inférieure à 300 nm.

Les volumes d'enrichissement maximum (V_{EM}) des solutés sur les diverses phases étudiées sont présentés dans le Tableau 3.

1) *Adsorption sur silice modifiée chimiquement*: L'adsorption d'un soluté sur une phase par les interactions hydrophiles ou hydrophobes indépendantes du métal fixé peut être mise en évidence en testant les capacités de rétention du soluté sur la silice chélatante alors qu'elle n'est pas saturée avec un métal. Si de plus, la rétention du soluté reste nulle sur Si-OH et sur Si-C₁₈, la non-participation des phénomènes d'adsorption est confirmée. Ainsi, la thiourée et l'acide anthranilique ne présentent aucune rétention sur les silices chélatantes qui ne contiennent pas de métal. La 2-picolylamine n'est pas retenue sur Si-Ox. Par contre on constate une légère rétention ($V_{EM} = 2$ à 5 mL) lorsque la solution aqueuse de concentration 1 ppm est coulée au travers d'une microcolonne de Si-OH ou de Si-C₁₈, il en est de même lorsque le solvant est un mélange H₂O/CH₃OH 50:50. La rétention est nulle lorsqu'un électrolyte (NaClO₄ 0.01 M) est ajouté. Le fait qu'un solvant moins polaire que l'eau pure n'ait aucun effet sur la rétention observée indique qu'elle n'est pas due à une interaction hydrophobe. On peut expliquer ce phénomène en considérant que la 2-picolylamine est chargée positivement à pH 7 et que les groupes silanols disponibles sont capables d'échanger les cations en solution neutre d'où la légère rétention^[19].

De manière générale nous pouvons donc affirmer que les phénomènes d'adsorption ne seront pas responsables d'une rétention de solutés organiques sur les silices métalliques. Les interactions soluté-métal sont alors les seules à prendre en considération pour expliquer une rétention.

2) *Interaction soluté-métal*: Nous avons déjà constaté^[5] que la rétention d'un soluté (L-tryptophane) dépendait différemment de la force ionique selon la silice cuivrée sur laquelle on voulait l'enrichir. La présence d'un électrolyte dans la solution à analyser était dans un cas, responsable d'une forte altération de la rétention du soluté alors que dans un autre, elle ne l'affectait pas du tout. L'étude entreprise ici ainsi que les résultats publiés par certains auteurs pratiquant la CEL nous aident à élucider cette différence de comportement.

Les V_{EM} de la thiourée sur Si-Ox-Hg (> 50 mL), sur Si-Ox-Ag (15 mL) et sur Si-Ox-Cu (0.5 mL) (voir Tableau 3) suivent les valeurs des constantes de complexation métal-thiourée déterminées en phase homogène aqueuse (Tableau 1) et les V_{EM} restent invariants en solution éluante composée de NaClO_4 jusqu'à 1 M. Cependant, en présence de NaCl , les rétentions sur Si-Ox-Hg et Si-Ox-Ag sont altérées; la formation de chloro-complexes avec ces métaux en est certainement responsable. Les essais d'élutions de la thiourée avec une solution d'acide acétique (pH 2) n'ont pas été concluants; ce pH n'est certainement pas assez acide pour protoner la thiourée (pK_{ab} 1.2) et la libérer du métal.

La 2-picolylamine démontre une bonne rétention sur Si-Ox-Cu ($V_{EM} = 10$ à 15 mL) indépendamment de la présence de NaClO_4 et de NaCl (le cuivre ne forme pas de chloro-complexes très stables). Le V_{EM} observé sur Si-Ox-Hg (3 mL) est indépendant de NaClO_4 mais pas de NaCl .

Les rétentions de l'acide anthranilique sur Si-Ox-Cu, sur Si-Ox-Hg et sur Si-Ox-Fe ont lieu indépendamment de la présence de NaClO_4 .

La complexation compétitive avec les chlorures (formation de chloro-complexes de sphère interne), les pics d'élutions qui traînent alors que le pH d'élution est inférieur au pK_{ab} du soluté, l'indépendance de la rétention envers la présence d'un électrolyte non-complexant tel que NaClO_4 jusqu'à 1 M tendent à prouver que dans les cas ci-dessus, la formation de complexes de sphère interne est responsable de la rétention.

Bien que la 2-picolylamine ait montré une grande affinité pour le cuivre en solution homogène ou sur Si-Ox-Cu, aucune rétention n'a lieu sur Si-Cy-Cu. La taille du cyclame qui «emprisonne» le Cu^{2+} semble empêcher toute autre approche dans la sphère interne du métal^[20]. L'acide anthranilique qui possède une charge nette négative à pH 7, est pourtant retenu sur Si-Cy-Cu ($V_{EM} = 10$ mL) lorsqu'il se trouve dans

l'eau pure. La présence d'un électrolyte élimine toute rétention à partir d'une concentration 10^{-4} M en électrolyte. De plus, après préconcentration en milieu aqueux pur, l'élution se fait facilement (CH_3COOH 5%) et le pic obtenu est très fin. On conclut dans ce cas à une complexation dans la sphère externe qui explique aussi la non-rétention des solutés neutres ou chargés positivement. Parmi les silices métalliques étudiées, Si-Cy-Cu est la seule qui puisse facilement être recyclée par un lavage avec de l'eau bidistillée. Les préconcentrations suivies d'élutions peuvent donc se faire successivement sans changement de la phase stationnaire. Cette particularité ainsi que sa préférence à former des complexes de sphère externe devraient lui procurer les propriétés adéquates pour l'appliquer à la CEL.

Conclusions

En résumé, le comportement d'un soluté sur une silice chélatante chargée en métal peut être interprété par divers phénomènes. Les interactions hydrophobes et hydrophiles ne participent pas ou très peu à la rétention. Lorsque la rétention est totale pour de grands volumes (> 10 mL), le métal en est le principal responsable. Deux types de complexation sont envisageables:

- La formation de complexes de sphère interne favorise la rétention des composés qui, en solution, présentent une forte constante de complexation avec le métal ($\lg \beta_1 > 7$). Dans ce cas la rétention est indépendante de la présence d'électrolyte s'il est non-complexant, et le complexe n'est que faiblement labile. Les phases métalliques capables de ce genre d'interactions seront donc favorables à la préconcentration sélective des composés organiques.
- La formation de complexes de sphère externe basée sur une attraction électrostatique du soluté jusque dans la

deuxième couche d'hydratation du métal accélère la cinétique d'échange. De ce fait les phases métalliques qui favorisent ce type d'interaction devraient trouver des applications dans le domaine de la chromatographie d'échange de ligands.

Received: October 27, 1986 [FC 86]

- [1] T. G. Waddell, D. E. Leyden, D. M. Hercules, *Midl. Macromol. Monogr.* 7 (1980) 55.
- [2] J. R. Jezorek, H. Freiser, *Anal. Chem.* 51 (1979) 366.
- [3] G. V. Lisichkin, A. Yu. Yuffa: *Heterogenous Complex-Metal Catalysts*, Khimiya, Moscow (1981).
- [4] F. K. Chow, E. Grushka, *Anal. Chem.* 49 (1977) 1756.
- [5] J. L. Veuthey, M. A. Bagnoud, W. Haerdi, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 26 (1986) 157.
- [6] M. W. F. Nielen, R. Bleeker, R. W. Frei, U. A. T. Brinkman, *J. Chromatogr.* 358 (1986) 393.
- [7] N. H. C. Cooke, R. L. Viavattene, R. Eksteen, W. S. Wong, G. Davies, B. L. Karger, *J. Chromatogr.* 149 (1978) 391.
- [8] F. K. Chow, E. Grushka, *J. Chromatogr.* 185 (1979) 361.
- [9] R. W. Frei, U. A. T. Brinkman, *Trends Anal. Chem.* 1 (1981) 45.
- [10] J. L. Veuthey, M. A. Bagnoud, W. Haerdi, *Chimia* 40 (1986) 353.
- [11] C. Fulcher, M. A. Crowell, R. Bayliss, K. B. Holland, J. R. Jezorek, *Anal. Chim. Acta* 129 (1981) 29.
- [12] G. Charlot: *Les Méthodes de la Chimie Analytique: Analyse Quantitative et Minérale*, Masson, Paris (1966), p. 481-482.
- [13] «COMPLEXON, Titrages au moyen de complexon selon la méthode du Prof. Schwarzenbach», Swiss Pat. 245126; US-Pat. 2583890, 2583891 (1963), fabrique de produits chimiques d'Uetikon.
- [14] J. R. Jezorek, C. Fulcher, M. A. Crowell, R. Bayliss, B. Greenwood, J. Lyon, *Anal. Chim. Acta* 131 (1981) 223.
- [15] D. D. Perrin, *IUPAC Chemical Data Series, No 22* «Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part B: Organic Ligands», Pergamon, Oxford (1979).
- [16] R. M. Smith, A. E. Martell: *Critical Stability Constants*, Plenum, London (1974-1982).
- [17] M. T. Beck, *Coord. Chem. Rev.* 3 (1968) 91.
- [18] R. J. Kvitek, M. W. Watson, J. F. Evans, P. W. Carr, *Anal. Chim. Acta* 129 (1981) 269.
- [19] K. K. Unger, «Porous Silica; its properties and use as support in column liquid chromatography», *J. Chromatogr. Libr.* 16 (1979) 131.
- [20] R. D. Hancock, E. A. Darling, R. H. Hodgson, K. Ganesh, *Inorg. Chim. Acta* 90 (1984) L83.