

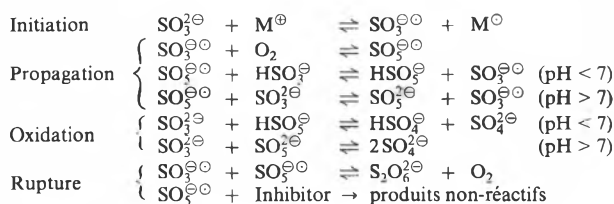
Chromatographie Ionique avec Colonne de Suppression: Comportement et Dosage du Sulfite

Valli Kordorouba et Michel Pelletier*

Abstract: A major problem in the sulfite determination by anion chromatography is the oxidation of sulfite by atmospheric oxygen. Ways to prevent this oxidation have been investigated and the results of our study reveal that the sulfite oxidation by air can be arrested effectively by adding isopropanol to both eluent and sample. Under these conditions and provided the pH of the eluent < 7.0, one can measure the free sulfite concentration in the sample.

Le dosage du sulfite a toujours posé des problèmes du fait qu'il s'oxyde facilement. Plusieurs auteurs ont constaté l'oxydation du sulfite lors de mesures chromatographiques^[1-3]. Hansen et al.^[2] ont même pensé que la chromatographie ionique ne serait pas une méthode bien adaptée au dosage du sulfite.

L'oxydation du sulfite par l'oxygène est catalysée par des métaux de transition tels que le Fe^{II} et le Cu^{II}. Ce processus d'oxydation se fait par l'intermédiaire de radicaux libres, réaction en chaîne^[4,5]:



L'oxydation se fait plus rapidement aux pH inférieurs à 7.0, la forme HSO₃[⊖] prédomine alors sur la forme SO₃^{2⊖}^[5,6]. Pour empêcher ou diminuer suffisamment l'oxydation du sulfite, afin de permettre son dosage par chromatographie ionique, plusieurs approches sont possibles:

- élimination de l'oxygène, contenu dans l'éluant, par barbotage d'un gaz inerte;
- stabilisation du sulfite par formation d'un composé avec les fonctions aldéhydes et cétones, plus particulièrement avec la formaldéhyde;
- complexation des métaux-catalyseurs;
- inhibition de la réaction d'oxydation en agissant sur les radicaux libres formés.

Dans ce travail nous étudierons successivement les différentes approches cités ci-dessus. Le système chromatographique utilisé comporte une colonne de suppression ainsi qu'une double détection, conductométrique et électrochimique, en série.

Partie Experimentale

Appareillage: Colonne analytique (250 × 4.6 mm) et précolonne (50 × 4.6 mm) à résine échangeuse d'anions Zipax SAX; colonne de suppression (150 × 4.6 mm) à résine échangeuse de cations AG-50W-X12; pompe

Knauer 64.00 avec «pulse dampener», débit de l'éluant: 3 mL/min; vanne d'injection Rheodyne 7125, boucle d'injection de 200 μL; détecteur conductométrique Wescan 213; détecteur électrochimique Metrohm, model 656, volume de la cellule < 1 μL; Potentiostat Metrohm VA 641, potentiel imposé: +1.1 V Ag/AgCl/KCl 3M; enregistreurs intégrateurs Hewlett Packard 3390A.

Réactifs: Toutes les solutions sont préparées dans l'eau déminéralisée. Eluant: solution aqueuse d'acide succinique 1.4 × 10⁻³ M, pH 7 (ajusté à l'aide de KOH). Solutions standards d'anions préparées à partir de leurs sels de sodium ou de potassium p.a. Merck. Solution de régénération des colonnes de suppression; passage de 50 mL de HNO₃ 0.5 M, suivi de 200 mL d'eau déminéralisée.

La Fig. 1 montre la réponse du détecteur conductométrique pour une solution 10⁻⁴ M de sulfite. Nous constatons que la quasi-totalité du sulfite s'est transformée en sulfate. Sur la Fig. 2 sont représentés les réponses des détecteurs conductométrique et électrochimique pour une solution 10⁻³ M de sulfite. On observe que pour de fortes

concentrations de sulfite, une partie seulement s'oxyde en sulfate.

Elimination de l'oxygène: Nous avons essayé d'éliminer l'oxygène contenu dans l'éluant en barbotant de l'hélium (pureté 99.996%) après son passage à travers un catalyseur (Supelpure 2-2449, Supelco). On constate une légère amélioration du rapport sulfite/sulfate pour la solution 10⁻³ M, cependant très insuffisante pour envisager un dosage du sulfite.

Formation d'un composé avec la formaldéhyde: Le sulfite forme un composé avec la formaldéhyde stable à pH < 7.0^[5], l'hydroxyméthylsulfonate^[7-9]. Dans nos conditions ce composé a un temps de rétention très court, proche de celui du chlorure. Il est ainsi possible de doser le sulfite de 10⁻⁶ à 10⁻³ M, au moyen du détecteur conductométrique, l'hydroxyméthylsulfonate n'étant pas électroactif. Nous nous étendrons pas davantage sur ce sujet étant donné qu'il a été souvent traité dans la littérature.

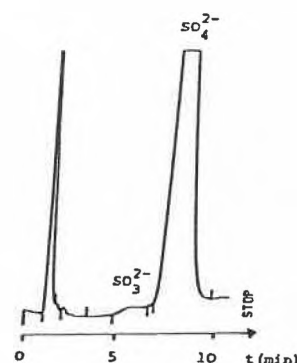


Fig. 1. Réponse du conductomètre pour 10⁻⁴ M de sulfite.

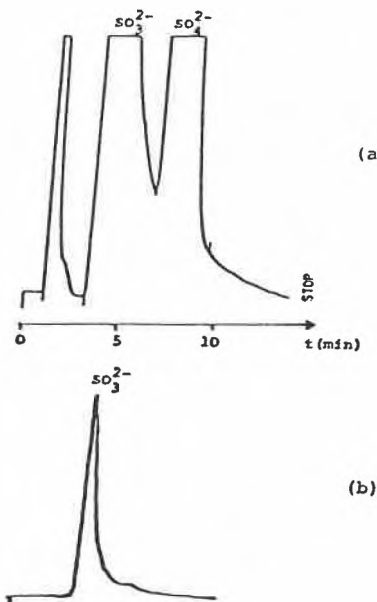


Fig. 2. Réponses des détecteurs: (a) conductométrique et (b) électrochimique pour 10⁻³ M de sulfite.

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

Complexation des métaux catalyseurs:
La présence dans l'éluant des métaux, ayant une influence sur l'oxydation du sulfite, a été vérifiée par absorption atomique. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 1.

Pour éliminer l'effet de ces métaux sur l'oxydation du sulfite, nous avons cherché à les complexer. L'EDTA convient bien à ce but, les constantes conditionnelles étant élevées: $\lg k'_{\text{Cu}^{2\oplus}} = 15.4$, $\lg k'_{\text{Fe}^{3\oplus}} = 14.0$, $\lg k'_{\text{Ni}^{2\oplus}} = 15.2$, $\lg k'_{\text{Mn}^{2\oplus}} = 10.6$, à pH 7.0. La Fig. 3 montre le résultat obtenu après adjonction de 5.0×10^{-6} M de EDTA dans l'éluant et les solutions à analyser pour 5.0×10^{-4} M de sulfite. Nous constatons une nette diminution de l'oxydation du sulfite, toutefois le résultat est loin d'être satisfaisant. La somme des concentrations du sulfite, 3.4×10^{-4} M, et du sulfate, 1.3×10^{-4} M, correspondent bien à la concentration initiale du sulfite injectée, 5.0×10^{-4} M. La concentration du sulfite a été déterminée dans les conditions suivantes: acide succinique 1.4×10^{-3} M + 10^{-1} M de 2-propanol dans la solution standard, voir ci-après.

Tableau 1. Concentration de certains métaux dans l'éluant acide succinique, déterminée par absorption atomique (Pye Unicam SP9).

	Concentration [mol · L ⁻¹]				
	Cu	Fe	Ni	Cr	Mn
eau distillée	0.00	0.00	0.00	0.00	$1.82 \cdot 10^{-9}$
éluant	$4.72 \cdot 10^{-9}$	$3.40 \cdot 10^{-8}$	$1.36 \cdot 10^{-8}$	0.00	$5.46 \cdot 10^{-9}$
éluant après passage dans la colonne analytique	$2.36 \cdot 10^{-8}$	$6.04 \cdot 10^{-7}$	$8.52 \cdot 10^{-8}$	0.00	$3.28 \cdot 10^{-8}$

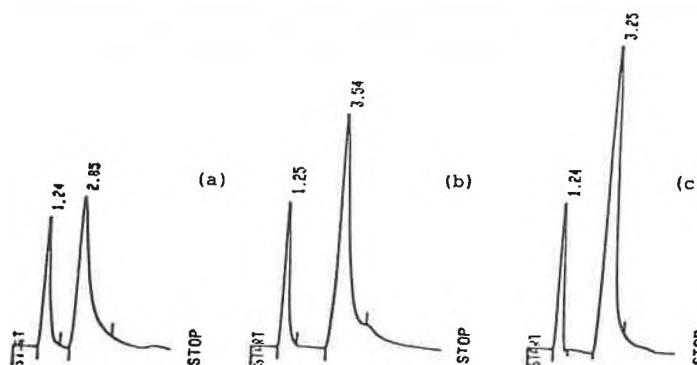


Fig. 5. Chromatogrammes d'une solution 5.0×10^{-4} M de sulfite, réalisés avec des éluants à pH: (a) 7.0, (b) 7.8 et (c) 8.8; l'éluant et les solutions à analyser contiennent 1.0×10^{-4} M d'isopropanol; détection conductométrique.

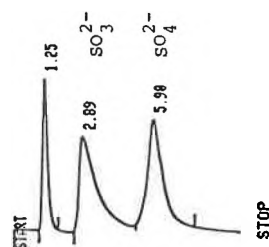


Fig. 3. Chromatogramme d'une solution 5.0×10^{-4} M de sulfite; éluant: acide succinique 1.4×10^{-3} M + EDTA 5.0×10^{-6} M; détection conductométrique.

Une augmentation de la concentration de l'EDTA n'est pas souhaitable en raison de son influence sur les temps de rétention des anions (Fig. 4).

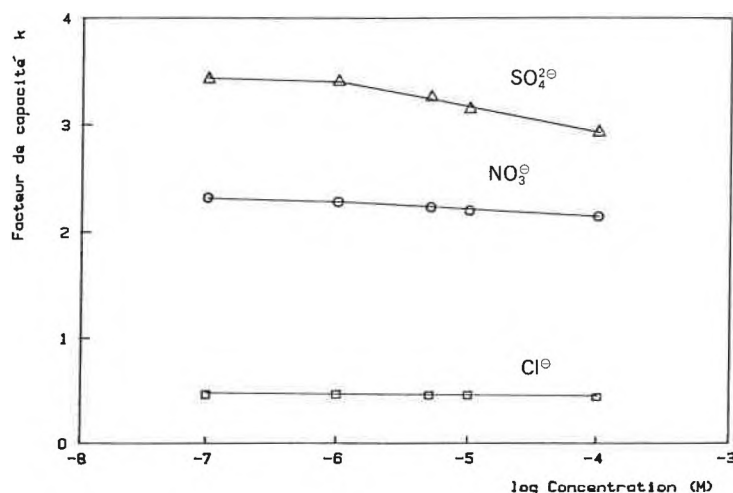


Fig. 4. Variation du facteur de capacité k' pour les anions chlorure, nitrate et sulfate en fonction du log de la concentration de l'EDTA ajoutée dans l'éluant et les solutions standards; détection conductométrique.

Destruction des radicaux libres: Hayon et al.^[10] ont proposé un mécanisme pour l'oxydation du sulfite par l'oxygène qui se fait par l'intermédiaire de radicaux. Ils ont mis en évidence l'inhibition de la réaction d'oxydation par les alcools réagissant sur un des radicaux formés (voir schéma réactionnel ci-dessus). L'efficacité des alcools varie dans l'ordre suivant: isopropanol > éthanol > méthanol > *tert*-butanol. Ils sont efficaces à des concentrations très faibles et inférieures à celle du sulfite présent.

Holcombe et al.^[7] et Lindgren et al.^[11] ont proposé l'addition d'alcool pour la stabilisation des solutions de sulfite. Nous avons ajouté de l'isopropanol (10^{-4} M) à l'éluant et, à la même concentration, aux solutions à analyser. Nous avons constaté que l'addition d'isopropanol supprime totalement l'oxydation du sulfite en sulfate. Il est donc possible d'effectuer un dosage du sulfite sous forme libre, même à des pH < 7.0.

Dosage du sulfite sous forme libre: Le sulfite peut se trouver, selon le pH, sous deux formes (HSO_3^- et SO_3^{2-}) ayant des affinités différentes pour la résine. La Fig. 5 montre des exemples de chromatogrammes d'une solution de sulfite effectués à des pH différents.

Le Tableau 2 relie le facteur de capacité et la largeur à mi-hauteur des pics en fonction du pH et du rapport hydrogénosulfite/sulfite. L'élargissement des pics au pH voisin de 7.0 est dû à la présence simultanée des deux formes.

Nous avons réalisé des courbes d'étalonnage aux pH 6.5, 7.0, 7.8 et 8.8, lesquelles sont représentées à la Fig. 6. Nous constatons que pour les pH étudiés on n'obtient pas une aussi bonne linéarité que pour d'autres anions, tels que le chlorure, le nitrate, le sulfate..., en particulier pour les faibles concentrations. Les domaines de linéarité et les limites de dosage sont indiqués dans le Tableau 3.

Aux pH > 8.0 les résultats obtenus sont relativement satisfaisants (pics fins, bonne sensibilité), le sulfite ne se trouvant que sous une seule forme. Toutefois ces conditions ne conviennent pas pour un travail de routine, conduisant à une usure rapide de la colonne analytique utilisée. Un dosage du sulfite sous forme libre, peut se faire avec des éluants de pH 6.5-7.0, cependant

Tableau 2. Pourcentage de hydrogénosulfite/sulfite, facteur de capacité et largeur des pics en fonction du pH, pour une solution 5.0×10^{-4} M de sulfite: détection conductométrique.

pH	HSO_3^- [%]	SO_3^{2-} [%]	k'	t [s]
8.8	2.4	97.6	2.01	25.4
7.8	24.0	76.0	1.98	32.4
7.0	61.4	38.6	1.43	46.4
6.5	83.4	16.6	1.11	42.0
6.1	92.6	7.4	0.94	38.4
5.5	98.4	1.6	1.24	24.6

Tableau 3. Domaine de linéarité et limite de dosage pour le sulfite en fonction de pH; l'éluant et les solutions à analyser contiennent 1.0×10^{-4} M d'isopropanol; détection conductométrique.

pH	Domaine de linéarité	Limite de dosage
6.5	$2.0 \cdot 10^{-4}$ – $2.0 \cdot 10^{-3}$ M	$2.0 \cdot 10^{-4}$ M
7.0	$2.0 \cdot 10^{-4}$ – $2.0 \cdot 10^{-3}$ M	$2.0 \cdot 10^{-4}$ M
7.8	$1.0 \cdot 10^{-4}$ – $2.0 \cdot 10^{-3}$ M	$1.0 \cdot 10^{-4}$ M
8.8	$5.0 \cdot 10^{-5}$ – $2.0 \cdot 10^{-3}$ M	$5.0 \cdot 10^{-5}$ M

avec une limite de dosage et un domaine de concentration restreints.

Le sulfite étant électroactif peut également être déterminé au moyen d'un détecteur électrochimique. La Fig. 7 représente la courbe d'étalonnage du sulfite de 10^{-4} à 10^{-3} M. Nous constatons que la sensibilité est faible, du même ordre de grandeur qu'avec le détecteur conductométrique. Dans nos conditions le potentiel le plus élevé applicable à l'électrode de travail est de +1.1V Ag/AgCl/KCl 3M, en raison de l'oxydation de l'eau. Ce potentiel est très éloigné du potentiel correspondant au palier de diffusion de la courbe intensité-potentiel du sulfite. Ceci explique la faible sensibilité observée pour le dosage du sulfite avec le détecteur électrochimique.

Nous avons calculé la reproductibilité pour une solution 4.0×10^{-4} M en sulfite en effectuant cinq mesures successives, on obtient une déviation standard relative de 9.5%.

Nous pouvons donc conclure que le détecteur électrochimique n'apporte aucun avantage, au point de vue sensibilité par rapport au détecteur conductométrique avec le système chromatographique décrit. Toutefois la sélectivité apportée par ce détecteur peut être intéressante pour certains dosages.

Conclusions

L'oxydation du sulfite par l'oxygène atmosphérique est une difficulté majeure pour son dosage. Ceci est particulièrement marqué en chromatographie ionique avec des éluants de pH < 7.0, étant donné que l'oxydation du sulfite est plus rapide à des pH non-alcalins.

L'élimination de l'oxygène dissous par barbotage d'hélium et la complexation des métaux catalyseurs de l'oxydation ne nous a pas donné des résultats satisfaisants. Par contre l'addition d'isopropanol, réagissant avec les radicaux libres participants à la réaction d'oxydation, permet d'éliminer totalement l'oxydation du sulfite en sul-

fate. Nous pouvons donc doser, avec des éluants de pH < 7.0, le sulfite sous forme libre et pas seulement sous forme du composé hydroxyméthansulfonate. Le dosage a été effectué aussi bien avec un détecteur conductométrique qu'électrochimique.

Received: September 28, 1987 [FC 151]

[1] T.S. Stevens, V.T. Turkelson, W.R. Albe, *Anal. Chem.* 49 (1977) 1176.
 [2] L.D. Hansen, B.E. Richter, D.K. Rollins, J.D. Lamb, J.D. Eatough, *Anal. Chem.* 51 (1979) 633.
 [3] N.P. Barkley, G.L. Couter, M. Malanchik, in J.D. Mulik, E. Sawicki (Ed.): *Ion Chromatography Analysis of Environmental Pollutants*, Ann Ar-

bor Science Publishers, Ann Arbor MI (1979), p.115.
 [4] D. Hegg, P. Hobbs, *Atmos. Environ.* 12 (1978) 241.
 [5] C. Moses, D. Nordstrom, A. Mills, *Talanta* 31 (1984) 331.
 [6] E. Abel, *Monatsh. Chem.* 82(1951) 815.
 [7] L.J. Holcombe, B.E. Jones, E.E. Elsworth, F.B. Meserole, in: J.D. Mulik, E. Sawicki (Ed.): *Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants*, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor MI (1979), p.401.
 [8] D.M. Sullivan, R.L. Smith, *Food Technol. Chicago* 39 (1985) 45.
 [9] G. Schwedt, A. Baurle, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322 (1985) 350.
 [10] E. Hayon, A. Treinin, J. Wilf, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 470.
 [11] M. Lindgren, A. Cedergren, J. Lindberg, *Anal. Chim. Acta* 141 (1982) 279.

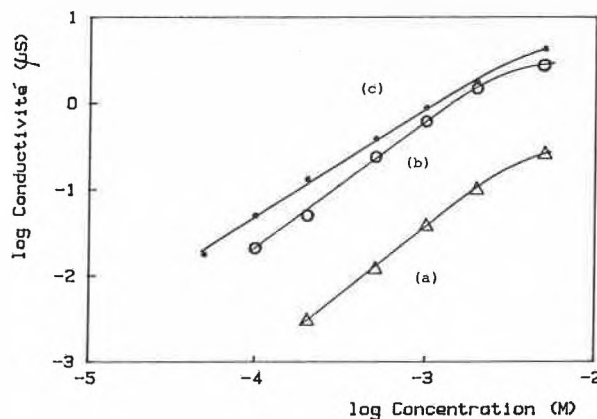


Fig. 6. Courbes d'étalonnage du sulfite avec des éluants de pH: (a) 6.5 et 7.0, (b) 7.8 et (c) 8.8; l'éluant et les solutions à analyser contiennent 1.0×10^{-4} M d'isopropanol; détection conductométrique.

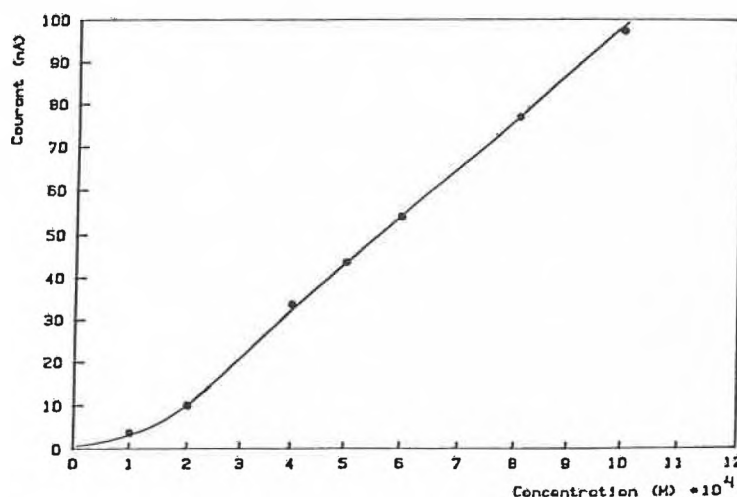


Fig. 7. Droite d'étalonnage du sulfite; l'éluant et les solutions à analyser contiennent 1.0×10^{-4} M d'isopropanol; détection électrochimique.