

DETERMINATION DES METAUX ALCALINS ET ANIONS INORGANIQUES
DANS LE FRUIT DU BAOBAB (ou *Adansonia digitata*) PAR LA CITROMA-
TOGRAPHIE IONIQUE

A. DIOP* (1), A. BOARETTO (2) et P. PASTORE (2)

(1) *Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques,
Université Cheikh Anta DIOP de Dakar (SENEGAL)*

(2) *Département de Chimie Inorganique Métallorganique et Analytique,
Via Marzolo 1, Université de Padova (ITALIE).*

(Reçu le 05 septembre 1995 - Révisé le 31 octobre 1995)

Summary An ion chromatographic procedure for the determination of alkali metal cations and inorganic anions present in baobab fruit is described.

These ions were detected by conductance when coming out of the micro-membrane suppressor. The detection limits for cations are 1,22 µg/L (sodium) and 6,12 µg/L (potassium).

Key-words Ion chromatographic - alkali metal cations - inorganic anions - conductimetric detection.

INTRODUCTION

La chromatographie ionique est une application de la chromatographie en phase liquide à l'analyse des espèces ionisées ou ionisables. Elle a vu le jour en 1975, avec les travaux de SMALL, STEVENS et BAUMAN [1] qui, les premiers ont étudié le couplage de la chromatographie d'échange d'ions et la détection conductimétrique.

L'originalité de la méthode résidait dans l'introduction d'une deuxième colonne dite de neutralisation ("suppressor"), placée avant le détecteur de façon à éliminer les ions de l'éluant par réaction acide-base, et permettre ainsi la détection des ions de l'échantillon dans une solution rendue très faiblement conductrice. Des progrès considérables ont été accomplis dans la conception de ce dispositif, ce qui a conduit à la mise au point de micro-membranes de suppression (M.M.S.).

Quatre ans plus tard, Gjerde et al. [2] démontrèrent que l'on pouvait obtenir des résolutions satisfaisantes en séparant des anions variés sur une colonne unique de faible capacité. Cette condition est remplie lorsqu'on opère avec des phases mobiles très diluées (concentration de l'ordre 10^{-3} mol.L⁻¹), donc de très faible conductivité équivalente.

Depuis, le développement de la chromatographie ionique a été suffisamment rapide et important, on trouvera dans [3] une description détaillée de la méthode. Elle s'est développée également dans plusieurs domaines : la chimie de l'environnement, certaines analyses de l'industrie alimentaire ou pharmaceutique, les effluents industriels, la médecine et l'agriculture.

Dans la présente communication, nous avons utilisé cette méthode analytique pour déterminer la teneur des métaux alcalins (Li^+ , K^+ , Na^+ ...) et des anions inorganiques (Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) dans le fruit du baobab (ou *Adansonia digitata*). Les ions ont été détectés par conductimétrie à la sortie de la micro-membrane de suppression.

I PARTIE EXPERIMENTALE

Les produits utilisés sont de qualité pour la synthèse (Carlo Erba). Les solutions ont été préparées par dissolution d'une masse connue de pulpe en poudre dans 100 mL de la phase éluante. Pour la détermination des cations et des anions nous avons effectué deux prises d'essai de 100 mg et 500 mg respectivement. Dans cette étude nous avons utilisé un chromatographe Waters Act. Ion Analyse équipé d'une vanne d'injection Rhéodyne 9125, et d'une boucle d'injection de 20 μL . Nous avons rassemblé les conditions expérimentales dans le tableau I.

Tableau I. Conditions Expérimentales

	Eluants (c)	Colonne analytique	Micro-membrane de Suppression
Anions	$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 2,8/2,7 mmol.L ⁻¹	DIONEX AS4A SC 250 x 4 mm plus AG4 SC 50 x 4 mm	H_2SO_4 25 mmole L ⁻¹
Cations	HCl / DAP (a) 60/6 mmol L ⁻¹	DIONEX 250 x 4 mm CS 10 plus 50 x 4 mm CG 10	TBA (OH) (b) 0,05 mmol L ⁻¹

(a) : DAP = acide 2,3 diaminopropionique

(b) : TBA (OH) = hydroxyde de tétrabutylammonium

(c) : débit = 1 mL/min.

Des seringues minues de filtre waters GS 0,45 mm ont été utilisées pour toutes les injections.

a) **Appareillage**

La figure 1 représente le schéma de principe d'un appareil utilisé pour la chromatographie ionique.

Actuellement plusieurs laboratoires d'analyses possèdent des dispositifs munis d'un passeur échantillons commandé par un microprocesseur.

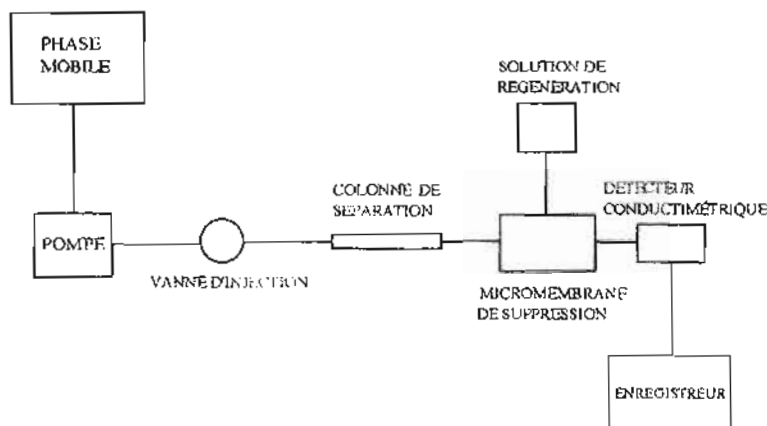


Figure 1 : Schéma de principe d'un chromatographe ionique avec suppression.

b) **Principe**

Considérons un mélange de cations alcalins Li^+ , Na^+ , K^+ (Figure 2). Les composés du mélange sont séparés par échange d'ions sur la colonne analytique et détectés par la variation de conductivité liée à la concentration des solutés dans l'effluent chromatographique. Pour obtenir une bonne sensibilité, il suffit de faire percoler l'éluat de la première colonne sur une micromembrane de suppression (MMS). Ce dispositif permet d'augmenter la réponse due aux solutés de l'échantillon, du fait de la permutation entre les ions Cl^- et OH^- (figure 3).

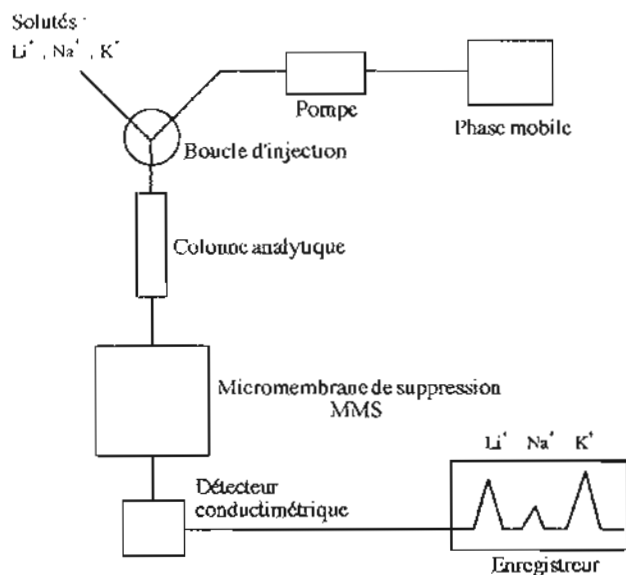


Figure 2 : Analyse d'un mélange de cations alcalins par chromatographie ionique

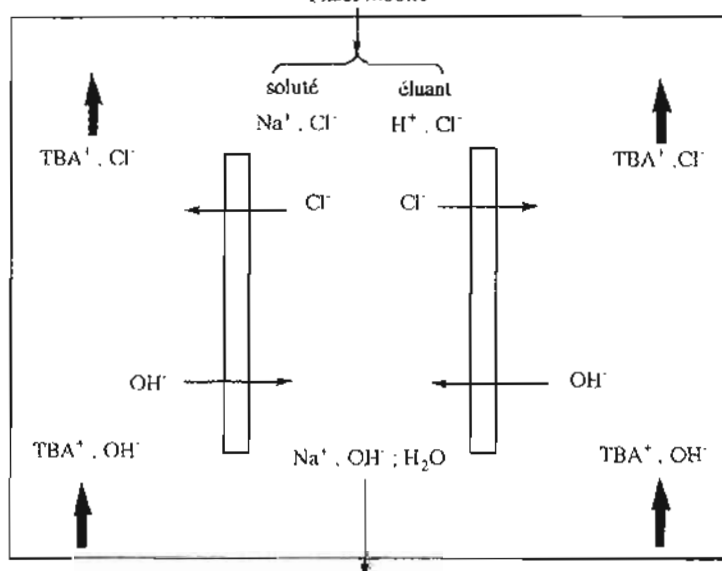


Figure 3 : Système de fonctionnement d'une micromembrane de suppression (MMS).

II RESULTATS ET DISCUSSIONS

a) Détermination des cations

Pour doser séparément un mélange de cations, on introduit un volume connu de l'échantillon sur une colonne analytique type AS4A (tableau I) et on opère par élution au moyen d'une solution : HCl / DAP 60/6 mmol.L⁻¹.

Cette phase mobile permet l'analyse des cations présents dans l'échantillon dans un temps court (figure.4). Les résultats obtenus par la méthode de la courbe d'étalonnage figures 5 et 6 sont rassemblés dans le tableau II, qui révèle la présence des cations sodium (Na⁺) et potassium (K⁺). On remarque l'absence quasi totale des ions ammonium et des métaux alcalino-terreux.

En définissant la limite de détection comme la quantité injectée donnant un rapport signal/bruit égal à 3. La quantité minimale détectable est de (1,22 µg/L) pour le sodium et (6,12 µg/L) pour le potassium [4].

Tableau II : teneur en ions sodium et potassium dans le fruit du baobab.

Cation	Concentration (mg/g)
Na ⁺	0,55
K ⁺	17,6

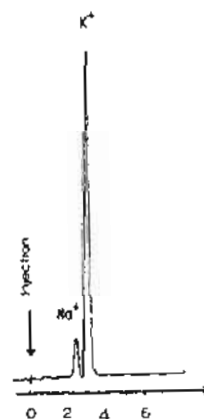


Figure 4 : Injection de 20 µl d'une solution échantillon (fruit de baobab. Débit 1mL/min.

Détection conductimétrique : 500 µS pleine échelle. Conditions chromatographiques (voir tableau I)

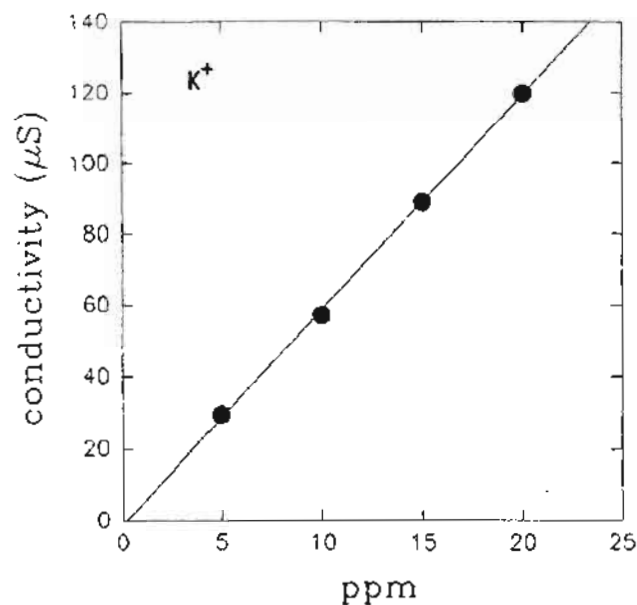


Figure 5 : Courbe d'étalonnage pour les ions potassium hauteur = f(concentration en ppm). Coefficient de corrélation $R = 0,9994$

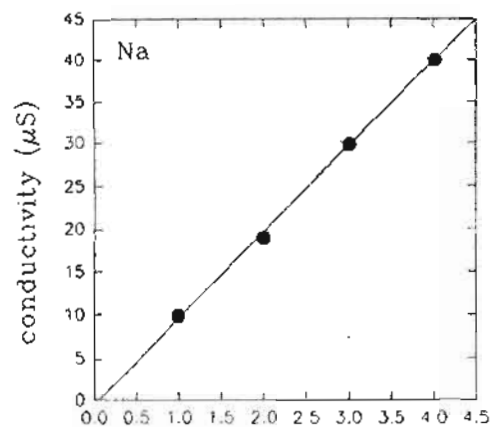


Figure 6 : Courbe d'étalonnage pour les ions sodium hauteur = f (concentration en ppm). Coefficient de corrélation $R = 0,9993$

b) Détermination des anions

L'analyse d'un mélange d'anions se réalise de manière identique. Toutefois, on remplace la colonne analytique précédente par un échangeur d'anions sous forme OH⁻ et une solution d'acide sulfurique 25 mmol.l⁻¹ circule à contre-courant dans la micro-membrane de suppression pour abaisser au maximum la conductivité de l'effluent chromatographique.

L'emploi comme phase éluante d'un tampon : $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 2,8/2,7 mol.L⁻¹ permet la séparation des anions dans un temps court (figure : 7).

Les résultats obtenus par la méthode de la courbe d'étalonnage sont rassemblés dans le tableau III qui révèle l'existence des ions chlorures, bromures, nitrates, phosphates et sulfates. On note un recouvrement partiel entre le pic inconnu N°7 et celui des sulfates. Ce phénomène rend difficile la détermination quantitative de ces ions. Les pics n°4, 7, 8 et 9 sont probablement dûs à la présence d'espèces organiques dans l'échantillon.

Tableau III : Teneur en ions inorganiques dans le fruit du baobab.

Cation	Concentration (mg/g)
Cl ⁻	2
Br ⁻	Traces
NO ₃ ⁻	0,084
PO ₄ ³⁻	0,44

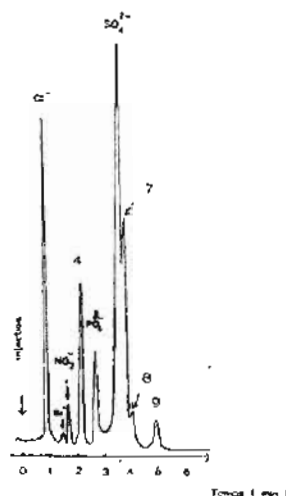


Figure 7 : Injection de 20 μL d'une solution échantillon (fruit de baobab). Débit 1 mL/min. Détection conductimétrique : 40 μS pleine échelle. Conditions chromatographiques (voir tableau III)

CONCLUSION

La chromatographie ionique permet l'analyse des ions et, surtout, des anions inorganiques pour lesquels les méthodes classiques (absorptiométriques, potentiométriques) sont souvent fastidieuses. Notre contribution a consisté à appliquer cette technique à la détermination des cations sodium, potassium et des anions inorganiques présents dans le fruit du baobab (ou *Adansonia digitata*). La méthode chromatographique mise en œuvre dans cette étude devrait s'imposer comme technique de choix dans les laboratoires de contrôle de qualité au Sénégal.

RÉFÉRENCES

- [1] Small, H. Stevens S.T. et Bauman W. C., *Anal. Chem.* (1975) 47, 1801.
- [2] Gjerde D. T., Fritz S. J. et Schmuckler G., *J. Chromatogr.* (1979) 186, 509.
- [3] Haddad P.R. and Jackson P.E. *Ion chromatography Principle and Applications :*
Journal of chromatography library, Volume 46. Elsevier, Amsterdam ; 1990.
- [4] Pastore P, Boaretto A., Lavagnini and Diop A.
Journal of Chromatogr. (1992) 591, 219-224.