

# **Contribution à la détermination du cobalt dans les plantes et les boues d'épuration = Contribution to the determination of cobalt in plant material and sewage sludges**

Autor(en): **Paul, J.L. / Daniel, R.Ch.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **78 (1987)**

Heft 3-4

PDF erstellt am: **16.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982990>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Contribution à la détermination du cobalt dans les plantes et les boues d'épuration

Contribution to the Determination of Cobalt in Plant Material  
and Sewage Sludges

*J. L. Paul et R. Ch. Daniel*

Station fédérale de recherches en chimie agricole et sur l'hygiène de  
l'environnement, Liebefeld  
(Directeur: Prof. Dr. J. von Ah)

### Introduction

Le cobalt joue un rôle important dans la nature, notamment sous la forme de vitamine B<sub>12</sub> dont il est l'atome central. Une dose journalière de 1 µg suffit à l'homme pour éviter l'anémie pernicieuse.

Les sols contiennent en général de 10 à 15 ppm de cobalt et les plantes de 0,06 à 0,4 ppm (calculé par rapport à la matière sèche). Un excès de cobalt dans le sol peut en altérer la fertilité ou conduire à des difficultés de croissance, comme chez le maïs par exemple.

De manière à éviter tout dommage aux sols et aux cultures, divers actes législatifs ont été édictés en Suisse à ce sujet. Ainsi l'Ordonnance sur les boues d'épuration (1) limite-t-elle la teneur en cobalt de celles-ci à 100 ppm (matière sèche) et l'Ordonnance sur les polluants du sol (2) considère une teneur supérieure à 25 ppm en cobalt (sol séché à l'air) comme indésirable.

Dans une publication antérieure (3) retraçant l'évolution des méthodes utilisées pour le dosage du cobalt dans notre station de recherches, il avait été fait mention des travaux encore en cours pour le dosage polarographique de cet élément. Le travail ci-après décrit l'application de cette technique au dosage du cobalt dans les plantes et les boues d'épuration.

La détermination du cobalt et du nickel en polarographie par adsorption du complexe diméthylglyoxime est connue depuis longtemps. Le dosage a normalement lieu en milieu alcalin (tampon NH<sub>4</sub>OH/NH<sub>4</sub>Cl) avec l'apparition du pic du nickel avant celui du cobalt. Cette alcalinité peut amener à des phénomènes d'insolubilité en présence de P(PO<sub>4</sub>), Ca, Mg, Fe, etc.

Note: En hommage au Professeur *W. Haerdi* (Université de Genève) à l'occasion de ses 60 ans

Les travaux de Meyer et Neeb (4) ont apporté une solution élégante à ce problème en utilisant la triéthanolamine (TEA) dont les propriétés complexantes sont ici mises à profit. De plus, sa présence conduit à un rapport courant Co/Ni d'un facteur 4 par rapport à 1,5 pour le milieu  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ , ce qui rend le dosage du cobalt plus facile en présence d'un excès de nickel. Cette sensibilité de la méthode permet aussi de diluer fortement la solution d'échantillon, ce qui diminue les interférences possibles.

## Réactifs et Appareillage

### *Réactifs*

$\text{NH}_4\text{Cl}$  suprapur (Merck 1143)  
Triéthanolamine (Merck 8379)  
Diméthylglyoxime (Merck 3062)  
Ethanol (Fluka 2850)  
HCl (25%) (Merck 316)  
HCl (37%) (Merck 317)  
Eau déminéralisée «Millipore»

### *Diméthylglyoxime (DMG)*

Solution éthanolique à 0,5% p/v.

### *Electrolyte de base*

Solution de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ (0,2 M)/TEA (0,2 M)/DMG (0,025%). 1 litre de solution contient 25 ml d'éthanol provenant de la dissolution de la diméthylglyoxime. Du  $\text{NH}_4\text{Cl}$  suprapur est nécessaire afin de réduire le blanc.

### *Solution standard*

Celle-ci est de 100 ng Co/ml dans l'électrolyte de base.

### *Appareillage*

Polarecord Metrohm E 506  
Metrohm Contrôleur VA E 608  
Stand Metrohm 505 (électrode à goutte tombante)  
Stand Metrohm 607 pour microdoseur  
Microdoseur Metrohm E 290 (électrode à goutte pendue)

## *Conditions polarographiques*

Polarographie impulsionnelle différentielle avec une redissolution cathodique

Potentiel d'enrichissement: - 0,6 V

Potentiel initial: - 0,6 V

Balayage: - 2,0 V

Temps de goutte: 0,4 sec

Hauteur de l'impulsion: - 50 mV

Electrode de référence: Ag/AgCl/KCl (3 M)

Potentiel du pic cobalt: - 0,96 V

Temps d'enrichissement: 40 sec avec agitation,  
20 sec sans agitation

Le courant du blanc est déterminé en polarographiant 5 ml d'électrolyte de base avant l'ajout d'un aliquot de solution d'échantillon.

## **Traitement des échantillons**

### *Plantes*

10 g d'échantillon sec sont calcinés sur un bec Bunsen avant passage au four pendant 3 heures à 540 °C. Les cendres sont reprises par 10 ml de HCl (25%) et après filtration amenées au volume dans un ballon jaugé de 100 ml.

### *Boues d'épuration*

2,5–5 g d'échantillon sec sont minéralisés à 500 °C pendant 1 heure. Les cendres sont reprises dans 10 ml de HCl (37%) et après filtration amenées au volume dans un ballon jaugé de 200 ml.

## **Partie expérimentale**

### *Variation du potentiel d'enrichissement*

Le potentiel d'enrichissement a été varié entre - 0,4 et - 0,8 V. On observe à - 0,8 V une baisse du signal du nickel alors que l'on approche de son potentiel de réduction (- 0,88 V). La sensibilité du cobalt semble croître si l'on calcule le rapport des courants,

$$I_{-0,8}^{\text{Co}} / I_{-0,4}^{\text{Co}} = 1,5$$

mais les 2 pics sont moins bien séparés et peuvent même se fondre l'un dans l'autre. Pour cette raison, un potentiel intermédiaire de  $-0,6$  V a été choisi comme potentiel de travail.

### Stabilité des solutions

La stabilité des solutions a été testée sur des standards dans l'électrolyte de base et un minéralisat de plantes, en déterminant la concentration de cobalt dans la solution en fonction du temps écoulé à partir de la préparation initiale (tableau 1).

Tableau 1. Stabilité des solutions

Standard (ng Co/ml)	Temps écoulé (Heures)	Valeurs mesurées (ng Co/ml)
1,0	0,50	1,29
	16,75	1,03
	19,00	1,11
2,5	0,50	2,72
	17,75	2,55
	47,25	2,25
Min. 1	0,50	27,1
	91,00	28,0
	143,40	24,6
	311,80	24,3
Min. 2	0,50	27,1
	312,80	26,0
	970,00	22,4

Min. 1 et Min. 2 sont deux solutions qui proviennent d'une même minéralisation de plantes mais qui ont été conservées différemment, après dilution 1 à 200 dans l'électrolyte de base, respectivement à la température ambiante et au congélateur.

Les variations constatées sont peu importantes et l'on peut conclure à une stabilité suffisante des solutions en vue de leur analyse ultérieure.

## Courbe d'étalonnage

### Comparaison entre l'étalonnage externe et la méthode par addition

Pour la détermination en routine du cobalt, un dosage par courbe d'étalonnage apporte par la rapidité des mesures un gain de temps considérable.

L'effet de matrice peut être un problème majeur. Il devenait donc intéressant de comparer les résultats obtenus par un étalonnage externe dans l'électrolyte de base, dans les minéralisats de 5 échantillons indépendants mais de même nature, et la méthode d'addition (tableaux 2 et 3).

Tableau 2. Paramètres des courbes d'étalonnage. Domaine de concentrations: 0,5–3 ng Co/ml volume final (Volume final: Electrolyte de base + échantillon)

Milieu	Pente de la droite (A/ng Co/ml)	Ordonnée à l'origine (A)	Coefficient de corrélation
Electrolyte de base	$3,26 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-9}$	0,9999
Solutions minéralisées	$3,91 \times 10^{-7}$	--	0,9965
Méthode des ajouts	$(4,10 \pm 0,13) \times 10^{-7}$ A/ng Co/ml		(A = ampères)

Tableau 3. Comparaison des 3 méthodes d'étalonnage

No. d'échan.	Rés. 1 ( $\mu\text{g Co/g éch.}$ )	Rés. 2 ( $\mu\text{g Co/g éch.}$ )	Méthode des ajouts ( $\mu\text{g Co/g éch.}$ )
Herbage 1	0,225	0,172	0,175
Herbage 2	0,275	0,213	0,201
Herbage 3	0,264	0,204	0,203
Herbage 4	0,157	0,115	0,095

Rés. 1 = Courbe d'étalonnage dans l'électrolyte de base.

Rés. 2 = Courbe d'étalonnage dans les minéralisats.

Les valeurs dans l'électrolyte de base sont les plus élevées; elles sont par contre comparables pour la méthode des ajouts et la courbe d'étalonnage dans les solutions minéralisées.

### Vérification de l'exactitude de la détermination

L'exactitude de la détermination a été testée par l'analyse d'échantillons standards (tableau 4) ou par l'utilisation d'une méthode de comparaison, dans ce cas la spectrométrie d'absorption atomique en four en graphite avec correction de fond par effet Zeeman (tableau 5).

Tableau 4. Vérification de l'exactitude des dosages

Echantillons	Nombre de résultats	Valeurs	
		Trouvées ( $\mu\text{g Co/g}$ d'échantillon $\pm 1s$ )	Certifiées ( $\pm 1s$ )
NBS Orchard leaves (1571)	5	$0,125 \pm 0,012$	(0,2) (Indicative)
NBS Rice flour (1568)	6	$0,011 \pm 0,003$	$0,02 \pm 0,01$
IAEA Animal Blood (A-2)	3	$0,434 \pm 0,034$	$0,42 \pm 0,10$
IAEA Fish solubles (A-6)	4	$0,269 \pm 0,013$	$0,220 \pm 0,051$

$s$  = écart type

Tableau 5. Vérification de l'exactitude des dosages. Comparaison des valeurs obtenues par polarographie et spectrométrie d'absorption atomique en four

Echantillons	Polarographie ( $\mu\text{g/g}$ échan.)	AAS-Zeeman ( $\mu\text{g/g}$ échan.)
Boue 1.1	26,6	23,9
Boue 1.2	26,6	23,8
Boue 2.1	5,2	5,6
Boue 2.2	5,1	4,9
Boue 3	3,1	3,2
Boue 4	3,4	4,5
Boue 5.1	20,8	19,4
Boue 5.2	19,2	19,4

Les indices 1 et 2 indiquent que deux dosages complets (y compris la minéralisation) ont été effectués sur les échantillons correspondants.

## Discussion et conclusion

De ce qui précède, il ressort que la méthode est légèrement sensible aux influences de la matrice, car les valeurs obtenues par étalonnage externe avec une gamme étalon ne contenant que l'électrolyte de base conduisent à des résultats en cobalt un peu forts. L'effet de matrice est automatiquement pris en compte lorsque la courbe d'étalonnage est réalisée dans un milieu constitué de l'électrolyte de base et de minéralisats de plantes, ce que confirment des dosages indépendants réalisés par la méthode des ajouts. Il convient toutefois de confirmer ce fait lors de l'analyse de toutes nouvelles séries d'échantillons.

L'exactitude de la méthode est démontrée par la bonne concordance des résultats obtenus par la méthode d'absorption atomique en four en graphite avec compensation Zeeman. En effet le test de Wilcoxon sur les 8 paires de valeurs donne,

$$W^+ = 23,5$$

or selon les tables on a pour 8 valeurs  $6 < W^+ < 30$  avec  $\alpha = 0,05$ .

*Gorsuch* (5) indique qu'à condition de travailler à une température de minéralisation inférieure à 600 °C et avec un échantillon assez riche en cendres, ce qui est le cas aussi bien pour les plantes que les boues d'épuration, le taux de récupération du cobalt doit être voisin de 100%. A l'erreur près, de détermination ou de certification, les résultats présentés confirment ces données.

Il faut enfin signaler que la méthode polarographique est plus sensible que la méthode par absorption atomique en four en graphite; la première fournit encore un excellent signal à une teneur en cobalt de 50 ng/g, tandis qu'il faut une teneur supérieure à 500 ng/g pour arriver à un signal de même qualité pour la seconde.

La méthode polarographique décrite se prête bien aux dosages du cobalt dans les plantes et les boues d'épuration. Elle présente toutefois l'inconvénient d'être plus lente dans sa mise en œuvre que l'absorption atomique en four de graphite; par contre elle a 2 gros avantages: elle est beaucoup plus sensible et permet le dosage simultané du nickel.

### Résumé

L'article décrit la détermination du cobalt dans les plantes et les boues d'épuration par voltammétrie avec redissolution cathodique en présence de diméthylglyoxime et de triéthanolamine. L'exactitude de la méthode est testée par comparaison avec des résultats obtenus par absorption atomique en four de graphite.

### Zusammenfassung

Der Artikel beschreibt die Bestimmung von Kobalt in Pflanzenmaterial und Klärschlamm mittels inverser Voltammetrie in der Gegenwart von Dimethylglyoxim und



Triethanolamin. Die Genauigkeit der Methode wird durch den Vergleich mit den Resultaten von atomabsorptionsspektrometrischen Bestimmungen im Graphitrohr überprüft.

### *Summary*

The article describes the determination of cobalt in plant material and sewage sludges by cathodic stripping voltammetry in the presence of dimethylglyoxime and triethanolamine. The accuracy of the method is tested by comparison with results obtained by graphite-tube atomic absorption.

### *Bibliographie*

1. Conseil fédéral suisse. Ordonnance sur les boues d'épuration du 8 avril 1987. Office central fédéral des imprimés et du matériel, Berne 1987.
2. Conseil fédéral suisse. Ordonnance sur les polluants du sol du 9 juin 1987. Office central fédéral des imprimés et du matériel, Berne 1987.
3. Daniel, R. Ch. et Paul, J. L.: 25 ans de dosage du cobalt dans les plantes à la FAC: quelques réflexions à ce propos. *Rech. agron. en Suisse* **23**, 355–366 (1984).
4. Meyer, A. et Neeb, R.: Bestimmung des Cobalts (und Nickels) durch Adsorptionsvoltammetrie in Grundlösungen mit Triethanolamin und Dimethylglyoxim. *Fres. Z. Anal. Chem.* **315**, 118–120 (1983).
5. Gorsuch, T. T.: *The destruction of organic matter*. Pergamon Press, 1970.

J. L. Paul  
Dr R. Ch. Daniel  
Station fédérale de recherches en chimie  
agricole et sur l'hygiène de l'environnement  
CH-3097 Liebefeld