

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 80 (1989)

Heft: 2

Artikel: Extraction liquide-solide sélective au moyen de silices métalliques = Selective liquid-solid extraction using metal loaded silicas

Autor: Veuthey, J.L. / Bagnoud, M.A. / Descombes, A.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983605>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 14.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Extraction liquide-solide sélective au moyen de silices métalliques*

Selective Liquid-Solid Extraction Using Metal Loaded Silicas

J. L. Veuthey, M. A. Bagnoud, A. Descombes et W. Haerdi

Département de chimie minérale, analytique et appliquée,
Université de Genève, Genève

Introduction

Les silices modifiées chimiquement présentent depuis quelques années un intérêt croissant. Par exemple, en tant que surface complexante pour la préconcentration des métaux (1), comme support catalytique (2), pour la synthèse de peptides (3) ainsi que comme phase stationnaire en chromatographie (4).

Une application récente des silices modifiées chimiquement a trait au prétraitement (lavage et/ou enrichissement) d'échantillons dont la matrice est relativement complexe avant une analyse par chromatographie liquide. En effet, dans ces milieux (biologiques ou environnementaux) la constitution de la matrice gêne souvent la détermination directe des espèces présentes à l'état de traces. De plus, les méthodes habituelles de purification et d'enrichissement (extraction liquide-liquide, évaporation, distillation, congélation, etc.) sont laborieuses et peuvent être le vecteur de pertes et de contaminations importantes.

Ainsi, l'emploi de surfaces solides permettant de purifier et de préconcentrer les solutions à analyser par le procédé d'extraction liquide-solide présente de nombreux avantages, notamment celui de pouvoir être couplé directement à une colonne chromatographique (méthode en ligne ou «on line»). C'est en 1974 (5) qu'il est pour la première fois fait mention de l'application de silices modifiées (avec des chaînes alkyles) pour la préconcentration, en milieu aqueux, de composés apolaires. Cette technique de préconcentration connaît, depuis quelques années, un développement important et de nombreuses revues sont apparues à ce sujet (6–10).

* Présenté lors de la 100^e assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée les 2 et 3 septembre 1988 à Neuchâtel.

Principe

Le principe de la préconcentration par extraction liquide-solide consiste à faire percoler au travers d'un support une solution contenant les solutés à analyser. La grande affinité de ces derniers envers la phase solide permet de les fixer très fortement, alors que le reste des constituants de la solution est élué. En fonction de la nature des solutés, de la solution et des supports utilisés, il est possible de préconcentrer de grands volumes (1 à 1000 ml) sur une faible épaisseur de support (quelques millimètres). Par la suite, une modification de la phase mobile permet d'éluier dans un petit volume de solution les composés retenus par rupture de la liaison soluté-support.

Ces supports solides couplés en ligne (on-line) ou en différé (off-line) aux colonnes chromatographiques peuvent remplir les fonctions suivantes:

- Préconcentration: la possibilité de préconcentrer plusieurs millilitres de solution permet d'obtenir des facteurs d'enrichissement pouvant aller jusqu'à 10^4 .
- Lavage (clean-up): lors de la préconcentration, les composés présents dans la solution et n'ayant pas ou peu d'affinité pour le support sont éliminés.
- Protection de la colonne analytique: la solution injectée dans la colonne analytique est purifiée.
- Stockage: le caractère inerte du support d'enrichissement permet de conserver pendant une longue période les composés enrichis. Il est ainsi possible de préconcentrer directement sur le site de prélèvement, puis d'effectuer la séparation chromatographique en laboratoire.

Le couplage en ligne permet d'automatiser le système analytique. Dans ce cas, l'emploi de petites précolonnes est nécessaire afin de limiter les pertes de charges et les élargissements des pics chromatographiques (11). Le couplage direct précolonne-colonne analytique est représenté (fig. 1).

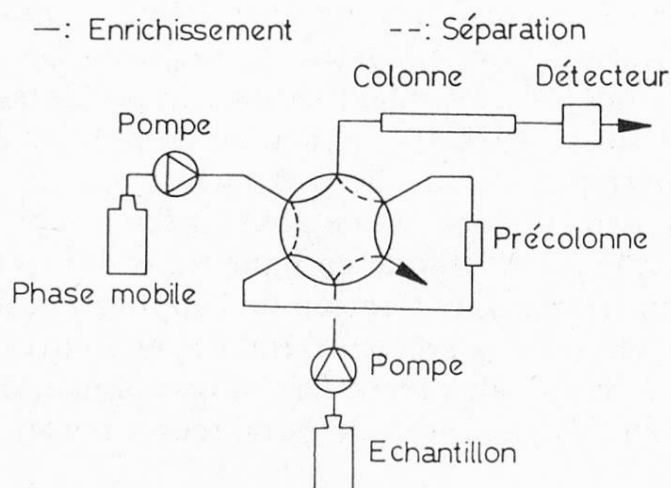


Fig. 1. Schéma du couplage direct précolonne-colonne analytique

Pour les composés apolaires présents dans des matrices polaires, les silices à polarité de phase inversée sont les supports de préconcentration les plus utilisés.

Cependant, ces derniers sont peu sélectifs (la rétention étant basée sur une liaison de dispersion) et les composés polaires contenant des fonctions ionisables ne sont généralement pas retenus. Pour assurer une bonne rétention de ces composés, il est alors nécessaire d'utiliser des supports permettant de former de fortes liaisons covalentes, plus sélectives. Ainsi, pour les espèces contenant un ou plusieurs hétéroatomes donneurs d'électrons (N, O, S. . .), l'utilisation de silices chélatantes chargées avec un métal est préférable, car les complexes organométalliques formés sont généralement très stables et très sélectifs.

En effet, il est connu que certains métaux de transition (fixés sur les silices complexantes) présentent une grande affinité envers des bases de Lewis spécifiques (12) (cf. tableau 1).

Tableau 1. Affinités des métaux pour les bases de Lewis

Métal	Bases de Lewis
Hg(II)	Acides carboxyliques, phénols, composés soufrés et chaînes insaturées
Ag(I)	Composés soufrés et chaînes insaturées
Cu(II)	Amines, acides carboxyliques, phénols, composés soufrés, chaînes insaturées et acides aminés
Cd(II) et Zn(II)	Amines, composés soufrés et phosphorés
Pb(II)	Acides carboxyliques, amines et composés soufrés
Fe(III)	Phénols, catécholamines

Applications

Le premier travail publié à ce propos a été consacré à la préconcentration sélective de catécholamines. La fonction complexante greffée sur silice était une iminodiacétate, le cuivre permettant de fixer sélectivement ces catécholamines. Après élution en ligne, ces composés sont séparés par chromatographie de paire d'ions (13).

Par la suite, d'autres silices complexantes ont été utilisées pour fixer irréversiblement certains métaux en vue d'une préconcentration de bases de Lewis. Par exemple la silice greffée avec une fonction acide 2-amino-1-cyclopentène-1-dithiocarboxylique et chargée de platine a permis la fixation irréversible d'anilines de milieux aqueux (14). Cette silice métallique a donc été utilisée comme filtre à anilines, avant une séparation chromatographique de différents herbicides. D'autre part, la silice contenant la fonction oxine chargée en mercure a permis la préconcentration en milieu aqueux du 2-mercaptobenzimidazole (15). Ce composé est retenu sur la silice selon deux mécanismes: complexation avec le mercure et interaction hydrophobe avec les cycles aromatiques de l'oxine. Sur la base de ces

données nous avons, dans nos laboratoires, étudié et développé cette nouvelle technique de préconcentration.

Ainsi, une silice contenant une fonction bisdithiocarbamate chargée en cuivre a permis de retenir sélectivement en milieu aqueux certains acides aminés (16–18). La formation d'un complexe cyclique à cinq membres, acide aminé-cuivre, est thermodynamiquement favorable et permet de retenir fortement ces solutés présents dans un milieu relativement complexe. L'élution en milieu acide des acides aminés a nécessité une séparation de ceux-ci par chromatographie de paire d'ions. Par la suite, une nouvelle silice contenant du cuivre fixé sur une fonction dithiocarbamate disubstituée a été utilisée pour la préconcentration de catécholamines et d'acides aminés (19) (fig. 2). Cette nouvelle silice a le même comportement chimique que la précédente, mais elle est beaucoup plus stable lors de son emploi sous pression. Par la technique de couplage en ligne, nous avons alors pu analyser des solutions aqueuses ainsi que des échantillons d'urine et de sérum, dont les teneurs en acides aminés étaient de l'ordre de quelques ppb.

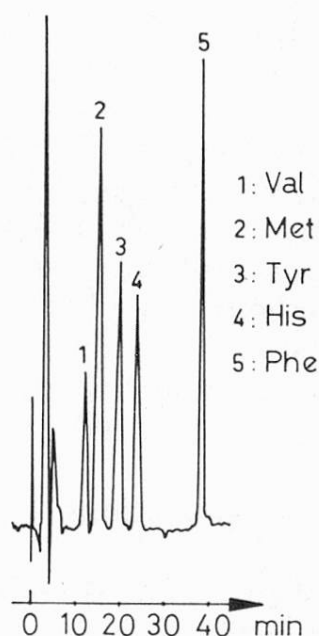


Fig. 2. Préconcentration-séparation chromatographique de 5 ml d'une solution aqueuse contenant 60 ppb de valine, méthionine et phénylalanine et 50 ppb de tyrosine et d'histidine. Colonne: Lichrosorb RP-18, 5 μ m (125 \times 4,6 mm D. I.), précolonne: Sisdial-DTC-Cu, 10 μ m (10 \times 2 mm D. I.), séparation par chromatographie de paire d'ions et détection fluorimétrique (19)

D'autre part, une silice contenant la fonction cyclame chargée en cuivre a été synthétisée. Celle-ci permet de retenir, par un mécanisme de sphère externe, différents acides carboxyliques (16, 20). Ce mécanisme n'est pas favorable à la préconcentration d'espèces présentes dans les milieux naturels, car l'interaction n'est pas sélective, certains anions ainsi que la force ionique du milieu limitant la ré-

tention des solutés. Par contre, ce type de silice peut parfaitement convenir en tant que phase stationnaire en chromatographie d'échange de ligands car la cinétique d'échange y est rapide. Les séparations de dérivés sous forme acide, soit de l'indole soit du catéchol, ont ainsi été entreprises (21) (fig. 3).

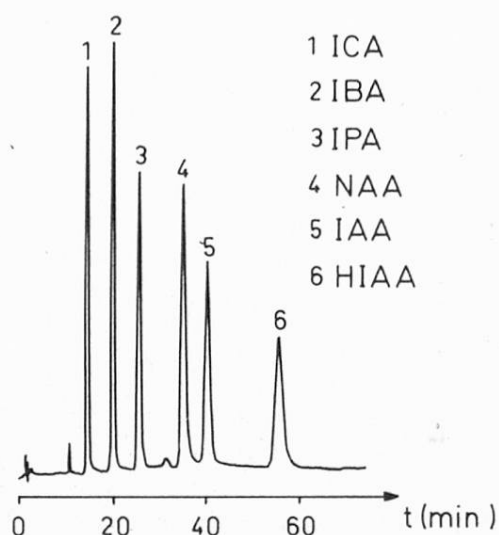


Fig. 3. Séparation par chromatographie d'échange de ligands sur silice cyclame-cuivre, $5 \mu\text{m}$ ($200 \times 4,6 \text{ mm D. I.}$) de dérivés acides de l'indole: acides indole-3-carboxylique (ICA), indole-3-butanoïque (IBA), indole-3-propionique (IPA), indole-3-acétique (IAA), 5-hydroxy-indole-3-acétique (HIAA) et de l'acide naphthyl-acétique (NAA) (21)

Enfin, une silice sur laquelle est greffée une fonction oxine a été chargée en fer(III). Celle-ci permet la préconcentration sélective de catécholamines présentes par exemple dans les urines (22). Les composés contenant une fonction catéchol sont en effet préférentiellement retenus par complexation avec le fer. Comme précédemment avec le cuivre et les acides aminés, la formation d'un complexe cyclique à cinq membres est obtenue, ce qui assure au système une certaine spécificité. Il est ainsi possible de préconcentrer sélectivement les catécholamines en présence d'acides aminés qui ne sont pas retenus. L'élution, en milieu acide, suivie de leur séparation par chromatographie de paire d'ions permet la détermination de ces catécholamines à des concentrations initiales de l'ordre de $5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ (fig. 4).

En conclusion, nous pouvons affirmer que la préconcentration sélective sur «silice métallique», suivie d'une séparation chromatographique après élution en ligne des espèces enrichies, apporte aux intéressés par l'analyse de traces et d'ultratraces dans des milieux relativement complexes, des possibilités nouvelles.

- 1 : Noradrenaline
- 2 : Adrenaline
- 3 : Dopamine
- 4 : Si-Ox-Fe dégradat.

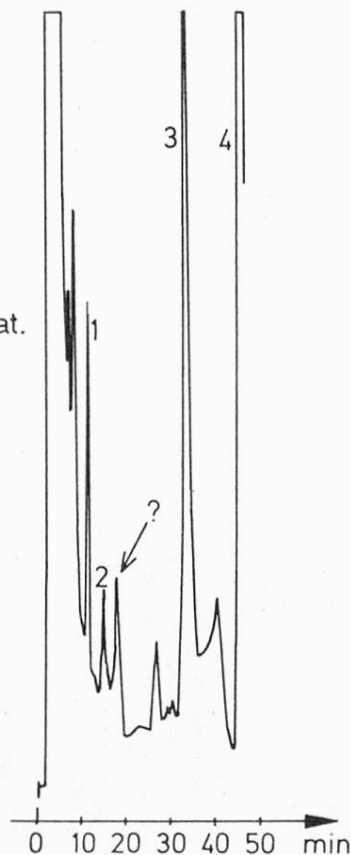


Fig. 4. Préconcentration-séparation chromatographique de 5 ml d'urine. Colonne: Nucléosil RP-18, 5 μ m (200 \times 4 mm D. I.), précolonne: Si-Ox-Fer, 10 μ m (10 \times 2 mm D. I.), séparation par chromatographie de paire d'ions et détection électrochimique (22)

Résumé

Les silices chélatantes chargées avec un métal permettent d'extraire et de préconcentrer sélectivement divers composés organiques à propriétés de bases de Lewis (acides aminés, catécholamines) présents dans différents milieux naturels. Ces silices dites métalliques, contenues dans des précolonnes, peuvent être couplées en ligne avec une séparation par chromatographie en phase liquide. Les composés préconcentrés sont alors élués de la précolonne et séparés directement sur la colonne analytique.

Divers exemples de ce type de couplage, précolonne-séparation par HPLC, sont présentés.

Zusammenfassung

Die mit einem Metall geladenen chelatbildenden Kieselgele ermöglichen eine selektive Extraktion und Vorkonzentration verschiedener organischer Verbindungen, die sich als Lewis-Basen verhalten (Aminosäuren, Katecholamine) und in Umweltproben vorkommen. Vorsäulen mit solchen Kieselgelen können direkt mit einer analytischen Trennsäule gekoppelt werden.

Es werden verschiedene Beispiele solcher Kopplungen (Vorsäule-HPLC-Trennung) vorgestellt.

Summary

Metal loaded silicas allow selective extraction and preconcentration of some organic compounds with Lewis bases properties (e. g. amino acids and catecholamines) present in natural media. These metal loaded silicas, packed in pre-columns, can be on-line coupled with high performance liquid chromatography. The enriched compounds can be eluted from the pre-column and directly separated on an analytical column.

Some examples of the direct coupling of liquid-solid extraction with high performance liquid chromatography are described.

Bibliographie

1. *Leyden, D. E. and Luttrell, G. H.*: Preconcentration of trace metals using chelating groups immobilized via silylation. *Anal. Chem.* **47**, 1612–1617 (1975).
2. *Lisichkin, G. V. and Yuffa, A. Yu.*: Heterogeneous complex-metal catalyst. Khimiya, Moscow 1981.
3. *Matteucci, M. D. and Caruthers, M. H.*: The synthesis of oligodeoxypyrimidines on a polymer support. *Tetrahedron Lett.* **21**, 719–722 (1980).
4. *Rosset, R., Caude, M. et Jardy, A.*: Manuel pratique de chromatographie en phase liquide, seconde édition. Masson, Paris 1982.
5. *Kirkland, J. J.*: Preferred experimental conditions for trace analysis by modern liquid chromatography. *Analyst* **99**, 859–885 (1974).
6. *Saner, W. A.*: Trace-enrichment techniques for organic trace analysis. *Trace Anal.* **2**, 151–221 (1982).
7. *Frei, R. W. and Brinkman, U. A. Th.*: Solid-surface sample handling techniques in organic trace analysis. *TrAC* **1**, 45–51 (1981).
8. *Frei, R. W., Nielen, M. W. F. and Brinkman, U. A. Th.*: Handling of environmental and biological samples via pre-column technologies. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **25**, 3–35 (1986).
9. *Frei, R. W.*: New sample handling strategies in HPLC. *Swiss Chem* **6**, 55–64 (1984).
10. *Majors, R. E., Barth, H. G. and Lochmuller, C. H.*: Column liquid chromatography. *Anal. Chem.* **56**, 300 R-349 R (1984).
11. *Van Vliet, H. P. M., Bootsman, Th. C. and Frei, R. W.*: On-line trace enrichment in HPLC using a pre-column. *J. Chromatogr.* **185**, 483–495 (1979).
12. *Christensen, J. J., Eatough, D. J. and Izatt, R. M.*: Handbook of metal ligand heats, second edition. M. Dekker, New York 1975.
13. *Goewie, C. E.*: On-line preconcentration and selective detection in liquid chromatography. Thèse de l'Université libre d'Amsterdam, 1983.
14. *Goewie, C. E., Kwakman, P., Frei, R. W., Brinkman, U. A. Th., Maasfeld, W., Seshadri, T. and Kettrup, A.*: Pre-column technology in HPLC for the determination of phenylurea herbicides in water in the presence of their anilines. *J. Chromatogr.* **284**, 73–86 (1984).
15. *Nielen, M. W. F., Bleeker, R., Frei, R. W. and Brinkman, U. A. Th.*: Use of a pre-column packed with mercury(II)-8-hydroxyquinoline for the selective on-line trace enrichment of 2-mercaptobenzimidazole in liquid chromatography. *J. Chromatogr.* **358**, 393–400 (1986).

16. *Veuthey, J. L., Bagnoud, M. A. and Haerdi, W.*: Enrichment of amino and carboxylic acids using copper-loaded silica pre-columns coupled on-line with HPLC. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **26**, 157–166 (1986).
17. *Veuthey, J. L., Bagnoud, M. A. et Haerdi, W.*: Retention d'acides aminés sur silice chargée en cuivre. *Chimia* **40**, 353–356 (1986).
18. *Veuthey, J. L., Bagnoud, M. A. and Haerdi, W.*: Enrichment of complexing analytes on a copper-loaded silica surface and on-line coupling with HPLC, using L-Trp and L-Tyr as model compounds. *J. Chromatogr.* **393**, 51–56 (1987).
19. *Veuthey, J. L. and Haerdi, W.*: Copper(II)-dialkyldithiocarbamate silica pre-column, for the enrichment of complexing analytes in natural media, on-line coupled with HPLC. *Anal. Chim. Acta* (à paraître).
20. *Bagnoud, M. A., Veuthey, J. L. et Haerdi, W.*: Interactions silice métallique-soluté: possibilité d'applications en préconcentration et en chromatographie d'échange de ligands. *Chimia* **40**, 432–434 (1986).
21. *Bagnoud, M. A.*: résultats non publiés.
22. *Descombes, A. et Haerdi, W.*: Préconcentration sur silice chélatante chargée en Fer(III). Possibilités d'application à l'analyse du catéchol et de ses dérivés. *Chimia* **42**, 301–303 (1988).

Dr J. L. Veuthey
M. A. Bagnoud
A. Descombes
Prof. W. Haerdi
Département de chimie minérale, analytique et appliquée
Sciences II
Université de Genève
30, quai Ernest Ansermet
CH-1211 Genève 4