

## La chromatographie ionique

### Théorie et mise en œuvre

Francis Sondag  
Laboratoire des Formations  
Superficielles - ORSTOM Bondy

### Principes généraux de la chromatographie

Le terme chromatographie désigne une technique de séparation dans laquelle les divers composants d'un échantillon circulent au travers d'une colonne avec des vitesses différentes. Dans toute séparation chromatographique, il y a une phase stationnaire, qui correspond au remplissage de la colonne, et une phase mobile, qui est celle qui circule à travers la colonne.

On peut classer les différentes méthodes de chromatographie:

- selon la nature physique des deux phases: la phase stationnaire peut être liquide ou solide alors que la phase mobile est soit liquide soit gazeuse. On peut donc avoir quatre types de chromatographie: liquide-liquide, liquide-solide, gas-liquide, gas-solide. De manière générale on dénomme les deux premières *chromatographie liquide* et les deux autres *chromatographie gazeuse*, c'est-à-dire en ne tenant compte que de la phase mobile.

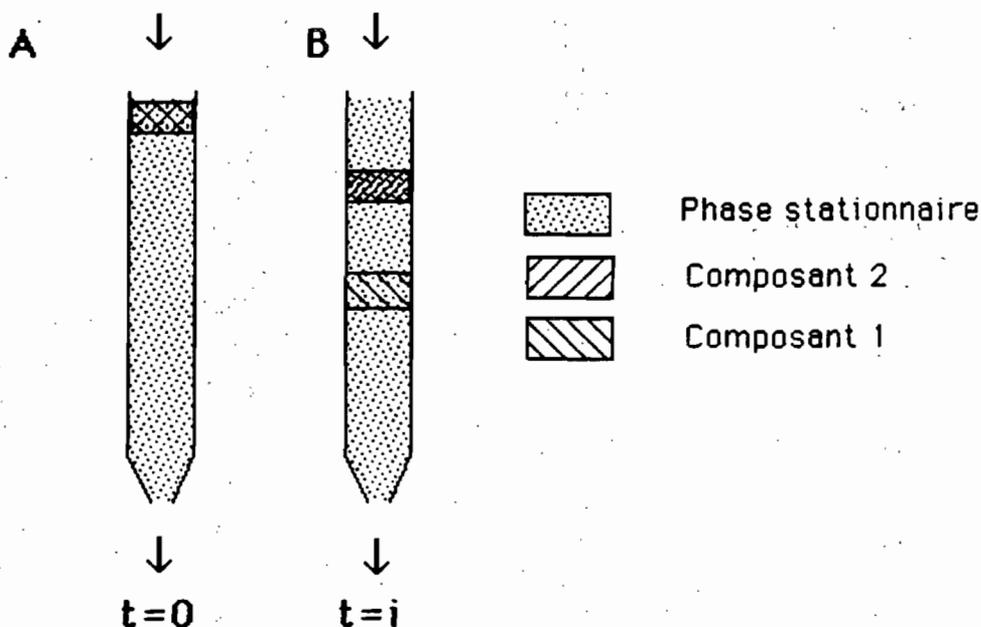
- selon le mécanisme de fractionnement des composants de l'échantillon: par adsorption de la phase mobile sur la phase stationnaire, par partition de la phase mobile sur le support stationnaire ou par échange ionique des composants de la phase mobile avec les sites d'échange du substrat.

Il faut souligner que la chromatographie est en fait une méthode de séparation. Celle-ci doit ensuite être suivie par la mesure d'un paramètre afin de pouvoir réaliser une détermination qualitative ou quantitative. Généralement, on mesurera les variations d'un paramètre physico-chimique d'un système solvant-soluté tel que sa conductivité électrique ou thermique, sa couleur, ses caractéristiques spectrales ou même sa radioactivité.

Le schéma général de fonctionnement est donc le suivant ( fig. 1):

On introduit l'échantillon à une extrémité d'une colonne contenant la phase stationnaire et on fixe ce moment comme étant  $t=0$ . Les composants à analyser sont immédiatement fixés, par adsorption, partition ou échange ionique, sur la première portion de la phase stationnaire. A partir de cet instant, le liquide ou le gaz utilisé comme phase mobile est mis en circulation. Il est à noter que ce liquide ou gaz peut être le même solvant que celui de l'échantillon, mais il peut aussi être différent. Avec le temps, les composants de l'échantillon ont tendance à se séparer en bandes distinctes du fait de leur vitesse de migration différente dans le solvant. En chromatographie ionique, les vitesses de migration sont fonction principalement de la taille des ions et de leur charge électrique et dépendent aussi naturellement de la nature et de la force ionique de la phase mobile.

**Fig. 1: Représentation schématique de la rétention (A) et de l'élution (B) d'un mélange à deux composants**



### Un peu de terminologie ...

**Elution:** processus par lequel les composants d'un échantillon se déplacent à travers la colonne suite au flux permanent de la phase mobile.

**Eluant:** le liquide ou le gaz constituant la phase mobile.

**Eluat:** ce qui se retrouve en sortie de colonne, c-à-d l'éluant plus le composant qu'il contient à un instant déterminé.

**Temps de rétention d'un composant:** temps requis pour que ce composant arrive à l'extrémité de la colonne. Il est mesuré depuis le moment de l'injection jusqu'au sommet du pic qui lui correspond.

**Volume de rétention d'un composant:** volume de la phase mobile qui doit s'écouler pour que ce composant soit élué. A débit constant, il est égal au temps de rétention multiplié par le débit.

Les valeurs mesurées des temps et volume de rétention dépendent naturellement des composants mais aussi de paramètres opératoires (longueur et diamètres de la colonnes notamment) et des conditions opératoires (force ionique et débit de l'éluant, température). C'est pourquoi on utilise plutôt les notions de temps et volume de rétention relatifs.

Par ailleurs, il y a évidemment intérêt à obtenir une séparation aussi nette que possible entre les différents composants. Cela peut se faire en jouant sur ces mêmes paramètres. Il n'est toutefois pas toujours possible d'y arriver, d'autant plus que généralement les pics ont tendance à s'élargir avec le temps. Cela est dû notamment à des variations dans la compaction de la colonne, ce qui a une incidence sur le débit, et à la diffusion du soluté dans le solvant sous l'influence du gradient de concentration.

### Le chromatographe ionique

L'appareil comporte 4 éléments:

- une pompe analytique qui assure un débit très régulier et réglable avec précision (entre 0 et 9.9 ml/min. pour le DIONEX);
- le module de chromatographie qui comporte en ensemble de vannes assurant le passage correct des solutions à travers la colonne;

- un détecteur, constitué dans notre cas d'une cellule conductimétrique mesurant la conductivité électrique de l'éluat, mais qui peut être remplacé selon le type d'analyse à effectuer par un module fluorimétrique ou un colorimètre;

- une station d'acquisition et traitement des données assurant l'enregistrement et le traitement qualitatif et quantitatif des spectres.

La colonne contient une résine échangeuse d'ions, anionique ou cationique selon les analyses que l'on veut réaliser. Cette résine est le résultat de la polymérisation d'un mélange de styrène et divinylbenzène qui est sulfonaté (groupement  $\text{SO}_3\text{H}^+$  où  $\text{H}^+$  est échangeable). Elle est donc toujours échangeuse cationique au départ. Pour la rendre échangeuse anionique, on y greffe des amines quaternaires (groupement  $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$  avec  $\text{OH}^-$  échangeable). Lorsque l'on introduit la solution à analyser, les anions sont aussitôt fixés par la résine. Si l'on fait ensuite passer un éluant, il y a compétition entre les anions de celui-ci et ceux de l'échantillon, ce qui amène leur désorption et leur entraînement dans la colonne avec des vitesses différentes. La composition de l'éluant varie selon la colonne. Pour le type de colonne monté actuellement sur l'appareil DIONEX du LFS (colonne anionique AS4A), on utilise un mélange  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1.80 mM -  $\text{NaHCO}_3$  1.70 mM. A la sortie de la colonne, la conductivité est mesurée en permanence. Un système chimique et électronique (micro-membrane) annule la conductivité due à l'éluant, de manière à ne mesurer que les variations de conductivité liées au passage des différents anions. Celles-ci sont enregistrées par la station d'acquisition qui se charge des calculs en fin de mesure. Pour cela, il faut au préalable y mémoriser les temps de rétention des ions que l'on souhaite analyser ainsi que divers autres paramètres tels que l'atténuation que l'on donne au signal, la surface minimale pour qu'un pic soit retenu comme significatif, la pente nécessaire pour qu'un pic soit détecté.

### Domaine d'application

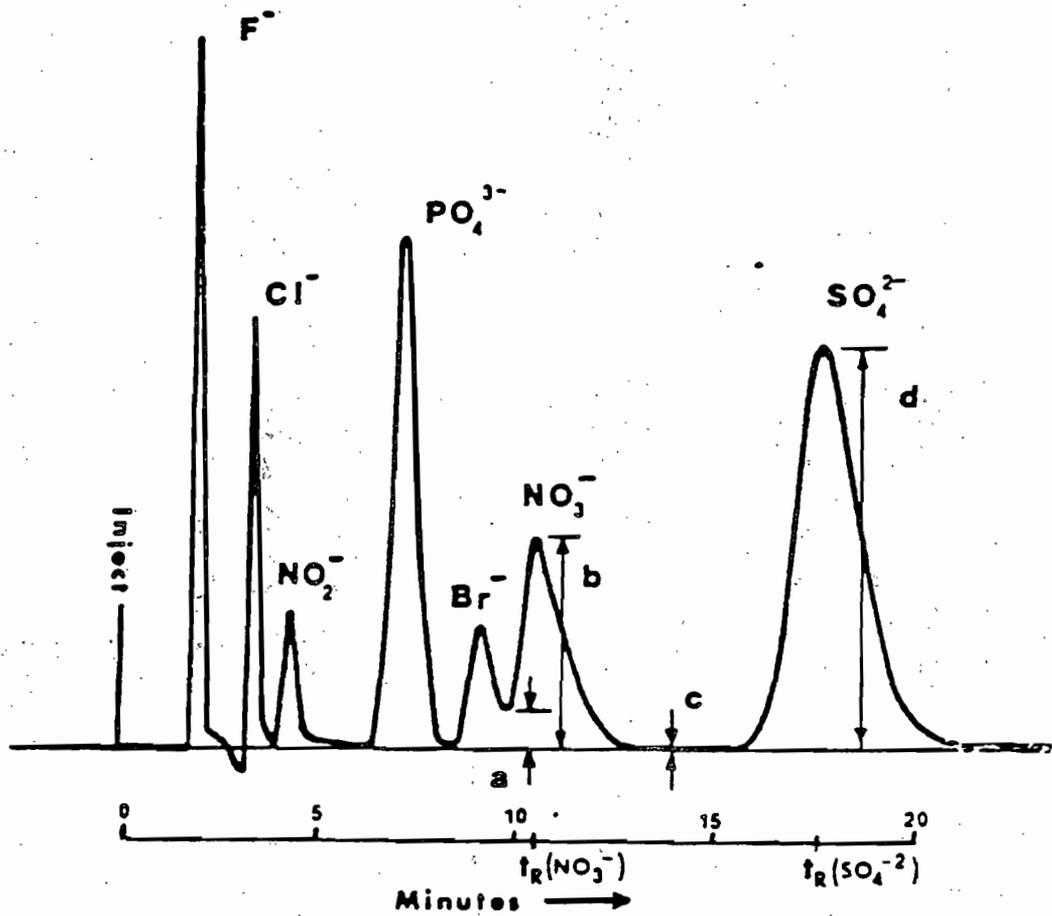
Le domaine d'application de la chromatographie ionique est très vaste et concerne particulièrement les analyses touchant à l'environnement au sens large: de nombreuses substances organiques telles les acides phénoliques, les carbamates, les aromatiques polynucléaires, les herbicides sont dosables en utilisant un réacteur chimique post-colonne et un détecteur UV-visible ou fluorimétrique. Dans le domaine minéral, pratiquement

tous les cations alcalins, alcalino-terreux ou métalliques sont dosables, mais la technique n'est pas souvent concurrentielle vis-à-vis des méthodes classiques d'absorption ou d'émission atomique, particulièrement au point de vue rapidité et prix de revient. Pour ce qui est des anions par contre, cette technique est très performante puisqu'elle permet d'obtenir rapidement ( $\pm 10$  minutes) et simultanément  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  et  $SO_4^{2-}$  avec une limite de détection de l'ordre d'1 ppm ou mieux. Elle est donc particulièrement bien adaptée à l'étude des milieux riches en sels minéraux (sols ou eaux) de part sa sensibilité et sa spécificité mais aussi grâce à ses possibilités multi-élémentaires. Il est à noter que  $HCO_3^-$  et  $CO_3^{2-}$  sont également dosables, mais moyennant l'utilisation d'un autre éluant.

### Précautions et limites

- Dégazage des réactifs
- Purge de l'air dans le circuit
- Eliminer les molécules organiques (filtre  $0.2\mu m$  + cartouche C18)
- Eliminer les anions trop concentrés dont les pics peuvent masquer les pics suivants (ex.  $Cl^-$  sur  $NO_2^-$ ) en utilisant des résines de garde
  - Amener les solutions dans le domaine d'étalonnage de l'appareil
  - Adapter l'éluant en vue d'une séparation plus efficace de certains ions
  - Contrôler la pression dans le circuit afin d'éviter le tassement des résines

## CALCUL DE LA RESOLUTION DES PICS ET DES TEMPS DE RETENTION



$\text{NO}_3^-$  : % résolution =  $(100) (1 - a/b)$   
 temps de rétention ( $t_R$ )  $\simeq 10,5$  minutes.

$\text{SO}_4^{--}$  : % résolution =  $(100) (1 - c/b)$   
 temps de rétention ( $t_R$ )  $\simeq 17,5$  minutes.

