

**Faculté des Sciences  
Département de Chimie**

**Laboratoire de Recherche  
*Spectrochimie et pharmacologie structurale***

**MEMOIRE DE MASTER EN CHIMIE**

**Spécialité : Chimie Physique et Analytique**

**Académique**

Sujet :

***Contribution à l'analyse de quelques eaux minérales et de  
puits par chromatographie ionique***

Présenter par : *SAIDI Oussama Abderrahmane*  
Soutenu le : *28 juin 2015*

**Membres de Jury :**

	Noms et Prénoms	Grade à Université ABB Tlemcen
Président	<i>Mr .DAHMANI.B</i>	<i>Professeur</i>
Examineur	<i>Mr .SELLLES.C</i>	<i>MCA</i>
Encadreur	<i>Mr.HAREK.Y</i>	<i>Professeur</i>

Année Universitaire 2014/2015

UNIVERSITE TLEMCEM  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

LABORATOIRE DE SPECTROCHIMIE ET PHARMACOLOGIE  
STRUCTURALE

LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE ET D'ELECTROCHIMIE

*Contribution à l'analyse de quelques eaux minérales et  
de puits par chromatographie ionique*

## Dédicaces

*Au nom de DIEU le Clément et le Miséricordieux Louange à ALLAH le Tout-puissant  
En tout premier lieu, je remercie le bon DIEU, tout puissant, de m'avoir donné la force pour  
survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.*

*Je dédie ce modeste travail :*

*Aux êtres les plus chers que j'ai au monde ; **Mes parents.***

*« Si je pouvais fleurir la terre de roses, si je pouvais illuminer le ciel entier  
d'étoiles scintillantes, je ne saurais jamais vous rendre, même un peu le bonheur et la lumière  
que vous avez toujours été dans ma vie».*

*A ma grande famille*

*A tous mes **professeurs** qui m'ont transmis le meilleur de leur savoir.*

*A tous mes **collègues** et spécialement **GHELLAI***

*Quand il y a la soif d'apprendre  
Tout vient à point à qui sait attendre*



## ***REMERCIEMENTS***

*J'adresse en premier lieu ma reconnaissance à notre **DIEU** tout puissant, de m'avoir permis d'en arriver là, car sans lui rien n'est possible.*

*Le présent mémoire a pu être réalisé grâce à la sollicitude, au soutien et aux encouragements de nombreuses personnes aux quelles il m'est particulièrement agréable d'adresser mes sincères remerciement.*

*Au terme de ce modeste travail, je ressens aussi bien la joie que le devoir de remercier tous ceux et toutes celles qui m'ont aidé de près ou de loin à l'élaboration de la présente étude et qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à ma formation scientifique.*

*A mon encadreur,*

*A **Mr. HAREK.Y** Professeur à l'université de Tlemcen, pour sa disponibilité, pour la confiance qu'il m'a accordé ainsi que pour ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.*

*Au Président du Jury,*

*A **Mr.DAHMANI.B** Professeur à l'université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury. Hommage respectueux,*

*A **Mr SELLES** Maître de conférences à l'université de Tlemcen, pour avoir accepté d'être membre du jury de ce mémoire. Vifs remerciements.*

*Je vous remercie sincèrement les techniciens de laboratoire spectroscopie et pharmacologie structurale.*

*Afin de n'oublier personne, mes vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui nous ont aidés à la réalisation de ce modeste mémoire.*



# Contribution à l'analyse de quelques eaux minérales et de puits par chromatographie ionique

---

## TABLE DES MATIERES

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<hr/> <b>CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</b> <hr/>	
<b>I : Histoire et signification de la chromatographie ionique .....</b>	<b>2</b>
<b>II : Bases théoriques de la chromatographie .....</b>	<b>4</b>
<b>II-1 : Classification et terminologie de la chromatographie .....</b>	<b>4</b>
<b>II-2 : Concepts théoriques de description de la chromatographie .....</b>	<b>10</b>
<b>III : Principes de base de la chromatographie ionique (CI).....</b>	<b>9</b>
<b>III-1 : Terminologie et position au sein de la CL.....</b>	<b>9</b>
<b>III-2 : L'échange ionique .....</b>	<b>10</b>
<b>III-3 : La formation de paires d'ions .....</b>	<b>11</b>
<b>III-4 : L'exclusion ionique .....</b>	<b>12</b>
<b>IV : Modèles de rétention de la chromatographie ionique .....</b>	<b>13</b>
<b>IV-1 : Modèles de rétention pour la chromatographie d'anions.....</b>	<b>14</b>
<b>IV-2 : Modèles de rétention pour la chromatographie de cations.....</b>	<b>21</b>
<b>V : Systèmes de détection en chromatographie ionique .....</b>	<b>24</b>
<b>V-1 : Méthodes de détection électrochimiques .....</b>	<b>25</b>
<b>V-2 : Méthodes de détection spectroscopiques .....</b>	<b>31</b>
<b>VI : Les phases stationnaires en chromatographie ionique .....</b>	<b>32</b>
<b>VI-1 : Vue d'ensemble sur les phases stationnaires courantes .....</b>	<b>32</b>
<b>VI-2 : Les phases stationnaires en chromatographie d'anions .....</b>	<b>34</b>
<b>VI-3 : Les phases stationnaires en chromatographie de cations .....</b>	<b>35</b>
<b>VI-4 : Échangeurs de cations à base de gel de silice .....</b>	<b>36</b>
<b>VI-5 : Échangeurs de cations à base de polymères organiques .....</b>	<b>36</b>
<b>VI-6 : Échangeurs de cations pelliculaires .....</b>	<b>36</b>
<b>VI-7 : Phases stationnaires en chromatographie par exclusion ionique .....</b>	<b>37</b>
<b>VII : Éluants en chromatographie ionique .....</b>	<b>37</b>
<b>VII- 1 : Chromatographie d'anions .....</b>	<b>38</b>
<b>VII- 2 : Chromatographie de cations .....</b>	<b>42</b>
<b>VII- 2.1 : Chromatographie d'ions alcalins, alcalino-terreux et ammonium détection</b>	

# Contribution à l'analyse de quelques eaux minérales et de puits par chromatographie ionique

---

Conductimétrie.....	42
<hr/> <b>CHAPITRE II: MATERIELS ET METHODES</b> <hr/>	
<b>I</b> : Consignes relatives à l'utilisation de l'appareil chromatographie ionique.....	<b>43</b>
<b>II</b> : Réactifs et instruments de mesure:.....	<b>44</b>
<b>II.1</b> : Instruments de mesure.....	<b>44</b>
<b>II.2</b> : Réactifs.....	<b>46</b>
<b>III</b> : Préparation des solutions.....	<b>48</b>
<b>III -1</b> : Préparation des étalons .....	<b>48</b>
<b>III -2</b> : Préparation des éluants .....	<b>49</b>
<b>IV</b> : Echantillonnages .....	<b>50</b>
<b>V</b> : Préparation des échantillons .....	<b>50</b>
<hr/> <b>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS</b> <hr/>	
<b>I.</b> Paramètres influençant sur la rétention des ions.....	<b>51</b>
<b>I-1</b> : Nature et force de l'ion éluant .....	<b>51</b>
<b>I-1.1</b> : Eluant simple d'acide faible : acide tartrique $(\text{CHOH})_2(\text{COOH})_2$ .....	<b>51</b>
<b>I-1.1</b> : Eluant simple d'acide fort: acide nitrique $\text{HNO}_3$ .....	<b>51</b>
<b>I.1.3.</b> Eluant complexant : Acide oxalique $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4.2\text{H}_2\text{O}$ .....	<b>52</b>
<b>I-2</b> : Variation de la sélectivité à l'aide d'agent complexant .....	<b>53</b>
<b>I.3</b> : Effet de la concentration en acide .....	<b>59</b>
<b>I-3.1</b> : Acide tartrique .....	<b>59</b>
<b>I-3.1</b> : Acide nitrique .....	<b>59</b>
<b>I.4</b> : Effet du débit .....	<b>60</b>
<b>II.</b> Application : analyse des eaux.....	<b>60</b>
<b>II.1.</b> Courbe d'étalonnage pour les quatre éléments.....	<b>62</b>
<b>II.2.</b> Eaux minérales.....	<b>64</b>
<b>II.3.</b> Eaux de puits.....	<b>65</b>
<b>II.3.1.</b> Région de Tlemcen (ville de Nedroma).....	<b>65</b>
<b>II.3.2</b> Puits de Bechar.....	<b>68</b>

# Contribution à l'analyse de quelques eaux minérales et de puits par chromatographie ionique

---

**Conclusion générale**

**Références bibliographiques**

**Annexes**

## Liste d'abréviation

- CI** : chromatographie ionique
- HPLC** : la chromatographie liquide à haute performance.
- TMA** : triméthyle ammonium,
- DMEA** : diméthyle éthanol ammonium,
- t<sub>R</sub>** : temps de rétention brut
- t<sub>S</sub>** : temps de rétention net
- t<sub>M</sub>** : temps mort
- V<sub>S</sub>** : volume de rétention net
- V<sub>m</sub>** : volume de rétention mort
- T** : le facteur d'asymétrie
- k'** : le facteur de rétention
- α** : La sélectivité
- R** : la résolution
- b<sub>0,5</sub>** : La largeur du pic à mi-hauteur,
- N** : Le nombre de plateaux théoriques (Height Equivalent to Theoretical Plate)
- N** : nombre de plateaux effectifs
- Λ** : représente l'irrégularité statistique du matériau
- d<sub>p</sub>** : est le diamètre moyen de par ticule dans la phase stationnaire
- D<sub>S</sub>** : coefficients de diffusion
- CCM** : chromatographie en couche mince
- CL** : Chromatographie liquide
- GC** : chromatographie en phase gazeuse
- RPC** : Reversed Phase Chromatography (chromatographie en phase inverse)

## Contribution à l'analyse de quelques eaux minérales et de puits par chromatographie ionique

---

- SEC** : Size Exclusion Chromatography (chromatographie par exclusion de taille)
- IPC** : Ion Pair Chromatography (la chromatographie par paire d'ions)
- IEC** : Ion Exclusion Chromatography (Chromatographie par exclusion ionique)
- A<sup>x-</sup>** : ion analyte
- E<sup>y-</sup>** : anions éluants
- Q** : capacités d'échange
- ADP** : acide 2,3-diaminopropionique
- PDCA** : pyridinedicarboxylic acid
- PAR** : 4-(2-pyridyle azo)-résorcine
- DMEA** : 2-diméthylaminoéthanol,
- TMA** : triméthylamine
- EDMA** : éthyldiméthylamine
- TEA** : triéthanolamine
- K** : La conductivité
- Λ** : La conductivité équivalente
- Λ<sub>∞</sub>** : La conductivité limite
- MSM** : Module de Suppression Metrohm
- OMS** : Organisation Mondiale de la santé
- CEE** : Communautés Européennes des eaux

## Liste des figures

- Figure I-1 :** Répartition des méthodes chromatographiques selon l'état physique des phases mobiles et stationnaires
- Figure I-2 :** Chromatogramme d'élution d'une séparation de chromatographie ionique avec schématisation des grandeurs principales
- Figure I-3 :** Distribution selon Gauss avec représentation des grandeurs principales
- Figure I-4 :** Représentation des termes individuels à partir de la théorie de van Deemter avec la courbe qui en résulte, faisant apparaître le débit optimal  $u_{opt}$
- Figure I-5 :** Schéma d'un système HPLC respectivement IC avec les principaux éléments
- Figure I-6 :** Représentation schématique du processus d'échange ionique dans la chromatographie ionique. A gauche: échange de cations, à droite: échange d'anions
- Figure I-7 :** Représentation schématique du modèle d'échange ionique statique en chromatographie par paire d'ions (IPC). Le principe de séparation est valable aussi bien pour les anions que pour les cations.
- Figure I-8 :** L'exclusion selon Donnan comme principe de séparation dans la chromatographie par exclusion ionique (IEC)
- Figure I-9 :** Dépendance du volume d'élution dans la chromatographie par exclusion ionique de la valeur  $pK_a$  correspondante de l'acide
- Figure I-10 :** Représentation graphique de l'équation 28 pour différentes combinaisons d'ions analytes et éluants chargés différemment [4]
- Figure I-11 :** Espèces ioniques de l'acide diaminopropionique
- Figure I-12 :** Construction d'une cellule de mesure de conductivité
- Figure I-13 :** Changement de la conductivité de l'éluant d'une séparation de chromatographie ionique d'un mélange de plusieurs substances. Les changements d'un éluant de forte conductivité sont représentés en rouge et ceux d'un éluant de faible conductivité en bleu.
- Figure I-14 :** Construction schématique d'un suppresseur «packedbed » pour un travail quasi-continu
- Figure I-15 :** Construction schématique d'un suppresseur membrane travaillant de manière continue.
- Figure I-16 :** Phases stationnaires utilisées couramment en chromatographie ionique [4]

## Contribution à l'analyse de quelques eaux minérales et de puits par chromatographie ionique

---

- Figure I-17 :** Structure d'échangeurs d'anions à surface fonctionnelle (a) et pelliculaire avec liaison mécanique (b).
- Figure I-18 :** Vue d'ensemble sur les groupes fonctionnels les plus importants, respectivement utilisés dans le cadre de ce travail.
- Figure I-19 :** Structures des acides carboxyliques les plus importants pour une utilisation avec la technique mono colonne.
- Figure II-1 :** Chromatographe ionique model (881 Compact IC pro) utilisé.
- Figure II-2 :** Chromatographe ionique model (930 Compact IC Flex 1)
- Figure II-3 :** pH-mètre utilisé
- Figure II-4 :** balance électronique utilisée
- Figure II-5 :** appareil de production d'eau ultra pure utilisée
- Figure II-6 :** les étalons commerciaux pour l'analyse des cations
- Figure II-7 :** Réactifs utilisé dans la préparation des étalons.
- Figure III-1 :** Solution standard – Éluant: 4 mmol/L d'acide tartrique seulement, mL/min)
- Figure III-2 :** Solution standard – Éluant: 1.7 mmol/L d'acide nitrique seulement mL/min)
- Figure III-3 :** Solution standard – Éluant: 1.7 mmol/L d'acide oxalique seulement mL/min)
- Figure III-4 :** Solution standard – Éluant: 5 mmol/L acide tartrique
- Figure III-5 :** Solution standard – Éluant: 5 mmol/L acide tartrique + 0.1 mmol/L acide dipicolinique
- Figure III-6 :** Solution standard – Éluant: 5 mmol/L acide tartrique + 0.25 mmol/L acide dipicolinique
- Figure III-7 :** Solution standard – Éluant: 5 mmol/L acide tartrique + 0.75 mmol/L acide dipicolinique
- Figure III-8 :** Solution standard – Éluant: 5 mmol/L acide tartrique + 1 mmol/L acide dipicolinique
- Figure III-9 :** Solution standard2 – Éluant: 1 mmol/L acide dipicolinique + x mmol/L acide tartrique
- Figure III.10:** Solution standard 2– Éluant: 1 mmol/L acide dipicolinique + x mmol/L acide nitrique
- Figure III-11:** Solution standard 2 – Éluant: 5 mmol/L acide tartrique + 1 mmol/L acide dipicolinique

## Contribution à l'analyse de quelques eaux minérales et de puits par chromatographie ionique

---

**Figure III-12:** Solution standard 1 pour la détermination des cations dans l'eau potable

**Figure III-13:** Solution standard 2 pour la détermination des cations dans l'eau potable

**Figure III-14:** Solution standard 3 pour la détermination des cations dans l'eau potable

**Figure III-15:** Solution standard 4 pour la détermination des cations dans l'eau potable

**Figure III-16:** Courbe d'étalonnage pour le Na.

**Figure III-17:** Courbe d'étalonnage pour le K.

**Figure III-18:** Courbe d'étalonnage pour le Ca.

**Figure III-19:** Courbe d'étalonnage pour le Mg.

**Figure III-20:** Eau minérale naturelle non gazeuse ifri.

**Figure III-21:** Eau minérale naturelle non gazeuse sfid.

**Figure III-22:** Eau de Nedroma: puits 1

**Figure III-23:** Eau de Nedroma: puits 1

**Figure III-24:** Eau de Nedroma: puits 1

**Figure III-25:** Teneurs en cation dans les eaux des différents puits de prélèvement.

**Figure III-26:** Courbe d'étalonnage pour le F

**Figure III-27:** Courbe d'étalonnage pour le CL

**Figure III-28:** Courbe d'étalonnage pour le Br

**Figure III-29:** Courbe d'étalonnage pour le  $\text{NO}_3^-$

**Figure III-30:** Courbe d'étalonnage pour le  $\text{PO}_4^{3-}$

**Figure III-31:** Courbe d'étalonnage pour le  $\text{SO}_4^{2-}$

**Figure III-32:** Eau de Bechar: puits 1

**Figure III-33:** Eau de Bechar: puits 2

**Figure III-34:** Eau de Bechar: puits 3

**Figure III-35:** Eau de Bechar: puits 4

**Figure III-36:** Teneurs en anions dans les eaux des différents puits de Bechar.

# Contribution à l'analyse de quelques eaux minérales et de puits par chromatographie ionique

---

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b>	: Histoire de l'échange ionique et de la chromatographie ionique en résultant
<b>Tableau I.2</b>	: Conductivité équivalente $\Lambda_{\infty}$ de quelques ions
<b>Tableau II.1</b>	: les solutions étalons pour la détermination des catins
<b>Tableau II.2</b>	: les solutions étalons pour la détermination des anions
<b>Tableau III.1</b>	: Composés – Expérience 1a
<b>Tableau III.2</b>	: Composés – Expérience 1b
<b>Tableau III.3</b>	: Composés – Expérience 1c
<b>Tableau III.4</b>	: Paramètres – Expériences 2.a jusqu'à 2.e
<b>Tableau III.5</b>	: Composés – Expérience 2.a
<b>Tableau III.6</b>	: Paramètres – Expérience 2.b
<b>Tableau III.7</b>	: Composés – Expérience 2.c
<b>Tableau III.8</b>	: Composés – Expérience 2.d
<b>Tableau III.9</b>	: Composés – Expérience 2.e
<b>Tableau III.10</b>	: Paramètres – Expérience 6
<b>Tableau III.11</b>	: les solutions étalons pour la détermination des catins.
<b>Tableau III.12</b>	: Quelques informations sur les courbes d'étalonnage.
<b>Tableau III.13</b>	: Composés – eau minérale naturelle non gazeuse : ifri
<b>Tableau III.14</b>	: Composés – eau minérale naturelle non gazeuse : sfid
<b>Tableau III.15</b>	: Composés – eau de Nedroma : puits 1
<b>Tableau III.16</b>	: Composés – eau de Nedroma: puits 2
<b>Tableau III.17</b>	: Composés – eau de Nedroma: puits 3
<b>Tableau III.18</b>	: Concentration des anions dans les solutions étalon.
<b>Tableau III.19</b>	: Quelques informations sur les courbes d'étalonnage.
<b>Tableau III.20</b>	: Composés – eau de Bechar: puits 1
<b>Tableau III.21</b>	: Composés – eau de Bechar: puits 2
<b>Tableau III.22</b>	: Composés – eau de Bechar: puits 3
<b>Tableau III.23</b>	: Composés – eau de Bechar: puits 4

# INTRODUCTION

---

# INTRODUCTION GENERALE

L'eau est un élément essentiel à la vie, l'approvisionnement de cette eau constitue un besoin majeur dans les différents domaines de la vie en raison de l'accroissement de la population et de son niveau de vie.

Cette ressource se faisant de plus rare et soumise à un risque croissant de pollution.

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels [1].

Dans cette étude on s'est proposé d'évaluer la teneur en quelques cations et anions dans quelques eaux de boisson embouteillées, eaux de sources et eaux de puits.

Les ions ciblés, sont les cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) et les anions ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Plusieurs méthodes sont utilisées pour doser les cations et des anions dans l'eau mais la chromatographie ionique est la méthode de choix.

La chromatographie ionique est une des méthodes employée en chimie pour l'analyse des constituants des mélanges complexes et des solutions. Elle se repose sur le principe de différence de taille et de charge des ions d'un échantillon et du système de mesure comprenant des phases stationnaire et mobile. Une mesure de la conductivité électrique permet une détection des entités ioniques. Un suppresseur chimique est utilisé pour réguler et optimiser le signal étudié.

Le but essentiel de ce travail est d'apprendre comment utiliser la technique chromatographie ionique pour doser les anions et les cations dans l'eau.

Le manuscrit est structuré en trois chapitres:

- Le premier chapitre est une description générale sur le principe de la chromatographie ionique.
- Le deuxième chapitre décrit les conditions expérimentales à savoir la préparation des étalons et les éluant utilisés et la mise en marche de la chromatographie ionique.
- Les résultats et discussions ont fait l'objet du troisième chapitre.

# CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

---

## I : Histoire et signification de la chromatographie ionique

La chromatographie ionique (CI) ou plus exactement la chromatographie par exclusion ionique débute au milieu du 19<sup>e</sup> siècle. Entre 1935 et 1950, les connaissances relatives à l'échange ionique et ses applications ont été énormément améliorées grâce au «Projet Manhattan». Les années 50 et 60 ont surtout permis de définir des modèles théoriques permettant l'interprétation de l'échange ionique ainsi que la compréhension de la chromatographie ionique, fondamentalement basée sur cet échange ionique. Dans les années 70, des détecteurs continus ont été mis en application et ont ainsi permis le passage de la chromatographie à basse pression à la chromatographie à haute pression ou à haute performance (HPLC).

**Tableau I.1** : Histoire de l'échange ionique et de la chromatographie ionique en résultant

Vers 1850	Sols en tant qu'échangeur d'ions pour $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ et $NH_4^+$	Thomson et Way	<b>CL</b>
1935	Polymères condensés sulfonés et aminés	Adams, Holmes (phénol/formaldéhyde)	
1942	Résine sulfonée PS/DVB en tant qu'échangeur de cations (projet Manhattan)	d'Alelio	
1947	Résine aminée PS/DVB en tant qu'échangeur d'anions	McBurney	
1953	Chromatographie par exclusion d'ions	Wheaton, Baumann	
1957	Échangeurs ioniques macroporeux	Corte, Meyer, Kunin entre autres	
1959	Principes de base de compréhension théorique	Helfferich	
1967-70	Échangeurs d'ions pelliculaires	Horvath, Kirkland	
1975	Chromatographie par exclusion d'ions avec détection conductimétrique à l'aide d'un «stripper»	Small, Stevens, Baumann	<b>HPLC</b>
1979	Détection conductimétrique sans «stripper»	Gjerde, Fritz, Schmuckler	
1976-80	Chromatographie ionique par paire d'ions	Waters, Bidlingmeier, Horvath entre autres	

Le terme «chromatographie ionique» fut introduit en 1975 avec l'apparition de la détection conductimétrique en combinaison avec une réduction de conductivité chimique, par Small, Stevens et Bauman; cette expression fut pendant longtemps utilisée à des fins de marketing. Entre temps, le terme abrégé chromatographie ionique s'est établi en tant que terme général pour les méthodes de la chromatographie par échange ionique, par exclusion ionique et par paire d'ions, à l'intérieur de la chromatographie liquide haute performance (HPLC) [1]. De

nos jours, c'est justement dans le domaine de la détermination des anions que la CI joue un rôle primordial, alors que la détermination des cations est de préférence réalisée à l'aide de méthodes spectrométriques atomiques communes.

Le domaine d'application de la chromatographie d'anions se situe aujourd'hui dans le contrôle routinier de systèmes aqueux; l'analyse de l'eau potable jouant ici un rôle tout particulier [2, 3, 4]. D'autre part, la CI est utilisée également pour l'analyse d'éléments se trouvant sous forme anionique ou complexe et ceci plus particulièrement lors de problèmes dans le cadre de la protection de l'environnement. Le troisième domaine d'application de la chromatographie ionique est l'analyse des ultra-traces dans des produits chimiques de procédés de haute pureté, tels qu'ils sont utilisés par exemple dans l'industrie des semi-conducteurs.

Les matériaux de remplissage de colonne de chromatographie d'anions disponibles dans le commerce sont de faible capacité d'échange variant, en règle générale, entre 50 et 100  $\mu\text{mol}$  par colonne de séparation. Cela provient du fait que la détection conductimétrique est utilisée de préférence. Plus la conductivité propre du système d'élution est faible, plus la sensibilité atteinte est importante. Les échangeurs d'anions de faible capacité permettent l'utilisation de solutions à base de NaOH très diluées ou de tampons à base de carbonate, dont la conductivité propre peut encore être réduite de manière chimique (phénomène connu sous le nom de suppression chimique) [2, 4].

De nos jours, dans le domaine de la chromatographie d'anions, ce sont la plupart du temps des groupes fonctionnels de type I (triméthyle ammonium, TMA) et type II (diméthyle éthanol ammonium, DMEA) qui sont utilisés. Comme la véritable interaction entre la phase stationnaire et les anions analytes a lieu au niveau du groupe fonctionnel, cela signifie que la structure de ce dernier joue un rôle fondamental quant aux caractéristiques de sélectivité du matériau de remplissage. D'après de très récents développements, la polarité des groupes fonctionnels, pouvant être contrôlée par le nombre de groupes de type hydroxyéthyle ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) restants sur l'azote quaternaire, est d'une importance toute particulière [2, 4].

Le terme chromatographie ionique inclue tous les modes de séparation d'espèces ioniques à l'intérieur de l'HPLC avec détection en ligne et est ainsi largement indépendant des limites posées par les appareillages [5]. Grâce à l'importante sélection de colonnes de séparation, de systèmes d'élution et de détecteurs, la CI est devenue la méthode de choix, surtout pour l'analyse des anions. En effet, il n'existe que peu de procédés de séparation des anions. En

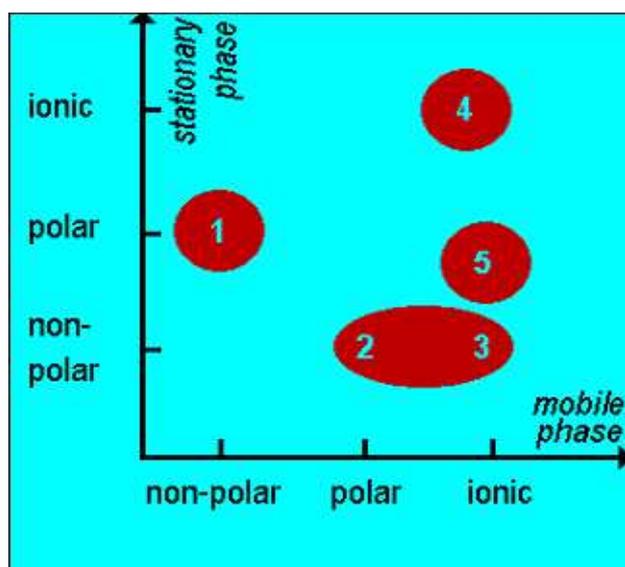
outre, ceux-ci ne sont que peu adaptés à une application pratique. Les procédés gravimétriques et volumétriques sont limités par leur sensibilité et leur sélectivité. Même les développements fulgurants de la chromatographie gazeuse à partir de 1965 n'ont pas apporté les avantages comptés pour les anions, parce que les ions non volatils doivent tout d'abord être dérivés et que la sensibilité n'est pas suffisante pour assouvir les exigences actuelles de l'analyse des traces [6]. Pour l'analyse des cations, il existe des alternatives performantes à la CI, basées sur la spectrométrie atomique, telles que l'ICP-AES/MS. Contrairement à l'analyse des anions, l'analyse chromatographique des cations n'est donc pas nécessairement la méthode idéale. La chromatographie de cations possède cependant un certain intérêt dans le domaine de l'analyse des alcalins et alcalino-terreux, par exemple pour la détermination de l'azote-ammonium, dans le domaine de l'analyse des eaux potables. Lors de la spéciation de composés ioniques, la CI en combinaison avec des détecteurs élémentaires spécifiques est indispensable. Les travaux de Haddad et al. et Weiss [2, 4] donnent une bonne vue d'ensemble des différentes applications de la CI dans les divers domaines de l'analyse.

## **II : Bases théoriques de la chromatographie**

### **II.1 : Classification et terminologie de la chromatographie**

La chromatographie est un procédé physico-chimique permettant la séparation de substances en mélange. L'effet de séparation est basé sur la distribution de ces substances entre une phase stationnaire et une phase mobile qui se dirige dans une direction définie [7, 8]. Les différentes techniques de la chromatographie sont organisées selon l'état physique de ces deux phases:

Une autre différenciation entre les méthodes chromatographiques peut être faite suivant les procédés de base intervenant pendant la séparation, tels qu'adsorption ou distribution, ou bien selon le type de technique utilisée (sur colonne ou plane) [9].



### Groupe 1 - CCM + HPLC

1. En phase normale
2. En phase inverse

### Groupe 2 – CI

3. Paire d'ions
4. Echange d'ions
5. Exclusion d'ions

**Figure I.1 :** Répartition des méthodes chromatographiques selon l'état physique des phases mobiles et stationnaires

### Paramètres de rétention

Si on prend en considération un mélange de substances et que l'on impose à ce mélange une séparation chromatographique, on observe pour chaque composé un équilibre de distribution entre la phase mobile et la phase stationnaire. Une séparation de substances n'est alors réalisée avec succès que lorsque les coefficients de distribution  $D$  des composés diffèrent suffisamment les uns des autres.  $D$  est défini comme le rapport des concentrations d'une substance  $A$  dans la phase stationnaire (index  $S$ ) et la phase mobile (index  $M$ ):

$$D_A = \frac{[A]_S}{[A]_M} \quad (1)$$

Il en résulte que les substances possédant un coefficient de distribution  $D$  élevé sont plus long temps retenues que celles possédant une faible valeur de  $D$ . Le processus de séparation chromatographique est schématisé sous la forme d'un chromatogramme, représentant le signal du détecteur en fonction du volume d'élution de la phase mobile ou du temps. Le chromatogramme correspond ainsi à un profil de concentration ou de masse en fonction du temps. Le signal du détecteur doit être proportionnel à la concentration d'un analyte en fin de processus de séparation [8].

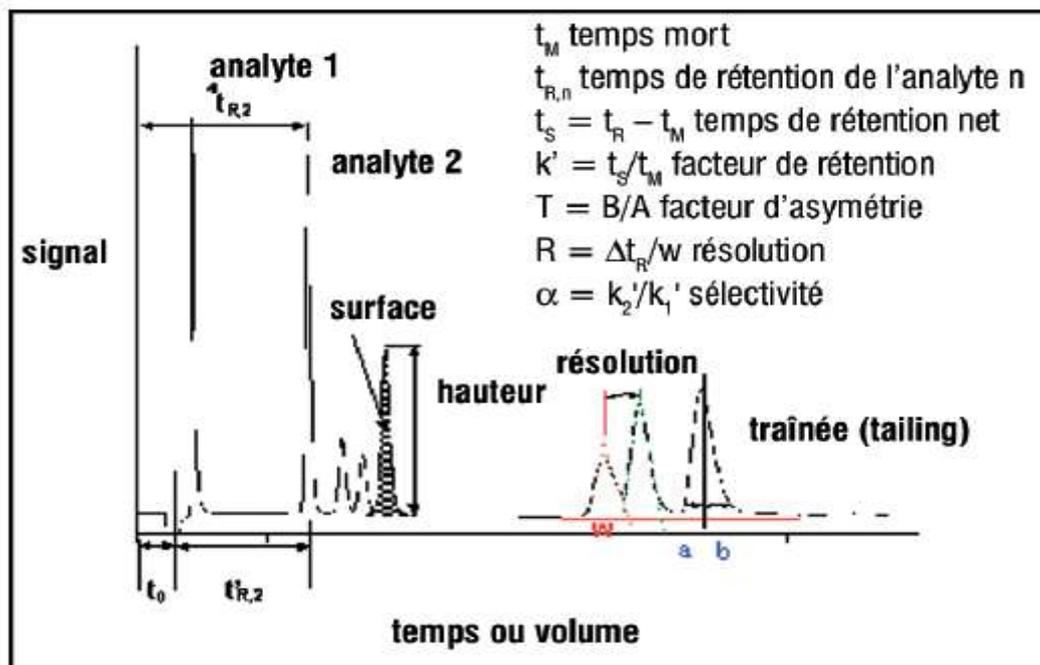
Le temps de résidence ou temps de rétention brut  $t_R$  d'une substance sur la phase stationnaire est obtenu, comme représenté dans l'équation 2, en additionnant le temps de rétention net  $t_S$  (correspondant au temps de résidence réel pendant le processus de séparation) et le temps de passage de la phase mobile sans interaction, le temps mort  $t_M$ .

$$t_R = t_s + t_M \quad (2)$$

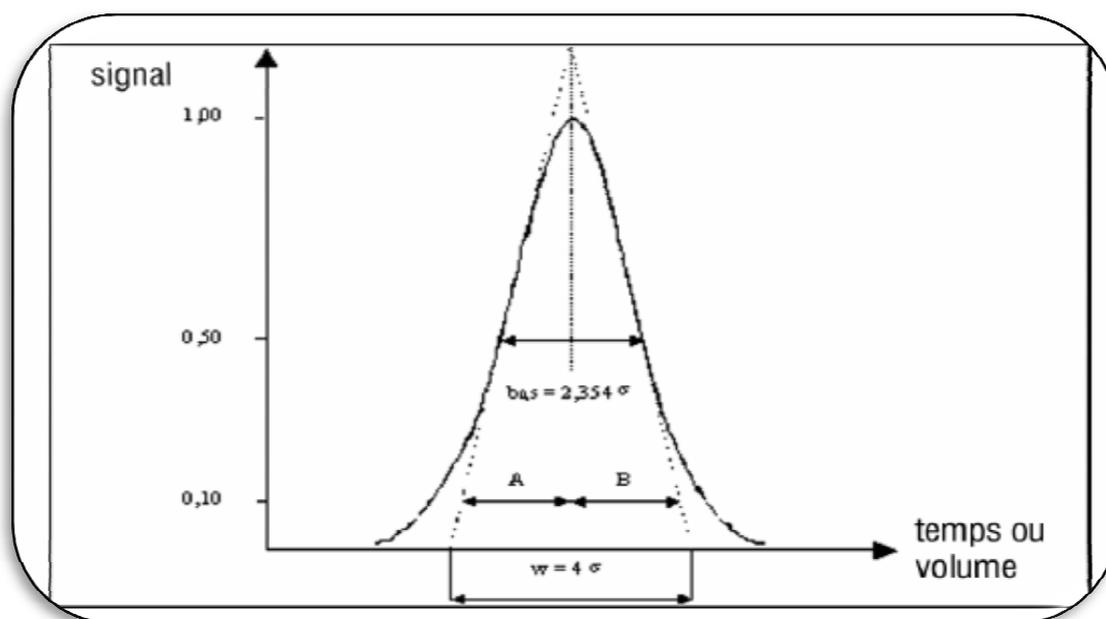
À cause de la formation de chemins préférentiels, de la diffusion des composés ou d'irrégularités pendant l'installation de l'équilibre entre phase mobile et phase stationnaire, il est possible que des particules passent la phase stationnaire plus rapidement ou plus lentement qu'escompté, par rapport au temps de rétention net  $t_s$ . C'est la raison pour laquelle un chromatogramme n'est pas seulement composé de signaux bien pointus mais, dans le cas idéal, de pics gaussiens (voir figure I.2).

Les processus de diffusion prennent une importance plus particulière sur la phase stationnaire lorsque le temps de résidence augmente. C'est pourquoi on observe un élargissement du pic lorsque le temps de rétention de la substance augmente. Ce phénomène est par ailleurs caractéristique de tout procédé chromatographique.

Comme mentionné plus haut, un pic de chromatogramme ressemble, dans le cas idéal, à une distribution selon Gauss (figure I.3).



**Figure I.2 :** Chromatogramme d'élution d'une séparation de chromatographie ionique avec schématisation des grandeurs principales



**Figure I.3 :** Distribution selon Gauss avec représentation des grandeurs principales

La largeur du pic à mi-hauteur, notée  $b_{0,5}$ , correspond à 2,354 fois l'écart-type de la distribution. La largeur de base  $w$  est définie comme la distance obtenue entre les deux points d'intersection des tangentes aux points d'inflexion (à la montée et à la descente) avec l'axe  $x$ . Cette largeur égale quatre fois l'écart-type de la fonction de Gauss. Ces deux grandeurs sont essentielles pour évaluer l'efficacité d'une colonne de séparation chromatographique et peuvent être utilisées pour le calcul du nombre de plateaux, dans le cas de pics gaussiens.

Les pics non idéaux peuvent être décrits à l'aide de ce qu'on appelle le facteur d'asymétrie  $T$ . Ce dernier est défini comme le rapport entre les distances  $A$  et  $B$  entre les verticales centrales et les pentes de distribution à 10% de la hauteur (voir figures 2 et 3) et peut être calculé de la façon suivante:

$$T = \frac{B}{A} \quad (3)$$

Pour les pics de Gauss,  $T = 1$  car le pic est parfaitement symétrique. Les déviations vers des valeurs  $T$  supérieures à 1 sont appelées «tailing» et celles vers des valeurs inférieures sont dénommées «fronting». En pratique, il est préférable d'obtenir des facteurs d'asymétrie  $T$  entre 0,9 et 1,1.

### **Facteur de rétention, sélectivité et résolution**

Comme le temps de rétention brut  $t_R$  dépend fortement des conditions chromatographiques, il n'est caractéristique d'une substance que lorsque ces conditions sont bien définies. Dans ce

cas, il est ensuite utilisable pour une identification qualitative. C'est la raison pour laquelle on introduit une grandeur sans unité, le facteur de rétention  $k'$ , qui permet de s'affranchir des conditions chromatographiques. Il permet de quantifier le temps de parcours total du composé par rapport au temps passé en contact avec la phase stationnaire [8]. D'un point de vue mathématique, le facteur de rétention est défini comme le produit du coefficient de distribution  $D$  avec le rapport des volumes  $V_S/V_M$  de la phase stationnaire et la phase mobile. Le facteur de rétention peut également être exprimé par le rapport entre temps de rétention net  $t_S$  et temps mort  $t_M$ . Un dernier mode de calcul utilise la longueur  $L$  du chemin de séparation et la vitesse  $u$  de la phase mobile (équation 4).

$$K' = D \cdot \frac{V_S}{V_M} = \frac{t_S}{t_M} = \frac{U \cdot t_R}{L} - 1 \quad (4)$$

Pour des valeurs faibles de  $k'$ , une substance est éluée peu de temps après le temps mort, ou dans un volume faiblement supérieur au volume mort du système de chromatographie. La séparation est alors inefficace. Si la valeur de  $k'$  est très grande, la séparation est correcte mais le temps de résidence sur le chemin de séparation est très important, ce qui entraîne un élargissement du pic. En pratique, le facteur de rétention devrait se trouver entre 2 et 5.

Deux analytes sont suffisamment séparés lorsque leurs facteurs de rétention diffèrent suffisamment les uns des autres. La sélectivité  $\alpha$ , dénommé également facteur de séparation relatif, donne une information quant au pouvoir de séparation de deux substances et est défini de la manière suivante:

$$\alpha = \frac{t_{R2} - t_M}{t_{R1} - t_M} = \frac{t_{S2}}{t_{S1}} = \frac{K'_2}{K'_1} \quad K'_2 > K'_1 \quad (5)$$

S'il s'avère impossible de séparer deux substances, on a  $\alpha = 1$  et on obtient une coélution. Plus  $\alpha$  est grand, meilleure est la séparation. Cependant, la durée de séparation augmente également lorsque  $\alpha$  augmente; c'est la raison pour laquelle, en pratique, on essaie de se rapprocher le plus possible d'une sélectivité  $\alpha$  de l'ordre de 1,5 [10].

La sélectivité ne donne aucune information quant à la qualité d'un processus de séparation. La résolution  $R$  prend en considération non seulement les positions relatives des pics les uns par rapport aux autres, mais également leurs largeurs à mi-hauteur,  $b_{0,5}$  ainsi que leurs largeurs de base  $w$ , comme l'indique l'équation 6.

$$R = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{\frac{(w_1 + w_2)}{2}} = \frac{2 \cdot \Delta t_R}{w_1 + w_2} = 1.177 \cdot \frac{t_{R2} - t_{R1}}{b_{(0.5)1} + b_{(0.5)2}} \quad (6)$$

Si la différence des temps de rétention de deux pics est grande par rapport à leurs largeurs de base, ou leurs largeurs à mi-hauteur, on obtient alors une haute résolution. En supposant une symétrie de pic idéale, il est encore possible d'identifier deux substances lorsque  $R = 0,5$ . Pour des séparations qualitatives, il est préférable d'avoir  $R = 1$  (séparation  $4 \sigma$ ), pour une quantification, il est préférable d'avoir une résolution variant de  $R = 1,2$  à  $1,5$  [10]. Des résolutions de l'ordre de  $R \geq 2$  (séparation  $8 \sigma$ ) ne sont pas souhaitables, car elles impliquent des temps d'analyse très longs.

### III : Principes de base de la chromatographie ionique (CI)

#### III.1 : Terminologie et position à l'intérieur de la CL

La chromatographie par échange ionique ou chromatographie ionique (CI) représente un sous-groupe de l'HPLC. Selon l'IUPAC, la chromatographie par échange ionique est définie de la manière suivante [7, 8]:

«La séparation en chromatographie par échange ionique est basée sur les différences d'affinité d'échange ionique des différents analytes. Lorsque des ions inorganiques doivent être séparés et détectés à l'aide d'un détecteur de conductivité ou par détection UV indirecte, on appelle cela de la chromatographie ionique».

Pour diverses raisons, cette définition n'est malheureusement que peu satisfaisante. La technique de détection devrait être observée indépendamment du mécanisme de séparation. De plus, la thèse d'une restriction du terme 'chromatographie ionique' à des ions inorganiques n'est pas du tout plausible, puisqu'en pratique, il est souvent possible de déterminer simultanément et d'identifier avec un système défini aussi bien des ions organiques qu'inorganiques.

Une autre définition plus ancienne de la chromatographie ionique paraît plus appropriée [11]:

«La chromatographie ionique regroupe toutes les séparations rapides de chromatographie liquide d'ions sur des colonnes en couplage on-line avec un détecteur à cellule continu permettant détection et quantification.»

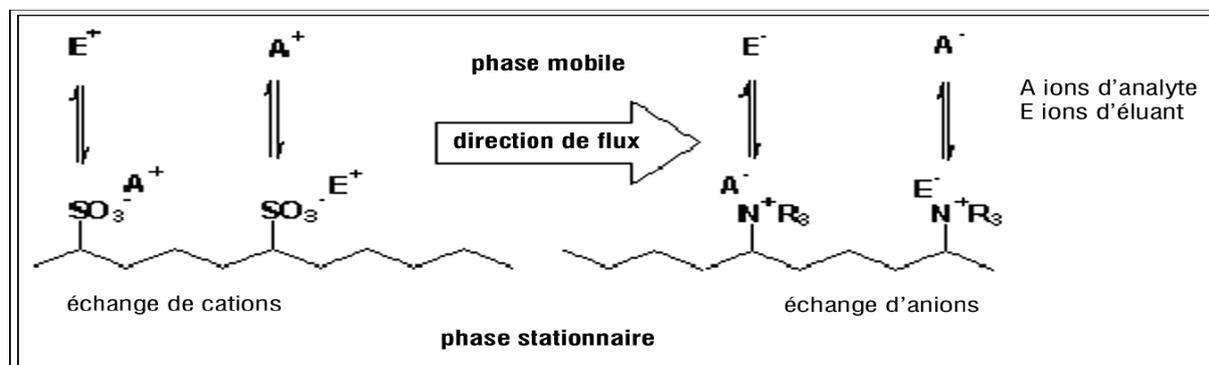
Cette définition caractérise la chromatographie ionique indépendamment du mécanisme de séparation et de détection, mais pose également une limite: celle de l'échange ionique classique. Les principes de séparation suivants jouent un rôle en chromatographie ionique:

- Échange ionique
- Formation de paire d'ions
- Exclusion ionique

Les méthodes chromatographiques sont définies selon le mécanisme de séparation appliqué. La chromatographie par échange d'ions est dénommée de nos jours plus simplement chromatographie ionique (CI); la chromatographie par paire d'ions (en anglais: IPC, Ion Pair Chromatography) et chromatographie par exclusion ionique (en anglais: IEC, Ion Exclusion Chromatography) jouent le rôle d'applications spéciales.

### III.2 : L'échange ionique

La chromatographie par échange ionique (CI) est basée sur une réaction chimique se déroulant de manière stœchiométrique entre les ions d'une solution et une matière solide quelconque portant des groupes fonctionnels et ayant la propriété de fixer des ions grâce à des forces électrostatiques. Dans la chromatographie ionique cationique, les groupes fonctionnels sont, dans le cas le plus simple, des groupes d'acide sulfoniques et dans la chromatographie ionique anionique, des groupes ammonium quaternaires. En principe, il est possible que des ions chargés identiquement puissent être échangés de façon réversible entre les deux phases. Les processus d'échange ionique atteignent alors un état d'équilibre. L'affinité des ions concernés avec les groupes fonctionnels de la phase stationnaire va imposer le côté dans lequel l'équilibre va prendre place. La figure I.6 montre schématiquement les processus ayant lieu lors de l'échange de cations et d'anions. Les ions analytes, qui sont en concurrence avec les ions éluants E, sont dénommés par la lettre A.

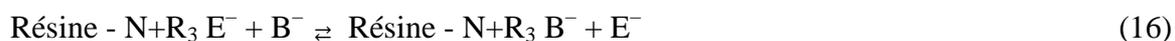


**Figure I.6 :** Représentation schématique du processus d'échange ionique dans la chromatographie ionique. A gauche: échange de cations, à droite: échange d'anions

#### Aspects thermodynamiques du processus d'échange ionique

Les échangeurs ioniques sont normalement constitués de phases solides sur lesquelles des groupes ioniques sont fixés en surface. En raison des conditions d'électro neutralité, un contre-ion se trouve toujours à proximité des groupes fonctionnels. Le contre-ion provient en principe de la phase mobile et est pour cette raison appelé ion éluant. Si on introduit un

échantillon comportant deux ions analytes  $A^-$  et  $B^-$ , ces derniers prennent alors pour un court instant la place des ions éluant  $E^-$  et sont retenus à la charge fixée, jusqu'à ce qu'ils soient de nouveau échangés de leur côté, par un ion éluant. Pour la chromatographie ionique anionique, on a alors les équilibres réversibles suivants:



Grâce aux affinités différentes de  $A^-$  et  $B^-$  vis à vis des groupes fonctionnels, il est possible de réaliser une séparation des composés. La constante d'équilibre  $K$  est également appelée coefficient de sélectivité et se calcule pour l'anion  $A^-$ , de la façon suivante:

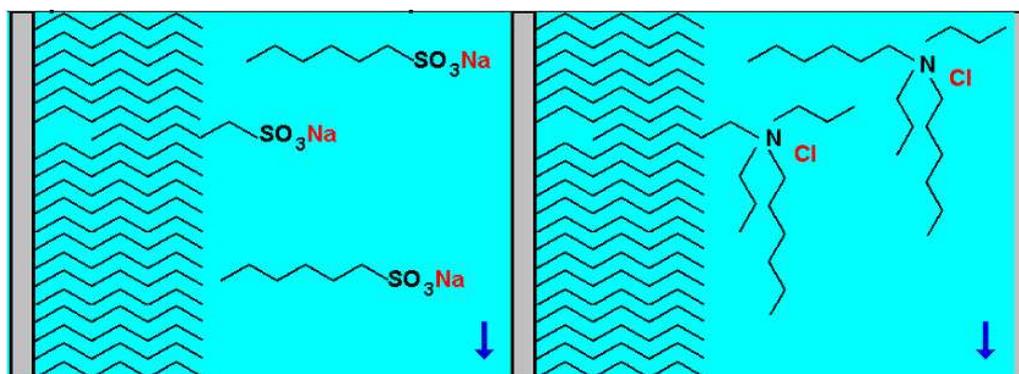
$$K_A + \frac{[\text{résine}-N^+R_3A^-] \cdot [E^-]}{[\text{résine}-N^+R_3E^-] \cdot [A^-]} = \frac{[A^-]_S \cdot [E^-]_M}{[E^-]_S \cdot [A^-]_M} \quad (17)$$

Si on suppose que la concentration des ions éluants est très largement supérieure à celle des ions analytes, on peut considérer  $[E^-]$  constant dans la phase mobile comme dans la phase stationnaire. On peut ainsi calculer le coefficient de distribution  $DA$  (équation 1) et le facteur de rétention  $k'_A$  (équation 4). Théoriquement, de tels calculs ne sont permis que lorsque les concentrations dans l'équation 17 correspondent aux activités; cependant cela n'est vrai que dans le cas de dilutions infinies [12]. Les activités des ions dans la phase stationnaire sont en principe inaccessibles [4]. On considère les activités comme négligeables dans le cas des échangeurs ioniques de faibles capacités (les plus souvent utilisés) car ils ne peuvent être utilisés qu'avec des phases mobiles composées d'électrolytes très dilués. Cette simplification n'est plus valable ni pour les matériaux de forte capacité (>200 mmol/g), ni pour les éluants concentrés. Ces derniers montrent un comportement déviant fortement du comportement «idéal».

### III.3 : La formation de paires d'ions

La chromatographie par paire d'ions permet de séparer les mêmes analytes que la chromatographie par échange d'ions. Le mécanisme de séparation est cependant totalement différent. Les matériaux à phase inverse complètement apolaires, connus de la chromatographie par distribution, sont utilisés comme phases stationnaires. Un réactif de paire d'ions constitué de tensioactifs anioniques ou cationiques (sels tétra alkyle ammonium ou acides n-alkyle sulfoniques) est ajouté à l'éluant. Les réactifs à formation de paire d'ions forment avec les ions analytes de charge opposée une paire d'ions non chargée, qui peut être retenue sur la phase stationnaire grâce à des interactions hydrophobes. En raison des

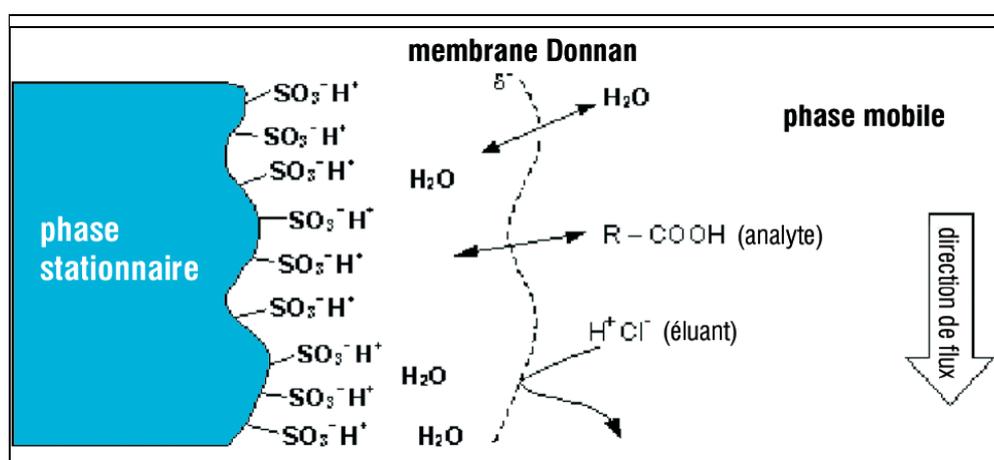
constantes de formation des paires d'ions et de leur adsorption plus ou moins forte, il est possible d'effectuer une séparation. La figure I.7 montre de manière simplifiée un modèle statique d'échange ionique, où l'on considère que c'est seulement après une adsorption du réactif à formation de paire d'ions sur la phase stationnaire qu'une interaction avec l'analyte a lieu.



**Figure I.7 :** Représentation schématique du modèle d'échange ionique statique en chromatographie par paire d'ions (IPC). Le principe de séparation est valable aussi bien pour les anions que pour les cations.

#### III.4 : L'exclusion ionique

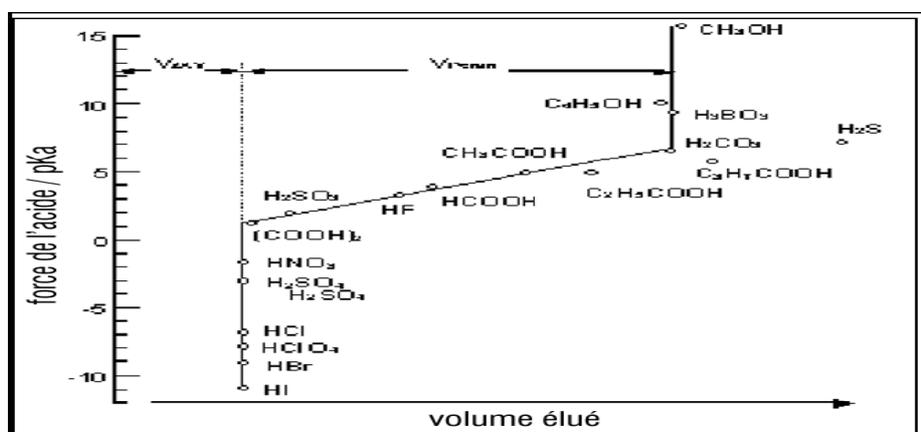
La chromatographie par exclusion ionique (en anglais: IEC, Ion Exclusion Chromatography) permet avant tout la séparation d'acides ou de bases faibles [2, 4]. L'IEC joue un rôle important lors de la détermination d'acides faibles tels que les acides carboxyliques, les hydrures de carbone, les phénols ou les acides aminés. La figure 8 montre le principe de séparation de l'IEC, avec l'exemple d'un acide carboxylique R-COOH.



**Figure I.8 :** L'exclusion selon Donnan comme principe de séparation dans la chromatographie par exclusion ionique (IEC)

En IEC, on utilise souvent un échangeur de cations complètement sulfoné, dont les groupes acides sulfoniques sont électriquement neutres grâce aux protons jouant le rôle de contre-ions. Dans les éluants aqueux, les groupes fonctionnels sont hydratés. L'enveloppe hydratée est limitée par une membrane imaginaire chargée négativement (membrane Donnan). Cette dernière n'est perméable que pour les molécules non chargées et non dissociées, telles que les molécules d'eau. Les acides carboxyliques organiques peuvent être séparés lorsque des acides minéraux forts (tels que l'acide sulfurique) sont utilisés comme phase mobile. Les acides carboxyliques faibles ont des constantes d'acidité (valeurs pKa) faibles et se trouvent donc sous une forme pratiquement non dissociée dans un éluant fortement acide. Ils peuvent alors traverser la membrane Donnan et être adsorbés sur la phase stationnaire, pendant que les ions sulfates de l'acide sulfurique complètement dissociés sont exclus.

La figure I.9 montre une dépendance typique du volume d'élution d'un acide (de constante pKa) pour une séparation par exclusion ionique. Des adsorptions superposées (acides carboxyliques à longues chaînes, H<sub>2</sub>S) et les limites du domaine de travail pratique sont faciles à reconnaître. La séparation d'acides carboxyliques est réalisée finalement grâce à la différence de leurs valeurs pKa.



**Figure I.9 :** Dépendance du volume d'élution dans la chromatographie par exclusion ionique de la valeur pKa correspondante de l'acide

#### IV : Modèles de rétention de la chromatographie ionique

Dans le cas idéal, la rétention d'un analyte en chromatographie ionique est déterminée par son affinité vis à vis des groupes fonctionnels de l'échangeur ionique. Cette affinité peut être décrite par la formulation d'une réaction chimique, la réaction de l'échange ionique, et peut être expliquée par la loi d'action de masse.

Les expériences présentées dans les modèles de rétention suivants essaient de donner une prédiction quant au comportement de rétention des analytes sous des conditions chromatographiques particulières. Si les modèles résultant sont capables d'expliquer les observations macroscopiques, on peut alors par exemple optimiser un système d'éluant en vue d'un problème de séparation particulier.

#### IV. 1 : Modèles de rétention pour la chromatographie d'anions

Les observations suivantes prennent tout d'abord en considération uniquement le mécanisme de chromatographie ionique le plus simple: le déplacement isoionique. L'exemple concret est basé sur la chromatographie d'anions, mais des observations identiques sont également observées pour la chromatographie de cations. Lorsqu'un agent complexant est ajouté à l'éluant, il faut davantage développer le modèle de rétention.

##### Modèles de rétention pour éluants avec un anion

Si on suppose que l'électro neutralité est vérifiée, l'approche la plus simple est celle où un seul ion éluant  $E^{y-}$  rentre en compétition avec un ion analyte  $A^{x-}$  pour un groupe fonctionnel de la phase stationnaire [4]. La concentration des anions éluants  $E^{y-}$  est alors constante dans le temps (élution isocratique).

Les sites d'échange de la colonne de séparation de capacité  $Q$  sont, en début du processus chromatographique, occupées par des anions éluants  $E^{y-}$ . Si un échantillon comportant l'anion analyte  $A^{x-}$  est introduit, on observe alors entre phase stationnaire (index  $S$ ) et phase mobile (index  $M$ ) l'installation de l'équilibre suivant:



Selon la loi d'action de masse, l'équilibre peut être décrit par une constante d'équilibre thermodynamique. On obtient, en prenant en considération l'activité des ions participants, la constante d'équilibre thermodynamique suivante:

$$K = \frac{[A_S^{x-}]^y \cdot [E_M^{y-}]^x}{[A_M^{x-}]^y \cdot [E_S^{y-}]^x} \cdot \frac{y_{A_S^{x-}}^y \cdot y_{E_M^{y-}}^x}{y_{A_M^{x-}}^y \cdot y_{E_S^{y-}}^x} \quad (19)$$

Comme les activités des ions participants dans la phase stationnaire et la phase mobile ne peuvent être déterminées, l'activité dans la phase stationnaire est négligée et assimilée à 1.

Si pour l'anion analyte  $A^{x-}$ , on introduit deux grandeurs connues du chapitre 3.2.1, le coefficient de distribution  $D_A$  et le facteur de rétention  $k'_A$ ,

$$D = \frac{[A]_S}{[A]_M} \text{avec } K'_A = D_A \cdot \frac{V_S}{V_M} \quad (20)$$

On peut alors convertir l'équation 19, en incluant ces quantités et en négligeant les activités comme décrit ci-dessous:

$$K_{A,E} = \left( K'_A \cdot \frac{V_M}{V_S} \right)^y \left( \frac{[E_M^{y-}]}{[E_S^{y-}]} \right)^x \quad (21)$$

Comme la concentration des ions éluants E est, en règle générale, supérieure à la concentration des anions analytes  $A^{x-}$  de plusieurs ordres de grandeur, on obtient une bonne approximation en faisant l'hypothèse que tous les groupes fonctionnels sont occupés par  $E^{y-}$ . En suivant cette hypothèse, la concentration en  $E^{y-}$ , non déterminable dans la phase stationnaire peut alors être remplacée par les paramètres plus accessibles que sont la capacité Q et la charge de l'anion éluant y:

$$[E_S^{y-}] = \frac{Q}{y} \quad (22)$$

Ceci signifie que l'équation 21 peut être convertie en:

$$K_{A,E} = \left( K'_A \cdot \frac{V_M}{V_S} \right)^y \cdot \left( \frac{Q}{y} \right)^x [E_M^{y-}]^x \quad (23)$$

Le facteur de rétention  $k'_A$  de l'anion analyte  $A^{x-}$  est facile d'accès grâce au chromatogramme. L'équation 23 est alors résolue pour cette quantité.

$$K'_A = \frac{V_S}{V_M} (K_{A,E})^{\frac{1}{y}} \left( \frac{Q}{y} \right)^{\frac{x}{y}} [E_M^{y-}]^{-\frac{x}{y}} \quad (24)$$

Cette équation est d'une importance particulière pour la chromatographie d'anions, car elle livre une relation quantitative entre le facteur de rétention  $k'_A$  et quelques paramètres accessibles expérimentalement, tels que la concentration de l'éluant et la capacité d'échange. En pratique, pour plus de clarté, on travaille avec la version logarithmique de l'équation 24.

$$\log K'_A = \frac{1}{y} \log K_{A,E} + \frac{x}{y} \log \frac{Q}{y} + \log \emptyset - \frac{x}{y} \log E_M^{y-} \text{ avec } \emptyset = \frac{V_S}{V_M} \quad (25)$$

À partir de l'équation 25, on obtient tout d'abord les conséquences suivantes:

- Une augmentation de la concentration de l'éluant  $[E^{y-}]$  accélère l'élution
- Des facteurs de rétention plus élevés sont obtenus lors de constantes d'équilibre plus grandes  $K_{A,E}$ , de capacités d'échange Q plus hautes et un rapport phase-volume  $\Phi$  plus élevé.
- Les analytes multivalents  $A^{nx-}$  sont retenus plus longtemps que les monovalents  $A^{x-}$ ,

– Au moins aussi longtemps que la concentration de l'éluant  $[E^{y-}]$  est relativement basse. Ceci est connu en tant qu'électro sélectivité.

- Les éluants multivalents  $E^{ny-}$  ont une force d'éluion plus haute que les monovalents  $E^{y-}$
- L'éluion d'analytes multivalents  $A^{nx-}$  est influencée de manière plus importante par des concentrations croissantes d'ions éluants monovalents  $E^{y-}$  que les analytes monovalents  $A^{x-}$ .

Dans une première approximation, on peut considérer que les coefficients de sélectivité sont indépendants de Q lorsque  $\Phi$  est constant; on obtient alors la proportionnalité suivante:

$$K'_A \propto \frac{Q}{[E_M^{y-}]} \quad (26)$$

À partir de l'équation 26, on voit que lors d'une augmentation de la capacité d'échange Q la concentration de l'éluant  $[E^{y-}]$  doit être également augmentée proportionnellement, de façon à ce que des facteurs de rétention constants soient obtenus. C'est la raison pour laquelle, en chromatographie ionique on utilise normalement des phases de séparation de basse capacité, car l'un des modes de détection les plus importants en chromatographie ionique est la détection conductimétrique, et que cette détection devient pratiquement impossible lors de fortes concentrations d'électrolytes.

Pour optimiser les analyses de séparation, on fait souvent varier la concentration de l'éluant  $[E^{y-}]$ . Si tous les paramètres de l'équation 25 rentrants en ligne de compte sont maintenus constants, celle-ci peut se simplifier de la manière suivante:

$$\log K'_A = C_1 - \frac{x}{y} \log [E_M^{y-}] \quad (27)$$

La représentation graphique de l'équation 27 donne une ligne droite de pente  $m = -x/y$  et d'intersection  $C_1$  avec l'axe vertical,  $C_1$  comprenant les grandeurs Q,  $\Phi$  et  $K_{A,E}$ . Lors de l'utilisation d'un éluant mono anionique, m est connu sous le nom de charge effective.

L'équation 27 a été confirmée dans de nombreuses publications, cependant dans l'hypothèse que des matériaux de séparation de faible capacité et des éluants dilués soient utilisés.

En revanche, si on varie la capacité Q dans des conditions constantes, l'équation 25 est alors simplifiée. On

$$\log K'_A = C_2 - \frac{x}{y} \log \frac{Q}{Y} \quad (28)$$

La représentation graphique de cette équation ressemble à la figure I.10, avec cependant des pentes de droite positives. Des expériences chromatographiques en faisant varier Q n'ont été jusqu'ici réalisées qu'une seule fois lors de la séparation de cations divalents. Ceci a montré,

contrairement aux hypothèses précédemment considérées, que le facteur de rétention et les coefficients de sélectivité ne peuvent pas être considérés comme indépendants de la capacité d'échange. Il apparaît clairement que, pour optimiser les analyses de séparation, il faut tenir compte non seulement de la concentration de l'éluant  $[E^{y-}]$ , mais également de la capacité d'échange  $Q$ .

Les observations obtenues jusqu'à présent ne sont valables que pour un anion analyte. Si, par contre, deux anions différents  $A^{x-}$  et  $B^{z-}$  se font concurrence pour un groupe fonctionnel, on a alors pour les coefficients de sélectivité  $K_{A,B}$ :

$$K'_{A,E} = \frac{[A_S^{X-}]^z \cdot [E_M^{Z-}]^x}{[A_M^{X-}]^z \cdot [E_S^{Z-}]^x} \quad (29)$$

En considérant l'équation 20, on obtient tout d'abord la sélectivité  $\alpha_{A,B}$ ,

$$a_{A,B} = \frac{K'_A}{K'_B} = \frac{[A_S^{X-}] \cdot [B_M^{Z-}]}{[A_M^{X-}] \cdot [B_S^{Z-}]} \quad (30)$$

et ensuite, après conversion, on a les équations 31a et b,

$$\log a_{A,B} = \frac{1}{z} \log K_{A,B} + \frac{x-z}{z} \log \left( \frac{K'_B V_M}{V_S} \right) \quad (31a)$$

$$\log a_{A,B} = \frac{1}{x} \log K_{A,B} + \frac{x-z}{z} \log \left( \frac{K'_A V_M}{V_S} \right) \quad (31b)$$

qui peuvent être simplifiées pour les analytes chargés de manière similaire ( $x = z$ ):

$$\log a_{A,B} = \frac{1}{z} \log K_{A,B} \quad (32) \quad \text{resp} \quad \log a_{A,B} = \frac{1}{x} \log K_{A,B} \quad (33)$$

Pour la sélectivité entre deux anions analytes chargés de manière similaire, cela signifie:

- Elle est seulement une fonction du coefficient de sélectivité  $K_{A,B}$  et des charges  $z$  resp.  $x$ ,
- Elle ne dépend, lorsque  $K_{A,B}$  est constant, ni de la concentration  $[E^{y-}]$ , ni de la constitution chimique de l'anion éluant (!)

Si A et B ont des charges différentes,

- $\alpha_{A,B}$  dépend du facteur de rétention d'un des deux analytes,
- Les deux facteurs de rétention  $k_A$  et  $k_B$  ne sont pas indépendants l'un de l'autre (!)

Dans les équations 31 jusqu'à 33, il est particulièrement intéressant de remarquer que la sélectivité entre deux anions ne dépend au départ ni de la constitution chimique ni de la charge de l'anion éluant, et ceci aussi longtemps que le rapport volume de phase/coefficient de

sélectivité est constant. En pratique, il est cependant possible d'obtenir un changement de  $\alpha_{A,B}$  à travers une variation de  $[E^{y-}]$ , car deux analytes, même s'ils sont chargés de la même façon, peuvent être différenciés très clairement par leurs propriétés chimiques, telles que polarisabilité et hydratation, ce qui implique ensuite une affinité différente vis à vis de la phase stationnaire. Ces interactions ne sont pas prises en considération dans la dérivation classique.

### Modèles de rétention pour les éluants avec plusieurs anions :

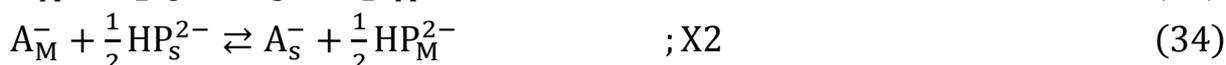
Les observations faites jusqu'à présent ne se réfèrent qu'aux systèmes d'éluion avec un seul anion éluant. En pratique, on a normalement plusieurs espèces éluantes présentes, comme c'est le cas avec les tampons carbonate/hydrogencarbonate ou les acides multi-bases tels que l'acide phosphorique, dont la dissociation et par conséquent la distribution d'espèces dépend très fortement de la valeur pH.

Même dans les cas les plus simples, lorsque aucun des anions éluants participants n'est actif à l'équilibre acide-base, on ne peut pas représenter la relation entre le facteur de rétention  $k'$  et la concentration de l'éluant  $[E^-]$  sous la forme d'une relation log-log simplifiée, conformément à l'équation 28. Ceci ne serait possible que si la concentration ou la force d'éluion des anions éluants restants pouvait être négligée; ceci correspondrait au modèle de rétention des éluants mono anioniques.

Dans la littérature, divers modèles traitant des éluants poly anioniques sont décrits; ils sont discutés succinctement dans le paragraphe suivant:

- Modèle de l'équilibre dominant [13]
- Modèle de la charge effective [14-16]
- Modèle des quatre espèces d'éluants [17, 18]

Si l'on observe un éluant à base de phosphate  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  et  $PO_4^{3-}$ , (autrement  $H_2P^-$ ,  $HP^{2-}$  et  $P^{3-}$ ) et les ions analytes monovalents  $A^-$ , les équilibres suivants sont formés:



Les grandeurs  $X_{1...3}$  correspondent aux proportions de la réaction particulière dans la rétention, c'est pourquoi on a:

$$X_1 + X_2 + X_3 = 1 \quad (37)$$

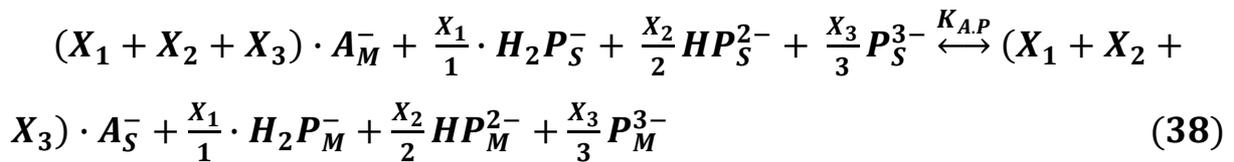
Les deux modèles de l'équilibre dominant ou de la charge effective postulent une charge particulière pour l'anion éluant, bien que plusieurs espèces soient présentes, de façon à ce que le modèle de rétention dérivé (voir plus haut) pour éluant monoanionique puisse être utilisé.

Le modèle de l'équilibre dominant suppose que l'équilibre dans l'équation 36 tend du côté droit, car  $P^{3-}$  est bien plus fortement lié à la phase stationnaire que  $H_2P^-$  et  $HP^{2-}$ , de par la supériorité de sa charge.  $P^{3-}$  est ainsi seul responsable de l'éluion, de façon à ce que la charge de l'anion éluant donne  $-3$ . Ce modèle n'obtient cependant de bons résultats. Il ne s'avère applicable qu'avec des analytes multivalents [4].

Avec le modèle de la charge effective, on calcule une charge effective, en prenant en considération la valeur pH, à partir des fractions molaires des espèces possibles  $H_2P^-$ ,  $HP^{2-}$  et  $P^{3-}$  [14]. En utilisant ceci avec les concentrations existantes des espèces éluantes, on obtient une relation analogue à l'équation 27. Cependant une condition sine qua non, pour que de tels calculs soient possibles vient du fait que les sélectivités des espèces d'éluants ne se différencient pas essentiellement comparativement aux ions analytes  $A^-$ . Le modèle de charge effective peut surtout être utilisé de manière intéressante, avec des analytes monovalents [4].

En réalité, le modèle des espèces d'éluants multiple est plus adapté à la description d'éluants dont les composés dérivent les uns des autres. Les observations suivantes sont basées sur le modèle de Mon gayet al. [19], qui représente un développement supplémentaire des travaux réalisés par Jenke et Pagenkopf [17].

Grâce aux équations 34 jusqu'à 36, il est possible de représenter l'équilibre global sur la colonne de séparation (équation 38). Si on considère l'équation 37, les constantes d'équilibre  $K_{A,P}$  peuvent être définies pour le processus d'échange, si les activités sont négligées (équation 39).



$$K_{A,P} = \frac{[A_S^-] \cdot [H_2P_M^-]^{X_1/1} \cdot [HP_M^{2-}]^{X_2/2} \cdot [P_M^{3-}]^{X_3/3}}{[A_M^-] \cdot [H_2P_S^-]^{X_1/1} \cdot [HP_S^{2-}]^{X_2/2} \cdot [P_S^{3-}]^{X_3/3}} \quad (39)$$

Comme pour la dérivation du modèle de rétention pour les éluants mono anioniques, les traitements mathématiques suivants sont réalisés. Il faut surtout prendre en considération:

- La (possible) dissociation de l'anion analyte  $A^-$
- La concentration totale de l'espèce éluant:  $C_P = [H_3P] + [H_2P^-] + [HP^{2-}] + [P^{3-}]$
- La force des interactions des espèces d'éluants avec les groupes fonctionnels

L'introduction du facteur de rétention  $k'_A$  (équation 20) et de la capacité d'échange  $Q$  (équation 22) livre, après quelques conversions mathématiques supplémentaires, une expression compliquée pour  $k'_A$  [20], qui est ici seulement représentée sous sa forme logarithmique et simplifiée:

$$\log K'_A = C_3 - \left( \frac{X_1}{1} + \frac{X_2}{2} + \frac{X_3}{3} \right) \cdot \log C_P \quad (40)$$

$C_3$  est une constante, qui, de façon analogue à l'équation 27, comprend des grandeurs telles que rapport volumes de phases, capacité d'échange et constante d'équilibre et  $C_P$  (qui est la somme des concentrations des espèces de l'éluant). A partir de l'équation 40, on peut déduire que les pentes des droites dans une représentation logarithmique double doivent toujours être plus petites que celles conformes au modèle de rétention simple pour éluants mono anioniques (équation 27), car la somme entre parenthèses est toujours plus petite que 1. Il est également clair que la valeur pH a une influence notable sur la façon dont la relation log-log est elle-même influencée.

Pour les espèces d'éluants ne dérivant pas d'un point de vue chimique les unes des autres, il existe un modèle, celui de Janoš et al. , développé pour décrire des éluants contenant un tampon phosphate en plus du perchlorate [21]. La dérivation de ce modèle est effectuée de façon similaire aux observations citées plus haut; un équilibre d'échange supplémentaire doit cependant être pris en considération pour un autre ion éluant monovalent. Les calculs livrent des expressions très compliquées du facteur de rétention, qui deviennent très simples pour des éluants neutres ou acides. Dans le cas où une autre espèce d'éluant monovalente est présente à côté du perchlorate, on obtient l'équation 41, où  $x$  et  $y$  représentent les contributions des réactions d'équilibre correspondant à la rétention ( $x$ : tampon phosphate,  $y$ : perchlorate). Comme dans les autres modèles,  $C_4$  est une constante, alors que le facteur a difficilement accessible est censé prendre en considération la force de fixation à la phase stationnaire des ions perchlorate comparativement aux espèces phosphates.

$$\log K'_A = c - \left( y + \sum \frac{X_i}{i} \right) \cdot \log a - \left( y + \sum \frac{X_i}{i} \right) \cdot \log E^- \quad (41)$$

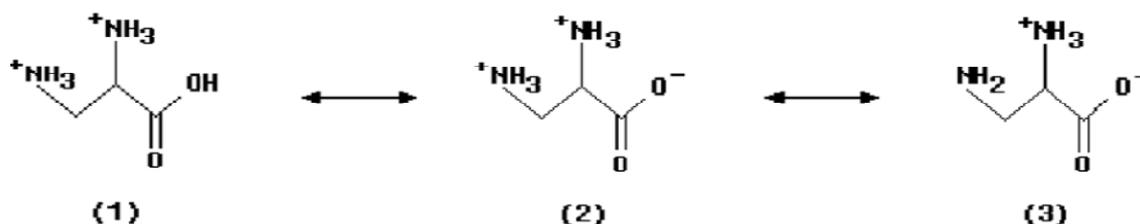
Comme les termes entre parenthèses de l'équation 41 sont inférieurs à 1, la pente dans la représentation log-log devrait toujours être inférieure à celle obtenue avec le modèle de rétention simple. Le modèle livre, dans des cas concrets d'application, une bonne concordance avec les données expérimentales. Ce n'est cependant pas applicable, sous cette forme, dans le cas de systèmes d'élution alcalins.

#### IV.2- Modèles de rétention pour la chromatographie de cations

La chromatographie de cations doit être séparée en deux groupes, afin de pouvoir observer les modèles de rétention. Un des groupes concerne les analytes alcalins et alcalino-terreux et nécessite un système d'élution basé sur un déplacement isoionique. La phase stationnaire porte des groupes fonctionnels d'acides carboxyliques. Lors de la séparation d'ions métalliques bivalents ou de charge supérieure, l'utilisation d'un agent complexant devient inévitable. Son rôle sera décrit de manière plus détaillée ci-dessous.

Modèle de rétention avec un cation :

Les explications du paragraphe «Modèle de rétention pour éluant avec un anion» sont valables de façon analogue pour la chromatographie de cations avec élution par déplacement isoionique. En pratique, ceci concerne les métaux alcalins et alcalino-terreux, l'ammonium et les amines à courtes chaînes. D'autres éluants que  $H^+$  peuvent aussi être utilisés, par exemple des cations organiques tels que l'acide 2,3-diaminopropionique (ADP) en solution dans de l'acide chlorhydrique dilué. Selon la valeur pH ajustée de l'éluant, l'ADP se trouve dans les formes ioniques (1) et (2) (figure 11). Après suppression, on obtient la forme zwitterion (3), qui possède une conductivité propre faible.



**Figure I.11** : Espèces ioniques de l'acide diaminopropionique

#### Modèle de rétention pour l'élution en présence d'agents complexants :

La séparation d'ions alcalino-terreux, de transition et des métaux lourds, nécessite l'utilisation d'éluants contenant un agent complexant en plus du cation éluant  $E^{y+}$ . Les agents complexants utilisés sont des acides dicarboxyliques  $H_2L$ , tels que l'acide tartrique, l'acide oxalique et

l'acide pyridine dicarboxylique (pyridinedicarboxylic acid = PDCA) ou l'acide citrique. Les analytes forment des complexes plus ou moins stables avec les anions des agents complexants  $HL^-$  et  $L^{2-}$ ; leurs stœchiométries diffèrent aussi. À cause du processus de complexation, la charge effective, c'est à dire la charge de l'analyte présente sur une période de temps moyenne, est réduite. Étant donnée la relation directe avec les cinétiques de formation et les constantes de stabilité des complexes, les sélectivités diffèrent suffisamment pour que la séparation d'analytes même similaires devienne possible. Au delà de l'échange ionique, la formation de complexe joue elle-aussi un rôle prédominant quant à la séparation des ions métalliques de charge supérieure.



Afin de pouvoir prendre en considération l'influence de l'agent complexant sur la séparation chromatographique, le modèle du déplacement isoionique est étendu. Le paramètre  $\alpha_M$  est introduit afin de décrire le degré de complexation de l'analyte. La fraction  $\alpha_M$  de l'ion analyte libre dans la phase mobile est exprimée comme suit:

$$\alpha_M = \frac{[Me^{X+}]}{[Me^{X+}] + [MeHL^{X-1}] + [MeL^{X-2}] + [MeL_2^{X-4}]} = \frac{[Me^{X+}]}{[Me^1]} \quad (45)$$

avec  $[Me^1]$ : concentration totale des ions métalliques. La valeur  $\alpha_M$  est calculée à partir des constantes de formation de complexe, des constantes de dissociation acides ( $pK_a$ ) des acides carboxyliques et du pH de l'éluant. Pour les coefficients de distribution  $D_{Me}$ , on obtient, en tenant compte de la formation de complexe:

Si l'on suppose qu'une interaction n'a lieu qu'entre les ions analytes libres  $Me^{X+}$  et les groupes d'acides carboxyliques ou sulfoniques et que  $C(E^{y+}) \gg C(H^+)$ , on a alors pour l'équation 23:

$$K_{Me.E} = \left( \frac{K'_{Me}}{a_M^\phi} \right)^y \left( \frac{Q}{y} \right)^{-X} [E^{y+}]^X \quad (47)$$

On obtient la forme logarithmique de l'équation 47, de façon analogue à l'équation 25:

$$\log K'_{Me} = \log \alpha_M + \frac{1}{y} \log K_{Me.E} + \frac{x}{y} \log \frac{Q}{y} + \log \phi - \frac{x}{y} \log [E_M^{y+}] \quad (48)$$

Si plusieurs espèces métalliques cationiques se trouvent les unes à côté des autres, par exemple  $M^{ex+}$  et  $MeHL^{(x-1)+}$ , la plupart du temps, un seul pic est alors observé. Le nombre de pics observés dépend de la cinétique des équilibres de complexation et de décomplexation dans la phase mobile. On n'obtient qu'un seul pic lorsque l'équilibre de complexation dans la phase mobile s'installe rapidement comparativement au temps de résidence du complexe sur la phase complexe. En revanche, si la décomplexation se déroule lentement, il est possible d'obtenir des pics asymétriques ou multiples pour l'élément Me.

Si l'on suppose que toutes les espèces métalliques présentes dans la phase mobile peuvent entrer en interaction avec la phase stationnaire, on obtient alors l'expression suivante pour le facteur de rétention  $k'_{exp}$  de l'analyte déterminé expérimentalement:

$$K'_{exp} = K'_{Me^{x+}} \cdot \alpha_{Me^{x+}} + K'_{MeHL^{x-1}} \alpha_{MeHL^{x-1}} + K'_{MeL^{x-2}} \alpha_{MeL^{x-2}} \quad (49)$$

Si l'on considère la dépendance du facteur de rétention des variables Q,  $[E^{y+}]$  ainsi que  $\alpha_M$ , alors la relation présentée dans l'équation 48 est utilisée comme point de départ, car les analytes divalents forment principalement des complexes neutres ou anioniques avec les agents complexants puissants.

### Calcul des valeurs $\alpha_M$ :

La valeur  $\alpha_M$  est définie selon l'équation 45 comme le rapport de la concentration des ions métalliques libres et de la concentration totale en ions métalliques. Les concentrations des espèces métalliques présentes dans la phase mobile peuvent être calculées à l'aide des constantes de complexation et des constantes de dissociation des acides carboxyliques utilisés.

Si l'acide tartrique est l'agent complexant utilisé dans les éluants, il se forme avant tout des complexes neutres 1:1 de formule MeL avec les métaux alcalino-terreux, ceux de transition et les métaux lourds, mais également en quantité moindre le complexe d'hydrogène tartrate de formule  $MeHL^+$ . Pour le calcul de  $\alpha_M$ , on obtient pour les éluants d'acide tartrique

$$\alpha_M = \frac{[Me^{2+}]}{[Me^{2+}] + [MeL] + [MeHL^+]} = \frac{1}{1 + K_{MeL} \alpha_L c_L + K_{MeHL} \alpha_L c_L} \quad (50)$$

où  $C_L$  représente la concentration totale en acide tartrique et  $\alpha_{HL}$  ainsi que  $\alpha_L$  les fractions molaires des anions acides  $HL^-$  et  $L^{2-}$ .

Avec l'acide oxalique, et/ou l'acide pyridine dicarboxylique, certains ions métalliques forment, en plus des complexes 1:1, des complexes  $MeL_2^{2-}$  stables.  $\alpha_M$  se calcule alors de la manière suivante:

$$\alpha_M = \frac{[Me^{2+}]}{[Me^{2+}] + [MeL] + [MeL_2^{2-}]} = \frac{1}{1 + K_{MeL} \alpha_L c_L + K_{MeL} K_L \alpha_L^2 c_L^2} \quad (51)$$

Calcul de la dissociation acide

Le pH et la concentration de l'agent complexant dans la phase mobile déterminent la concentration de ligand et donc donnent une information sur la complexation des analytes. Un acide possédant deux protonsse dissocie en deux étapes:



avec les constantes acides  $K_{S1}$  et  $K_{S2}$ . Les fractions molaires utilisées pour le calcul de  $\alpha_M$ ,  $\alpha_{H_2L}$ ,  $\alpha_{HL}$  ainsi que  $\alpha_L$ , sont obtenues à partir des lois d'action de masse des étapes individuelles de déprotonisation:

$$\alpha_{H_2L} = \frac{[H_2L]}{[H_2L] + [HL^-] + [L^{2-}]} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{S1}[H^+] + K_{S1}K_{S2}} \quad (54)$$

$$\alpha_{HL} = \frac{[HL^-]}{[H_2L] + [HL^-] + [L^{2-}]} = \frac{K_{S1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{S1}[H^+] + K_{S1}K_{S2}} \quad (55)$$

$$\alpha_{L^{2-}} = \frac{[L^{2-}]}{[H_2L] + [HL^-] + [L^{2-}]} = \frac{K_{S1}K_{S2}}{[H^+]^2 + K_{S1}[H^+] + K_{S1}K_{S2}} \quad (56)$$

## V. Systèmes de détection utilisés en chromatographie ionique

Toute une série de procédés différents existent dans le domaine de l'HPLC afin de détecter des substances. Le choix d'un détecteur adapté dépend cependant de la question analytique à résoudre. Les exigences relatives au détecteur peuvent être résumées de la manière suivante:

- Haute sensibilité de mesure et temps de réponse court

- Proportionnalité entre le signal de mesure et la concentration de l'analyte (grande gamme linéaire)
- Faible variation de la ligne de base (drift ou dérive)
- Faible bruit de fond propre
- Volume propre aussi faible que possible afin d'avoir à disposition le plus faible élargissement de bande possible

En général, on fait une différence entre les détecteurs sélectifs et non sélectifs. Tandis qu'un détecteur sélectif réagit directement à l'une des propriétés de l'analyte, les détecteurs non sélectifs réagissent à un changement d'une propriété physique du système d'élution complet provoqué par l'analyte. Les détecteurs utilisés en chromatographie ionique ne se différencient en principe pas de ceux, «conventionnels», mis en application en HPLC. Les systèmes de détection les plus importants seront évoqués dans ce chapitre. Le détecteur le plus universel et le plus utilisé en CI est le détecteur de conductivité.

### V.1- Méthodes de détection électrochimiques

#### Détection conductimétrique :

La détection conductimétrique possède environ 55% du marché de la chromatographie ionique [4]. Vu le nombre de chromatographes ioniques vendus jusqu'à ce jour, cette proportion devrait même aujourd'hui être bien supérieure. La détection conductimétrique est un principe de détection non sélectif, mais dans ce cas, il est possible de réaliser des déterminations directes et indirectes. Comme la chromatographie ionique met en application des phases mobiles sous forme d'électrolyte aqueux, le détecteur doit être en position de pouvoir réagir à un changement de conductivité total provoqué par une quantité d'ions analytes relativement faible. Grâce à l'utilisation de techniques dites de suppression, il est possible de réduire fortement la conductivité propre de certains éluants ce qui permet dans le cas d'anions acides forts d'obtenir une augmentation importante de la sensibilité.

La conductivité  $K$  d'une solution est l'inverse de la résistance  $R$  qu'un liquide produit entre deux électrodes de surface  $A$ , placées à une distance  $L$  l'une de l'autre.

$$K = L / (A R) \quad (57)$$

La conductivité équivalente  $\Lambda$  d'une solution peut être déterminée de la manière suivante:

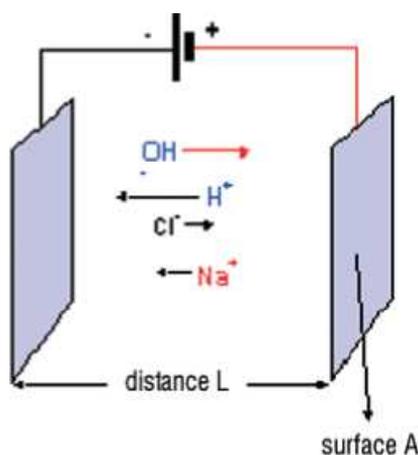
$$\Lambda = \kappa / c \quad (58)$$

La conductivité limite  $\Lambda^\infty$  et la dépendance de la conductivité par rapport à la concentration peuvent être déterminées à l'aide de l'équation 59. Les constantes A et B sont des constantes empiriques.

$$\Lambda = \Lambda^\infty \cdot (A + B\Lambda^\infty)\sqrt{C} \quad (59)$$

La conductivité d'un électrolyte est obtenue en additionnant les deux conductivités ioniques  $\Lambda^-$  anion et  $\Lambda^+$  cation:

$$K = C(\Lambda_{Anion}^- + \Lambda_{cation}^+) \quad (60)$$



**Figure I.12 :** Construction d'une cellule de mesure de conductivité

Selon la loi de Kohlrausch, la conductivité d'une solution diluée est proportionnelle à la somme des conductivités de tous les ions, multipliée par leurs concentrations:

$$K = \frac{\sum \Lambda_i C_i}{1000} \quad (61)$$

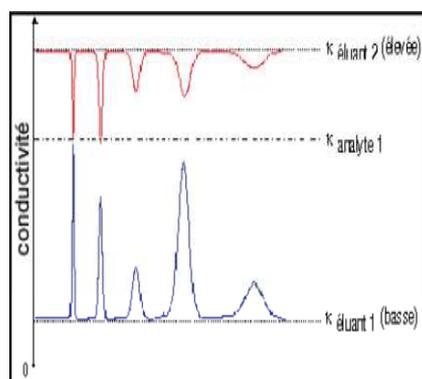
où  $\kappa$  est la conductivité en  $S\ cm^{-1}$ ,  $\Lambda$  la conductivité limite en  $S\ cm^2\ (z\ mol)^{-1}$  et  $C$  la concentration en  $z\ molL^{-1}$  ( $z$  correspond à la charge de l'ion). Le facteur 1000 résulte du fait que 1 litre correspond à  $1000\ cm^3$ .

La variation de conductivité provoquée par les analytes est proportionnelle à leur concentration dans l'éluant,

$$\Delta k = \frac{(\Lambda_S - \Lambda_E)C_S}{1000} \quad (62)$$

où S et E représentent respectivement l'ion analyte et l'ion éluant. Comme avec la détection conductimétrique, c'est la variation de conductivité qui est mesurée et seulement de faibles changements de conductivité sont obtenus en chromatographie d'anions pour des

conductivités de base élevées. Il est donc préférable de conserver la conductivité de base aussi faible que possible.



**Figure I.13 :** Changement de la conductivité de l'éluent d'une séparation de chromatographie ionique d'un mélange de plusieurs substances. Les changements d'un éluent de forte conductivité sont représentés en rouge et ceux d'un éluent de faible conductivité en bleu.

En chromatographie ionique, la conductivité d'un éluent peut être déterminée soit directement, soit après passage à travers un suppresseur. Ces deux variantes portent respectivement les noms de technique mono-colonne et technique par suppression. Un calcul simple permet de déterminer celle des deux formes qui est la plus appropriée.

Si on utilise, dans le domaine de la chromatographie d'anions, la détection conductimétrique directe, on a alors une dépendance directe de la sensibilité  $K_{\text{Peak}}$  et de la différence entre la conductivité équivalente de l'ion analyte et celle de l'éluent. Dans le cas du chlorure (analyte) et du carbonate comme anion éluent, on obtient les équations suivantes:

$$K_{\text{Peak}} \approx C_{\text{Analyte}} \left( \Lambda_{\text{Cl}^-}^- - \Lambda_{\text{CO}_3^{2-}}^- \right) \Rightarrow K_{\text{Peak}} \approx C_{\text{Analyte}} (76 - 72)$$

$$K_{\text{Peak}} \approx C_{\text{Analyte}} \cdot 4$$

Si l'éluent est adapté aux exigences de la détection conductimétrique directe, on peut alors envisager le remplacement de l'éluent à base de carbonate par un éluent à base de phtalate et l'on obtient pour l'exemple ci-dessus la sensibilité suivante:

$$K_{\text{Peak}} \approx C_{\text{Analyte}} \left( \Lambda_{\text{Cl}^-}^- - \Lambda_{\text{Phthalate}}^- \right) \Rightarrow K_{\text{Peak}} \approx C_{\text{Analyte}} (76 - 38)$$

$$K_{\text{Peak}} \approx C_{\text{Analyte}} \cdot 38$$

Si la suppression chimique de la conductivité de l'éluent (échange des ions éluants contre  $\text{H}^+$ ) est utilisée, la sensibilité est alors dépendante de la somme des conductivités équivalentes des anions analytes et des ions  $\text{H}^+$ ; on obtient pour  $\text{Cl}^-$  analyte le résultat suivant:

$$K_{\text{Peak}} \approx C_{\text{Analyte}} \left( \Lambda_{\text{Cl}^-}^- - \Lambda_{\text{H}^+}^+ \right) \Rightarrow K_{\text{Peak}} \approx C_{\text{Analyte}} (76 + 350)$$

$$K_{\text{Peak}} \approx C_{\text{Analyte}} \cdot 426$$

À partir de ce simple calcul, on peut déduire que pour les anions, la détection conductimétrique directe est moins sensible d'un facteur 10 environ que la détection conductimétrique après suppression chimique. Pour la chromatographie de cations, la même démarche est effectuée avec Na<sup>+</sup> ion analyte et H<sup>+</sup> cation éluant. Dans le cas de la détection conductimétrique directe (NaCl/HCl), on obtient pour la sensibilité de mesure  $K_{\text{Peak}}$  les équations suivantes:

$$K_{\text{Peak}} \approx C_{\text{Analyte}} \left( \Lambda_{\text{Na}^+}^+ - \Lambda_{\text{H}^+}^+ \right) \Rightarrow K_{\text{Peak}} \approx C_{\text{Analyte}} (50 - 350)$$

$$K_{\text{Peak}} \approx C_{\text{Analyte}} \cdot (-300)$$

Lors d'une suppression chimique de la conductivité de l'éluant (échange des anions éluants Cl<sup>-</sup> contre OH<sup>-</sup>), on obtient:

$$K_{\text{Peak}} \approx C_{\text{Analyte}} \left( \Lambda_{\text{Na}^+}^+ - \Lambda_{\text{OH}^-}^- \right) \Rightarrow K_{\text{Peak}} \approx C_{\text{Analyte}} (50 + 198)$$

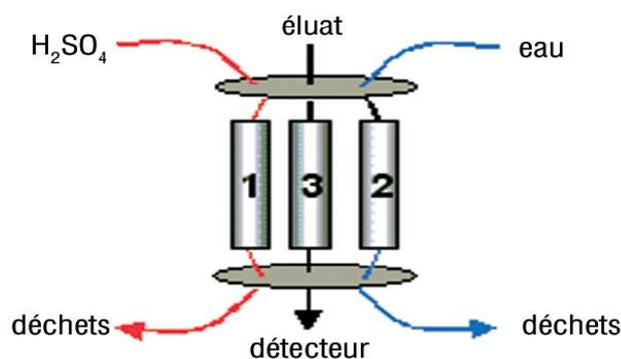
$$K_{\text{Peak}} \approx C_{\text{Analyte}} \cdot 248$$

Contrairement aux anions, on obtient ainsi une sensibilité supérieure de la détection conductimétrique directe des cations par rapport à la détection conductimétrique après suppression chimique.

**Tableau I.2 :** Conductivité équivalente  $\Lambda^\infty$  de quelques ions

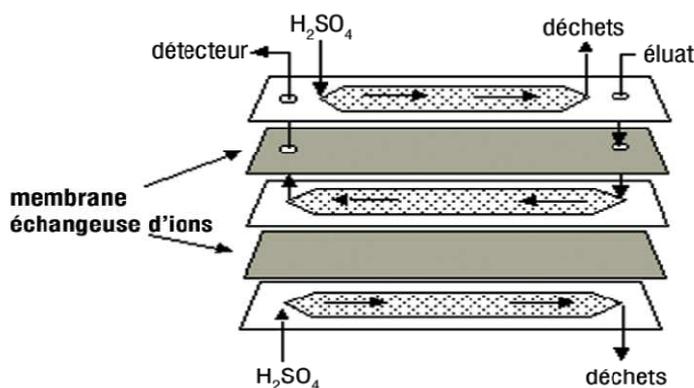
Cations	$\Lambda^+$ (S cm <sup>2</sup> eq <sup>-1</sup> )	Anions	$\Lambda^-$ (S cm <sup>2</sup> eq <sup>-1</sup> )
H <sup>+</sup>	350	OH <sup>-</sup>	198
Li <sup>+</sup>	39	F <sup>-</sup>	54
Na <sup>+</sup>	50	Cl <sup>-</sup>	76
K <sup>+</sup>	74	Br <sup>-</sup>	78
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73	I <sup>-</sup>	77
1/2 Mg <sup>2+</sup>	53	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	72
1/2 Ca <sup>2+</sup>	60	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71
1/2 Sr <sup>2+</sup>	59	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	45
1/2 Ba <sup>2+</sup>	64	1/2 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	72
1/2 Zn <sup>2+</sup>	52	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	33
1/2 Hg <sup>2+</sup>	53	1/2 HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	57
1/2 Cu <sup>2+</sup>	55	1/3 PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	69
1/2 Pb <sup>2+</sup>	71	1/2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80
1/2 Co <sup>2+</sup>	53	CN <sup>-</sup>	82
1/3 Fe <sup>3+</sup>	70	SCN <sup>-</sup>	66
N(Et) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	33	Acétate	41
		1/2 Phtalate	38
		Propionate	36
		Benzoate	32
		Salicylate	30
		1/2 Oxalate	74

Les supprimeurs de chromatographie ionique sont soit des supprimeurs «packed-bed» travaillant de façon discontinue (Figure I.14), soit des supprimeurs membranes travaillant de manière continue. Le supprimeur à lit fixe de Metrohm (packed-bed-suppressor) est une version rotative et possède trois unités de suppression identiques: l'une d'elles joue le rôle de supprimeur, la deuxième unité est régénérée et la troisième est rincée avec de l'eau ultrapure. Après réalisation d'une analyse, le revolver pivote de 120 degrés et l'unité rincée auparavant est utilisée comme supprimeur; de cette façon, on peut pratiquement travailler de manière continue.



**Figure I.14 :** Construction schématique d'un suppresseur «packedbed » pour un travail quasi-continu

La suppresseur membrane présentée dans la figure 15 permet un mode de travail continu. À cause de l'utilisation de membranes échangeuses d'ions, il reste cependant sensible aux occupations non désirées de la surface de membrane, qui provoquent une réduction de la capacité de suppression et qui entraînent finalement un dysfonctionnement du suppresseur.



**Figure I.15 :** Construction schématique d'un suppresseur membrane travaillant de manière continue

### Détection ampérométrique :

Les détecteurs voltampérométriques peuvent en principe être utilisés pour tous les composés qui peuvent être facilement réduits ou oxydés ou qui possèdent des groupes fonctionnels oxydables. Le détecteur ampérométrique est le plus important. On applique une certaine tension fixe entre une électrode de travail et une électrode de référence. Un analyte est électrochimiquement actif à la valeur de tension appliquée si son potentiel de demi-vague est tel qu'il subit soit une réduction, soit une oxydation. Si un tel composé se présente, un courant passe et représente alors le signal de mesure. L'ampèremètre est très sensible, bien que le taux de conversion ne soit que d'environ 10%. Outre des cations tels que  $Fe^{3+}$  ou  $Co^{2+}$ , ce sont surtout des anions tels que nitrite, nitrate, thiosulfate ainsi que les halogénures et les

pseudohalogénures qui sont analysés. La plupart des applications concernent l'analyse des sucres ainsi que l'analyse clinique par chromatographie anionique. De par sa conception particulière, le détecteur coulométrique permet d'obtenir un rendement quantitatif; cependant, il n'en résulte aucune augmentation de sensibilité.

#### **Détection potentiométrique :**

Dans le cas de la détection potentiométrique, on travaille avec des électrodes ioniques sensibles, possédant parfois une très haute sélectivité. La miniaturisation croissante des électrodes peut cependant poser quelques problèmes de fiabilité. Ce type de détection n'est donc utilisé en chromatographie ionique que dans des applications très précises.

### **V.2- Méthodes de détection spectroscopiques**

#### **Détection photométrique :**

En raison de son domaine d'application très étendu, la détection photométrique ou **UV/VIS** est le type de détection le plus important en HPLC. En effet, presque toutes les molécules organiques possédant des groupes chromophores, ou pouvant absorber dans le domaine UV ou VIS peuvent être analysées. La condition sine qua non est que l'éluant utilisé n'absorbe pas dans le domaine de longueur d'onde souhaité.

Lors d'une détection directe au maximum d'absorption d'un analyte, la détection UV/VIS est quasiment sélective. Les substances qui montrent une faible ou aucune absorption dans le domaine de longueur d'onde considéré peuvent être analysées directement, en mesurant dans le domaine d'absorption maximum du système d'élution. Dans le domaine de l'analyse des ions inorganiques, la détection UV/VIS joue un rôle moindre. Parmi les anions simples, seuls les analytes tels que nitrate, bromure ou iodure absorbent. De plus, les analytes importants tels que fluorure, sulfate ou phosphate ne peuvent être déterminés qu'indirectement [4]. De nombreux cations n'absorbent pas du tout. Plus particulièrement les multivalents et les métaux de transition peuvent être transformés à l'aide d'une dérivation post-colonne avec des chélates tels que 4-(2-pyridyle azo)-résorcine (PAR) ou Tiron, pour former des complexes colorés. Les analytes actifs d'oxydoréduction, tels que bromate et autres ions oxohalogénures peuvent être déterminés par détection UV/VIS, grâce à une réaction post-colonne avec un indicateur actif électrochimique.

#### **Détection par fluorescence :**

La détection par fluorescence est très sensible et toujours possible lorsque les analytes peuvent être amenés à livrer une certaine fluorescence, ce qui est surtout le cas pour les composés organiques avec des systèmes d'électrons  $\pi$  étendus. Les applications typiques se situent surtout dans le domaine de l'analyse organique et clinique. La détection par fluorescence peut être utilisée en combinaison avec la chromatographie ionique dans des cas spéciaux, car seuls certains ions particuliers tels que  $Ce^{3+}$  sont accessibles directement. Les ions non fluorescents ne peuvent être détectés qu'après dérivation. Le développement de systèmes d'élution pour cette méthode de détection est difficile, car elle est très sensible aux interférences par contamination. De plus le domaine linéaire de ce procédé est relativement étroit et souvent inférieur à deux ordres de grandeur pour des raisons d'effets d'absorption propre.

## **VI : Les phases stationnaires en chromatographie ionique**

Une chromatographie ionique efficace nécessite des matériaux de colonne composés de particules très petites, les plus sphériques possibles et possédants des tailles de particules très homogènes. Des diamètres de particules de 2 à 10  $\mu m$  sont utilisés. Par ailleurs, la cinétique d'échange d'ions doit être rapide. La cinétique d'échange et la taille des particules définissent la performance des échangeurs d'ions.

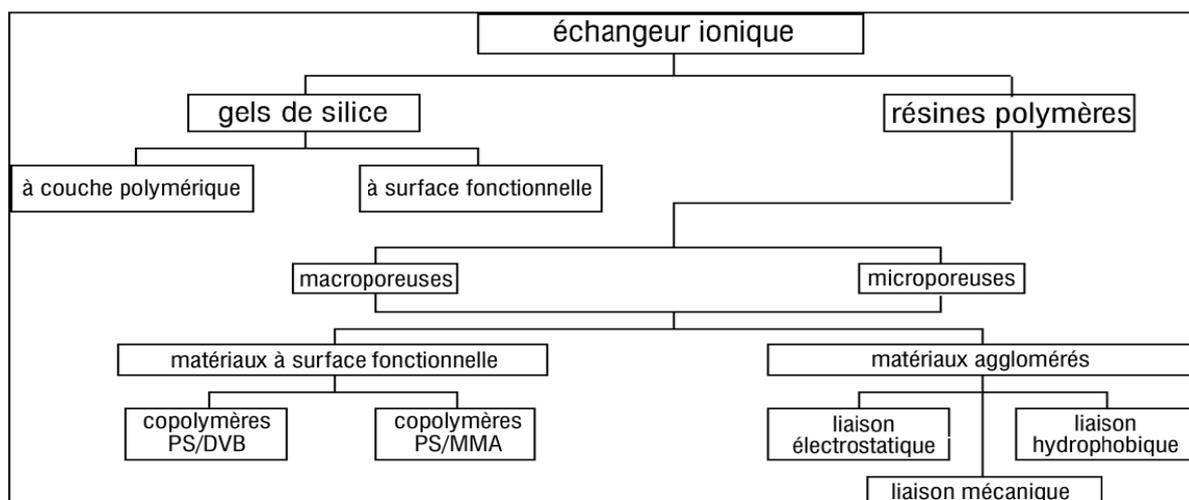
### **VI.1 : Vue d'ensemble des phases stationnaires courantes**

En chromatographie ionique, les matériaux les plus divers de nature organique comme inorganique sont utilisables. Ils portent tous en surface des groupes fonctionnels capables de jouer le rôle d'échangeur d'ions. Ils peuvent être classés de la façon suivante [4]:

- Résines polymères modifiées organiquement
- Gels de silice modifiés
- Sels inorganiques (par exemple polyphosphates)
- Verres
- Zéolithes
- Oxydes métalliques (par exemple  $Al_2O_3$ )
- Dérivés de cellulose

En plus de ces phases, il est également possible d'utiliser des systèmes très complexes tels que des groupes fonctionnels composés d'ions métalliques alcalins reliés à la phase stationnaire par de l'éther couronne. En pratique, on rencontre essentiellement des résines

polymères organiques modifiées et des gels de silice. La figure 16 donne une vue d'ensemble des matériaux de séparation utilisés en CI:



**Figure I.16 :** Phases stationnaires utilisées couramment en chromatographie ionique [4]

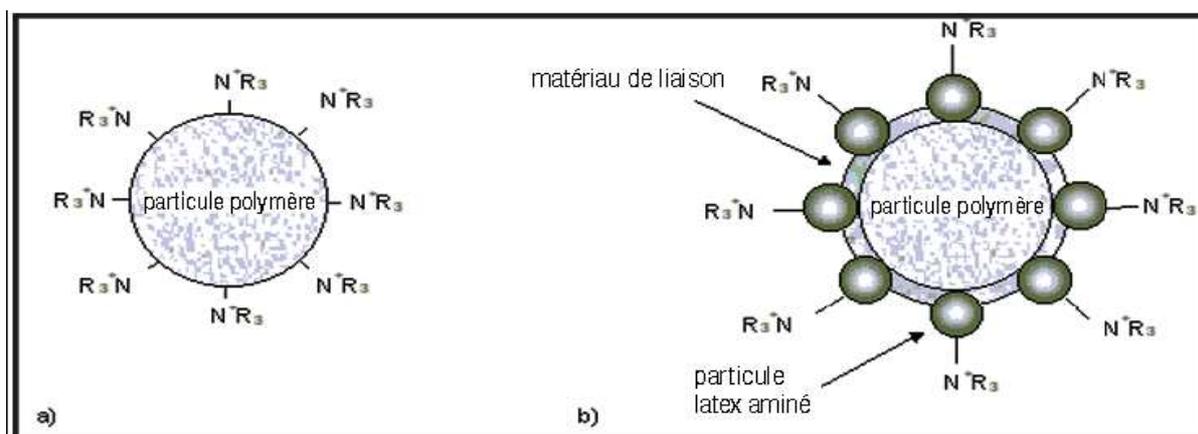
Toutes les phases stationnaires peuvent être différenciées selon leur domaine d'application (chromatographie ionique anionique ou cationique) ou selon la structure de leurs groupes fonctionnels. Initialement, ce sont les matériaux à base de gel de silice qui ont été mis en application en chromatographie ionique. Ils possèdent un excellent pouvoir de séparation et sont mécaniquement extrêmement stables, mais ils ne peuvent être utilisés qu'entre pH 2 et 7 du fait de leur labilité chimique.

Ce n'est qu'au début des années 80 que les premiers échangeurs ioniques à base de polymères organiques sont fait leur apparition en chromatographie ionique. Ils étaient alors synthétisés à partir de résines adsorbantes disponibles dans le commerce et ensuite modifiées. Aujourd'hui, on utilise des matériaux soit à base de copolymères polystyrène-divinylbenzène (PS-DVB), soit à base de polymères méthacrylates (MMA).

Les deux types de copolymères de base se différencient avant tout par leurs polarités. Alors que les copolymères PS-DVB sont totalement apolaires et représentent des phases RP, les polymères MMA sont en revanche relativement polaires. Cette propriété est essentielle en CI, car les phases de séparation plus polaires ont tendance à provoquer des interactions secondaires (adsorption).

Le principal avantage des résines polymères organiques est leur très grande stabilité quel que soit le pH. Leur efficacité chromatographique est similaire à celle des gels de silice. La stabilité mécanique des phases MMA est cependant relativement faible, ce qui limite la longueur de la colonne ou le débit maximum de l'éluant.

De nos jours, on utilise en chromatographie ionique deux principes de construction de phases stationnaires différentes: les échangeurs ioniques à surface fonctionnelle et les échangeurs pelliculaires. Dans les premiers, les groupes fonctionnels sont localisés directement à la surface du polymère ou dans les pores, alors qu'avec les matériaux pelliculaires, de très petites particules à surface fonctionnelle sont fixées à des particules de tailles supérieures [4]. La liaison peut être mécanique ou provoquée par des interactions hydrophobes ou électrostatiques. La figure 17 représente la construction schématique des deux types de matériaux de colonne ainsi que les échangeurs anioniques associés.



**Figure 17 :** Structure d'échangeurs d'anions à surface fonctionnelle (a) et pelliculaire avec liaison mécanique (b)

Les matériaux pelliculaires possèdent une efficacité chromatographique supérieure. En effet, les chemins de diffusion sont maintenus relativement courts grâce à l'éloignement supérieur des groupes fonctionnels du matériau de base. Il en résulte un excellent transfert de masse. La stabilité chimique de ces phases de séparation est cependant clairement inférieure à celle des matériaux de surface fonctionnelle.

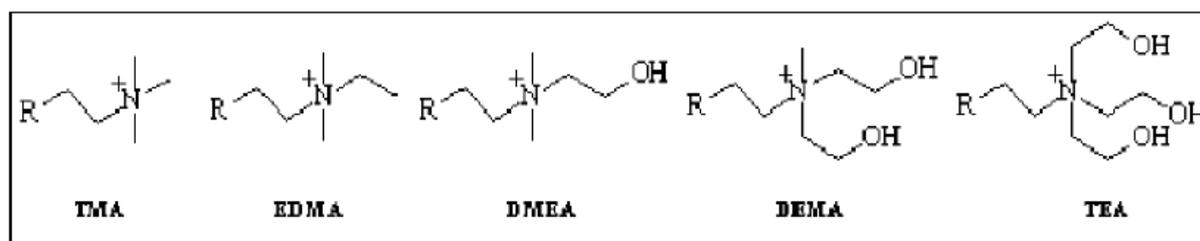
## VI.2- Les phases stationnaires en chromatographie d'anions

Dans le domaine de la chromatographie d'anions, les groupes fonctionnels sont formés par transformation d'un groupe ancre avec une amine appropriée. Il se forme ainsi des ions ammonium fixés sur la surface polymère. Pour la séparation d'anions à l'aide de la CI, on utilise pratiquement exclusivement des groupes fonctionnels à base d'azote. Ceci s'explique avant tout par leur stabilité chimique exceptionnelle et le nombre presque illimité de substituant possibles à l'atome d'azote.

La génération de groupes ammonium sur des surfaces polymères est réalisée par transformation d'une groupe ancre avec une amine.

Les résidus alkyles situés sur l'azote chargé positivement peuvent être très variés. Dans le cas le plus simple,  $R = H$  et on obtient un ion ammonium primaire. Mais ce dernier peut être déprotoné dans une gamme de valeur pH supérieure et donc perdre sa charge. Avec ce genre de matériaux, la capacité d'échange est fonction de la valeur pH de l'éluant, c'est la raison pour laquelle ils sont décrits comme faiblement basiques. Si on substitue de manière successive les atomes d'hydrogène par des groupes alkyles, il se forme alors tout d'abord des groupes ammonium secondaires et tertiaires, qui peuvent également être déprotonés. C'est seulement lorsque tous les résidus  $R$  sont des groupes alkyles que la capacité ou la charge devient indépendante de la valeur pH; on obtient alors des échangeurs d'anions quaternaires fortement basiques. En ce qui concerne la chromatographie, on essaie de travailler avec une capacité indépendante de la valeur pH. C'est pourquoi seulement des matériaux complètement alkylés sont utilisés. Lors d'applications particulières telles que l'analyse des protéines ou les techniques de pré concentration, des matériaux faiblement basiques sont également utilisés.

Les deux groupes fonctionnels les plus importants en chromatographie d'anions sont dérivés de la triméthylamine (TMA) et de la diméthyléthanolamine (2-diméthylaminoéthanol, DMEA). En pratique, tous les matériaux de séparation disponibles dans le commerce utilisent l'un de ces groupes. Les groupes TMA sont souvent appelés type I et les groupes DMEA type II dans la littérature. D'autres fonctionnalités présentant une relation proche avec les deux groupes dénommés précédemment, sont représentées dans la figure I.18:



**Figure I.18 :** Vue d'ensemble sur les groupes fonctionnels les plus importants, respectivement utilisés dans le cadre de ce travail

TMA: triméthylamine (type I)

DEMA: diéthanolméthylamine

EDMA: éthyltriméthylamine

TEA: triéthanolamine

DMEA: diméthyléthanolamine (type II)

Les matériaux commercialement disponibles dérivent la plupart du temps des types I ou II; cependant, la structure des groupes fonctionnels est souvent un secret bien gardé [4].

### VI.3- Les phases stationnaires en chromatographie de cations

Dans la chromatographie de cations, des matériaux à base de gel de silice ainsi que des matériaux à base de polymère sont utilisés. Contrairement à la chromatographie d'anions utilisant la plupart du temps des éluants alcalins, les conditions relatives à la chromatographie de cations sont également compatibles avec l'utilisation des gels de silice.

#### **VI.4- Échangeurs de cations à base de gel de silice**

Avec les échangeurs de cations à base de gel de silice, on différencie les matériaux directement fonctionnels et ceux qui sont recouverts d'un film de polymère.

En ce qui concerne les matériaux directement fonctionnels, la littérature ne cite pratiquement que des échangeurs fortement acides avec groupes d'acides sulfoniques [2, 4]. Ces derniers possèdent une bonne efficacité chromatographique, mais ils ne sont pas adaptés à la détermination simultanée des métaux alcalins et alcalino-terreux, à cause de leurs grandes différences d'affinité.

Avec les gels de silice recouverts d'un film de polymère, appelés phases de Schomburg, la surface silicate est occupée par un «pré polymère» qui sera ensuite immobilisé par des liaisons réticulées. Grâce à une mise en fonction ultérieure, plusieurs types d'échangeurs peuvent être créés. Pour la représentation d'échangeurs cationiques faiblement acides, on utilise de l'acide polybutadiène malléine (PBDMA), qui est ensuite lié radicalement in-situ de manière réticulée [22]. Grâce au film fin polymère d'environ 1 à 5 nm [23], les chemins de diffusion des analytes sont courts, ce qui a pour conséquence une efficacité chromatographique élevée.

#### **VI.5- Échangeurs cationiques à base de polymères organiques**

On utilise surtout des résines à base de copolymères styrène-divinylbenzène comme support de base. Les restrictions spécifiques aux échangeurs à base de gel de silice ne sont pas valables dans ce cas. Les échangeurs cationiques à base de polymères organiques sont utilisables sur la gamme pH complète entre 0 et 14 et sont inertes vis à vis des fluorures. Bien que leur résistance à la pression soit inférieure à celle des gels de silice, elle est en principe correcte, à l'exception de quelques résines méthacrylates.

#### **VI.6- Échangeurs de cations pelliculaires**

En plus des résines directement fonctionnelles, il existe également des échangeurs pelliculaires. Ils possèdent une construction à double épaisseur, car il n'est pas possible de

représenter une particule substrat complètement aminée. C'est la raison pour laquelle une particule substrat totalement sulfonée est tout d'abord recouverte d'un film composé de particules latex sulfonées. La fixation est réalisée par des interactions électrostatiques et de van der Waals. Le diamètre relativement important des particules substrats (10...30  $\mu\text{m}$ ) a pour effet une pression bouchon comparativement faible. Le diamètre faible (20...250 nm) des particules latex rend possible des chemins de diffusion courts avec des processus d'échange rapides; l'efficacité de la colonne de séparation est alors très élevée. Les matériaux pelliculaires présentent un inconvénient: ils sont sensibles aux solvants organiques [24] et aux phases mobiles de force ionique importante, car alors les particules latex sont déplacées.

### **VI.7- Phases stationnaires en chromatographie par exclusion ionique**

Le choix des phases stationnaires en IEC est relativement restreint. La formation de la membrane de Donnan par des groupes fonctionnels dissociés est importante pour le processus de séparation; leur nombre doit être relativement élevé. De plus, le matériau doit éviter si possible toute adsorption des analytes sur la phase stationnaire. Comme les analytes proviennent essentiellement des groupes des acides carboxyliques et des sucres, il est souhaitable, dans ce cas, d'avoir à disposition une surface si possible polaire. Aucune exigence n'est posée pratiquement vis à vis de la cinétique de la réaction d'échange ionique, car la séparation est basée sur un mécanisme d'exclusion. En pratique, on utilise exclusivement des polymères PS/DVB réticulés transversalement et totalement sulfonés.

## **VII : Éluants en chromatographie ionique**

Comme dans toutes les séparations de chromatographie liquide, la phase mobile en chromatographie ionique est le paramètre sur lequel il est le plus facile d'agir pour influencer une séparation. Par contre, la colonne de séparation ou le système de détection sont la plupart du temps prédéfinis.

Le choix d'un système d'éluant approprié peut être réalisé à l'aide de différents critères. En chromatographie d'anions, il faut, entre autres, prendre en considération les paramètres suivants [4]:

- Compatibilité avec la méthode de détection
- Nature chimique et concentration de l'ion éluant
- Valeur pH
- Capacité tampon

- Teneur en solvant organique (modificateur; en anglais; modifier)

Dans la littérature [2, 4, 5], le principal débat concerne l'adaptation des éluants aux techniques dites mono-colonne ou de suppression. Ceci sera également détaillé plus bas, notamment la capacité d'échange Q des colonnes de séparation. On donne tout d'abord une courte explication des termes «technique mono-colonne» et «technique par suppression». De même que dans les chapitres précédents, les observations se limitent essentiellement à la chromatographie d'anions.

### VII.1 : Chromatographie d'anions

#### Technique mono-colonne :

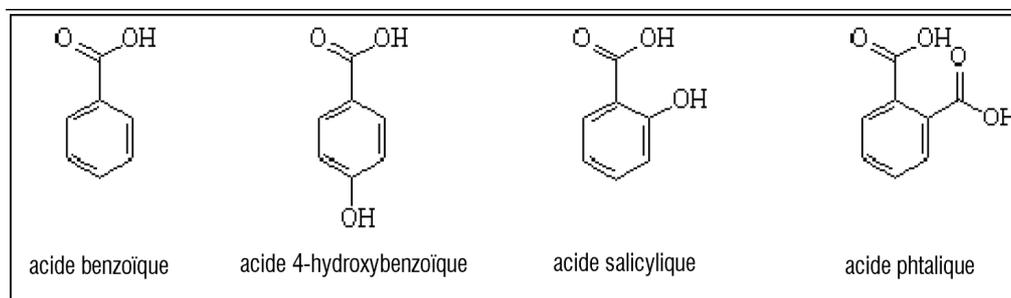
Dans la technique mono-colonne, établie par Gjerde et ses collègues en 1979 dans la chromatographie ionique [25], la colonne de séparation est directement reliée à un détecteur, ce qui correspond à la construction classique d'un appareillage HPLC. Pour la différencier de l'autre version de la CI, cette technique est également dénommée «chromatographie ionique sans suppression chimique». L'éluant quittant la colonne de séparation et les analytes contenus à l'intérieur ne sont chimiquement pas modifiés. Le nombre de systèmes d'élution est dans ce cas pratiquement illimité. Outre les problèmes propres à la séparation, il faut veiller à ce que les éluants soient compatibles avec le détecteur. Par exemple, lorsque la détection UV directe doit être utilisée, l'éluant ne doit pas absorber dans le domaine spectral considéré. Lorsque la technique mono-colonne est employée; tous les détecteurs standards de l'HPLC peuvent en principe être utilisés.

Pour les échangeurs anioniques de faible capacité ( $Q < 100 \mu\text{mol}/\text{colonne de séparation}$ ), un grand nombre d'éluants avec des propriétés très diverses peuvent être utilisés avec la technique mono-colonne. La concentration de l'éluant se situe normalement dans une gamme de l'ordre du mmol/kg ou même inférieure. On peut employer entre autres, les classes de substances nommées ci-dessous [4]. Dans certains cas particuliers, il est également possible de mettre en application des agents complexant tels que l'EDTA ou les complexes borate-mannitol.

- Acides carboxyliques aromatiques
- Acides carboxyliques aliphatiques
- Acides sulfoniques
- Hydroxydes alcalins

- Acides inorganiques tels que  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$

Les composés les plus employés sont les acides carboxyliques aromatiques et leurs sels. Ceux qui sont le plus fréquemment utilisés sont représentés dans la figure I.19.



**Figure I.19 :** Structures des acides carboxyliques les plus importants pour une utilisation avec la technique mono colonne.

Cette classe de substance est utilisée très souvent, car les solutions de leurs acides ou de leurs sels possèdent une force d'élution importante, mais une conductivité propre relative faible. Ils peuvent ainsi être directement utilisés pour une détection conductimétrique. Pour les acides multiples, il est possible de contrôler la charge et ainsi le pouvoir d'élution par l'intermédiaire de la valeur pH. Cette dernière doit cependant être strictement respectée. Les acides carboxyliques aromatiques possèdent une forte absorption dans le domaine UV et peuvent être utilisés de manière avantageuse en détection UV/VIS indirecte.

Les acides carboxyliques aliphatiques tels que l'acide oxalique et l'acide citrique possèdent une forte conductivité propre, mais sont transparents aux UV. Ils peuvent donc être utilisés avec la détection UV/VIS directe. C'est également le cas des acides sulfoniques aliphatiques; l'acide méthane sulfonique est celui qui est utilisé le plus couramment. Les homologues supérieurs des deux classes de composés rendent possible l'utilisation de la détection conductimétrique directe, à cause de leurs longues chaînes de carbone et par conséquent de leur faible conductivité équivalente [2, 4].

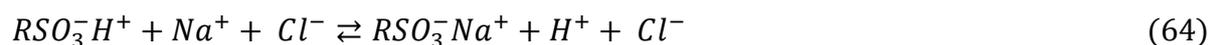
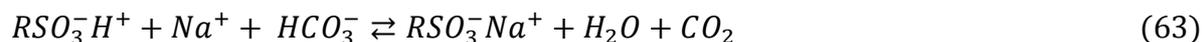
Les hydroxydes alcalins ne peuvent être utilisés que de façon limitée dans la technique mono-colonne car l'ion  $\text{OH}^-$  possède une très faible affinité avec les groupes ammonium quaternaires. C'est la raison pour la quelle, même lors de faibles capacités, il est nécessaire d'avoir des concentrations d'éluant élevées de façon à pouvoir utiliser la détection conductimétrique indirecte. En revanche, il est possible d'employer la détection UV/VIS directe, bien que l'ion hydroxyde normalement transparent dans le domaine UV montre une absorption dans le domaine inférieur à 220 nm lorsqu'il est concentré.

Lors de l'utilisation d'acides inorganiques ou de leurs sels, la détection photométrique est nécessaire. En effet, leur dissociation quasi-totale leur confère une forte conductivité. Lors de l'emploi d'acide phosphorique ou de phosphate, il est possible de contrôler la capacité tampon et le pouvoir d'éluion grâce à la valeur pH de l'éluant.

### Technique par suppression chimique:

La technique par suppression était la technique originale de détection lors de l'introduction de la CI [1]. Contrairement à la technique mono-colonne, cette méthode utilise exclusivement la détection conductimétrique. Dans la technique par suppression, on place entre la colonne de séparation et le détecteur un module appelé supprimeur. C'est la raison pour laquelle cette méthode est également dénommée «chromatographie ionique avec suppression chimique» [2,4]. Dans le supprimeur, l'éluant et les analytes sont modifiés chimiquement de façon à améliorer notablement la sensibilité de la détection conductimétrique. Le rôle du supprimeur est de réduire la conductivité propre de l'éluant et si possible d'augmenter la sensibilité de la détection des analytes.

Le principe de la suppression chimique est représenté dans les équations 63 et 64, pour une application de la chromatographie anionique. L'éluant est à base de  $\text{NaHCO}_3$  et l'analyte est l'ion chlorure. La suppression a lieu avec un échangeur cationique fortement acide de forme  $\text{H}^+$ .



L'unité de suppression est composée, dans le cas le plus simple, d'une colonne connectée après la colonne de séparation, ce qui explique l'ancienne dénomination «technique double colonne». L'éluant à base d'hydrogénocarbonate de sodium est neutralisé conformément à l'équation 63, car les ions sodium sont remplacés par des protons. De cette manière, la conductivité propre de l'éluant est considérablement réduite. L'analyte  $\text{Cl}^-$  n'est lui-même pas transformé (équation 64), cependant son ion opposé  $\text{Na}^+$  est échangé contre  $\text{H}^+$ , qui possède une conductivité équivalente nettement supérieure [12]. Comme le signal du détecteur tient compte de la somme des conductivités des ions analytes et ions opposés, les deux réactions permettent un gain de sensibilité remarquable.

La technique par suppression possède cependant quelques inconvénients importants. En pratique, en chromatographie d'anions, seuls les éluants à base d'hydroxydes alcalins et de carbonates peuvent être utilisés en suppression chimique avec succès. Les anions d'acides

faibles, tels que l'acétate ou le fluorure, se trouvent sous forme protonée après la réaction de suppression. Ils sont donc détectés de façon plus sensible avec la méthode d'analyse mono-colonne. Les cations de charge élevée doivent être éliminés avant l'analyse, car ils forment des hydroxydes très difficilement solubles, qui précipitent sur la colonne de séparation.

Comme il apparaît déjà clairement, la technique par suppression implique la suppression chimique de l'éluant et l'utilisation de la détection conductimétrique directe [2, 4]. Cette technique est utilisée couramment en chromatographie d'anions car, dans de nombreux cas, elle est plus sensible que la détection conductimétrique directe. La conductivité propre des éluants classiques pour la technique mono-colonne (par exemple: 2 mmol/L phthalate, pH = 8) est de l'ordre de 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . La conductivité des éluants utilisables pour la suppression chimique est de l'ordre de 12 à 16  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

La suppression chimique n'est possible que pour quelques éluants seulement. Ces derniers sont des solutions à base de [4] :

- Hydroxydes alcalins
- Carbonates alcalins et hydrogénocarbonates
- Borates (par exemple  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ )
- Acides aminés

En pratique, parmi les éluants cités ci-dessus, seules les solutions à base d'hydroxyde alcalin et à base de tampon carbonate jouent un rôle important, ce qui signifie que le choix des phases mobiles potentielles est relativement restreint.

L'ion hydroxyde est un ion éluant extrêmement faible, ce qui signifie que même avec des matériaux de séparation de faible capacité, on doit travailler déjà avec de fortes concentrations, supérieures à 50 mmol/L. Lors de l'utilisation de groupes fonctionnels très polaires, il est possible d'augmenter le pouvoir d'éluion relatif de l'ion  $\text{OH}^-$  en utilisant la sélectivité hydroxyde. Une modification des temps de rétention ou de la sélectivité ne peut alors être obtenue que par une variation de la concentration de l'éluant.

L'utilisation de carbonates alcalins et d'hydrogénocarbonates alcalins permet une flexibilité bien supérieure. Les deux espèces  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  se trouvent après suppression sous forme d'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}^3$ , qui n'est dissocié qu'en très faible partie. L'hydrogénocarbonate a un pouvoir d'éluion même plus faible que l'hydroxyde, alors que le carbonate représente un éluant relativement fort. Les deux anions sont normalement utilisés ensemble et procurent à l'éluant un pouvoir tampon qui peut être contrôlé aisément par les concentrations des deux composés et par leur rapport. En raison des charges des espèces de l'éluant, les sélectivités

pour les analytes mono- et multivalents peuvent être modifiées ponctuellement. Le rapport en concentration des deux ions éluants peut être réglé très exactement par l'intermédiaire de la valeur pH; c'est la raison pour laquelle le domaine pH utilisé pour les éluants  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  se situe entre 8 et 11. Comme pour les éluants  $\text{OH}^-$ , il est possible d'accélérer l'élution en utilisant des phases stationnaires possédant différents types de groupes fonctionnels.

## VII. 2 : Chromatographie de cations

### VII. 2.1 : Chromatographie d'ions alcalins, alcalino-terreux et ammonium avec détection conductimétrique

L'éluant le plus couramment employé pour la séparation chromatographique d'ions alcalins métalliques et ammonium ainsi que pour les amines aliphatiques de courte chaîne sur phases de séparation sulfonées est constitué d'acides minéraux tels que HCl ou  $\text{HNO}_3$  [4]. La concentration de l'éluant est fonction du type et de la capacité de l'échangeur cationique et se situe autour de quelques mmol/L. Les cations divalents tels que les métaux alcalino-terreux ne peuvent pas être élués par des acides minéraux, car ils possèdent une affinité trop forte pour la phase stationnaire. Une forte augmentation de la concentration acide impliquerait une forte conductivité de base, ce qui rendrait la détection trop peu sensible. La suppression devient alors inefficace. Pour séparer les ions métalliques alcalino-terreux, il est également possible d'utiliser des bases organiques telles que l'éthylène diamine. A des faibles valeurs de pH, celle-ci est protonée et se trouve sous la forme d'un cation divalent.

L'acide chlorhydrique et l'acide 2,3-diaminopropionique sont à la base des éluants classiquement utilisés pour l'analyse simultanée des cations métalliques alcalins et alcalino-terreux sur un échangeur cationique fortement acide [2]. Il est possible de faire évoluer le degré de protonation des groupes amino et par conséquent le pouvoir d'élution de l'acide 2,3-diaminopropionique en faisant varier le pH.

## CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES

---

## **I. Consignes relatives à l'utilisation de l'appareil chromatographie ionique :**

### **- Arrêt de l'appareil**

Si l'on ne travaille pas avec le chromatographe ionique pendant une période de temps prolongée (>1 semaine), il est alors recommandé de démonter la colonne de séparation et de rincer le chromatographe ionique avec une solution méthanol/eau.

### **- Conseils de sécurité**

Pour la réalisation de toutes les expériences, il est fortement conseillé de porter des lunettes de protection, une blouse de laboratoire et si nécessaire des gants de protection également. Les recommandations relatives aux produits chimiques doivent absolument être observées

### **- Croissance bactériologique**

Afin d'empêcher tout développement bactérien, il est recommandé de préparer toujours fraîchement les éluants, les solutions de rinçage et de régénération et de ne pas les utiliser sur une période de temps prolongée. Si malgré tout des bactéries ou des algues proliféraient, il est alors possible d'ajouter 5% de méthanol ou d'acétone à l'éluant. Ceci n'est pas possible lorsque des suppresseurs à membranes sont mis en application, car ces derniers sont détruits par les solvants organiques.

### **- Dégazage des éluants**

Afin d'éviter toute formation de bulles d'air, il est recommandé de dégazer l'eau utilisée pour la fabrication des éluants avant l'addition des produits chimiques. Pour ce faire, on peut soit employer une trompe à eau, soit une pompe à vide à huile, soit un bain ultrasons pendant dix minutes environ.

### **- Protection de l'environnement**

En chromatographie ionique, on travaille avant tout avec des milieux aqueux. Les réactifs chimiques employés en chromatographie ionique ne sont donc pas toxiques et ne polluent pas l'environnement. Il est cependant important de remarquer que lorsque l'on travaille avec des acides, bases et solvants organiques ou des standards à base de métaux lourds, ces derniers doivent être recyclés convenablement après utilisation.

### **- Qualité des réactifs chimiques**

Tous les réactifs chimiques doivent au moins être de qualité p.a. (qualité analytique) ou puriss. (Extra-pure). Les standards doivent être spécialement adaptés à la chromatographie ionique (sels de sodium mis en solution dans l'eau).

- **Sources de contamination**

Tous les échantillons ainsi que les solutions de régénération, l'eau et les éluants doivent être libres de particules qui peuvent boucher la colonne de séparation. Ceci est conseillé particulièrement lors de la fabrication des éluants, car ces derniers traversent la colonne de manière continue (de 500 jusqu'à 1000 mL par journée de travail, comparativement à environ 0,5 mL de solution échantillon).

## **II. Réactifs et instruments de mesure:**

### **II.1 Instruments de mesure**

Les analyses des eaux sont réalisées à l'aide de deux types de chromatographie ioniques

- Chromatographie ionique sans suppresseur chimique. Model (881 Compact IC pro)

#### **Compositions:**

- une boucle d'injection

- une colonne de marque Metrohm (metrosep C4 -150/4.0),

- une précolonne

- un détecteur conductivimétrique.

- Chromatographie ionique avec suppresseur chimique. Model (930 Compact IC Flex 1)

#### **Compositions:**

- une boucle d'injection,

- une colonne de marque Metrohm (Metrosep A Supp 5 - 250/4.0),

- une précolonne,

- détecteur conductivimétrique.

- un suppresseur.



**Figure II-1 :** Chromatographe ionique model (881 Compact IC pro) utilisé.



**Figure II-2:** Chromatographe ionique model (930 Compact IC Flex 1)

- un appareil de production d'eau ultra pure.
- Bain à ultrasons
- Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre utilisant une électrode combinée model 215.
- Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique.



**Figure II-3:** pH-mètre utilisé.



**Figure II-4:** balance électronique utilisée.



**Figure II-5:** appareil de production d'eau ultra pure utilisée

### III. Réactifs:

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau déminéralisée ultra-pure.

- Solution étalon commerciale de sodium (Na) de 1000 mg/l (fluka analyticol)
- Solution étalon commerciale d'ammonium (NH<sub>4</sub>) de 1000 mg/l (fluka analyticol)
- Solution étalon commerciale de potassium (K) de 1000 mg/l (fluka analyticol)
- Solution étalon commerciale de zinc (Zn) de 1000 mg/l (fluka analyticol)
- Solution étalon commerciale de manganèse (Mn) de 1000 mg/l (fluka analyticol)
- Solution étalon commerciale de magnésium (Mg) de 1000 mg/l (fluka analyticol)
- Solution étalon commerciale de calcium Ca) de 1000 mg/l (fluka analyticol)



**Figure II-6:** les étalons commerciaux pour l'analyse des cations.

- Solution étalon commerciale de Fluoride (F) de 1000 mg/l (fluka analyticol)
- Solution étalon commerciale de Chloride (CL) de 1000 mg/l (fluka analyticol)
- Solution étalon commerciale de Bromide (Br) de 1000 mg/l (fluka analyticol)
- Solution étalon commerciale de Nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) de 1000 mg/l (fluka analyticol)
- Solution étalon commerciale de Phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) de 1000 mg/l (fluka analyticol)
- Solution étalon commerciale de Sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) de 1000 mg/l (fluka analyticol)
- Acide tartrique  $(\text{CHOH})_2(\text{COOH})_2$  (panreac)
- Acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (68-70%  $\text{HNO}_3$ ) (CAS n° : 7697-37-2) (biochem chemopharma)
- Acide oxalique  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (fluka)
- acide dipicolinique  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$  (CAS n°:499-83-2) (en anglais: DPA : 2,6-pyridindicarboxylic acid). (aldrich)



**Figure II-7:** Réactifs utilisé dans la préparation des étalons.

## IV -Préparation des solutions :

### IV -1. Préparation des étalons :

- On prépare les solutions étalons : standard 1, standard 2, standard 3, standard 4 à partir des solutions commerciale de 1000 mg/l précédentes, les concentrations finales sont indiquées dans le tableau suivant :

**Tableau II.1:** les solutions étalons pour la détermination des cations.

Solution étalon	Na ppm	NH <sub>4</sub> ppm	K ppm	Zn ppm	Mn ppm	Mg ppm	Ca ppm
<b>Standard 1</b>	5	1	2	5	5	5	20
<b>Standard 2</b>	10	2	3	10	10	10	30
<b>Standard 3</b>	20	3	4	20	20	20	40
<b>Standard 4</b>	30	4	5	30	30	30	50

**Tableau II.2:** les solutions étalons pour la détermination des anions

Solution étalon	F ppm	CL ppm	Br ppm	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ppm	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ppm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ppm
<b>Standard 1</b>	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
<b>Standard 2</b>	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400
<b>Standard 3</b>	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
<b>Standard 4</b>	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
<b>Standard 5</b>	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000

**IV -2.Préparation des éluants :**

- Solution d'éluant d'acide tartrique 4 mmol/L :  
Dans une fiole jaugée de 1 L, en met 600 mg d'acide tartrique dans  $\approx 200$  mL d'eau ultrapure, puis en complète jusqu'au trait de jauge.
- Solution d'éluant d'acide tartrique 5 mmol/L :  
Dans une fiole jaugée de 1 L, en met 750 mg d'acide tartrique dans 200 mL d'eau ultrapure, puis en complète par de l'eau ultra pure jusqu'au trait de jauge.
- Solution d'éluant d'acide nitrique 1.75 mmol/L :  
Dans une fiole jaugée de 1 L, introduire, à l'aide d'une micropipette, 114.1  $\mu$ L d'acide nitrique (68-70 %, densité 1.40-1.41), dans  $\approx 200$  mL d'eau ultra pure, puis en complète par de l'eau ultra pure jusqu'au trait de jauge.
- Solution d'éluant d'acide oxalique 1.75 mmol/L :  
Dans une fiole jaugée de 1 L, en met 221 mg d'acide oxalique dans 1 L d'eau ultrapure.
- Solution d'éluant acide tartrique 5 mmol/L + acide dipicolinique 0.1 mmol/L : Dans une fiole jaugée de 1 L, en place 750 mg d'acide tartrique et 17 mg d'acide dipicolinique dans 100 mL d'eau ultrapure, le tout est chauffés à l'aide d'un ultrason puis en complète par de l'eau ultra pure jusqu'au trait de jauge.
- Solution d'éluant acide tartrique 5 mmol/L + acide dipicolinique 0.25 mmol/L :  
Dans une fiole jaugée de 1 L, en place 750 mg d'acide tartrique et 42 mg d'acide dipicolinique dans 100 mL d'eau ultrapure, le tout est chauffés à l'aide d'un ultrason puis en complète par de l'eau ultra pure jusqu'au trait de jauge.
- Solution d'éluant acide tartrique 5 mmol/L + acide dipicolinique 0.75 mmol/L :  
Dans une fiole jaugée de 1 L, Mettre en solution en chauffant 750 mg d'acide tartrique et 125 mg d'acide dipicolinique dans 100 mL d'eau ultrapure, puis en complète à 1 L.
- Solution d'éluant acide tartrique 5 mmol/L + acide dipicolinique 1 mmol/L :  
Dans une fiole jaugée de 1 L, Mettre en solution en chauffant 750 mg d'acide tartrique et 167 mg d'acide dipicolinique dans 100 mL d'eau ultrapure, puis complète à 1 L.
- Solution d'éluant acide tartrique 4.2 mmol/L + acide dipicolinique 1 mmol/L : Dans une fiole jaugée de 1 L, Mettre en solution en chauffant 630 mg d'acide tartrique et 167 mg d'acide dipicolinique dans 100 mL d'eau ultrapure, puis en complète à 1 L.

- Solution d'éluant acide tartrique 4.4 mmol/L + acide dipicolinique 1 mmol/L : Dans une fiole jaugée de 1 L, Mettre en solution en chauffant 660 mg d'acide tartrique et 167 mg d'acide dipicolinique dans 100 mL d'eau ultrapure, puis en complète à 1 L.
- Solution d'éluant acide tartrique 4.6 mmol/L + acide dipicolinique 1 mmol/L : Dans une fiole jaugée de 1 L, Mettre en solution en chauffant 690 mg d'acide tartrique et 167 mg d'acide dipicolinique dans 100 mL d'eau ultrapure, puis en complète à 1 L.
- Solution d'éluant acide tartrique 4.8 mmol/L + acide dipicolinique 1 mmol/L : Dans une fiole jaugée de 1 L, Mettre en solution en chauffant 720 mg d'acide tartrique et 167 mg d'acide dipicolinique dans 100 mL d'eau ultrapure, puis en complète à 1 L.

## 1. Echantillonnages :

L'ensemble de nos échantillons comprend deux marques commerciales d'eaux minérales (ifri, sfid). Et sept échantillons d'eau sous terraines, trois échantillons issus de la région de Nedroma et quatre issus de la région de la wilaya de Bechar.

### 1.1. Préparation des échantillons :

- La qualité de l'eau pour la préparation a une influence directe sur la qualité des résultats chromatographiques. Une moindre qualité de l'eau risque d'endommager l'appareillage et les colonnes de séparation. L'eau déminéralisée utilisée devrait avoir une résistivité supérieure à 18 M $\Omega$  cm et être libre de particules. C'est la raison pour laquelle il est vivement conseillé de la filtrer à 0,45  $\mu$ m.
- Dans toutes les analyses effectuées, les échantillons doivent être acidifiés (pH 2,5...3,5), avec de l'acide nitrique (environ 100  $\mu$ L 2 mol/L HNO<sub>3</sub> pour 100 mL d'échantillon) afin d'obtenir une parfaite reproductibilité pour les cations divalents.
- Toutes les solutions doivent être conservées dans des récipients en plastique. Il est absolument nécessaire d'éviter tout contact avec le verre pour permettre une détermination correcte du sodium.

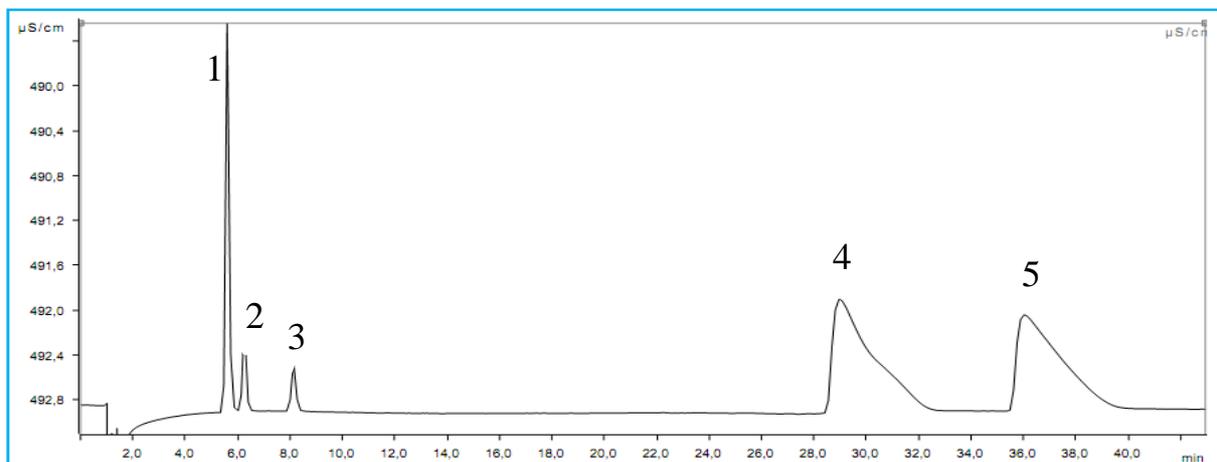
## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

---

## I. Paramètres influençant sur la rétention des ions

### I.1. Nature et force de l'ion éluant :

#### I.1.1. Eluant simple d'acide faible : acide tartrique $(\text{CHOH})_2(\text{COOH})_2$ .

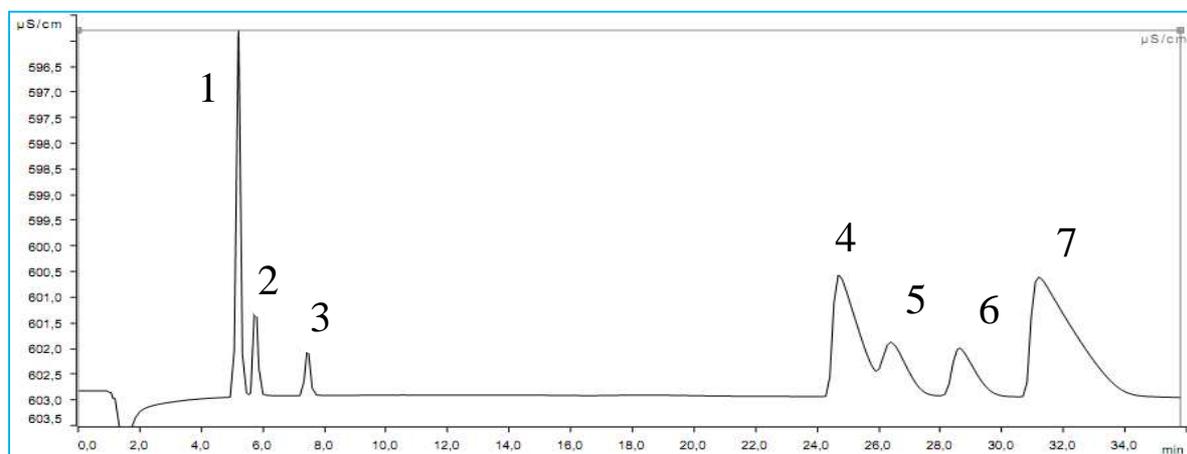


**Figure III.1:** Solution standard – Éluant: 4 mmol/L d'acide tartrique seulement, (1 mL/min).

**Tableau III.1:** Composés – Expérience 1a.

Pic	Composés	Temps de rétention Min	Hauteur $\mu\text{S/cm}$	Concentration ppm	Surface $(\mu\text{S/cm}) \times \text{min}$
1	Sodium	5.595	3.465	10	0.5430
2	Ammonium	6.256	1	2	0.1261
3	Potassium	8.160	0.66	3	0.1165
4	Magnésium+Zinc+manganèse	30.20	0.904	10+10+10	0.8030
5	Calcium	36.512	0.856	30	1.6358

#### I.1.2 Eluant simple d'acide fort: acide nitrique $\text{HNO}_3$ .



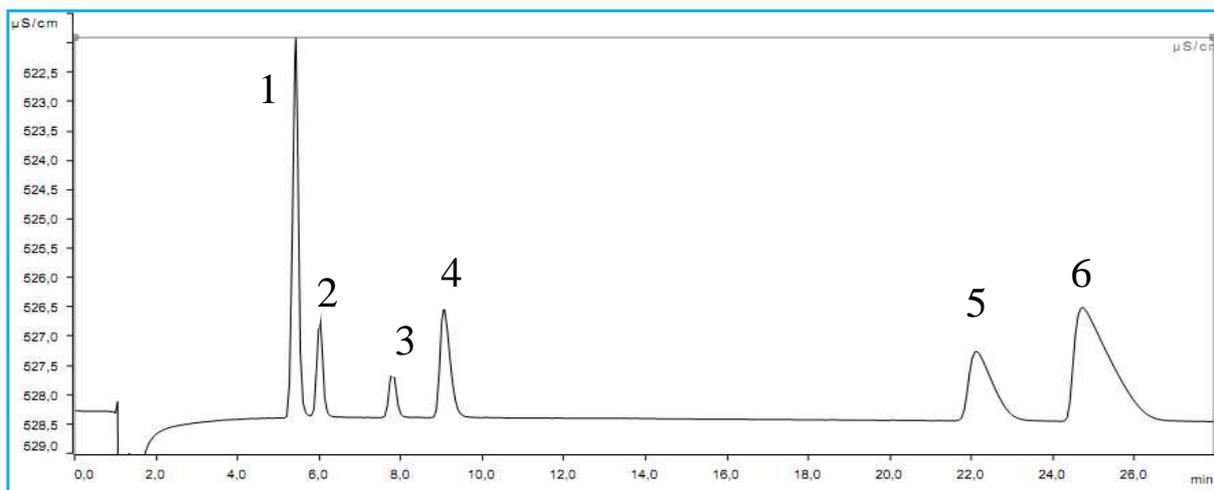
**Figure III.2:** Solution standard – Éluant: 1.7 mmol/L d'acide nitrique seulement (1 mL/min)

**Tableau III.2:** Composés – Expérience 1b.

Pic	Composés	Temps de rétention Min	Hauteur $\mu\text{S/cm}$	Concentration ppm	Surface $(\mu\text{S/cm}) \times \text{min}$
1	Sodium	5.180	7.119	10	1.1416
2	Ammonium	5.728	1.810	2	0.2956
3	Potassium	7.564	0.998	3	0.1992
4	Magnésium	24.490	2.335	10	2.1244
5	manganèse	26.112	1.063	10	0.9692
6	Zinc	28.328	0.935	10	0.7808
7	Calcium	30.902	2.332	30	3.7065

Dans le cas des éluants simple et d'après les chromatogrammes enregistrés on constate que le degré d'acidité a une influence sur la résolution des pics, dans la figure III.1 les trois éléments (Mg, Mn, Zn) sont confondus dans un seul pic (n°04). Contrairement, dans le deuxième chromatogramme (la figure III.2), on remarque une bonne résolution des pics avec un gain sur le temps d'analyse dans le cas de l'éluant à base d'acide nitrique. Cette différence résulte de l'augmentation de l'effet de compétition sur l'interaction entre les ions de l'éluant et les ions de l'analyte avec phase stationnaire.

### I.1.3. Eluant complexant : Acide oxalique $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**Figure III.3 :** Solution standard – Éluant: 1.7 mmol/L d'acide oxalique seulement (1 mL/min)

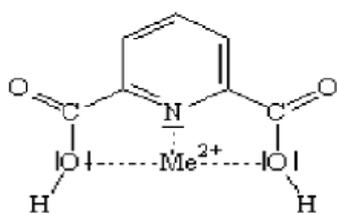
**Tableau III.3:** Composés – Expérience 1c.

Pic	Composés	Temps de rétention Min	Hauteur $\mu\text{S/cm}$	Concentration ppm	Surface $(\mu\text{S/cm}) \times \text{min}$
1	Sodium	5.423	6.489	10	1.0738
2	Ammonium	6.010	1.804	2	0.2993
3	Potassium	7.8	0.836	3	0.1984
4	Manganèse	9.053	1.868	10	0.5357
5	Magnésium	22.100	1.185	10	0.8069
6	Calcium	24.702	1.936	30	1.9777

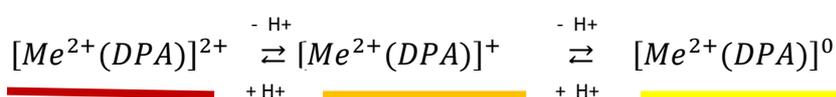
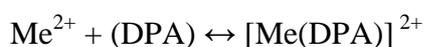
A partir de la figure n° III.3, on remarque une bonne résolution pour les cations bivalents comme le calcium, manganèse et le magnésium. Cet effet est expliqué par la complexation de l'acide oxalique avec ces éléments. L'élution de ion métallique bi- ou trivalent dépend de la constante de formation de complexe formé entre le cation métallique et l'ion complexant oxalate ; plus celle-ci est fort, plus le temps de rétention est court car le complexe est fort. Les temps des rétentions des ions métalliques monovalents ne s'affectent pas en présence de l'acide oxalique.

## I.2. Variation de la sélectivité à l'aide d'agents complexants.

Lors de l'analyse des ions magnésium, sodium et potassium, en présence d'ions zinc et calcium, on utilise la propriété des ions zinc et calcium à former des complexes avec l'acide dipicolinique (en anglais: DPA, 2,6-pyridindicarboxylic acid).

Complexe  $\text{Me}^{2+}$  de l'acide dipicolinique.

Le constant résultant de la formation de ce complexe est différent pour chaque métal. Les complexes suivants peuvent se former, en fonction de la valeur pH (déprotonation croissante avec valeur pH croissante):



Domaine acide            domaine faiblement            domaine alcalin

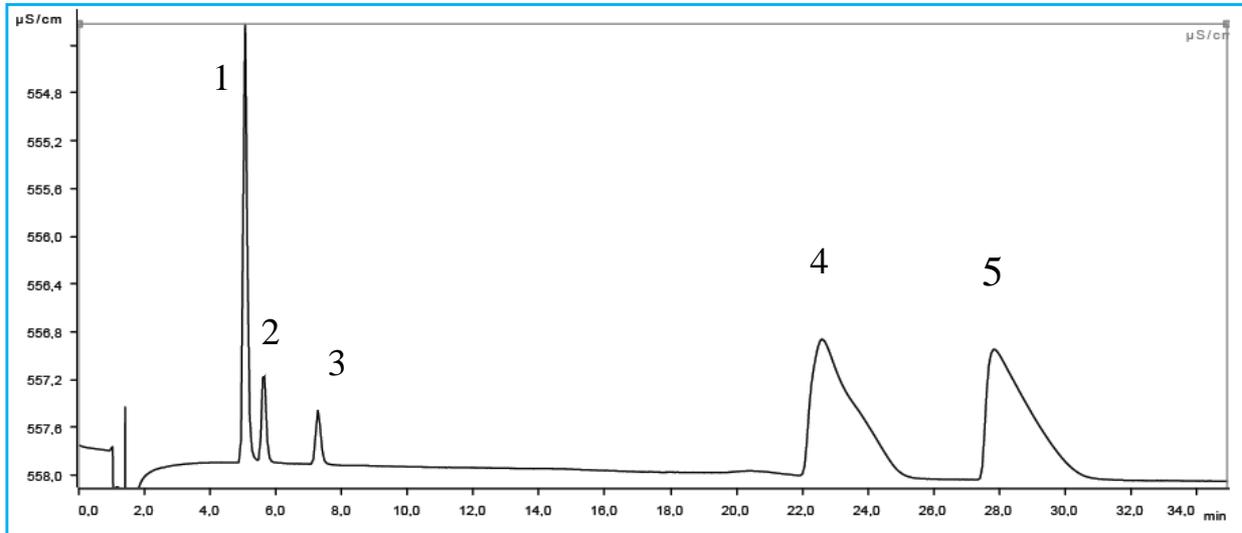
Selon la valeur pH, on a à disposition un complexe doublement ou simplement chargé positivement ou un complexe sans charge.

Le critère de séparation de base sur une colonne échangeuse de cations est la charge de l'ion à déterminer. Les complexes non chargés ne sont pas retenus, alors que les complexes de charge trois fois positive sont très fortement retenus. La charge d'équilibre moyenne du complexe dépend de la constante de complexation et la valeur pH utilisée. Cette charge d'équilibre détermine le temps de rétention. C'est la raison pour laquelle des ions métalliques divalents peuvent être accélérés par l'intermédiaire d'une addition d'acide dipicolinique, dans une gamme de pH déterminée.

**Tableau III.4:** Paramètres – Expériences 2.a jusqu'à 2.e.

Colonne	Metrosep C 4 - 150/4.0
Éluant	2.a) 5 mmol/L acide tartrique 2.b) 5 mmol/L acide tartrique + 0.1 mmol/L acide dipicolinique 2.c) 5 mmol/L acide tartrique + 0.25 mmol/L acide dipicolinique 2.d) 5 mmol/L acide tartrique + 0.75 mmol/L acide dipicolinique 2.e) 5 mmol/L acide tartrique + 1 mmol/L acide dipicolinique
Échantillon	Solution Standard
Débit	1 mL/min
Pression	8.12 MPa
Durée d'analyse	a) 35 min b) 29 min c) 26 min d) 20 min e) 18 min
Boucle d'échantillonnage	10 µL

➤ **Expérience 2.a – Éluant: 5 mmol/L acide tartrique.**

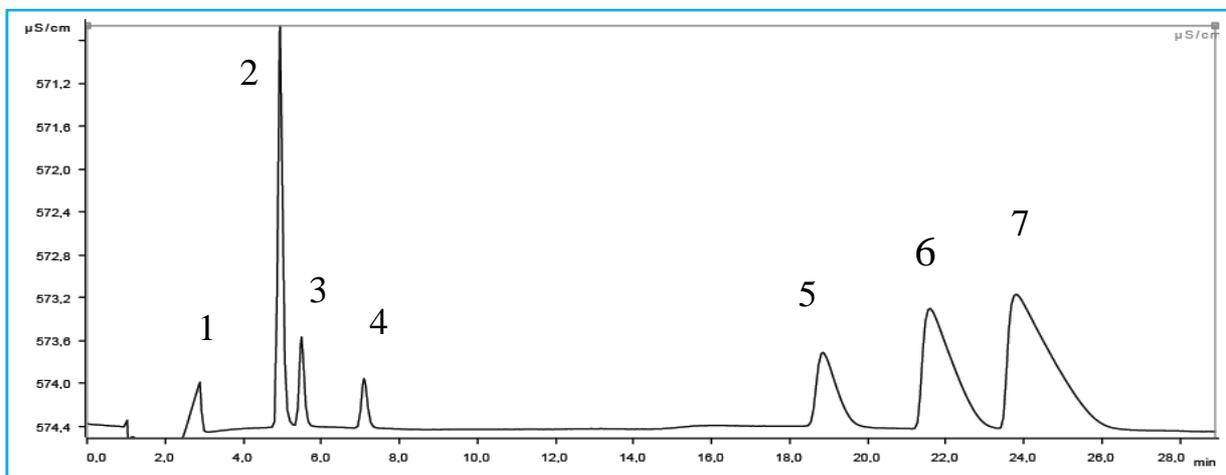


**Figure III-4:** Solution standard – Éluant: 5 mmol/L acide tartrique.

**Tableau III.5:** Composés – Expérience 2.a.

Pic	Composés	Temps de rétention min	Hauteur µS/cm	Concentration ppm	Surface (µS/cm) x min
1	Sodium	5.595	3.465	10	0.5430
2	Ammonium	6.256	1.102	2	0.1261
3	Potassium	8.160	0.66	3	
4	Magnésium+Zinc+manganèse	30.20	0.904	10+10+10	0.8030
5	Calcium	36.512	0.856	30	1.6358

➤ **Expérience 2.b –Éluant: 5 mmol/L acide tartrique + 0.1 mmol/L acide dipicolinique.**

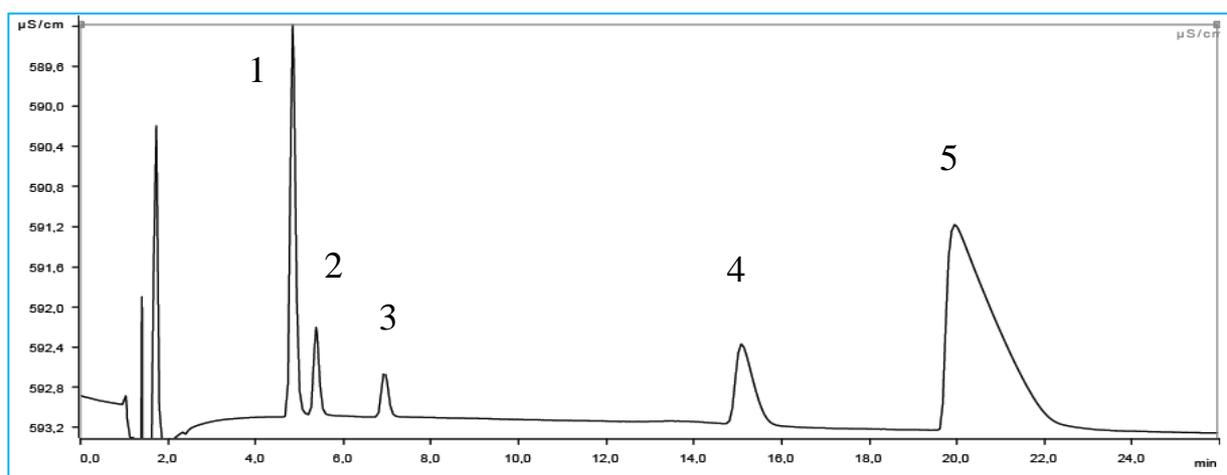


**Figure III-5:** Solution standard – Éluant: 5 mmol/L acide tartrique + 0.1 mmol/L acide dipicolinique.

**Tableau III.6 :** Paramètres – Expérience 2.b.

Pic	Composés	Temps de rétention min	Hauteur $\mu\text{S/cm}$	Concentration ppm	Surface ( $\mu\text{S/cm}$ ) x min
1	Zinc	2.895	0464	10	0.1126
2	Sodium	4.943	3.752	10	0.5491
3	Ammonium	5.493	0.845	2	0.1291
4	Potassium	7.101	0.475	3	0.1011
5	manganèse	18.838	0.694	10	0.4121
6	Magnésium	21.587	1.122	10	0.9856
7	Calcium	23.800	1.253	30	1.6128

➤ **Expérience 2.c – Éluant: 5 mmol/L acide tartrique + 0.25 mmol/L acide dipicolinique.**



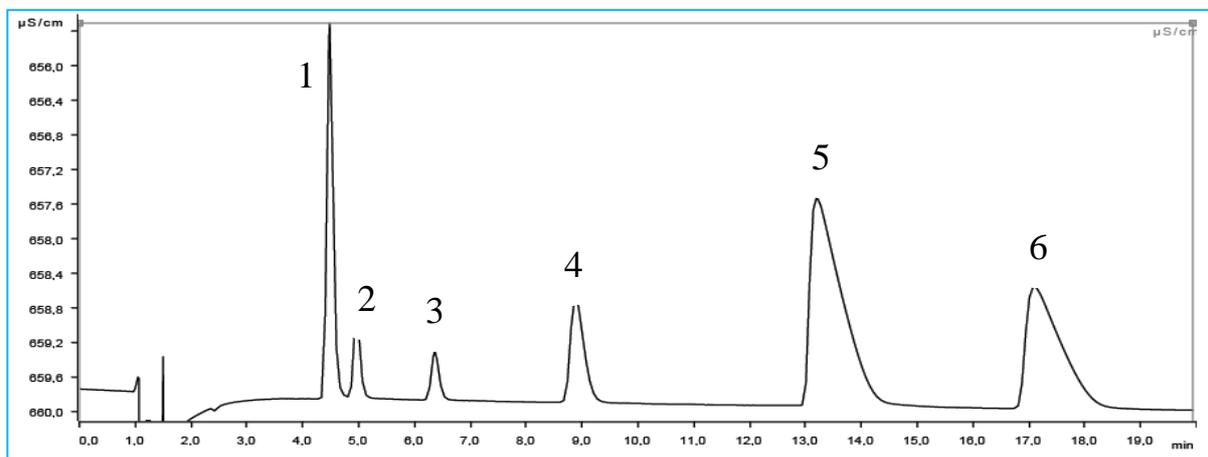
**Figure III-6:** Solution standard – Éluant: 5 mmol/L acide tartrique + 0.25 mmol/L acide dipicolinique.

**Tableau III.7:** Composés – Expérience 2.c.

Pic	Composés	Temps de rétention min	Hauteur r $\mu\text{S/cm}$	Concentration n ppm	Surface ( $\mu\text{S/cm}$ ) x min
	Zinc	~ 1.5	--	--	--
1	Sodium	4.842	3.905	10	0.5537
2	Ammonium	5.377	0.886	2	0.1327
3	Potassium	6.951	0.472	3	0.1022

4	Manganèse	15.075	0.800	10	0.3750
5	Magnésium+Calcium	19.943	2.046	10+30	2.6281

➤ **Expérience 2.d –Éluant: 5 mmol/L acide tartrique + 0.75 mmol/L acide dipicolinique**

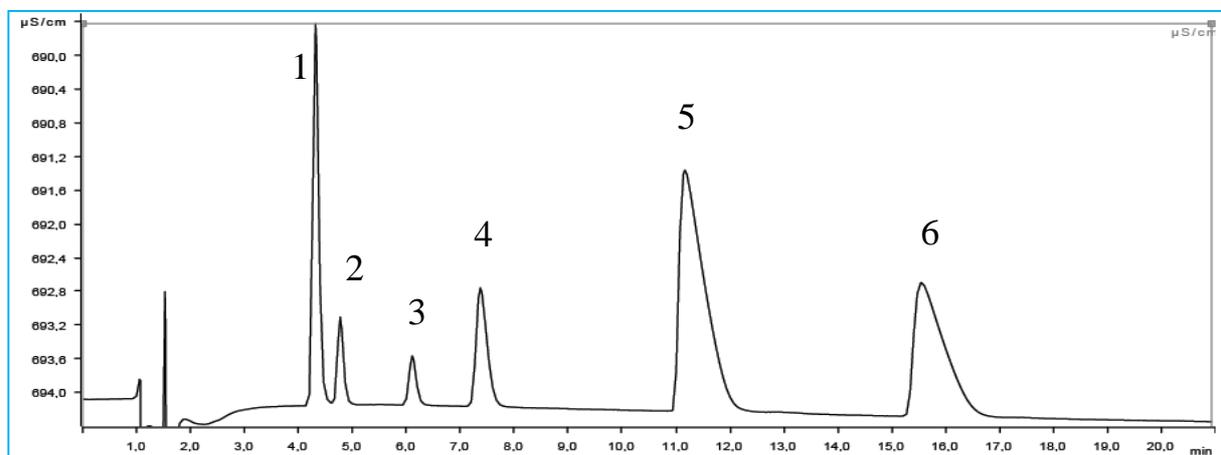


**Figure III-7:** Solution standard – Éluant: 5 mmol/L acide tartrique + 0.75 mmol/L acide dipicolinique.

**Tableau III.8:** Composés – Expérience 2.d.

Pic	Composés	Temps de rétention min	Hauteur µS/cm	Concentration ppm	Surface (µS/cm) x min
-	Zinc	~ 1.5	--	--	--
1	Sodium	4.480	4.346	10	0.5796
2	Ammonium	4.962	1.002	2	0.1385
3	Potassium	6.510	0.589	3	0.1020
4	manganèse	8.877	1.233	10	0.3472
5	Calcium	13.193	2.414	30	1.5860
6	Magnésium	17.093	1.413	10	1.0251

➤ **Expérience 2.e : Éluant: 5 mmol/L acide tartrique + 1 mmol/L acide dipicolinique**



**Figure III-8:** Solution standard – Éluant: 5 mmol/L acide tartrique + 1 mmol/L acide dipicolinique

**Tableau III.9:** Composés – Expérience 2.e

Pic	Composés	Temps de rétention min	Hauteur $\mu\text{S/cm}$	Concentration ppm	Surface ( $\mu\text{S/cm}$ ) x min
-	Zinc	~ 1.5	--	--	--
1	Sodium	4.317	4.536	10	0.5855
2	Ammonium	4.773	1.046	2	0.1374
3	Potassium	2.187	0.632	3	0.1011
4	manganèse	7.372	1.413	10	0.3363
5	Calcium	11.162	2.864	30	1.5367
6	Magnésium	15.547	1.590	10	1.0309

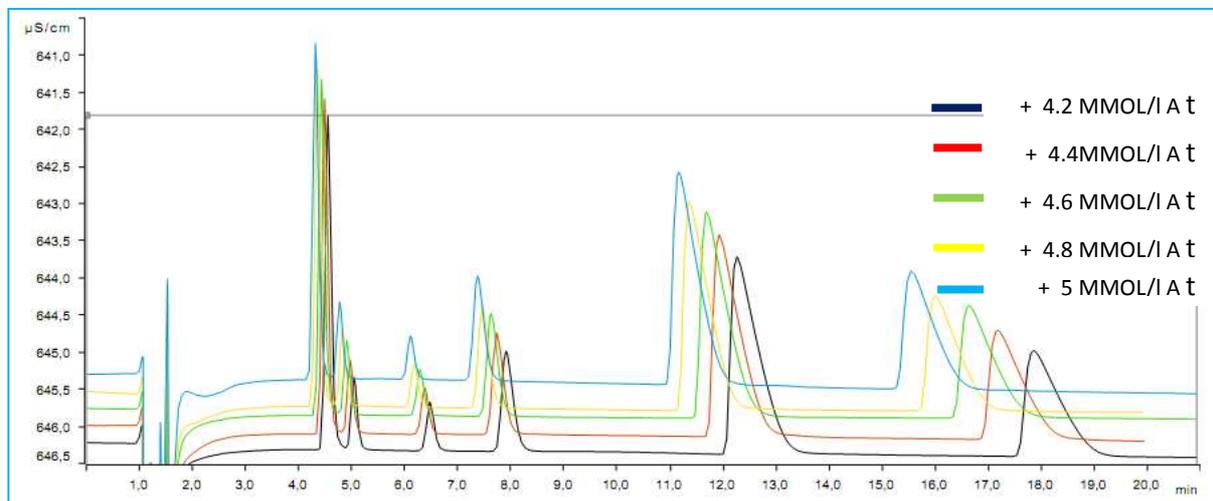
Une formation de complexe partielle avec le ligand dipicolinique permet de diminuer significativement les temps de rétention et d'augmenter l'efficacité de séparation. Cependant une complexation trop forte a pour résultat un passage trop rapide à travers la colonne et donc une perte complète de séparation. À part un changement de l'ordre d'éluion entre le magnésium et le calcium à une forte concentration en DPA, les autres cations (non-aminés) sont seulement peu affectés par la composition de l'éluant. Indépendamment de la concentration en acide tartrique et nitrique dans l'éluant,

Dans les figures 25, 26 et 27 le zinc est complexé par l'acide dipicolinique et est élué dans le pic frontal.

L'acide dipicolinique il accéléré la sortie des Cations, a un effet sur les cations divalents ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et a un effet sur les métaux de transition.

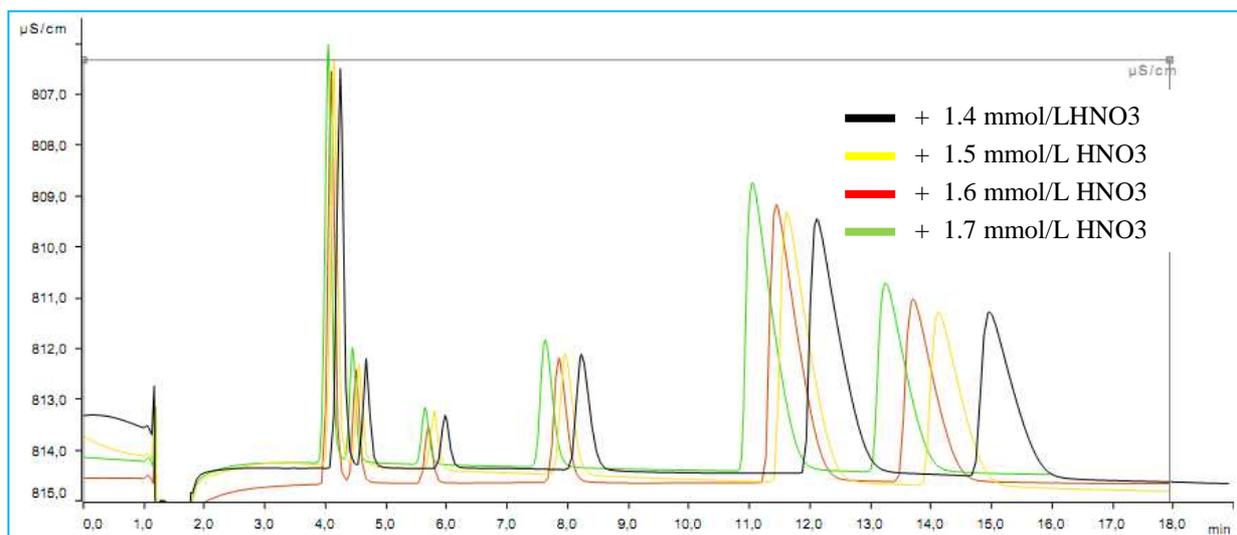
### I.3. Effet de la concentration en acide :

#### I.3.1. Acide tartrique :



**Figure III-9:** Solution standard2 – Éluant: 1 mmol/L acide dipicolinique + x mmol/L acide tartrique

#### I.3.2. Acide nitrique :

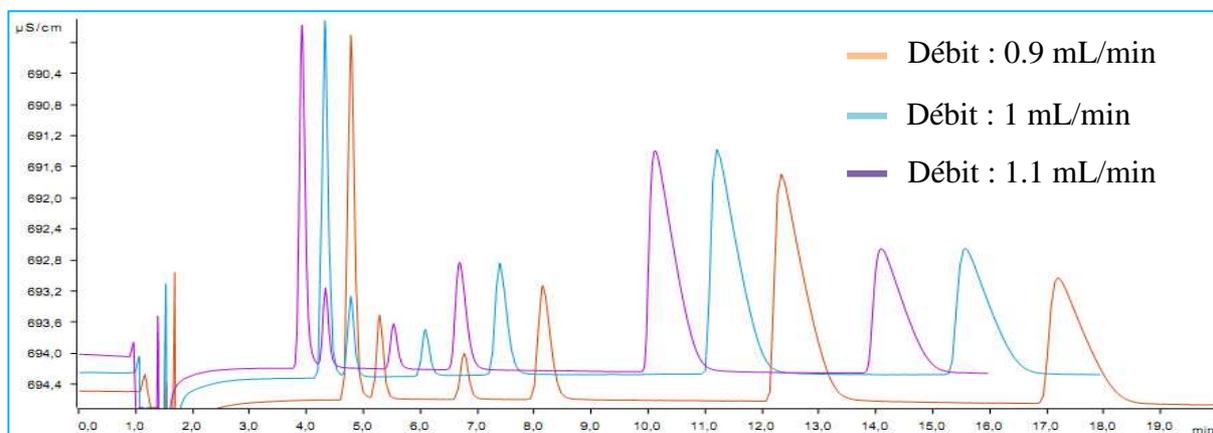


**Figure III-10:** Solution standard 2– Éluant: 1 mmol/L acide dipicolinique + x mmol/L acide nitrique.

D'après les figures III-9 et III-10, on observe des temps des rétentions faibles lorsque les concentrations des acides tartrique et nitrique ajoutées sont élevées en fixant la concentration de l'acide dipicolinique. On conclure que la concentration est un paramètre essentiel permet

de réduire les temps d'analyse et améliorer la résolution de façon significative sans perte d'efficacité.

#### I.4. Effet du débit



**Figure III-11:** Solution standard 2 – Éluant: 5 mmol/L acide tartrique + 1 mmol/L acide dipicolinique.

De cette figure on peut conclure que le temps de rétention a une relation directe avec le débit. Si on augmente le débit de la phase mobile on gagne sur le temps de rétention.

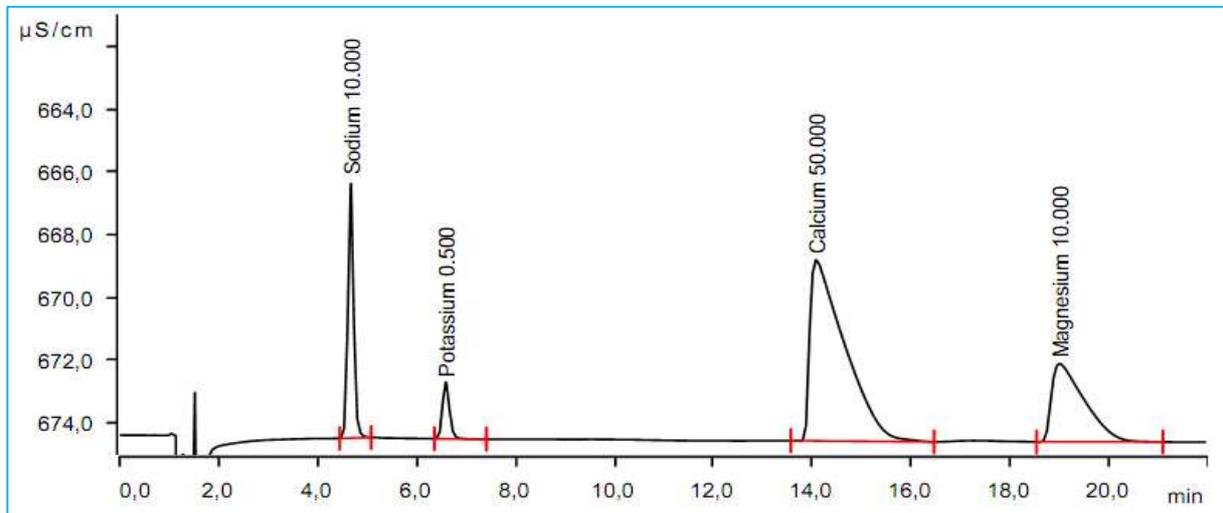
## II. Application : analyse des eaux

**Tableau III.10:** Paramètres – Expérience 6.

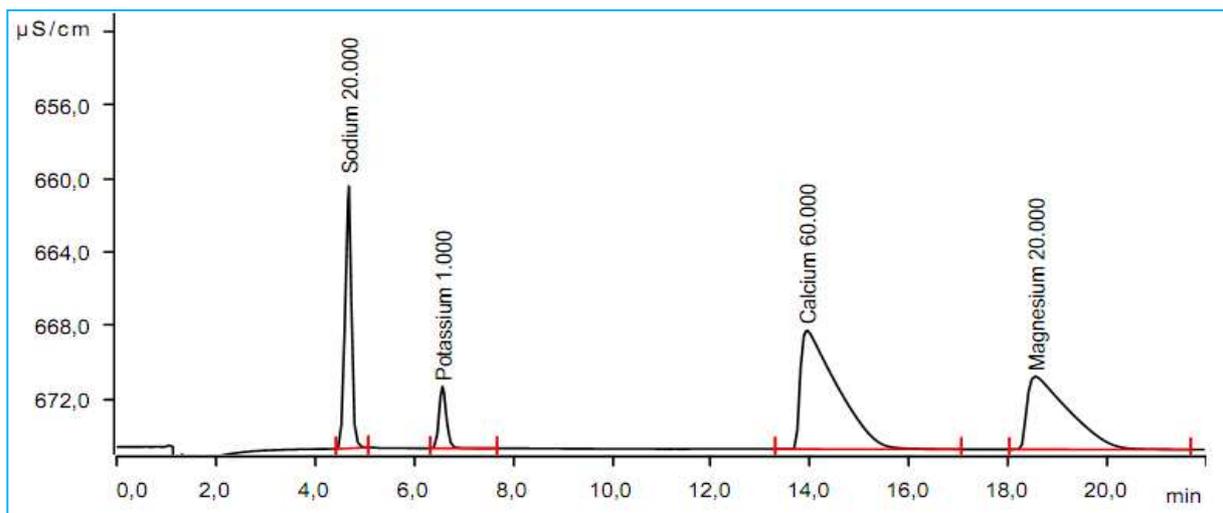
Colonne	Metrosep C 4 - 150/4.0
Éluant	1.7 mmol/L acide nitrique + 1 mmol/L acide dipicolinique
Échantillon	– eaux minérales et des Eau sous terrains acidifiée à pH = 2,5...3,5 (+ environ 100 µL 2 mol/L HNO <sub>3</sub> pour 100 mL d'échantillon)
Débit	1 mL/min
Pression	8.12 MPa
Boucle d'échantillonnage	10 µL

**Tableau III.11 :** les solutions étalons pour la détermination des cations.

Solution étalon	Na ppm	K ppm	Ca ppm	Mg ppm
<b>Standard 1</b>	12	0.5	50	10
<b>Standard 2</b>	20	1	60	20
<b>Standard 3</b>	30	1.5	70	30
<b>Standard 4</b>	40	2	80	40



**Figure III-12:** Solution standard 1 pour la détermination des cations dans l'eau potable



**Figure III-13:** Solution standard 2 pour la détermination des cations dans l'eau potable

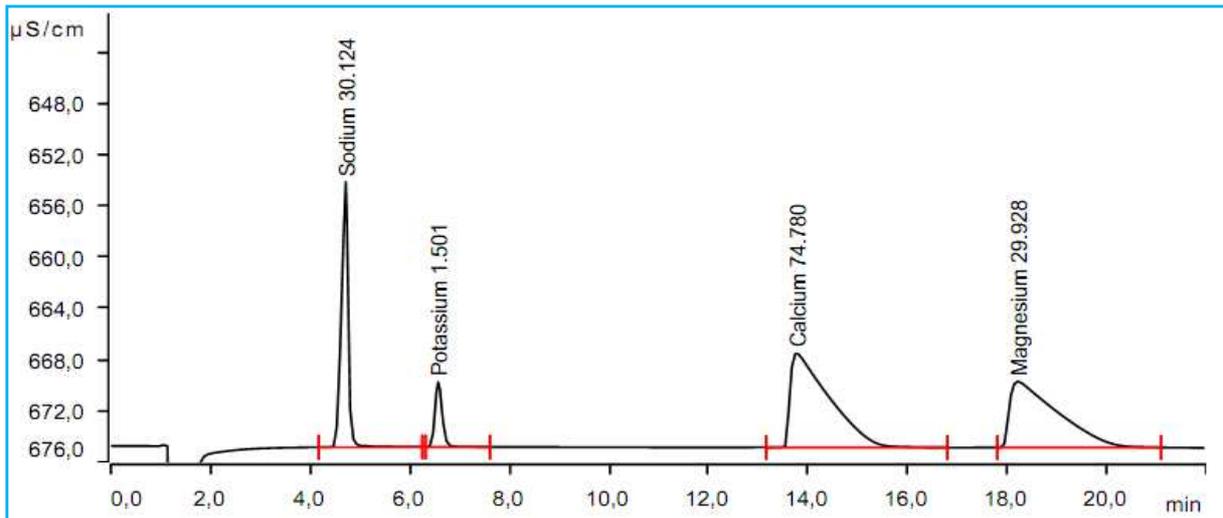


Figure III-14 : Solution standard 3 pour la détermination des cations dans l'eau potable

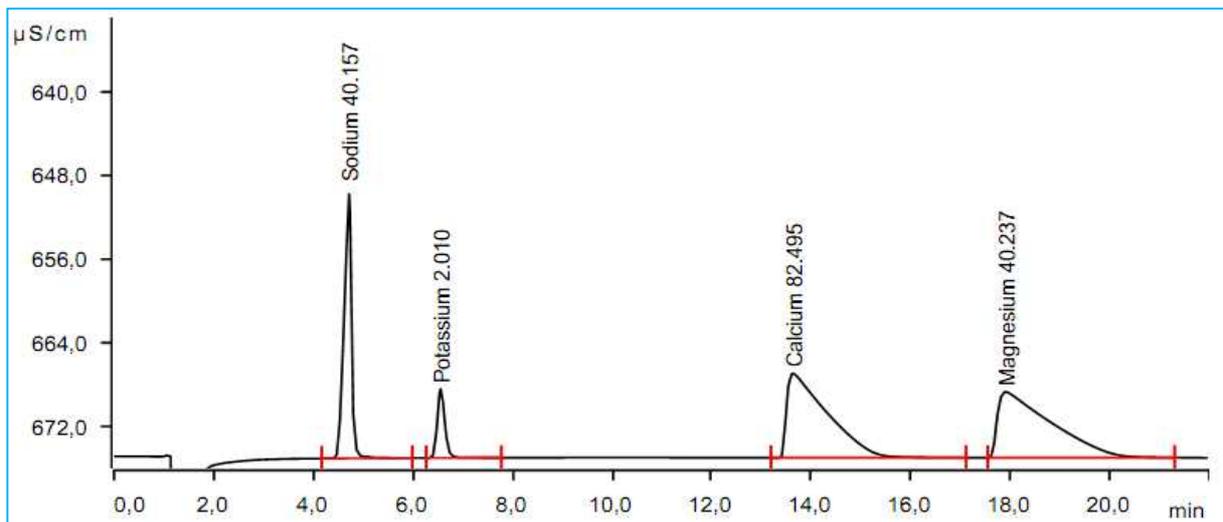


Figure III-15: Solution standard 4 pour la détermination des cations dans l'eau potable

II.1. Courbe d'étalonnage pour les quatre éléments :

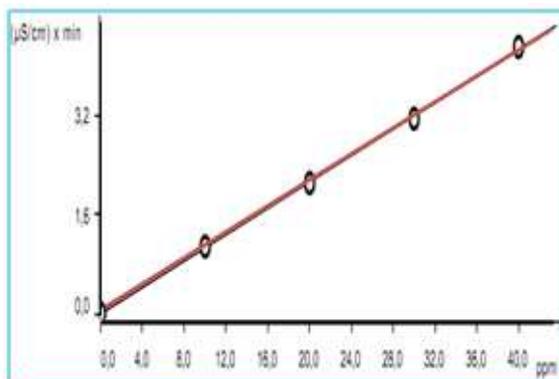


Figure III-16 : Courbe d'étalonnage pour le Na.

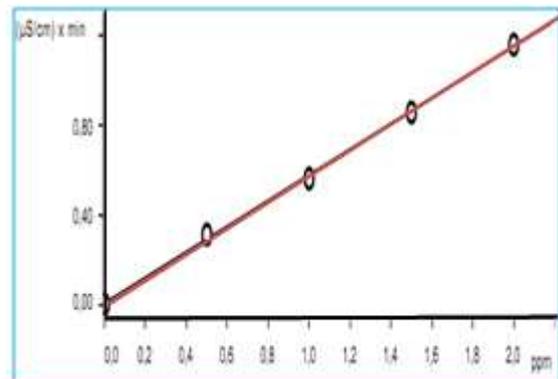


Figure III-17 : Courbe d'étalonnage pour le K.

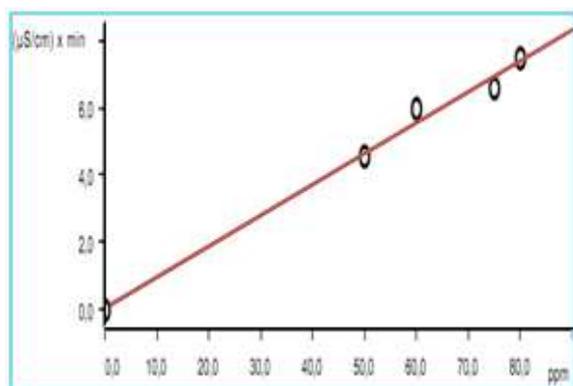


Figure III-18 : Courbe d'étalonnage pour le Ca.

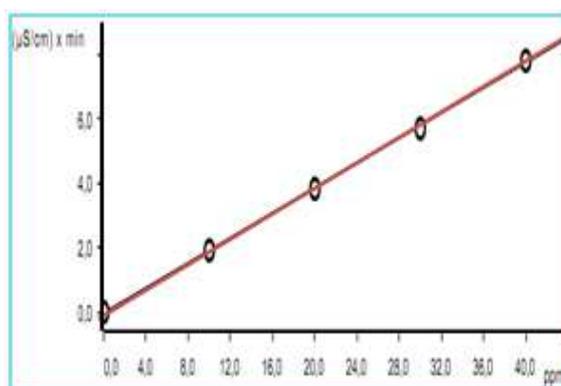


Figure III-19 : Courbe d'étalonnage pour le Mg.

Tableau III.12 : Quelques informations sur les courbes d'étalonnage.

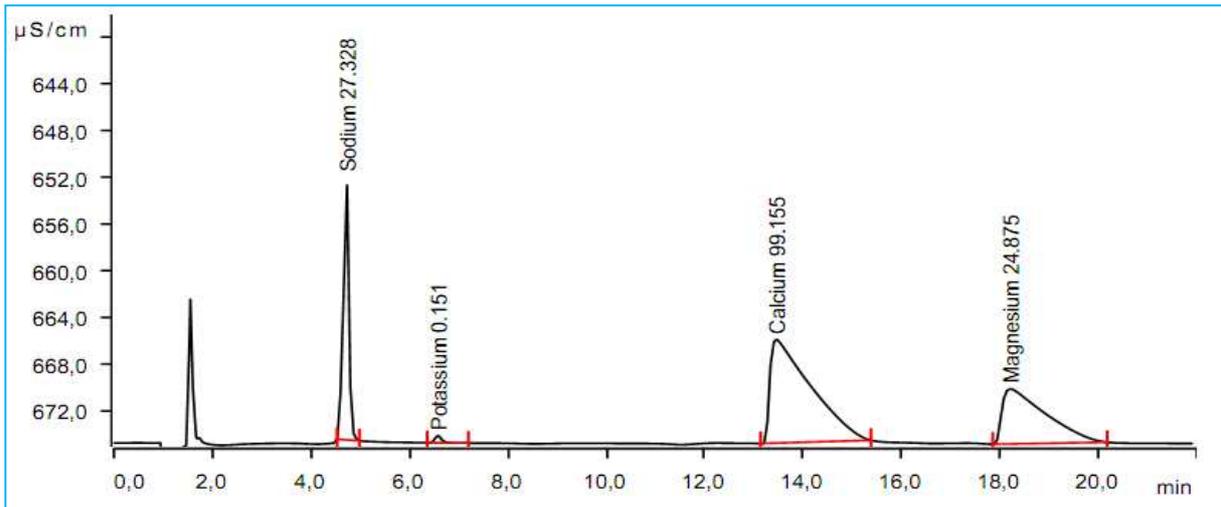
Cation	Fonction	Coefficient de variation	Coefficient de corrélation
Sodium	$A = -0,0273824 + 0,0107683 \times Q$	1.184304 %	<b>0.999828</b>
Potassium	$A = 0,0113551 + 0,0562696 \times Q$	1.058504 %	<b>0.999855</b>
Calcium	$A = 0,165238 + 8,97263E-3 \times Q$	4.053863 %	<b>0.995866</b>
Magnésium	$A = -0,0676200 + 0,0195089 \times Q$	1.336417 %	<b>0.999783</b>

Toutes les courbes d'étalonnage présentent une bonne linéarité.

La courbe d'étalonnage est considérée comme étant linéaire et est acceptée si son coefficient de corrélation est supérieur 0,995. [CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC].

**II.2. Eaux minérales :**

🚰 Eau minérale naturelle non gazeuse : ifri

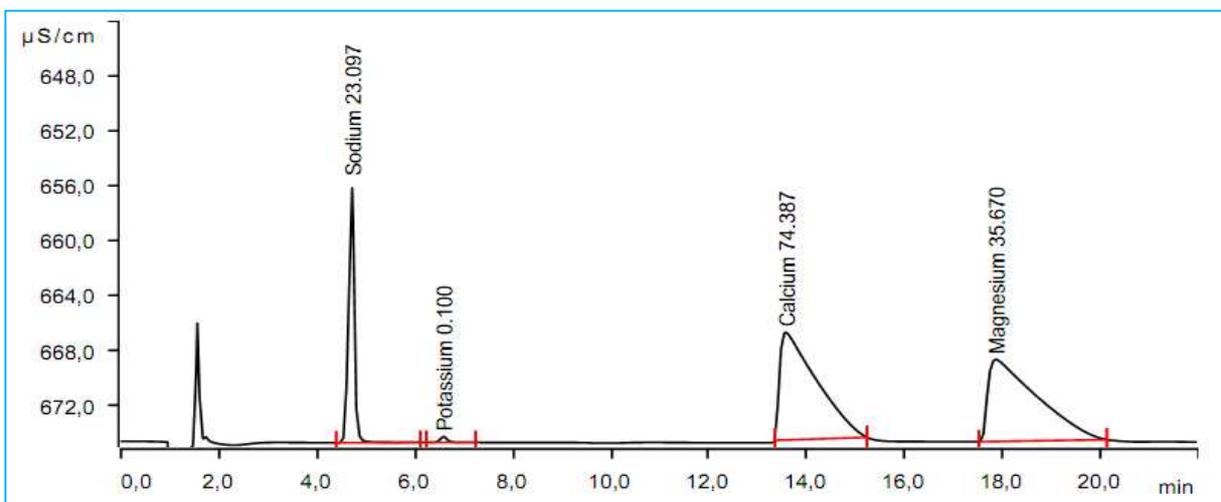


**Figure III-20:** Eau minérale naturelle non gazeuse **ifri**.

**Tableau III.13:** Composés – eau minérale naturelle non gazeuse : **ifri**

Numéro de pic	Temps de rétention min	Surface ( $\mu\text{S/cm}$ ) x min	Hauteur $\mu\text{S/cm}$	Concentration ppm	Nom du composé
1	4.732	2.9154	21.818	27.328	Sodium
2	6.578	0.0965	0.610	0.151	Potassium
3	13.448	8.5016	8.876	99.155	Calcium
4	18.198	4.7853	4.725	24.875	Magnésium

🚰 Eau minérale naturelle non gazeuse sfid



**Figure III-21 :** Eau minérale naturelle non gazeuse **sfid**.

**Tableau III.14:** Composés – eau minérale naturelle non gazeuse : **sfid**

Numéro de pic	Temps de rétention min	Surface ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) x min	Hauteur $\mu\text{S}/\text{cm}$	Concentration ppm	Nom du composé
1	4.715	2.4598	18.540	23.097	Sodium
2	6.580	0.0677	0.423	0.100	Potassium
3	13.565	6.8397	7.829	74.387	Calcium
4	17.853	6.8912	5.972	35.670	Magnésium

Selon la réglementation relative à l'eau potable, qui est une implémentation des directives de la CE (80/778/EWG) pour les eaux potables, on dispose entre autres des valeurs suivantes pour les cations:

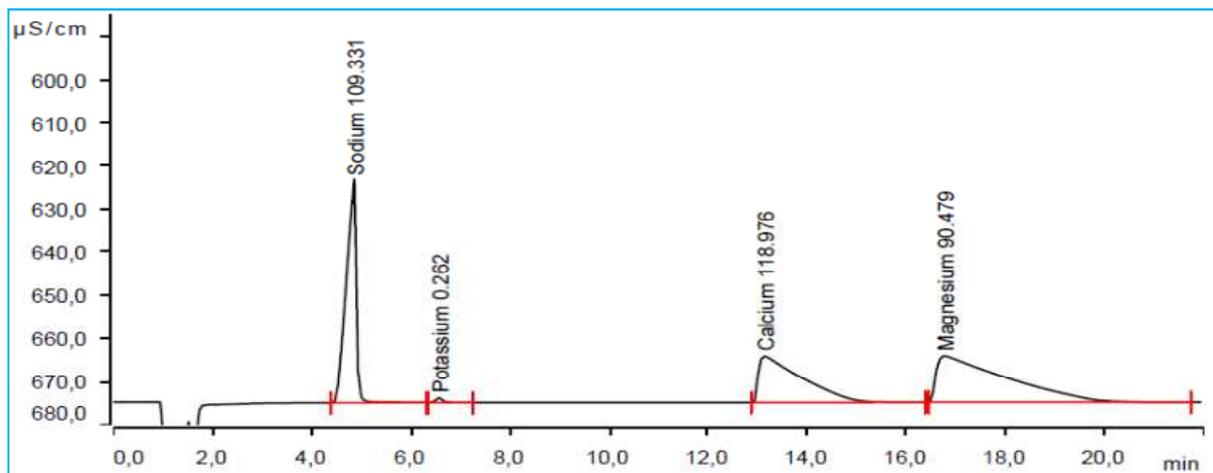
$\text{NH}_4^+$	0,5 mg/L
$\text{Na}^+$	150 mg/L
$\text{K}^+$	12 mg/L
$\text{Mg}^{2+}$	50 mg/L
$\text{Ca}^{2+}$	150 mg/L

Les résultats obtenus après l'analyse des échantillons d'eaux minérales ifri et Sfid montrent que les concentrations des cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$ ) sont voisines à celles indiquées sur l'étiquette de la bouteille analysée.

## II.3 Eaux de puits :

### II.3.1 Région de Tlemcen (ville de Nedroma)

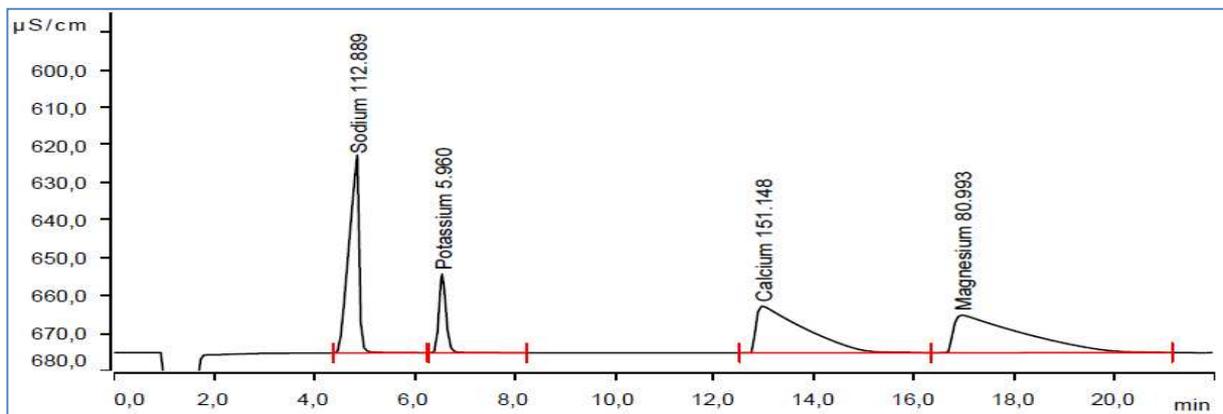
- **Puits 1** (ville de Nedroma)

**Figure II.22 :** Eau de Nedroma: puits 1

**Tableau III.15:** Composés – eau de Nedroma : puits 1

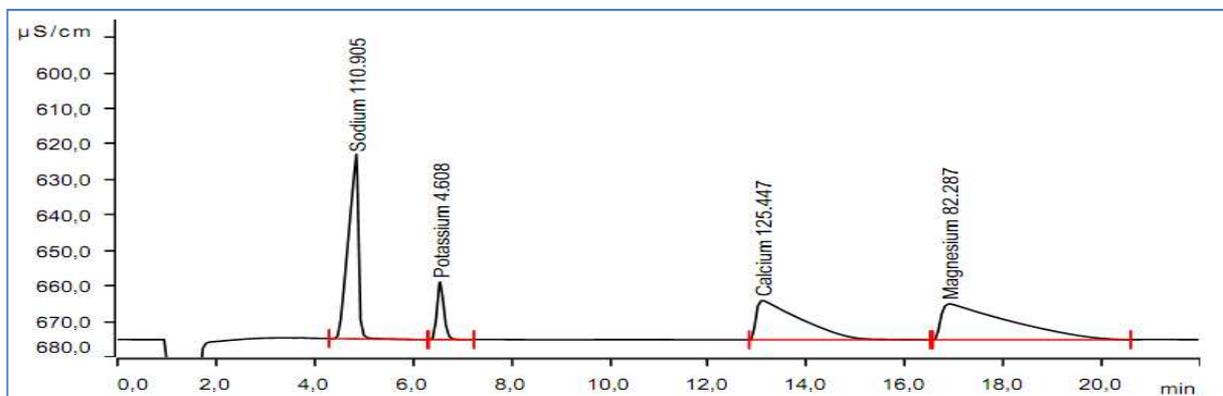
Numéro de pic	Temps de rétention min	Surface ( $\mu\text{S/cm}$ ) x min	Hauteur $\mu\text{S/cm}$	Concentration ppm	Nom du composé
1	4.860	11.7458	51.864	109.331	Sodium
2	6.570	0.1589	0.993	0.262	Potassium
3	13.135	10.8405	10.718	118.976	Calcium
4	16.760	17.5839	10.756	90.479	Magnésium

- **Puits 2** (ville de Nedroma)

**Figure III-23 :** Eau de Nedroma: puits 2**Tableau III.16:** Composés – eau de Nedroma: puits 2

Numéro de pic	Temps de rétention min	Surface ( $\mu\text{S/cm}$ ) x min	Hauteur $\mu\text{S/cm}$	Concentration ppm	Nom du composé
1	4.862	12.1289	52.633	112.889	Sodium
2	6.560	3.3653	20.943	5.960	Potassium
3	12.955	13.7272	12.381	151.148	Calcium
4	16.938	15.7331	10.011	80.993	Magnésium

- **Puits 3** (eau de Nedroma)

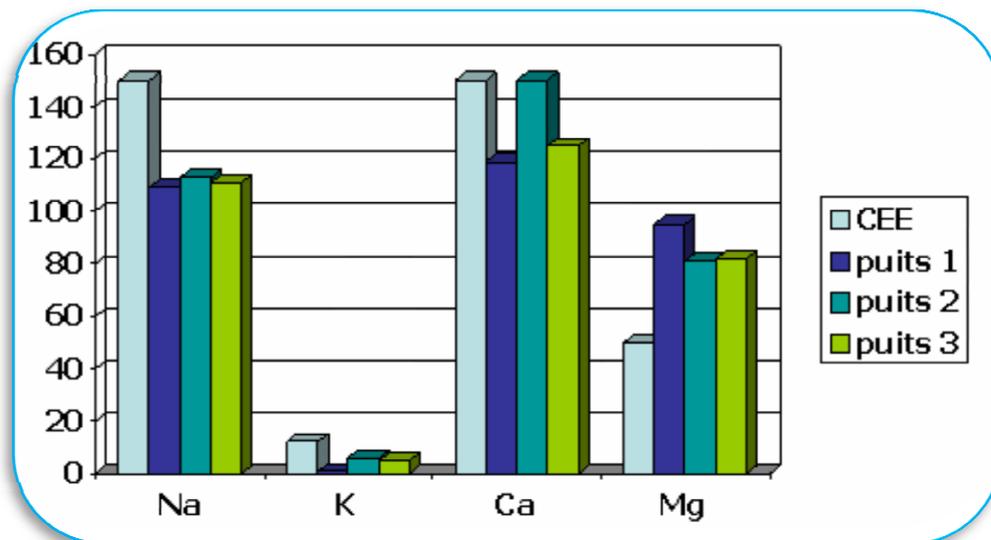
**Figure III-24 :** Eau de Nedroma: puits 3

**Tableau III.17:** Composés – eau de Nedroma: puits 3

Numéro de pic	Temps de rétention min	Surface ( $\mu\text{S/cm}$ ) x min	Hauteur $\mu\text{S/cm}$	Concentration ppm	Nom du composé
1	4.850	11.9153	51.981	110.905	Sodium
2	6.550	2.6040	16.253	4.608	Potassium
3	13.097	11.4212	11.034	125.447	Calcium
4	16.888	15.9856	10.101	82.287	Magnésium

Les trois échantillons d'eaux de puits analysés présentent des teneurs en cations dans les normes de potabilité.

Les teneurs en calcium (Figure 22, 23 et 29) sont toutes inférieures à la concentration maximale admissible qui est de 200 mg/l édictée par les normes algérienne de la potabilité de l'eau. D'autre part, l'OMS recommande pour la teneur en calcium dans les eaux potables une valeur de 250 mg/L.

**Figure III.25 :** Teneurs en cation dans les eaux des différents puits de prélèvement.

II.3.2 Puits de Bechar

Tableau III.18 : Concentration des anions dans les solutions étalon.

Solution étalon	F- ppm	Cl- ppm	Br- ppm	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ppm	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ppm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ppm
Standard 1	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
Standard 2	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400
Standard 3	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Standard 4	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
Standard 5	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000	10.000

- Courbes d'étalonnage pour les six ions :

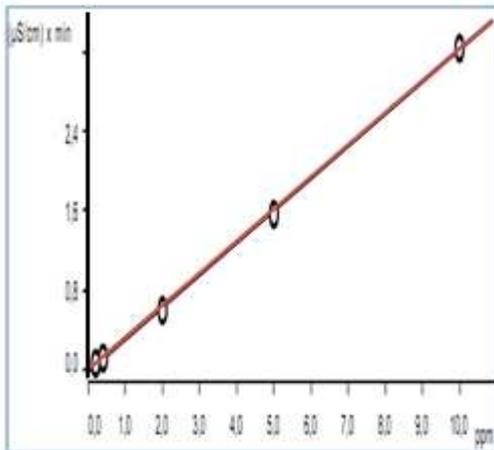


Fig. III-26: Courbe d'étalonnage pour le F-.

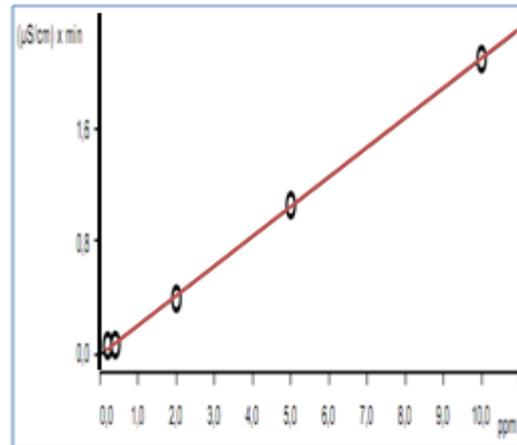


Fig. III-27 : Courbe d'étalonnage pour le Cl-.

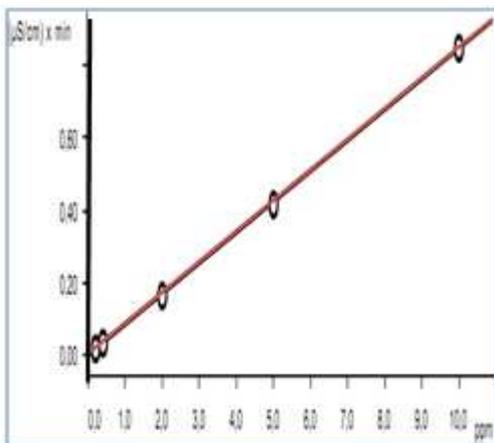


Fig. III-28 : Courbe d'étalonnage pour le Br-

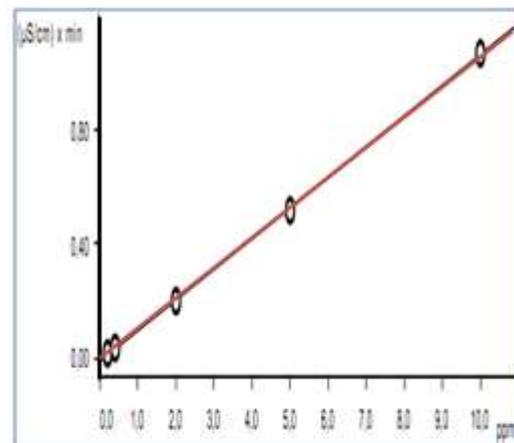


Fig. III-29 : Courbe d'étalonnage pour le NO<sub>3</sub>

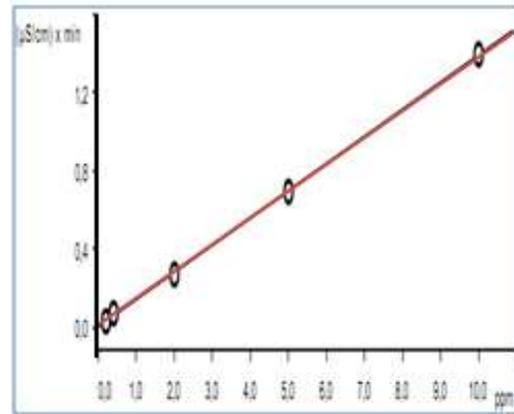
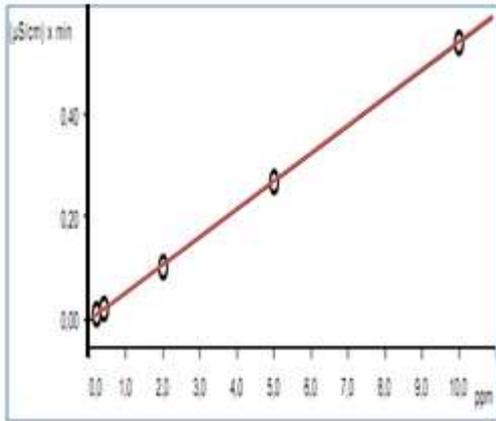


Fig. III-30 : Courbe d'étalonnage pour le  $PO_4^{3-}$

Fig. III-31 : Courbe d'étalonnage pour le  $SO_4^{2-}$

Tableau III.19 : Quelques informations sur les courbes d'étalonnage.

anion	Fonction	Coefficient de variation	Coefficient de corrélation
F-	$A = -0,0337446 + 0,0162983 \times Q$	2.724859 %	<b>0.999807</b>
Cl-	$A = 2,56277 \times 10^{-3} + 0,0104343 \times Q$	2.864005 %	<b>0.999772</b>
Br-	$A = -3,78762 \times 10^{-3} + 4,24240 \times 10^{-3} \times Q$	1.429373 %	<b>0.999945</b>
$NO_3^-$	$A = -4,92297 \times 10^{-3} + 5,31551 \times 10^{-3} \times Q$	1.927462 %	<b>0.999900</b>
$PO_4^{3-}$	$A = -2,80864 \times 10^{-3} + 2,71964 \times 10^{-3} \times Q$	1.347067 %	<b>0.999951</b>
$SO_4^{2-}$	$A = 6,19558 \times 10^{-3} + 6,94077 \times 10^{-3} \times Q$	2.082990 %	<b>0.999877</b>

- **Puits 1** (ville de Bechar):

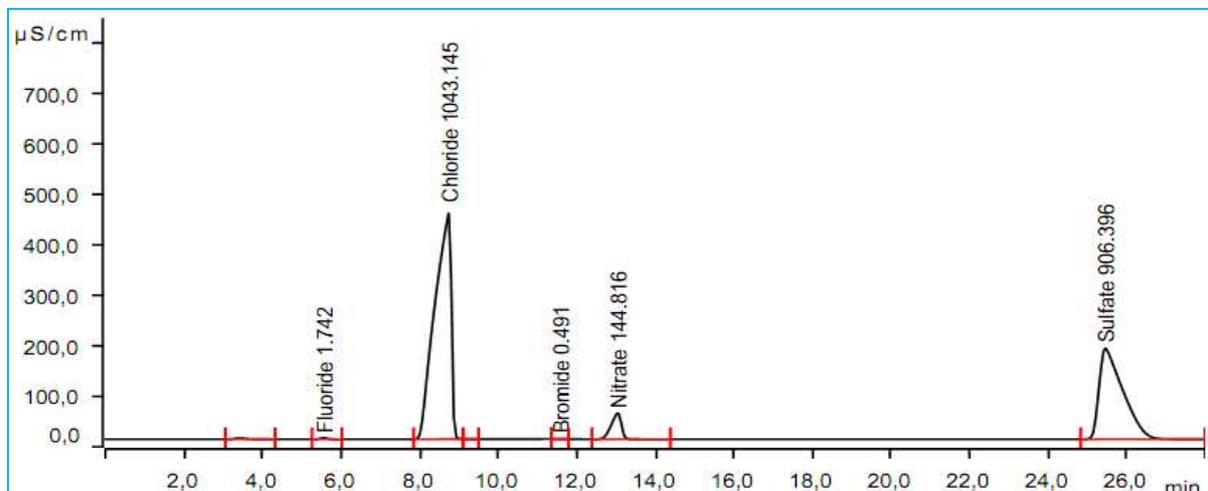
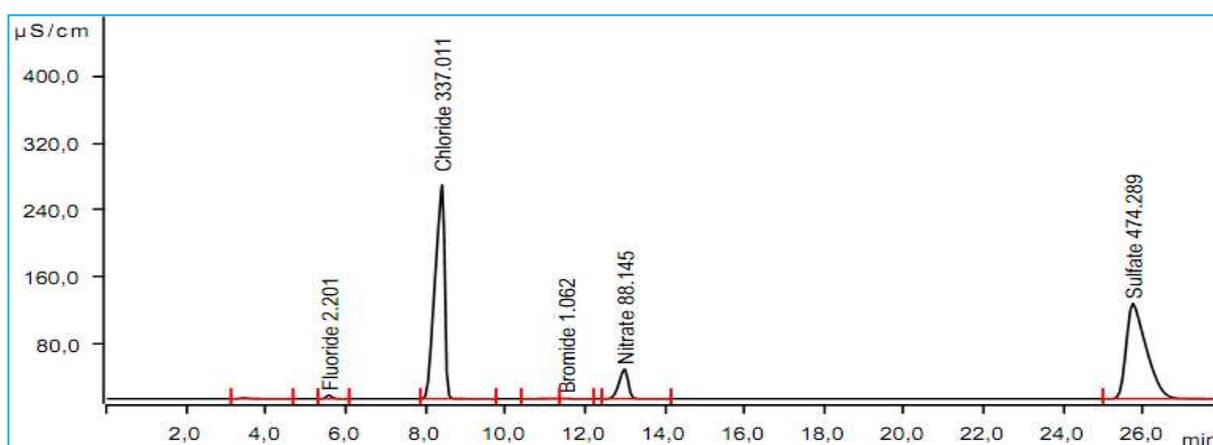


Figure III-32 : Eau de Bechar: puits 1

**Tableau III.20:** Composés – eau de Bechar: puits 1

Pic	Composés	Temps de rétention min	Hauteur $\mu\text{S/cm}$	Concentration ppm	Surface $(\mu\text{S/cm}) \times \text{min}$
1	F-	5.552	2.588	1.742	0.5341
2	Cl-	8.740	448.449	1043.145	217.6929
3	Br-	11.567	0.217	0.491	0.0379
4	$\text{NO}_3^-$	13.038	51.582	144.816	15.3905
5	$\text{SO}_4^{2-}$	25.445	180.409	906.396	125.8280

- **Puits 2** (ville de Bechar)

**Figure III-33 :** Eau de Bechar: puits 2**Tableau III.21:** Composés – eau de Bechar: puits 2

Pic	Composés	Temps de rétention min	Hauteur $\mu\text{S/cm}$	Concentration ppm	Surface $(\mu\text{S/cm}) \times \text{min}$
1	F-	5.580	4.376	2.201	0.6837
2	Cl-	8.420	254.879	337.011	70.3321
3	Br-	11.517	0.321	1.062	0.0863
4	$\text{NO}_3^-$	12.990	35.259	88.145	9.3658
5	$\text{SO}_4^{2-}$	25.728	113.553	474.289	65.8448

- **Puits 3** (ville de Bechar)

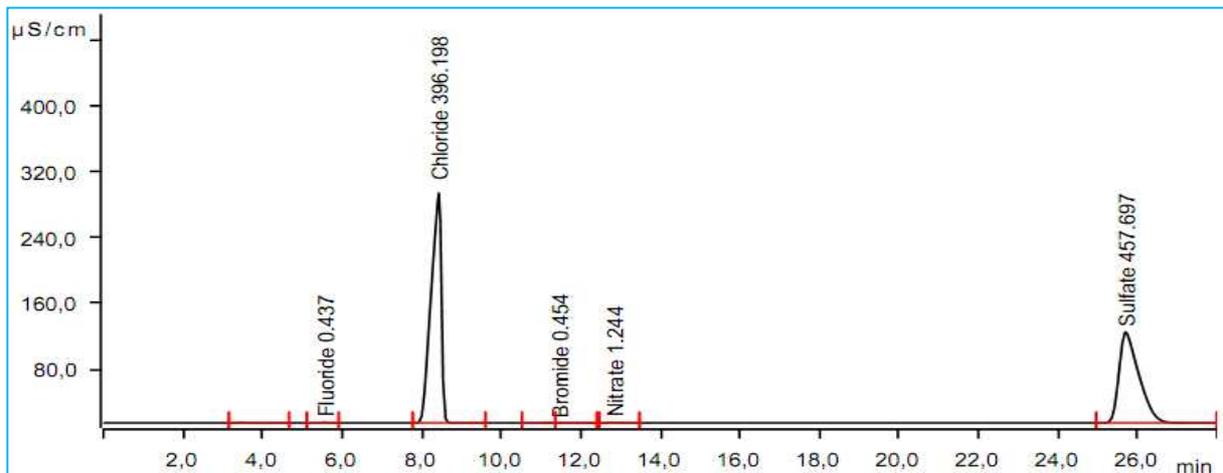


Figure III-34 : Eau de Bechar: puits 3

Tableau III.22: Composés – eau de Bechar: puits 3

Pic	Composés	Temps de rétention min	Hauteur $\mu\text{S/cm}$	Concentration ppm	Surface ( $\mu\text{S/cm}$ ) x min
1	F	5.565	0.687	0.437	0.1088
2	CL	8.432	278.654	396.198	82.6838
3	Br	11.460	0.133	0.454	0.0347
4	$\text{NO}_3^-$	12.840	0.516	1.244	0.1274
5	$\text{SO}_4^{2-}$	25.685	110.276	457.697	63.5417

- **Puits 4** (ville de Bechar)

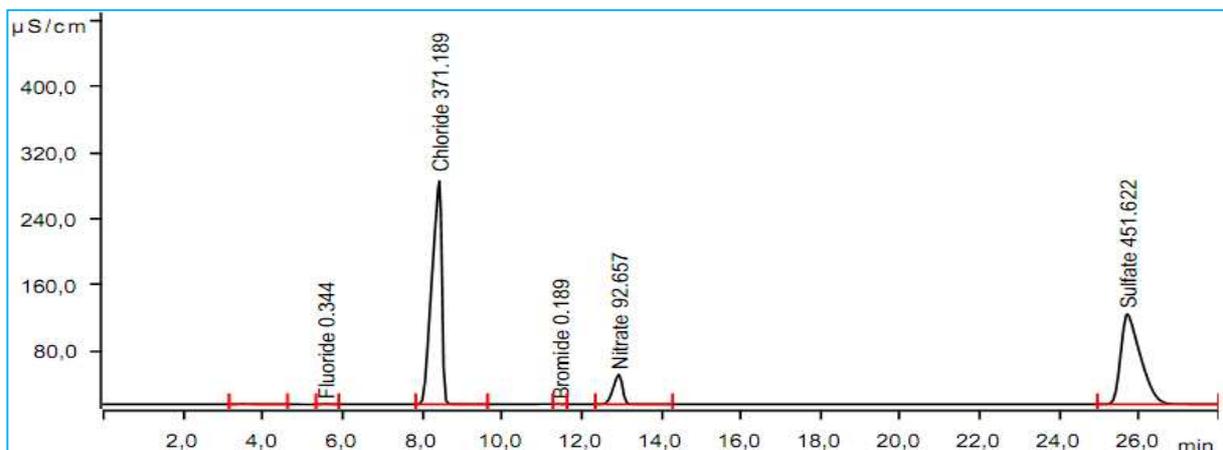


Figure III-35 : Eau de Bechar: puits 4

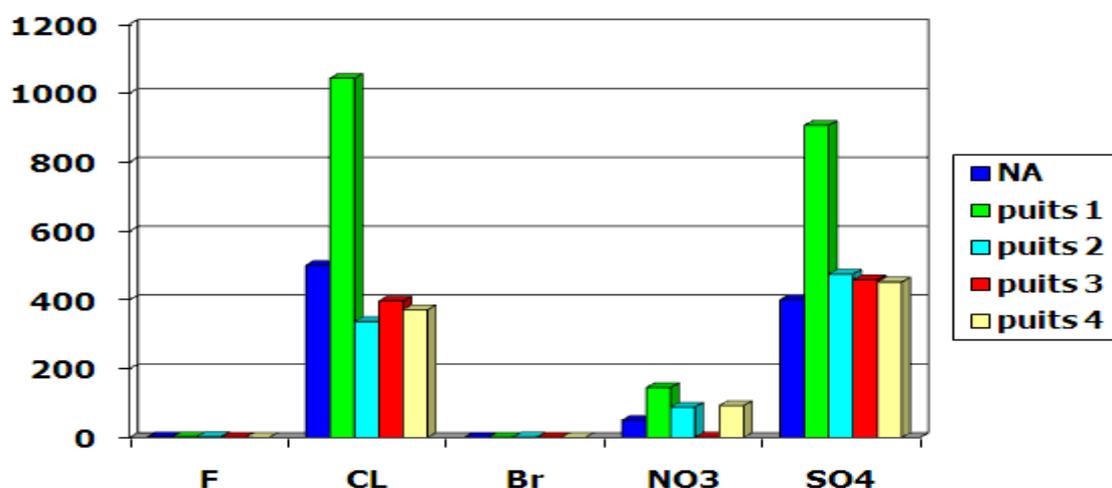
**Tableau III.23:** Composés – eau de Bechar: puits 4

Pic	Composés	Temps de rétention min	Hauteur $\mu\text{S}/\text{cm}$	Concentration ppm	Surface $(\mu\text{S}/\text{cm}) \times \text{min}$
1	F-	5.567	0.503	0.344	0.0784
2	Cl-	8.428	270.837	371.189	77.4646
3	Br-	11.432	0.074	0.189	0.0123
4	$\text{NO}_3^-$	12.932	36.322	92.657	9.8454
5	$\text{SO}_4^{2-}$	25.692	109.412	451.622	62.6983

- D'après la réglementation algérienne (J.O.R.A, 2011) et les normes européennes (N.E, 1998), il est recommandé pour le cas des nitrates, une valeur maximale de 50mg/L dans une eau destinée à la consommation.

- Les résultats d'analyse des échantillons des quatre puits ont révélé que les teneurs en nitrates varient entre 88.145 et 144.816 mg/L. Ces valeurs sont au dessus des normes fixées par l'OMS, la communauté européenne C.E et la réglementation algérienne (N.A) dans la mesure. Cette analyse a montré que la nappe de cette région est polluée par la matière organique.

- Les chlorures sont très répandus dans la nature ; leurs teneurs dans les eaux est très variable et liée principalement à la nature des terrains traversés. Selon les normes locales de la potabilité des eaux, les chlorures doivent avoir une teneur inférieure à 500 mg/l dans les eaux de consommation (N.A), l'analyse des eaux de la région de Bechar a révélé des quantités excessives de chlorures allant de 337.011 à 1043.145 mg/l.

**Figure III.36 :** Teneurs en anions dans les eaux des différents puits de Bechar.

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

---

## CONCLUSION GENERALE

Ce présent travail avait comme objectif la maîtrise de la technique chromatographie ionique qui est la méthode très recommandée pour l'analyse des ions dans les eaux. Nous avons utilisé cette méthode pour évaluer la teneur de quelques ions (cations et anions) présents dans les eaux minérales et souterraines.

Les eaux minérales analysées sont issues de quelques produits du marché et les eaux souterraines sont issues de quelques puits de la région de Tlemcen et de Bechar.

L'analyse de ces échantillons a été effectuée par chromatographie ionique. Les analyses ont été réalisées sur une colonne de séparation (Metrosep A Supp 5 - 250/4.0) pour l'analyse des anions, et sur une colonne (Metrosep C4 -150/4.0) pour les cations. Les paramètres de séparation et de quantification à savoir la nature, la force, la concentration et le débit de la phase mobile ont été optimisés et sont appliqués aux dosages des cations alcalins ( $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$ ), alcalino-terreux ( $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$ ) et l'ion  $\text{NH}_4^+$  dans deux eaux minérales Ifri et Sfid et trois eaux de puits dans la ville de Nedroma.

Les résultats d'analyse montrent que les concentrations des cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$ ) sont voisines à celles indiquées sur l'étiquette de la bouteille analysée ; les trois échantillons d'eaux de puits présentent des teneurs en cations dans les normes de potabilité.

Les résultats d'analyse des échantillons de quatre puits de la ville de Bechar ont révélé que les teneurs en nitrates varient entre 88.145 et 144.816 mg/L. Ces valeurs sont au-dessus des normes fixées par l'OMS, la communauté européenne C.E et la réglementation algérienne (N.A) dans la mesure. Cette analyse a montré que la nappe de cette région est polluée par la matière organique.

Comme perspectives, il reste à étudier l'influence d'autres paramètres tels que la température, la nature de la phase stationnaire et d'autres éluants sur la séparation des ions dans des échantillons d'eaux potable et polluées.

**REFERENCES  
BIBLIOGRAPHIQUE**

---

## Bibliographie

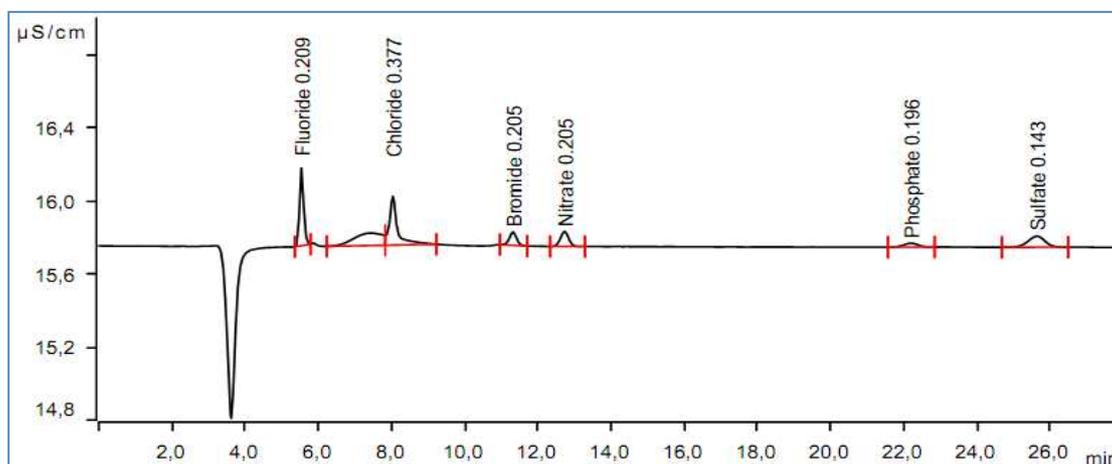
- [1] : *H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman, Anal. Chem. 47 (1975) 1801.*
- [2] : *J. Weiss, Ionenchromatographie, 2. Aufl. (1991), Verlag Chemie, Weinheim.*
- [3] : *J. M. Mermet, M. Otto, H. M. Widmer, Analytical Chemistry, 1. Aufl. (1998), Wiley-VCH, Weinheim, New York.*
- [4] : *P. R. Haddad, P. E. Jackson, Ion Chromatography – Principles and Applications, 1st ed. (1990), J. Chromatogr. Library Vol. 46, Elsevier, Amsterdam.*
- [5] : *J. S. Fritz, D. T. Gjerde, Ion Chromatography, 3<sup>rd</sup> ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2000.*
- [6] : *G. Schwedt, Chromatographische Methoden in der Anorganischen Analytik, 1. Aufl. (1980), Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg.*
- [7] : *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Pure & Appl. Chem. 65 (1993), 819.*
- [8] : *H. Engelhardt, L. Rohrschneider, Deutsche chromatographische Grundbegriffe zur IUPAC-Nomenklatur (1998), Universität Saarbrücken.*
- [9] : *G. Schwedt, Chromatographische Trennmethode, 3. Aufl. (1994), Thieme Verlag, Stuttgart.*
- [10] : *V. R. Meyer, Praxis der Hochleistungsflüssigchromatographie, 5. Aufl. (1988), Diesterweg Verlag, Frankfurt/Main.*
- [11] : *G. Schwedt, Fresenius Z. Anal. Chem. 320 (1985) 423.*
- [12] : *G. Wedler, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 3. Aufl. (1987), Verlag Chemie, Weinheim.*
- [13] : *M. J. van Os, J. Slania, C. L. de Ligny, W. E. Hammers, J. Agterdendos, Anal. Chim. Acta 144 (1982) 73.*
- [14] : *P. R. Haddad, C. E. Cowie, J. Chromatogr. A 303 (1984) 321.*
- [15] : *A. Diop, A. Jardy, M. Caude, R. Roset, Anal. Chim. Acta 144 (1986) 67.*
- [16] : *A. Jardy, M. Caude, A. Diop, C. Curvale, R. Roset, J. Chromatogr. A 439 (1988) 137.*
- [17] : *D. R. Jenke, G. K. Pagenkopf, Anal. Chem. 56 (1984) 85 und 88.*
- [18] : *T. B. Hoover, Sep. Sci. Tech. 17 (1982) 295.*
- [19] : *P. R. Haddad, P. E. Jackson, A. L. Heckenberg, J. Chromatogr. A 346 (1985) 139.*
- [20] : *P. Janoš, J. Chromatogr. A 789 (1/2) (1997) 3.*
- [21] : *P. Janoš, P. Aczel, J. Chromatogr. A 749 (1996) 115.*
- [22] : *P. Kolla, J. Köhler, G. Schomburg, Chromatographia 23 (1987) 465.*
- [23] : *C. A. Pohl, J. R. Stillian, P. E. Jackson, J. Chrom. A 789 (1997) 29.*
- [24] : *K. Dorfner (Ed.), Ion Exchangers, 4<sup>th</sup> ed. (1991), Walter de Gruyter Verlag, Berlin.*
- [25] : *D. T. Gjerde, J. S. Fritz, G. Schmuckler, J. Chromatogr. A 186 (1979) 509.*
- [26] : *B. Koribaa, Prévention et lutte contre le phénomène d'entartrage dans les conduites d'eau dans la région de Ouargla-Touggourt, Mémoire de Magister.(2007).*

# ANNEXES

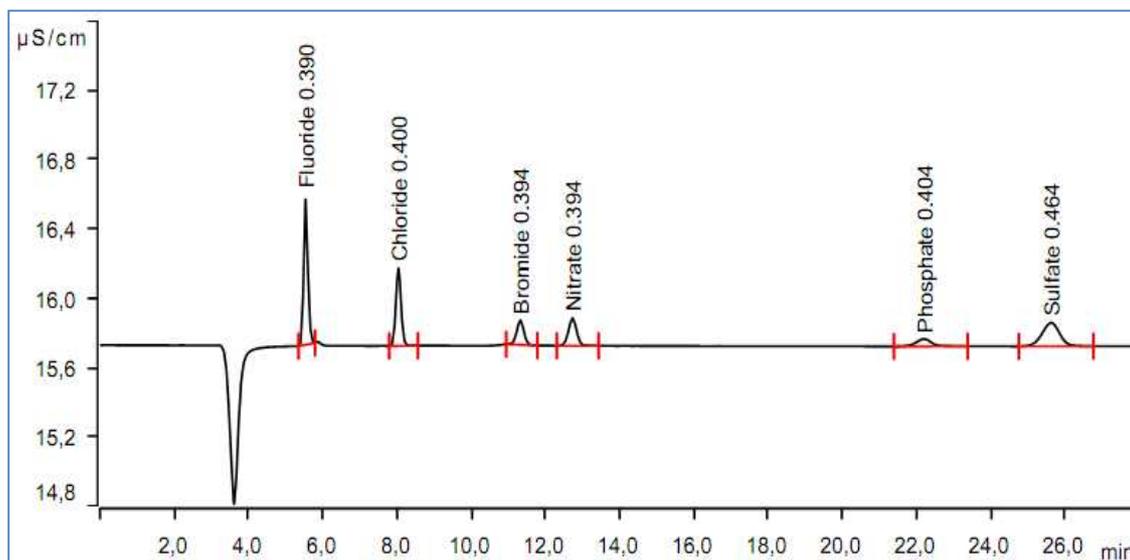
---

# ANNEXES

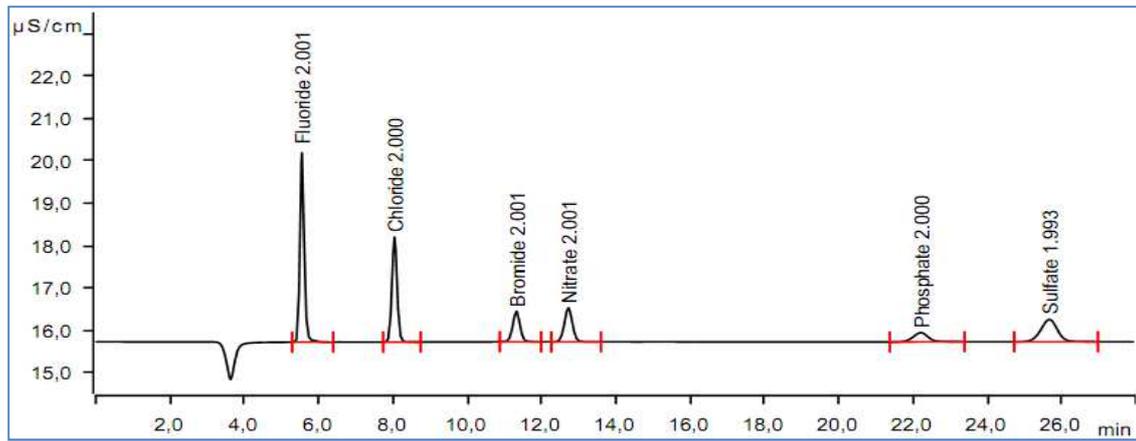
## Annexe 1 : Courbes d'étalonnage pour six anions dans l'eau .



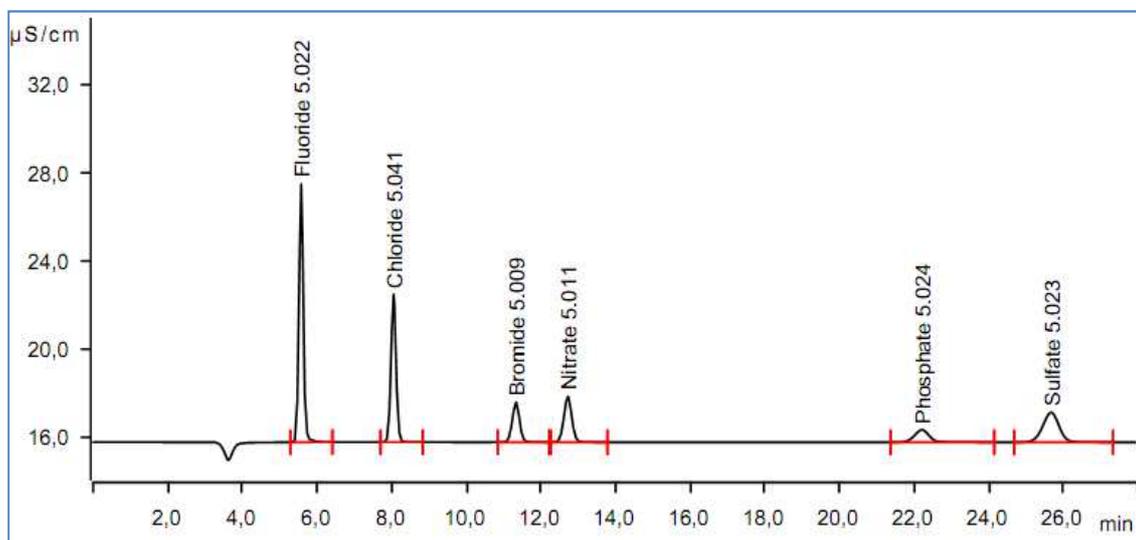
Solution standard 1



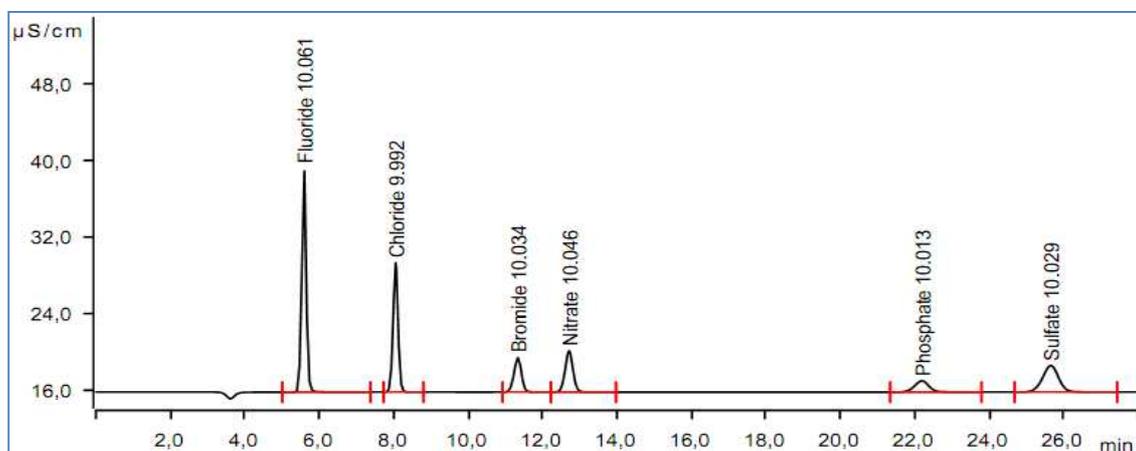
Solution standard 2



Solution standard 3



Solution standard 4



Solution standard 5

## Annexe 2 : Les normes internationales de l'eau potable [26]

Les normes de qualité des eaux destinées à la consommation humaine suivant l'Organisation Mondiale de la santé (OMS) et Communautés Européennes des eaux (CEE) sont représentées dans le tableau suivant :

	OMS	CEE	N.A
<b>F</b>	1.5	1.5	0.8 - 2
<b>CL</b>	250	200	500
<b>Br</b>	--	--	--
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	44	50	50
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	--	--	0.5
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	400	250	400
<b>Na</b>	200	150	200
<b>K</b>	--	12	12
<b>Ca</b>	--	150	200
<b>Mg</b>	--	50	50

# Références

**CHAPITRE III :**  
**PARTIE EXPERIMENTALE**



## Résumé

Ce présent travail consiste à évaluer le degré des ions (cations et anions) présentés dans les eaux minérales et souterraines.

L'analyse des ions dans les différentes eaux à été réalisé par la chromatographie ionique.

Dans cette présence étude on à comparer les temps des retentions des différent éluants.

D'après les résultats obtenus, on constate que les eaux minérales sont pareilles à celles indiquées par le fabricant (mentionnées sur l'étiquette) et celles indiquées dans les normes algériens.

Pour les eaux sous terrains, les échantillons issus de Nedroma représentent des concentrations des cations dans normes européennes.

Les échantillons prélevés a' partir du puits de la région de Bechar montrent des concentrations en anions au dessus des normes fixées par l'OMS, communié européenne CE.

**Mots clés :** Eaux minérales, eau sous terrains, analyse des ions, chromatographie ionique.

## Abstract:

This present work is to assess the degree of ions (cations and anions) presented in mineral and groundwater.

The ion analysis in different waters was carried out by ion chromatography.

In this present study is to compare the times of retentions of different eluents

According to the results, we note that mineral waters are similar to those indicated by the manufacturer (on label) and those indicated in the Algerian standards.

For waters under land, samples from Nedroma represent concentrations of cations in European standards.

Samples taken a 'from the well in the region of Bechar show anion concentrations above the standards set by the WHO, European CE Communion.

**Key –words:** Mineral waters, ground- water under, ion analysis, ion chromatography.