

Application Bulletin



D'intérêt pour:
Laboratoires d'analyses générales

No. 211/1 f

Préparation des échantillons pour la chromatographie ionique

Résumé La préparation des échantillons a deux buts principaux, l'un est la préservation de la colonne et l'autre est d'obtenir de meilleurs chromatogrammes. La substance à analyser doit être mise sous **forme d'ions** dissous et libre de matières perturbatrices.

Contenu		
1. Dilution de l'échantillon	1
2. Filtration	2
3. Extraction en phase solide	2
3.1. Echangeur de cations (IC-H)	2
3.2. Echangeur d'anions (IC-OH)	3
3.3. Echangeur de cations à l'état Ag^+ (IC-Ag) ou Ba^{2+}	3
3.4. Extraction non polaire en phase solide (IC-RP)	3
3.5. Extraction polaire en phase solide	3
3.6. Adsorption	3
4. Minéralisations	4
5. Incinération	4
6. Extraction	4
7. Bibliographie	4
8. Désignations de commande	4
9. Traitement des échangeurs d'ions	5
9.1. Régénération des cartouches d'échangeurs de cations IC-H 6.1012.010	5
9.2. Conditionnement et régénération de l'échangeur de cations (sous forme de grains)	5
9.3. Régénération des cartouches d'échangeurs d'anions IC-OH 6.1012.030	5
9.4. Activation et régénération des cartouches IC-RP 6.1012.000	5
10. Exemples d'applications	6
10.1. Fluorure, chlorure, nitrate, sulfate, dans un échantillon d'eau	6
10.2. Détermination des cations en milieu acide	7
10.3. Détermination du sulfate avec le chlorure de sodium	8
10.4. Détermination du fluor, du chlore et du soufre dans des matières organiques	..	9

1. Dilution de l'échantillon

Pour l'**analyse des anions**, on dilue avec de l'eau ou de l'éluant. La dilution avec de l'éluant donne un pic frontal et de système un peu plus petit. Il est conseillé de diluer avec de l'éluant lorsqu'on a de faibles concentrations (<0.5 mg/L). On peut aussi, de façon générale, diluer avec de l'eau, puis ajouter un concentré d'éluant.

Pour l'**analyse des cations**, on dilue avec $c(HNO_3) = 1$ mmol/L. Ajuster à $pH = 3$ (vérification nécessaire). Préparer les échantillons dans des récipients en plastique (p.ex. PP); l'acide nitrique pouvant extraire des ions Na du verre.

Dans quels cas faut-il diluer?

- Quand la concentration de l'ion à analyser dépasse 100 mg/L. Les concentrations idéales se situent entre 0.5 et 50 mg/L. Prendre garde de travailler avec la boucle de 10 μ L pour l'analyse des cations.
- Quand la concentration totale des anions et des cations dépasse 1000 ppm.
- Dans le cas de concentrations inconnues, commencer par des échantillons fortement dilués.

Préparation des échantillons pour la chromatographie ionique

2. Filtration

Pour la filtration, utiliser des filtres-membrane de porosité 0.45 μm (ev. 0.2 μm), disponibles chez différents fournisseurs.

Pour ménager les colonnes, il est recommandé de filtrer tous les échantillons.

Si l'échantillon contient une forte part de matières solides, on les éliminera au préalable par une filtration grossière ou par centrifugation. Ne pas oublier, cependant, que ces matières en suspension peuvent retenir par adsorption des ions qui échapperont à l'analyse.

3. Extraction en phase solide

L'extraction en phase solide, appelée aussi **SPE (Solid Phase Extraction)**, utilise les mêmes principes de rétention sélective que la chromatographie en phase liquide. Les colonnes d'extraction (cartouches), sont remplies de différents matériaux de séparation (adsorbants).

Le déroulement d'une telle extraction se subdivise en différentes étapes:

- Conditionnement
- Rétention
- Lavage
- Elution
- Régénération

Il n'est pas toujours nécessaire d'exécuter tous les pas. Souvent, les substances perturbatrices sont retenues sur la cartouche et les ions qui doivent être analysés se trouvent dans l'éluat. Dans ce cas, les étapes "lavage" et "élution" peuvent être supprimées.

La matrice qui doit être libérée des substances perturbatrices impose souvent le mode d'extraction. Si la matrice est aqueuse, on peut souvent extraire des substances comportant des groupes fonctionnels non polaires ou ioniques avec des adsorbants non polaires ou échangeurs d'ions. Les adsorbants polaires se prêtent par contre à l'extraction de substances polaires d'un milieu non polaire.

3.1. Echangeurs de cations (IC-H)

Pour l'analyse d'anions, on peut traiter l'échantillon avec un échangeur de cations à l'état H^+ .

Quand cette mesure est-elle nécessaire?

- Si le pic frontal devient trop large (p.ex. excès d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+} , etc.), et que les ions élués les premiers sont perturbés (voir Fig. 1.b)
- Pour éliminer les ions carbonate/bicarbonate (traiter éventuellement brièvement dans un bain ultrasonique ou à l'azote) (voir Fig. 1.c)
- Dans les échantillons alcalins ($\text{NaOH} + \text{R-SO}_3^- \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R-SO}_3^- \text{Na}^+$)
- Pour éliminer les cations des échantillons en chromatographie ionique par exclusion.

Les cartouches échangeuses de cations **IC-H** sont disponibles chez Metrohm sous le numéro **6.1012.010**.

Au lieu des cartouches échangeuses d'ions, on peut aussi travailler avec des échangeurs d'ions sous forme de grains. Ne pas oublier que l'échangeur doit être préconditionné (voir Chap. 9).

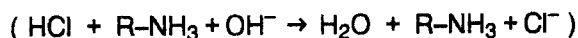
Préparation des échantillons pour la chromatographie ionique

3.2. Echangeurs d'anions (IC-OH)

Pour l'analyse des cations, on peut préparer l'échantillon en le passant sur un échangeur d'anions à l'état OH⁻.

Quand cette mesure est-elle nécessaire?

- Si l'on a des échantillons fortement acides (pH < 2), on peut élever le pH grâce à cette cartouche, puis le ramener à pH = 3 avec HNO₃ (voir Fig. 2.b).



Les cartouches échangeuses d'anions IC-OH sont disponibles chez Metrohm sous le numéro **6.1012.030**.

Au lieu de cartouches, on peut aussi utiliser des échangeurs d'ions sous forme de grains. Ne pas oublier que l'échangeur doit être préconditionné (voir Chap. 9).

3.3. Echangeurs de cations à l'état Ag⁺ (IC-Ag) ou Ba²⁺

Au lieu des échangeurs à l'état H⁺, on trouve aussi des échangeurs à l'état Ag⁺ ou Ba²⁺. Avec ces cartouches, on peut éliminer certains anions excédentaires qui gêneraient le chromatogramme (p.ex. dosage d'env. 10 ppm de sulfate dans le sel de cuisine).

état Ag⁺: Elimination des halogénures (chlorure, bromure, iodure)
(La teneur en fluorure, nitrite, nitrate, sulfate, n'est que très peu ou pas du tout influencée.) (voir Fig. 3.b)

Les cartouches échangeuses de cations sous forme Ag⁺ IC-Ag sont disponibles chez Metrohm sous le numéro **6.1012.020**.

Pour retenir de l'argent excédentaire, la prise d'échantillon doit être injectée à travers une cartouche d'échangeur de cations (p.ex. IC-H 6.1012.010).

état Ba²⁺: Elimination du sulfate
Cette méthode d'élimination du sulfate s'est avérée insatisfaisante lors de nos essais (pertes par adsorption).

3.4. Extraction non polaire en phase solide (IC-RP)

On a à disposition les cartouches d'adsorbants non polaires suivantes: C18 (octadécyle), C8 (octyle), C2 (éthyle), PH (phényle), CH (cyclohexyle), etc. La plus courante est probablement la C18 (RP-18), qui est disponible chez Metrohm sous le numéro **6.1012.000 (IC-RP)**.

Quand ce mode d'extraction en phase solide est-il nécessaire?

- Quand il s'agit d'éliminer des substances qui gênent le chromatogramme ou endommagent la colonne de séparation.
- Pour accumuler des métaux lourds en tant que complexes dans le but de les déterminer plus tard (ou extraction d'une matrice perturbatrice, p.ex. métaux lourds dans saumure).

3.5. Extraction polaire en phase solide

On dispose des cartouches d'adsorbants polaires suivantes: CN (cyanopropyle), 2OH (diol), SI (silica), AL (alumine), etc.

Pourquoi utilise-t-on ces cartouches ?

- Pour l'extraction du sulfate, quand celui-ci est présent en excès (oxyde d'aluminium). (Le fluorure est également éliminé, n'utiliser que si nécessaire absolument.)
- Accumulation du sulfate, suivie d'une élution à l'ammoniaque (alumine).
- Accumulation de matières polaires à partir d'une matrice non polaire.

3.6. Adsorption

Une autre méthode pour éliminer des substances organiques perturbatrices (p.ex. colloïdes, colorants) consiste à les adsorber sur du charbon actif, puis filtrer. Le charbon actif spectroscopique utilisé doit être aussi pur que possible (qualité AOX).

Préparation des échantillons pour la chromatographie ionique

4. Minéralisations

Différentes méthodes de minéralisation sont utilisables pour l'analyse des cations: minéralisation à sec, à sec après acidification, mais aussi humide.

Dans tous ces cas, prendre garde

- que la teneur soit modifiée aussi peu que possible (valeur à blanc)
- que la matrice organique soit complètement détruite
- que les réactifs de minéralisation soient complètement éliminés

L'incinération à sec dans un creuset de platine a été appliquée à différents échantillons. Le résidu a été repris à l'acide nitrique, dilué et utilisé pour l'analyse. Dans certains cas (p.ex., pour le dosage du fer), il a fallu chauffer l'échantillon avant et après l'incinération avec de l'acide chlorhydrique (ou de l'acide nitrique).

L'incinération humide donne une valeur à blanc plus élevée; le résidu est souvent mieux soluble.

Ces méthodes "ouvertes" ne peuvent pas être appliquées pour l'analyse des anions. Dans ce cas, il faut minéraliser en vase clos et adsorber ensuite en milieu alcalin (voir Metrohm AB 171).

La minéralisation sous fusion avec $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ a été utilisée pour l'analyse de cations bivalents, ainsi que pour l'ion silicate dans des silicates.

5. Incinération

L'incinération selon Schöniger, ou des méthodes analogues, peuvent être appliquées à la détermination des halogènes et du soufre dans les substances organiques. La méthode ne se prête pas à l'analyse de traces. La teneur de l'échantillon devrait se trouver dans l'ordre des pour-cents, dans aucun cas au-dessous de 0.01...0.1% (p.ex. pour l'analyse de déchets de solvants) (voir fig. 4. a).

6. Extraction

Pour analyser des ions dans des échantillons d'huile ou de solvant, il est recommandé d'extraire à l'eau ou à l'éluant. La part de solvant qui passe dans la phase aqueuse lors d'une telle extraction peut être éliminée par une extraction en phase solide.

Si toutefois on veut déterminer la totalité des éléments, il faudra procéder à une incinération.

7. Bibliographie

- Feige, M. / Schäfer, J. / Frahe, D.
Halogen- und Schwefel-Bestimmung mit IC nach Verbrennung der Probe
GIT Fachz. Lab. 35 (1991) 443-447
- Saari-Nordhaus, R. / Anderson, J.M. / Henderson, I.K.
Sample preparation for ion chromatography using solid phase extraction
Int. Lab. 25 (1990) 36-42
- Haddad, P.R.
Sample cleanup methods for ion chromatography
J. Chrom. 482 (1989) 267-278
- METROHM Application Bulletins

8. Désignations de commande

- Cartouche pour préparation des échantillons IC-RP 6.1012.000
- Cartouche pour préparation des échantillons IC-H 6.1012.010
- Cartouche pour préparation des échantillons IC-Ag 6.1012.020
- Cartouche pour préparation des échantillons IC-OH 6.1012.030

Préparation des échantillons pour la chromatographie ionique

9. Traitement des échangeurs d'ions

9.1. Régénération des cartouches d'échangeurs de cations IC-H 6.1012.010

Refouler avec une seringue ou aspirer par le vide à travers la cartouche 10 mL de HCl p.a. à 10%; puis rincer la cartouche avec de l'eau ultrapure jusqu'à ce qu'il soit complètement libre de chlorure (injection de contrôle).

Si la cartouche d'échangeur n'est pas utilisée pendant un certain temps (2 jours), la rincer de nouveau avec 5 mL d'eau ultrapure avant de l'utiliser.

* Au lieu de HCl p.a. à 10% on peut aussi employer un autre acide adapté aux ions à analyser (p.ex. HNO_3 p.a. à 15%).

9.2. Conditionnement et régénération de l'échangeur de cations (sous forme de grains)

Délayer env. 60 g d'échangeur d'ions dans 150 mL de HCl p.a. à 10% et remuer pendant 15 min. Décantier le liquide, ajouter de l'eau ultrapure et décantier de nouveau. Répéter l'opération jusqu'à ce que la solution surnageante soit complètement libre de chlorures (injection de contrôle).

Conserver alors l'échangeur dans de l'eau ultrapure. Après un certain temps (2 jours) redécantier et renouveler la solution avant l'utilisation de l'échangeur.

* Au lieu de HCl p.a. à 10% on peut aussi employer un autre acide adapté aux ions à analyser (p.ex. HNO_3 p.a. à 15%).

9.3. Régénération des cartouches d'échangeurs d'anions IC-OH 6.1012.030

Les échangeurs d'anions se régénèrent de la même façon que les échangeurs de cations, sauf que l'acide est remplacé par une solution alcaline. On utilise surtout NaOH p.a. et KOH p.a.

9.4. Activation et régénération des cartouches IC-RP 6.1012.000

Avant leur utilisation, les cartouches IC-RP doivent être activées avec 10 mL de méthanol puis rincées avec 10 mL d'eau déionisée.

La régénération s'opère de la même manière, sauf que la quantité de méthanol utilisée est augmentée à 20 ... 50 mL.

Préparation des échantillons pour la chromatographie ionique

10. Exemples d'applications

10.1. Fluorure, chlorure, nitrate, sulfate, dans un échantillon d'eau

Cl colonne d'anions: PRP X-100 (Metrohm 6.1005.000)

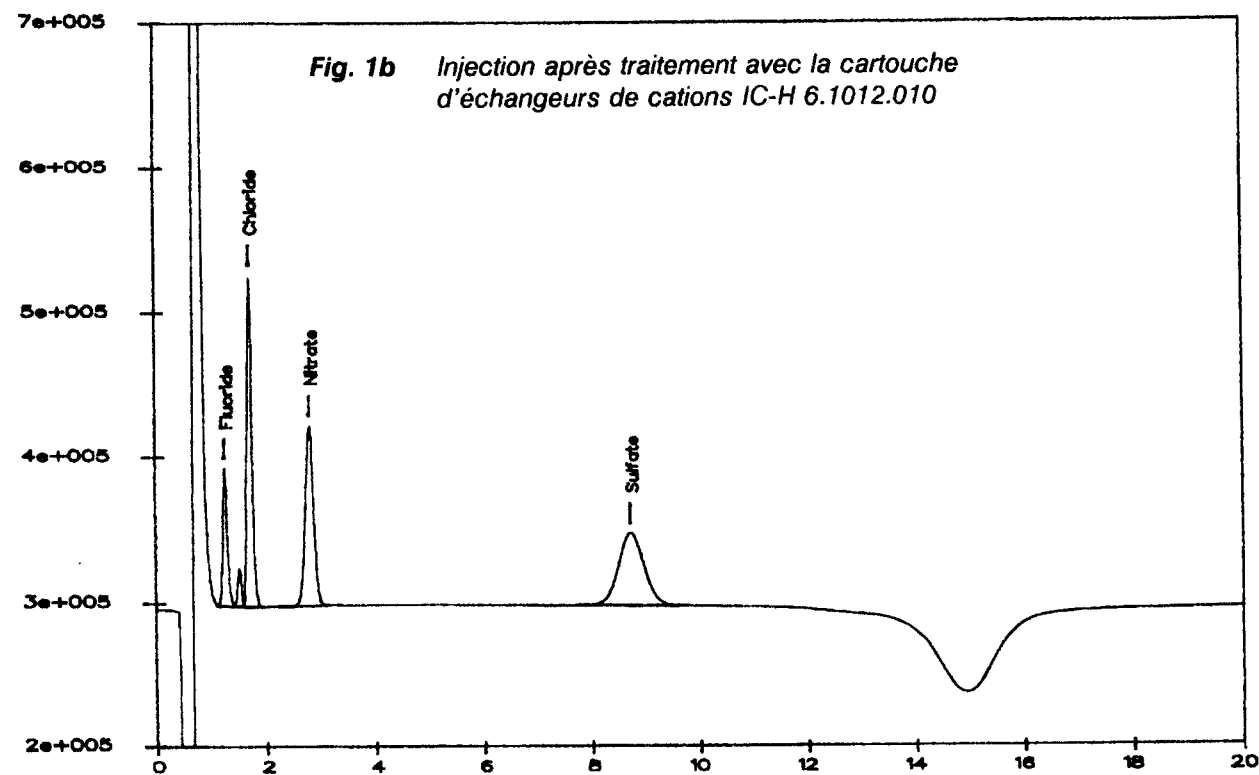
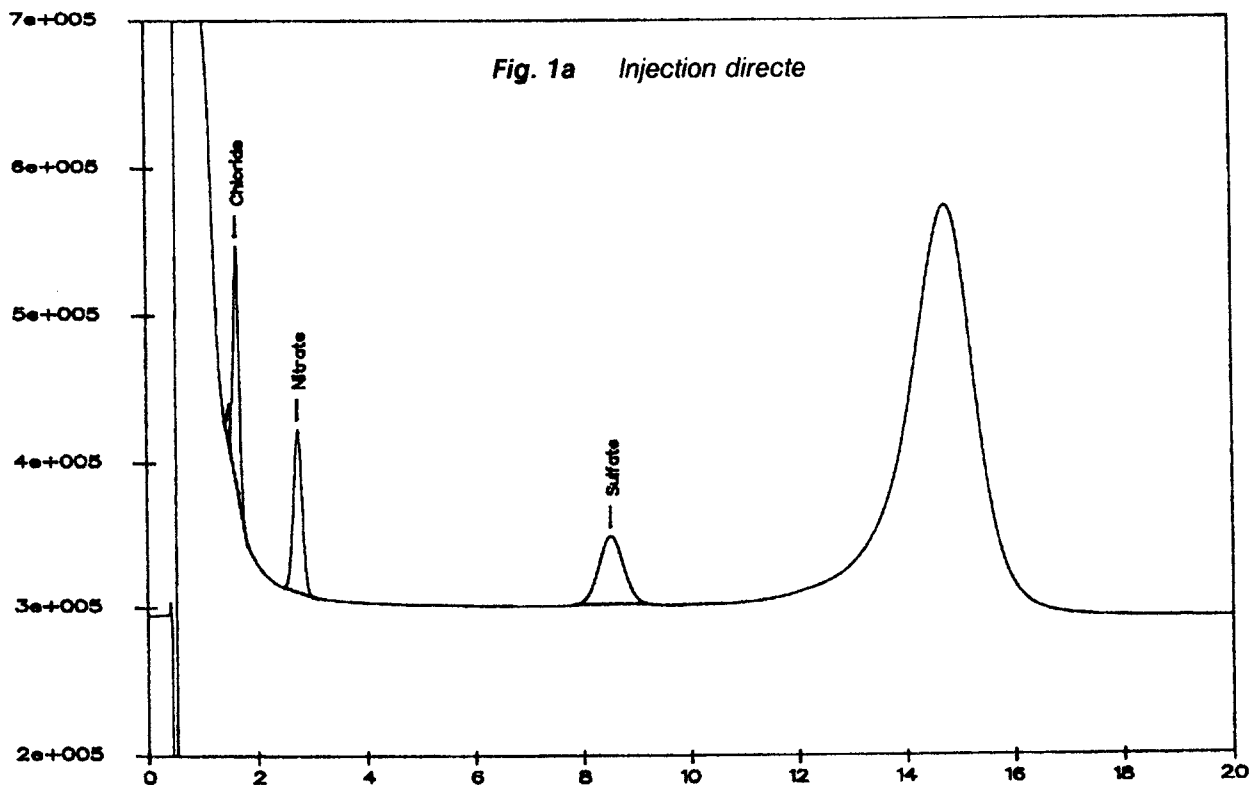
Eluant: 2 mmol/L d'acide phtalique dans 10% d'acétone, pH = 5.0

Débit: 2 mL/min

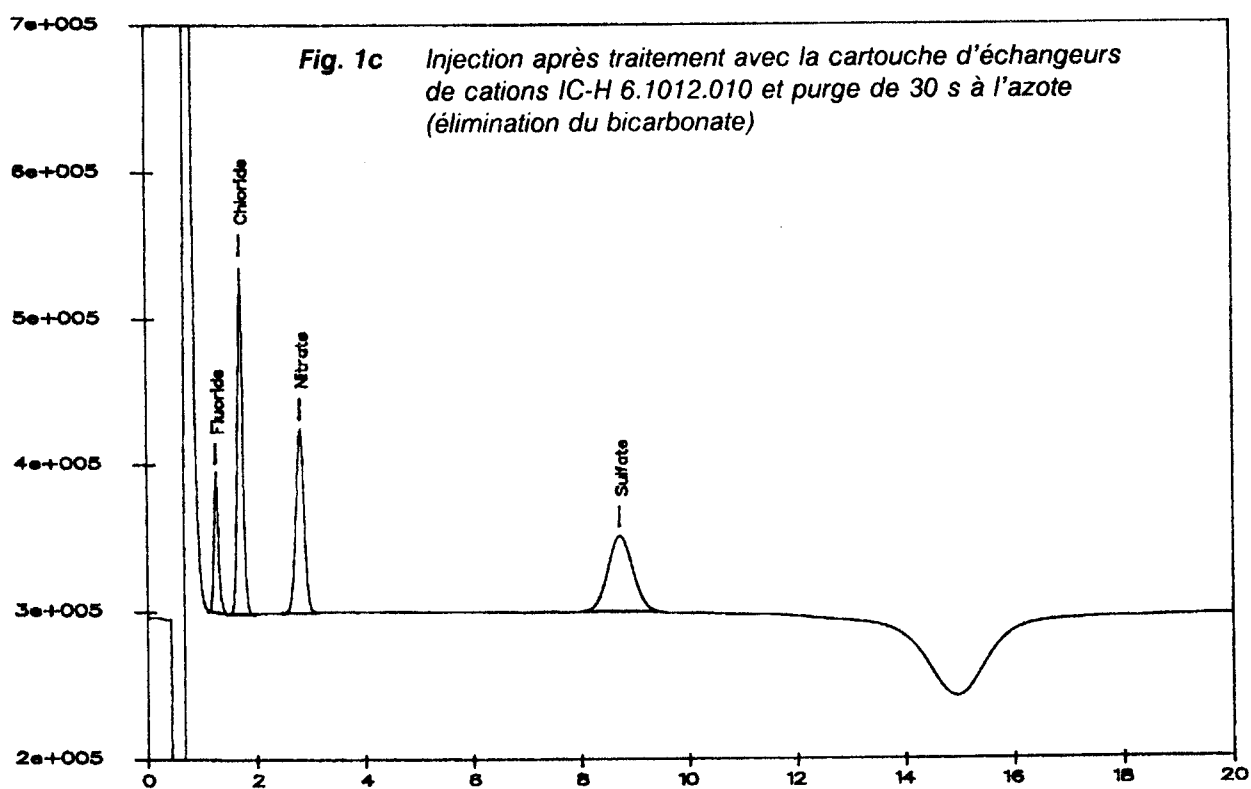
Vol. d'inj.: 100 μ L

Full Scale: 4 μ S/cm

Polarité: +



Préparation des échantillons pour la chromatographie ionique



10.2. Détermination des cations en milieu acide

Cl colonne de cations: SUPER-SEP (Metrohm 6.1009.020)

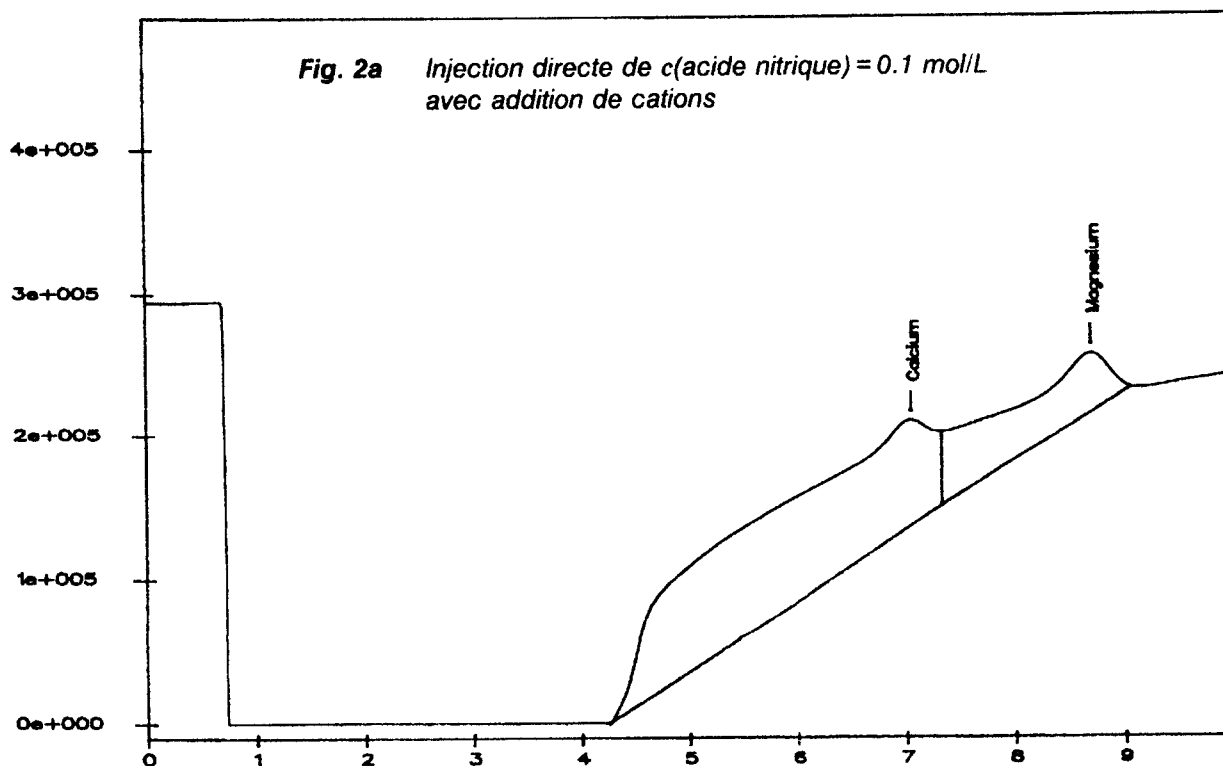
Eluant: 5 mmol/L d'acide tartrique, 0.75 mmol/L d'acide dipicolinique dans de l'eau

Débit: 1 mL/min

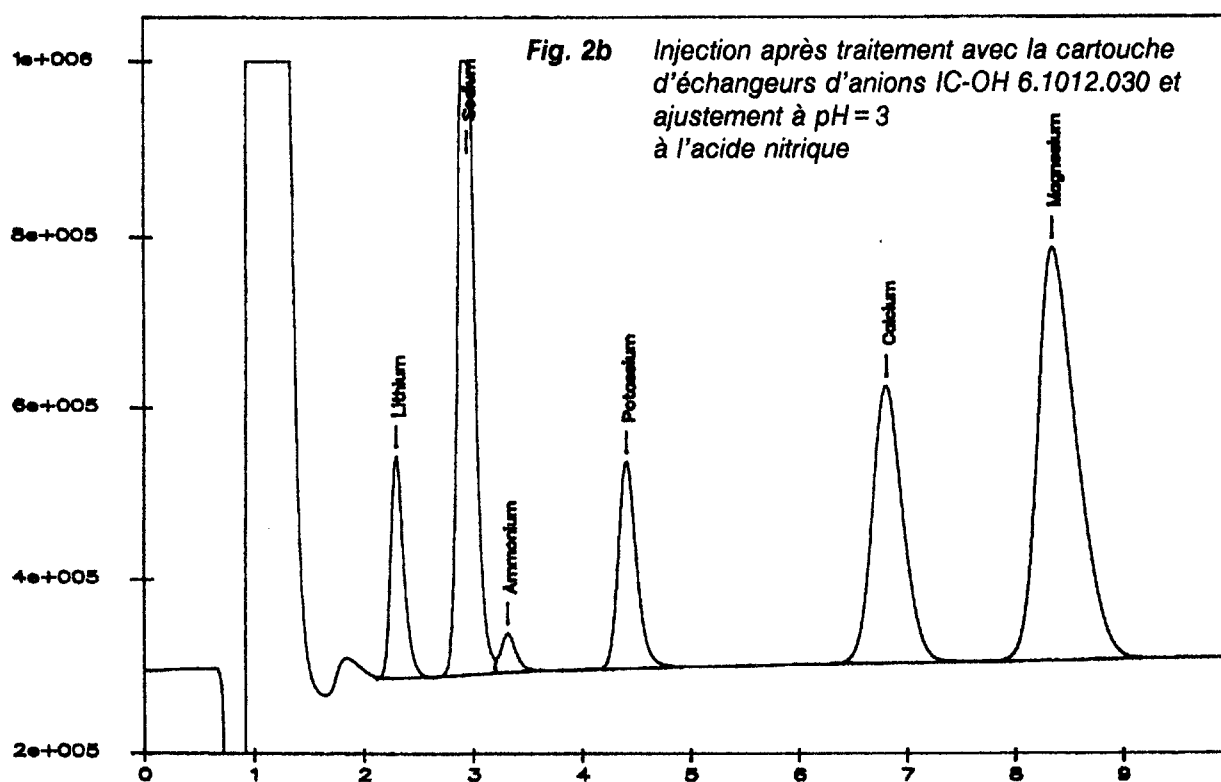
Vol. d'inj.: 10 μ L

Full Scale: 5 μ S/cm

Polarité: -



Préparation des échantillons pour la chromatographie ionique



10.3. Détermination du sulfate avec le chlorure de sodium

Cl colonne d'anions: SUPER-SEP (Metrohm 6.1009.000)

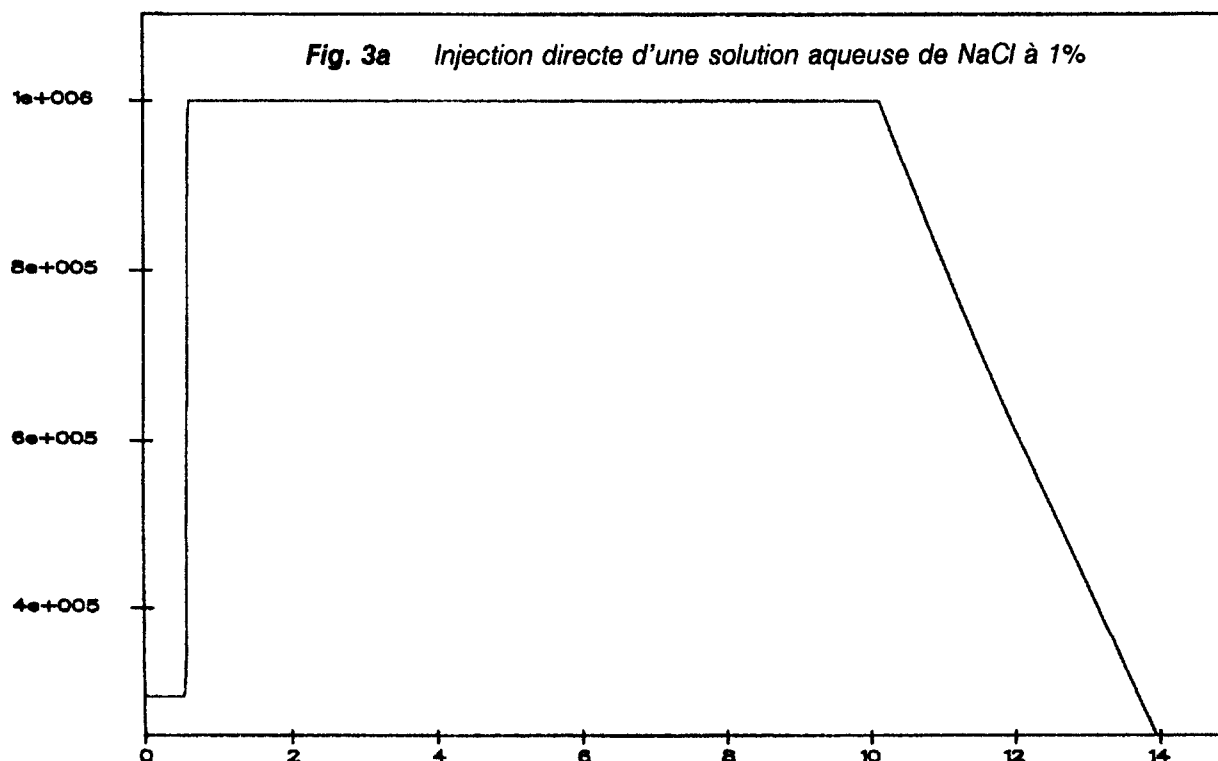
Eluant: 2.5 mmol/L d'acide phtalique à 5% dans acétonitrile, pH = 4.2

Débit: 1.5 mL/min

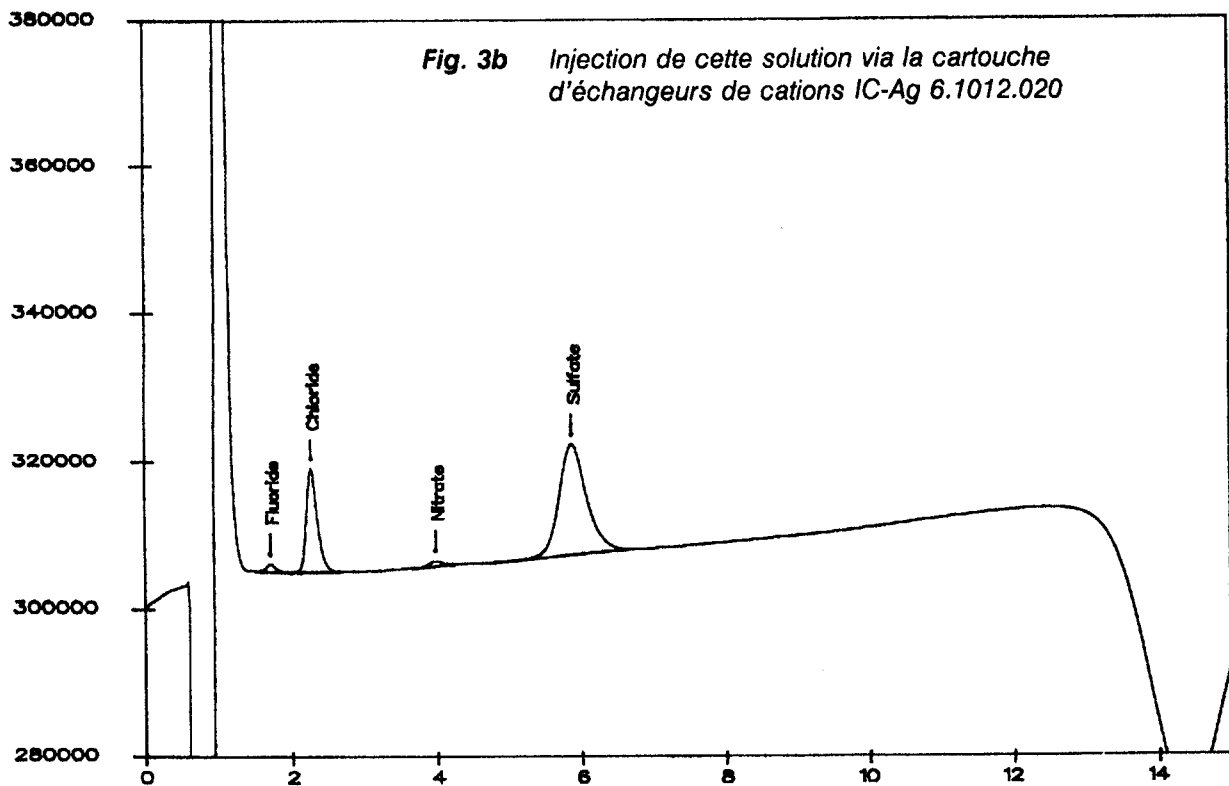
Vol. d'inj.: 100 μ L

Full Scale: 4 μ S/cm

Polarité: +



Préparation des échantillons pour la chromatographie ionique



10.4. Détermination du fluor, du chlore et du soufre dans des matières organiques

Cl colonne d'anions: SUPER-SEP (Metrohm 6.1009.000)

Eluant: 2.5 mmol/L d'acide phtalique dans acétonitrile, pH = 4.2

Débit: 1.5 mL/min

Vol. d'inj.: 100 μ L

Full Scale: 4 μ S/cm

Polarité: +

