

Licences • Masters • Ingénieurs

Alain Dodi

Échanges d'ions

Chromatographie ionique et
mise en œuvre industrielle des résines

L*avoisier*
TEC & DOC

Chez le même éditeur

Méthodes électrochimiques d'analyse

J.-L. Burgot, 2012

Chimie analytique et équilibres ioniques

J.-L. Burgot, 2^e édition, 2011

Manuel de spectrométrie de masse à l'usage des biochimistes

F. Rusconi, 2011

La spectrométrie de masse en couplage avec la chromatographie en phase gazeuse

S. Bouchonnet, 2009

Direction éditoriale : Emmanuel Leclerc

Édition : Céline Poiteaux

Fabrication : Estelle Perez

Couverture et mise en pages : Patrick Leleux PAO

Images de couverture : © wizdata@hramovnick_Fotolia.com

© 2015, Lavoisier, Paris
ISBN : 978-2-7430-2002-6

Avant-propos

« [...] au sein des entreprises, les ingénieurs et les chercheurs devraient occuper les places les plus importantes, loin devant les administrateurs, financiers, commerciaux et managers, ce qui est rarement le cas de nos jours. »

André Brahic, *La Science, une ambition pour la France*, Éd. Odile Jacob.

Cet ouvrage se veut avant tout un outil à l'attention des élèves de l'enseignement supérieur souhaitant approfondir leurs connaissances de la chromatographie liquide, et plus particulièrement des chromatographies ioniques. Ce livre pourra également être utile aux techniciens et ingénieurs de l'industrie souhaitant compléter leurs connaissances en chromatographie ionique. Par « chromatographies ioniques » au pluriel, on entend l'échange d'ions traditionnel ou en mode recul d'ionisation, l'appariement d'ions et l'exclusion ionique.

Le dernier chapitre est consacré à l'application industrielle des résines à l'épuration des fluides aqueux industriels.

Bien qu'elle soit une technique de chromatographie liquide, la chromatographie ionique présente suffisamment de différences avec la chromatographie liquide traditionnelle pour justifier un cours dédié.

Ainsi, les différentes techniques de la chromatographie liquide sont décrites (adsorption, partage), mais l'accent est mis sur les techniques de chromatographie ionique dont l'importance dans le domaine de l'analyse de l'eau et des solutions aqueuses n'est plus à démontrer. Des exemples d'applications sont présentés et le lien avec la chimie des solutions aqueuses est mis en évidence.

Je souhaite remercier Madame Michèle Doury-Berthod, Professeur à l'Institut national des sciences et techniques nucléaires (INSTN) pour les discussions scientifiques fructueuses échangées. Certaines parties du présent ouvrage lui doivent beaucoup. Mes remerciements s'adressent également au Professeur Antoine Michel Siouffi pour la relecture attentive du manuscrit, ainsi qu'à Julien Dron, Docteur ès Sciences et co-rédacteur de la partie traitant de l'épuration des fluides industriels.

Alain Dodi

Abréviations

AMMS	<i>Anion micro membrane suppressor</i>
APCI	<i>Atmospheric pressure chemical ionization</i>
ASRS	<i>Anion self regenerating system</i>
ATC	<i>Anion trap column</i>
CDTA	Acide cyclohexane diamine tétracétique
CE (ou C _E)	Capacité d'échange
CEI	Chromatographie d'exclusion ionique
CI	Chromatographie d'échange ionique
CIT	Concentration ionique totale
CLHP	Chromatographie liquide haute performance
CMMS	<i>Cation micro-membrane suppressor</i>
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
CR-ATC	<i>Continuously regenerated anion trap column</i>
CRD	<i>Carbonate removal device</i> (voir SEC)
CSRS	<i>Cation self regenerating system</i>
CTABr	Bromure de cétyle triméthyle ammonium
DBP	Dibutyle phosphate
DMA	Diméthyle amine
DTPA	Acide diéthylène triamine penta-acétique
DVB	Divinyle benzène
EDA	Éthylène diamine
EDTA	Acide éthylène diamine tétra-acétique
EG	<i>Eluent generator</i>
ESI	<i>Electro spray ionization</i>
GPC	<i>Gel permeation chromatography</i>
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i>
ICE	<i>Ion chromatography exclusion</i>
IPC	<i>Ion pair chromatography</i>

LABM	Laboratoire d'analyses biologiques et médicales
LD	Limite de détection
LID	Limite inférieure de dosage (= LQ)
LQ	Limite de quantification
LSC	<i>Liquid sorption chromatography</i>
MBP	Monobutyl phosphate
MMA	Monométhylamine
MRC	Matériau de référence certifié
MSA	Acide méthanesulfonique
N	Efficacité d'un pic chromatographique
NPLC	<i>Normal phase liquid chromatography</i>
NTA	Acide nitrilo-triacétique
PAD	<i>Pulsed amperometry detection</i>
PHA	Acide phtalique
PHBA	Acide parahydroxybenzoïque
PMA	Acide pyroméllitique
PS	Polystyrène
REA	Résine échangeuse d'anions
REC	Résine échangeuse de cations
REI	Résine échangeuse d'ions
RP	<i>Reverse phase</i> (phase inverse)
RPLC	<i>Reverse phase liquid chromatography</i>
Rs	Résolution
SEC	Système d'élimination des carbonates (CRD en anglais)
SIM	<i>Single ion monitoring</i>
SM	Spectrométrie de masse
TBA	Tétrabutyl ammonium
TBAOH	Hydroxyde de tétrabutyl ammonium
TBP	Tributyl phosphate
TIC	<i>Total ionic current</i>
TFA	Acide trifluoroacétique
TMA	Triméthylamine
TMAOH	Hydroxyde de tétraméthyl ammonium
TPA	Acide téréphtalique
TTABr	Bromure de tétradécyl triméthyl ammonium
UHPLC	<i>Ultra high performance liquid chromatography</i>
UV	Ultraviolet

Table des matières

Avant-propos	III
Abréviations	V

Introduction

1. Classification des techniques	3
2. Schéma d'un système de chromatographie en phase liquide	7
3. Chromatogramme	9
4. Résolution en chromatographie	13
4.1. Efficacité	14
4.2. Facteur de rétention : k (ou k')	24
4.3. Sélectivité	25
5. Optimisation des conditions d'une analyse	26
6. Choix de la technique appropriée en fonction de l'analyte	27
7. Quelques rappels de chromatographie liquide « classique »	29
7.1. Adsorption	29
7.2. Partage	31

Chapitre 1

La chromatographie d'échange ionique

1. Rétention-séparation en chromatographie ionique	39
1.1. Généralités	39
1.2. Constante de sélectivité	41
2. Résines	44
2.1. Généralités	44
2.2. Synthèse des résines	45
2.3. Capacité d'échange d'une résine	51
2.4. Stabilité vis-à-vis de la température	52
3. Éluants employés en chromatographie ionique avec détection conductimétrique	53
3.1. Généralités	53

3.2. Problématique de la carbonatation des solutions éluantes basiques . . .	53
3.3. Comparaison des principaux éluants	57
3.4. Génération automatique de l'éluant	59
3.5. Mode gradient	61
3.6. Phases mobiles isoéluantes	63
4. Problématique associée au caractère ionique de la phase mobile	65
4.1. Suppression par échange d'ions	65
4.2. Suppression par transfert d'ions au travers d'une membrane	67

Chapitre 2

Différents modes de détection

1. Détection conductimétrique	79
1.1. Principe	80
1.2. Loi de Kohlraush	80
1.3. Problème de la non-linéarité de la réponse	84
1.4. Effet de la température	93
1.5. Exemples de chromatogrammes	94
2. Détection ampérométrique	96
3. Ampérométrie pulsée	101
4. Détection UV ou visible	103
5. Détection fluorimétrique	105
6. Détection par spectrométrie de masse	107
6.1. Principe	107
6.2. Nébulisation	107
6.3. Évaporation	108
6.4. Explosion coulombienne	109

Chapitre 3

Autres modes de chromatographie d'échange d'ions

1. Chromatographie d'exclusion ionique	111
2. Chromatographie d'appariement d'ions	114
3. Chromatographie d'échange d'ions en mode recul d'ionisation	118

Chapitre 4

Quantification

1. Étalonnage externe	125
2. Technique des ajouts dosés	126
3. Technique dite de l'étalon interne	128

*Chapitre 5***Caractéristiques d'une méthode d'analyse***Chapitre 6***Épuration des fluides aqueux
par les résines échangeuses d'ions**

1. Introduction	135
2. Comparaison de différents modèles permettant de décrire le processus d'échange d'ions	136
3. Analyse frontale	139
3.1. Cas d'un seul ion (B) présent dans la solution influente	140
3.2. Cas de deux ions	141
3.3. Cas de trois ions	142
4. Transposition à l'échelle industrielle	146
4.1. Masse de résine nécessaire à l'épuration	147
4.2. Réduction de la durée de l'opération d'épuration	153
4.3. Réduction de la quantité de résine nécessaire	154
5. Cas particulier d'une épuration en circuit fermé	157
Exercices corrigés	161
Annexes	169
Bibliographie générale	185

Échanges d'ions

Chromatographie ionique et mise en œuvre industrielle des résines

La chromatographie d'échange d'ions est une technique incontournable couramment utilisée en chimie analytique, notamment pour le contrôle de la qualité de l'eau.

Ce livre a pour vocation de présenter les différentes techniques de chromatographie des ions que sont l'échange d'ions traditionnel ou en mode recul d'ionisation, l'appariement d'ions et l'exclusion ionique. L'utilisation des résines échangeuses d'ions dans un cadre industriel afin d'épurer des solutions aqueuses de leur contenu ionique est également abordée.

Les différents modes de détection de la chromatographie ionique sont traités, notamment la détection conductimétrique avec les phénomènes d'écart à la linéarité inhérents à ce mode de détection. La chromatographie d'échange d'ions traitant d'analyse dans l'eau, la chimie des solutions aqueuses constitue le fil conducteur de cet ouvrage.

Avant tout pédagogique et principalement destiné aux étudiants de l'enseignement supérieur qui souhaitent développer et approfondir leurs connaissances de la chromatographie liquide et plus particulièrement ionique, ce livre pourra également être utile aux techniciens et aux ingénieurs qui s'intéressent à l'analyse et à l'épuration de l'eau et qui souhaitent avoir des éclaircissements ou bien approfondir leurs connaissances dans ce domaine précis de la chimie.

Alain Dodi est ingénieur diplômé de l'École supérieure de chimie industrielle de Lyon (aujourd'hui, CPE Lyon) et docteur en sciences de l'Université d'Aix-Marseille. Il a intégré le Commissariat à l'énergie atomique (CEA) en 1990 à la direction des sciences du vivant (service des molécules marquées) où il a pu s'exercer à la synthèse organique asymétrique. Puis, toujours au CEA, à la Direction de l'énergie nucléaire (DEN) dans le laboratoire d'analyses radiochimiques et chimiques, il s'est spécialisé dans le domaine des techniques séparatives d'analyse, ce qui l'a amené à développer l'analyse des complexants organiques hydrosolubles en mettant en œuvre différentes techniques de chromatographie liquide, notamment ionique.

