

# La chromatographie ionique :

## une nouvelle technique pour l'analyse des ions \*

par W. E. Rich et R. A. Wetzel (Dionex Corp., U.S.A.)

La chromatographie ionique (C.I.) est une nouvelle technique de chromatographie liquide réalisant le couplage échange d'ions-conductimétrie. Cette méthode, développée aux U.S.A. par H. Small, T. Stevens et W. Bauman (1) de la DOW CHEMICAL, résoud les divers problèmes de séparation et de détection des ions conjugués d'acides ou de bases fortement ou moyennement dissociés. Ainsi, la puissance de séparation de la chromatographie liquide à haute performance (C.L.H.P.) peut maintenant être appliquée aux difficultés analytiques soulevées par ces types de composés.

De façon générale, la C.I. peut séparer et détecter les anions dont les acides correspondants ont un pKa inférieur à 7 et les cations dont les bases correspondantes ont un pKa supérieur à 7. Grâce à son

exceptionnelle sélectivité, sa sensibilité et sa rapidité, la C.I. est particulièrement adaptée aux applications suivantes : analyse d'anions et de cations dans les eaux usées, les eaux naturelles et de source, l'eau de pluie et l'air ambiant, les rejets industriels liquides et gazeux, les eaux de chaudière.

Elle s'applique aussi à l'analyse élémentaire organique et à de nombreux contrôles de qualité industriels.

Le tableau I donne une liste actualisée (mais non limitative) des espèces séparées et détectées avec succès. Les principes de cette nouvelle technique, ainsi que quelques applications, sont exposés dans cet article.

Tableau I. Liste des ions séparés et détectés par chromatographie ionique.

| Ions inorganiques     |                        |                           |
|-----------------------|------------------------|---------------------------|
| Ammonium              | Chromate               | Potassium                 |
| Arséniate             | Dithionate             | Rhénate                   |
| Azide                 | Fluorure               | Rubidium                  |
| Baryum                | Hypochlorite           | Sodium                    |
| Bromate               | Iodate                 | Strontium                 |
| Bromure               | Iodure                 | Sulfate                   |
| Calcium               | Lithium                | Sulfite                   |
| Carbonate             | Magnésium              | Tétrafluoroborate         |
| Césium                | Nitrate                | Thiocyanate               |
| Chlorate              | Nitrite                | Thiosulfate               |
| Chlorure              | Ortho-phosphate        |                           |
| Chlorite              |                        |                           |
| Ions organiques       |                        |                           |
| Acétate               | Éthylméthylphosphonate | N-butylammonium           |
| Acrylate              | Formiate               | Oxalate                   |
| Ascorbate             | Fumarate               | Propionate                |
| Benzoate              | Gluconate              | Sarcosinium               |
| Butyrate              | Glycolate              | Succinate                 |
| Butylphosphate        | Hydroxycitrate         | Tartrate                  |
| Citrate               | Itaconate              | Tétraéthylammonium        |
| Monochloracétate      | Lactate                | Tétraméthylammonium       |
| Dichloracétate        | Maléate                | Triéthanolammonium        |
| Trichloracétate       | Malonate               | Triéthylammonium          |
| Cyclohexylammonium    | Méthacrylate           | Trifluorométhanesulfonate |
| Dibutylphosphate      | Méthylphosphonate      | Triisopropanolammonium    |
| Diéthanolammonium     | Monoéthylammonium      | Triméthylammonium         |
| Diéthylammonium       | Monométhylammonium     | Tri-n-butylammonium       |
| Diisopropanolammonium | Monisopropanolammonium |                           |
| Diméthylammonium      | Morpholinium           |                           |

## Principe de la chromatographie ionique

Une description détaillée de la C.I. est donnée dans la publication de base des initiateurs (1) et dans une publication plus récente de MM. Jardy et Rosset (2); toutefois, les principes de la méthode peuvent être expliqués succinctement par un exemple. La figure 1 représente schématiquement l'analyse des anions et cations par C.I. Dans les deux cas, l'appareillage comprend un système de pompage, un

éluant, une vanne d'injection, une colonne de séparation par échange d'ions, une colonne de neutralisation basée sur le même principe et une cellule de conductimétrie.

L'échantillon est d'abord injecté dans le flux d'éluant; puis la réaction classique d'équilibre décrite à la figure 1 provoque la séparation des anions ou cations sur la colonne analytique ou « séparateur » (3).

Le système de détection, dans ce type de chromatographie liquide, comporte une deuxième colonne échangeuse d'ions et une cellule

\* Traduit par C. Tinet, à qui toute correspondance peut être adressée : SEMSA, 109, avenue de Verdun, 92130 Issy-les-Moulineaux. Tél. : 644.00.95.

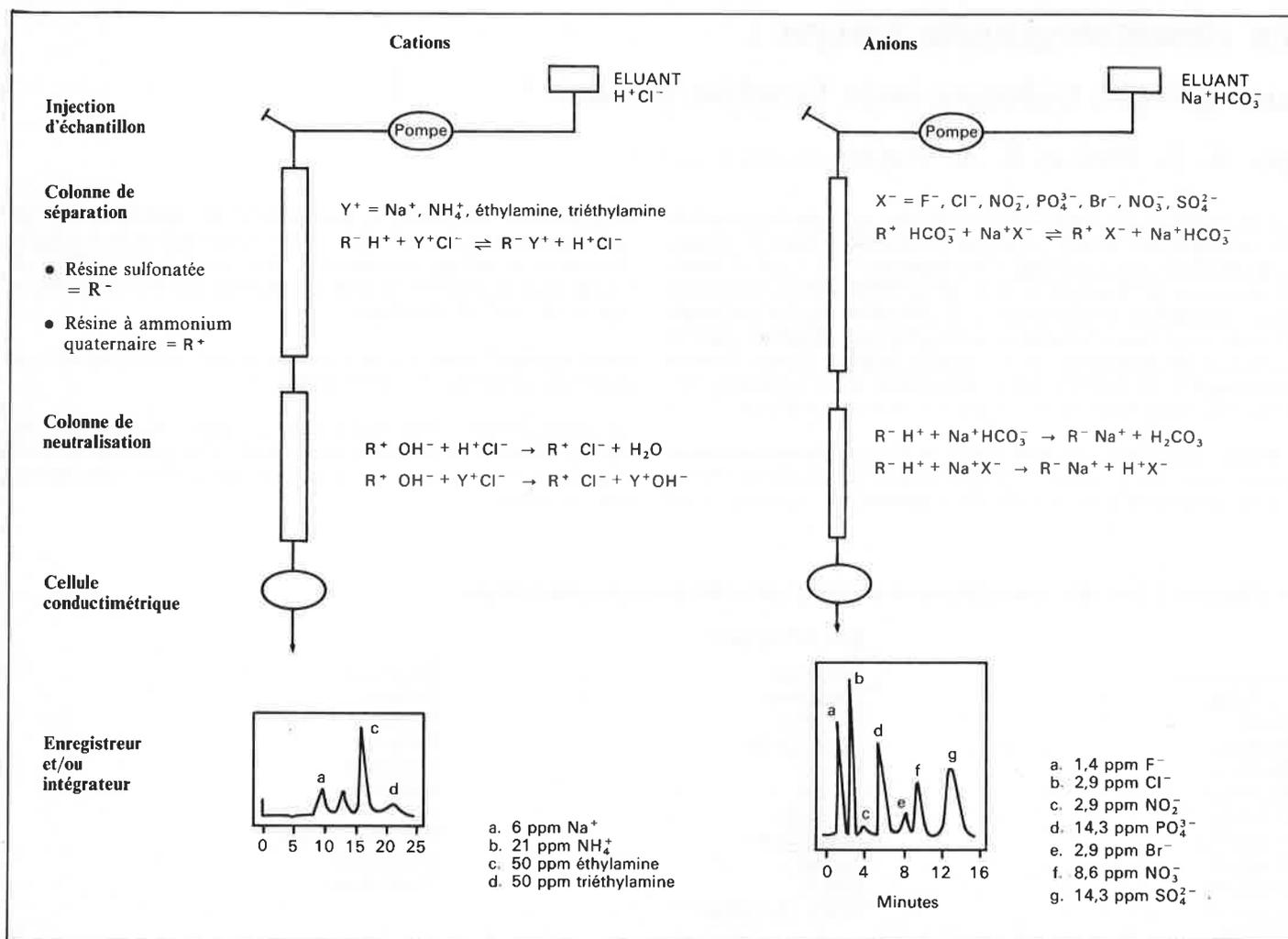


Figure 1. Schéma analytique de la chromatographie d'anions et de cations.

conductimétrique montées en série avec le séparateur. Cette dernière est appelée colonne de neutralisation de l'éluant. Sa fonction est, en fait, de convertir l'éluant en une espèce moins conductrice pendant que les ions de l'échantillon sont transformés en une forme simple et détectable. Ce procédé permet une mesure conductimétrique des ions sur un bruit de fond de faible niveau.

Les réactions ioniques dans la colonne de neutralisation sont aussi expliquées sur la figure 1 :

- dans le cas de l'analyse d'anions, l'éluant (carbonate de sodium et/ou bicarbonate de sodium), est converti en gaz carbonique dissout de faible conductance, tandis que les ions sont élués sous forme d'acides très conducteurs,
- dans le cas de l'analyse de cations, l'éluant (de l'acide chlorhydrique) est transformé en eau tandis que les ions sont élués sous forme de bases à haute conductance.

La réponse conductimétrique est traitée sur un enregistreur graphique et/ou un intégrateur électronique. Identification et quantification des espèces ioniques d'un échantillon sont possibles par la comparaison des temps de rétention et des hauteurs de pic (ou des aires de ceux-ci) avec ceux de solutions-étalons.

L'étendue de réponse linéaire commence à quelques µg/l et se termine aux environs de 50 à 100 mg/l (injection de 100 µl d'échantillon), selon la dissociation des espèces. Au-dessus de 100 mg/l, la conductivité est une fonction simple de la concentration.

De l'examen attentif de la figure 1, on peut tirer quelques conséquences importantes :

1. H<sup>+</sup>X<sup>-</sup> et Y<sup>+</sup>OH<sup>-</sup> doivent être fortement ionisés (pKa < 7 pour H<sup>+</sup>X<sup>-</sup>, pKa > 7 pour Y<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>) de façon à posséder une bonne détectabilité. Ainsi, des chromatogrammes de haute résolution sont courants, à partir de matrices très complexes puisque les éléments peu dissociés ne sont pas détectés par C.I.
2. H<sup>+</sup>X<sup>-</sup> et Y<sup>+</sup>OH<sup>-</sup> doivent être stables en solution. Des corps amphotères tels que les acides aminés sont fixés sur la colonne de neutralisation et, de ce fait, ne sont pas analysables. De même, les métaux de transition précipitent généralement en hydroxydes sur la résine de neutralisation (échangeur de OH<sup>-</sup>) et ne sont pas non plus visibles.
3. H<sup>+</sup>X<sup>-</sup> et Y<sup>+</sup>OH<sup>-</sup> ne doivent pas comporter plus de 20 atomes de carbone, environ. Des composés organiques plus importants tendent à être adsorbés par la résine de neutralisation, provoquant ainsi un étalement du pic ou, même, la fixation totale.

## Applications de la chromatographie ionique

Toute nouvelle technique requiert d'être comparée aux méthodologies préexistantes de façon à déterminer son utilité. La C.I. possède plusieurs caractéristiques qui font d'elle une méthode de choix pour

- divers types de dosages. Ces caractéristiques sont résumées ci-après :
1. analyse multi-ionique pour chaque échantillon ;
  2. limites de détection de l'ordre du µg/l obtenues en routine ;

3. résolution entre ions interférants qui peuvent restreindre la précision des méthodes analytiques classiques ;  
 4. analyse directe de composés demandant habituellement une préparation fastidieuse pour faciliter leur séparation et leur détection.

La C.I. étant une technique récente, peu de résultats décrivant ses applications ont été publiés dans la littérature scientifique. Les auteurs passent en revue ce qui a été écrit à ce sujet et présentent les résultats d'un certain nombre de nouvelles applications.

### A. Analyse des eaux usées et naturelles

La présence de certains anions dans les effluents d'eaux usées peut provoquer une détérioration des circuits d'eaux naturels. On rencontre le phosphore et l'azote sous diverses formes chimiques dans les eaux usées.

Le phosphore est normalement présent en tant que phosphate, polyphosphates et organophosphorés. Les corps azotés intéressant les eaux polluées sont les nitrite, nitrate, l'ammonium et les organonitrés.

D'ordinaire, les analyses sont souvent basées sur la titrimétrie et la colorimétrie. Celles-ci sont sujettes à certaines interférences et manquent de rapidité (4), alors que la C.I., sans préparation de l'échantillon, peut déterminer ces ions à des niveaux de concentration de quelques ppm en moins de 30 minutes.

La figure 2 décrit l'utilisation de la C.I. dans la caractérisation des anions d'une eau de rejet industriel, à l'aide d'un éluant standard :



Le temps total d'analyse était approximativement de 24 mn.

R. A. Wetzel et Coll. (5) ont montré que la C.I. constitue une technique éprouvée pour le dosage de traces dans l'eau. Les applications à l'environnement pour ce genre d'analyses comprennent notamment la détermination de la composition ionique de l'eau de pluie et le dosage des effluents de piles à combustible car le niveau de concentration de ces milieux est généralement très bas.

Des colonnes de préconcentration (3 x 50 mm) sont employées chaque fois qu'il est nécessaire de concentrer des ions jusqu'à des

quantités détectables dans la mesure où de grands volumes d'échantillon peuvent être injectés au travers de ces colonnes. La prise d'essai peut varier alors de 1 à 100 ml et être introduite manuellement, par seringue, ou à l'aide d'une pompe. Puis, la colonne de préconcentration vient remplacer la boucle d'injection normale de l'analyseur d'ions et une analyse de routine est effectuée.

Les échantillons peuvent être concentrés à distance du chromatographe et stockés plusieurs jours avant dosage, car la fixation des ions sur la résine du concentrateur est relativement stable.

La C.I. a aussi été utilisée pour contrôler la qualité des alimentations en eau potable de différentes villes (6).

### B. Analyse de l'eau de pluie

La C.I. se révèle aussi intéressante dans l'analyse des anions de l'eau de pluie (7). On a mesuré des échantillons de précipitation atmosphérique collectés en des stations éloignées ou proches des agglomérations pour estimer la concentration naturelle des ions dans l'eau de pluie, non perturbée par l'activité humaine. Ces résultats permettront d'étudier l'accroissement de certains éléments en fonction du temps et de l'activité industrielle.

$\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  sont dosés dans les prélèvements. La confrontation entre mesures par C.I. et par d'autres méthodes, telles que l'absorption atomique et la spectrophotométrie, a été faite : une correspondance à  $\pm 10\%$  s'en dégage pour une gamme de concentration allant de 50 à 5 000  $\mu\text{g/l}$  et des comparaisons inter-laboratoires ont donné une corrélation à  $\pm 15\%$  (Figure 3).

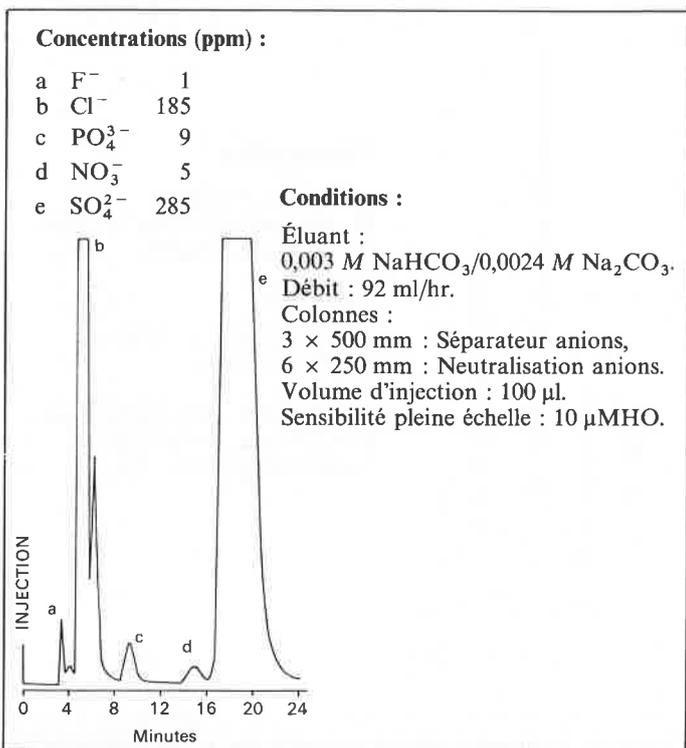


Figure 2. Analyse d'anions dans un rejet d'eau usée.

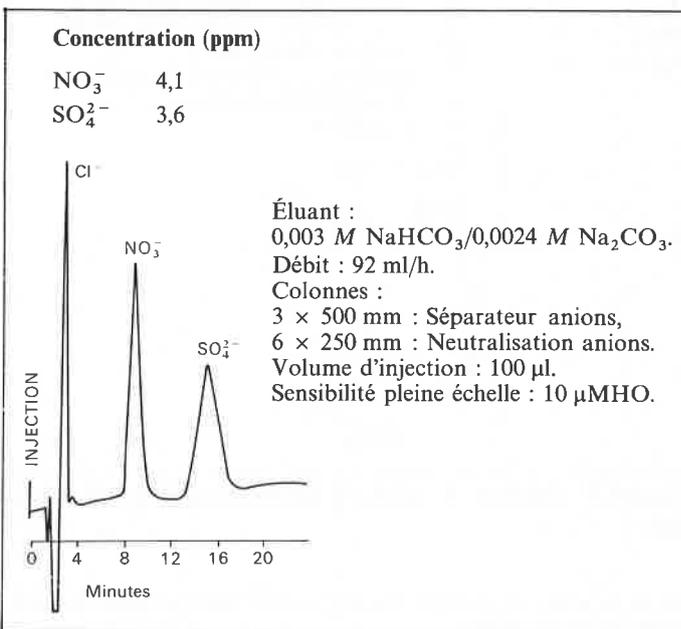


Figure 3. Analyse d'eau de pluie par C.I.

### C. Protection des chaudières de centrales électriques

Les chaudières à grand rendement, employées pour la production de l'énergie électrique et les réactions industrielles en phase vapeur (à cause de phénomènes de corrosion et de dépôt de tartre dans les tubulures des générateurs), peuvent nécessiter des révisions périodiques coûteuses. Ces problèmes sont maîtrisés grâce au traitement chimique de l'eau déminéralisée et désaérée alimentant la chaudière, et par une purge continue de celle-ci.

Il est nécessaire de surveiller les concentrations des produits de traitement ; ceci peut être mené à bien en analysant l'eau purgée. La Société DOW CHEMICAL a utilisé un analyseur d'ions automatisé pour effectuer de tels dosages, directement sur les échantillons (8). La

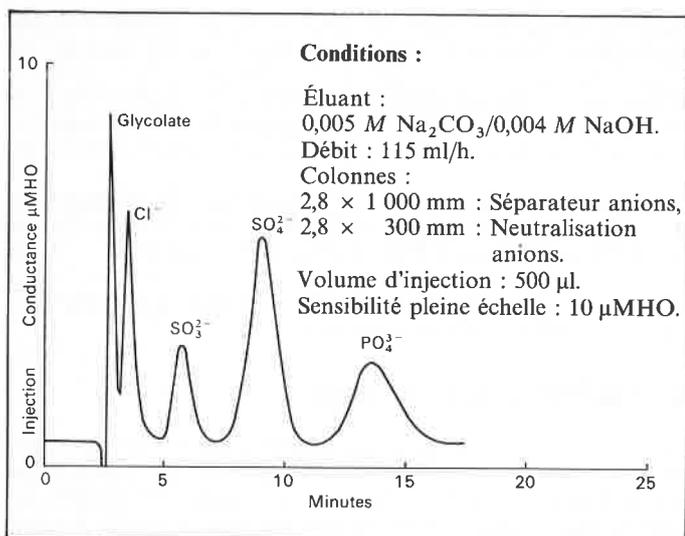


Figure 4. Contrôle des anions dans une eau de chaudière.

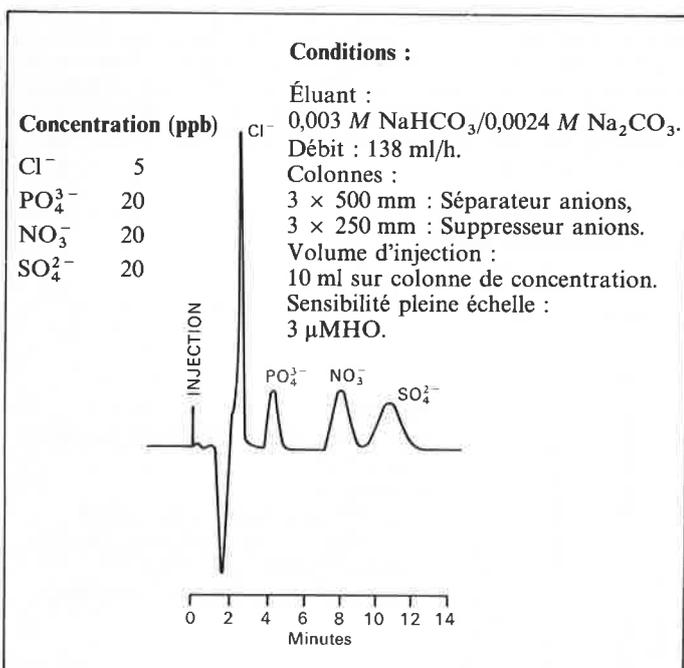


Figure 5. Analyse de traces d'anions avec préconcentration.

Figure 4 donne un exemple typique de chromatogramme d'eau de purge d'une chaudière.

L'autre difficulté majeure, aussi bien dans les centrales électriques conventionnelles que nucléaires, est la corrosion des tubulures de générateurs de vapeur. La même technique de préconcentration (cf. § A, réf. 5) est employée ici avec toute son efficacité, aux faibles teneurs de quelques μg/l. (Figure 5 : chromatogramme d'une analyse de traces d'anions.)

#### D. Analyse des émissions atmosphériques

La C.I. s'applique de même à l'analyse des espèces de la phase gazeuse, ou de celles adsorbées sur particules, provenant des émissions de sources polluantes et de véhicules.

Un analyseur d'ions a été automatisé avec succès en étant interconnecté à un échantillonneur automatique (9). Ainsi devenait possible une analyse en continu, le nombre d'échantillons traités étant fonction de la capacité d'échange de la colonne de

neutralisation. On a pu ainsi doser les sulfates solubles, l'ammonium et les alkylamines dans les gaz d'échappement d'automobile et dans des solutions de barbottage. Une excellente corrélation a été obtenue entre C.I. et titrimétrie automatique au chloroanilate de baryum, avec un écart-type relatif de moins de 5%.

Une autre possibilité dans le domaine de la production d'énergie électrique (particulièrement pour les centrales à charbon) est l'analyse des laveurs à gaz qui retiennent l'excès de SO<sub>2</sub> provenant de la combustion du charbon. La branche « Méthodes de prélèvement et d'analyses » du « Laboratoire de Recherches des Sciences de l'Environnement (S.A.M.B., E.S.R.L.) » de l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (E.P.A.) a mené des tests à cet effet (10, 11). Elle a démontré l'aptitude de la C.I. à la détermination du sulfite et du sulfate au cours de procédés de désulfuration du gaz.

Les résultats de l'analyse directe de solutions de lavage par C.I., comparés aux méthodes titrimétriques et turbidimétriques, sont résumés dans le tableau II.

Tableau II. Analyse de laveurs pour désulfuration de gaz  
Concentration en ppm

| Chromatographie d'ions        |                               |  | Titrage au Ba <sup>2+</sup>                            | Turbidimétrie  |
|-------------------------------|-------------------------------|--|--|--|
| SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | SO <sub>x</sub> total en SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | SO <sub>x</sub> total en SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | SO <sub>x</sub> total en SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
| 2,0                           | 2,1                           | 4,5  | 4,4  | 4,2  |
| 1,5                           | 2,7                           | 4,5  | 3,7  | 4,0  |
| 0,0                           | 2,4                           | 2,4  | 2,5  | 2,5  |
| 0,0                           | 2,1                           | 2,1  | 2,0  | 1,7  |
| 0,7                           | 3,3                           | 4,1  | 4,1  | 4,1  |
| 0,0                           | 1,4                           | 1,4  | 1,5  | 1,3  |
| 0,8                           | 1,8                           | 2,7  | 2,6  | 2,7  |
| 0,0                           | 1,1                           | 1,1  | 1,2  | 1,1  |

#### E. Analyse de l'air ambiant

Le dosage de traces de gaz toxiques dans l'atmosphère fait l'objet d'un regain d'intérêt de la part de nombreuses industries. Quelques-uns de ces gaz soulèvent des problèmes analytiques en chromatographie gazeuse. Un exemple : le chlorure de monochloroacétyle. Ce

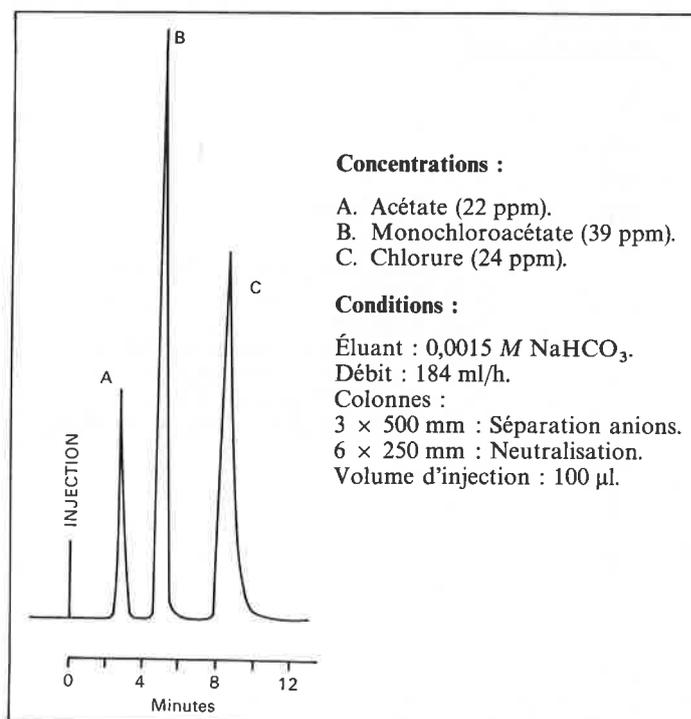


Figure 6. Analyse d'acides extraits par le bicarbonate de sodium d'un filtre en gel de silice.

gaz peut être séparé de l'air sur gel de silice, puis extrait par une solution diluée de bicarbonate de sodium et enfin analysé sans autre traitement par C.I. sous forme d'acide monochloracétique et de chlorure (12). Le chromatogramme de la figure 6 illustre cette application.

Autre gaz toxique : le  $\text{SO}_2$ . J. Mulik (11) a montré que le piégeage du  $\text{SO}_2$  atmosphérique dans un laveur à  $\text{H}_2\text{O}_2$  diluée le transformait quantitativement en  $\text{SO}_4^{2-}$ . Cette solution peut être injectée

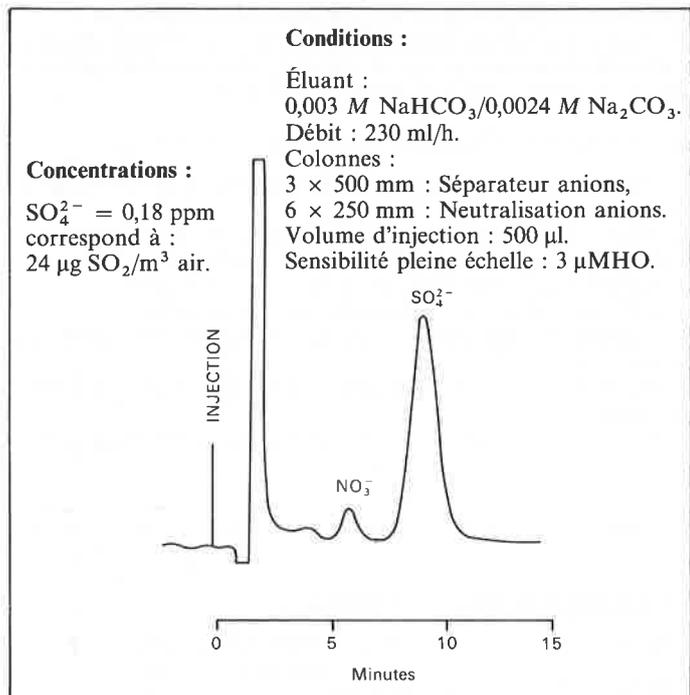


Figure 7. Analyse d'un barbotteur à  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour dosage du  $\text{SO}_2$  atmosphérique.

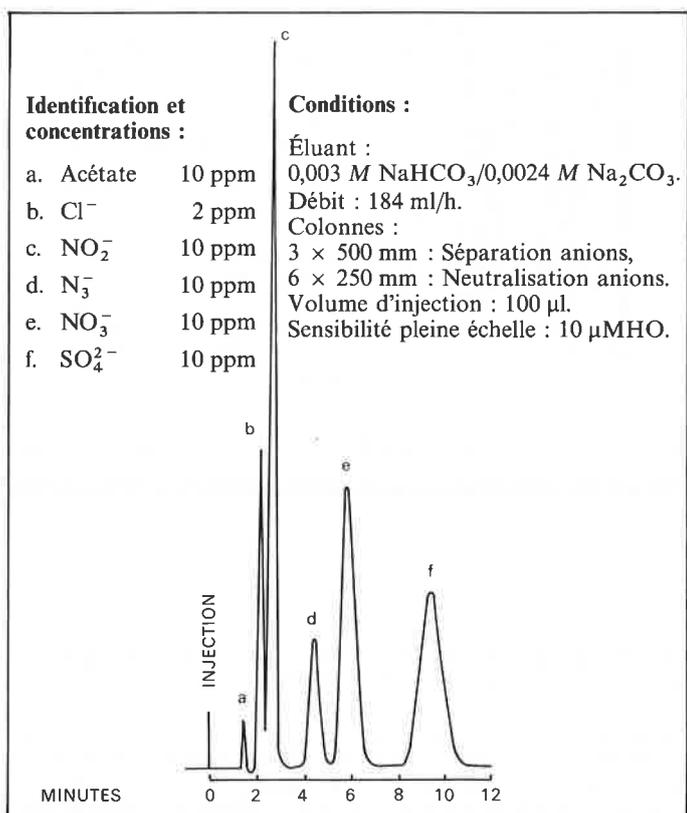


Figure 8. Analyse des particules produites par le déploiement d'un ballon à gonflage rapide.

directement dans l'analyseur d'ions, et le  $\text{SO}_2$  quantifié sous forme de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Ce procédé [contrairement à d'autres méthodes (telles que celle de West-Gaeke)], a l'avantage d'une solution de barbotage non affectée par la température. La figure 7 reproduit une telle analyse.

Les oxydes d'azote et le  $\text{SO}_2$  présents dans l'air sont partiellement absorbés par les aérosols atmosphériques. En raison de l'acidité de ces particules de  $\text{SO}_4^{2-}$  et de  $\text{NO}_3^-$ , qui peuvent être corrosives lorsqu'elles sont entraînées par l'eau de pluie, elles sont constamment contrôlées par l'E.P.A. (11, 13); celle-ci a aussi étudié leur toxicité pour les êtres vivants. J. Mulik et Coll. (13) ont démontré que la C.I. pouvait être un très bon outil dans l'analyse des nitrates et sulfates des aérosols atmosphériques.

La détermination de l'azoture dans des rejets aqueux et dans les particules produites par le déploiement d'un ballon à gonflage rapide a pu, de même, bénéficier des développements de la C.I. Dans une étude récente (14), on a mis au point la collection de ces particules et leur lavage par de l'eau désionisée. Les anions solubilisés ont ensuite été analysés par C.I. Les résultats se concrétisent en un chromatogramme caractéristique (tel que celui de la figure 8), comportant acétate, chlorure, nitrite, azoture et sulfate. La quantification de l'azoture a donné un recouvrement à 5 % près, par rapport à la colorimétrie.

Tableau III. Analyse de sulfate et nitrate dans des aérosols atmosphériques

| Échantillon N° | $\text{SO}_4^{2-}$ ( $\mu\text{g/ml}$ ) |                      | $\text{NO}_3^-$ ( $\mu\text{g/ml}$ ) |                      |
|----------------|---|----------------------|--------------------------------------|----------------------|
|                | C.I.                                    | Bleu de méthylthymol | C.I.                                 | Réduction du cadmium |
| 1              | 65,1                                    | 66,2                 | 9,23                                 | 11,9                 |
| 3              | 79,4                                    | 72,9                 | 21,2                                 | 20,4                 |
| 5              | 29,2                                    | 30,9                 | 6,4                                  | 7,0                  |
| 7              | 52,9                                    | 53,2                 | 23,6                                 | 23,5                 |
| 9              | 35,5                                    | 35,3                 | 9,3                                  | 9,6                  |
| 11             | 88,8                                    | 82,1                 | 4,3                                  | 4,5                  |
| 13             | 23,6                                    | 25,1                 | 5,2                                  | 5,9                  |
| 15             | 35,9                                    | 36,5                 | 17,5                                 | 18,2                 |
| 17             | 47,6                                    | 48,7                 | 12,3                                 | 12,4                 |

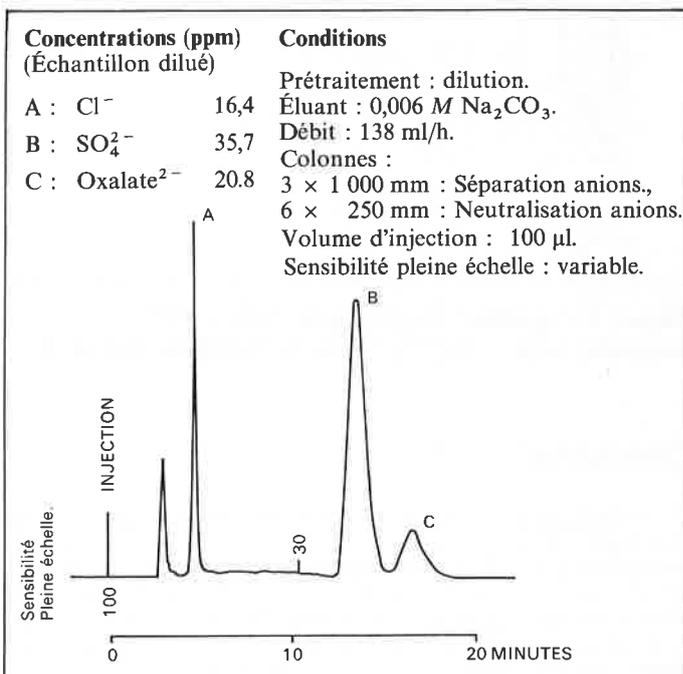


Figure 9. Analyse d'oxalate, sulfate et chlorure dans une liqueur de Bayer (Industrie de l'aluminium).

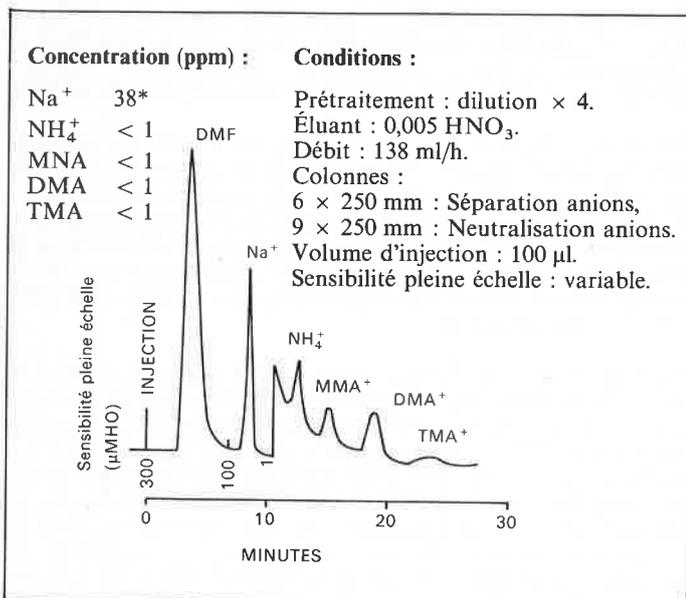


Figure 10. Analyse de cations dans la diméthyl formamide.

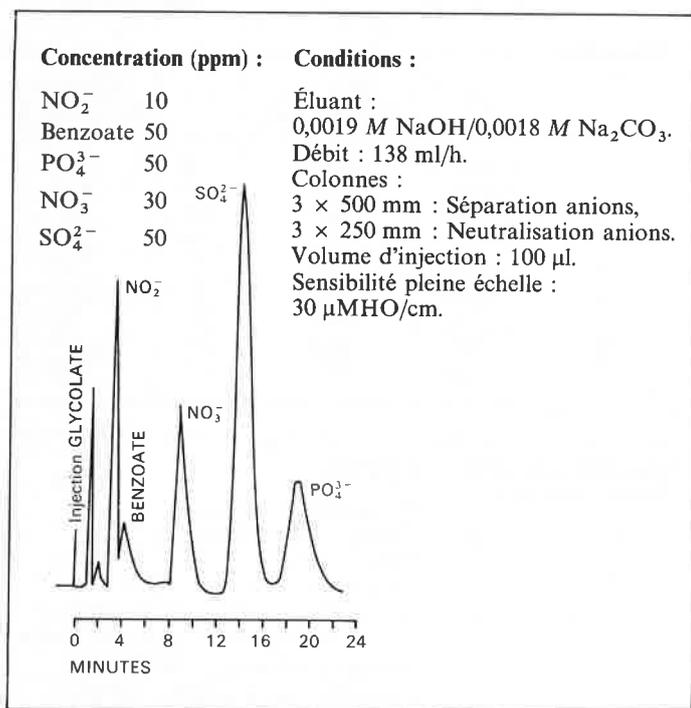


Figure 11. Analyse de glycolate, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, benzoate, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans de l'éthylène-glycol, 2 %.

## F. Contrôles analytiques de qualité

Le champ d'applications de cette technique est large dans le domaine des contrôles de qualité. Un exemple parmi d'autres : le dosage des sels minéraux de colorants alimentaires.

D. Fratz (15) a montré la validité de la méthode pour le dosage de F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et I<sup>-</sup> dans des colorants utilisés en alimentation, spécialités pharmaceutiques et cosmétiques. Cet exemple illustre bien sa capacité comme moyen d'analyse multi-ionique d'un échantillon et d'élimination des interférences.

L'utilisation d'une précolonne (colonne de 3 × 150 mm placée en amont du séparateur) permet de retenir le colorant organique tandis que les ions minéraux sont élués normalement.

D'autres contrôles de qualité sont courants (16), tels que :

- Oxalate et sulfate dans les liqueurs de Bayer de l'industrie de l'aluminium (Figure 9) ;
- Traces de monométhylamine, diméthylamine, triméthylamine et ammonium dans la diméthylformamide (Figure 10) ;
- Sulfate et chromate dans des bains de métallisation ;
- Chlorate, chlorure et sulfate dans des bases fortes ;
- Composition anionique et cationique d'antigels pour automobile (Figure 11) ;
- Acides organiques aliphatiques ou aromatiques dans différentes matrices ;
- Spectre d'ions soufrés : sulfite, sulfate, thiosulfate (Figure 12).

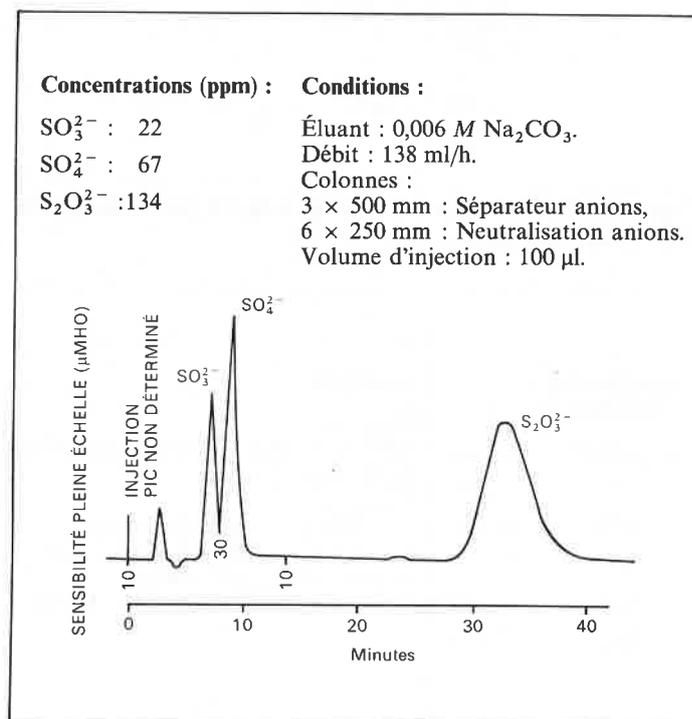


Figure 12. Détermination de sulfite, sulfate et thiosulfate.

## Conclusion

La chromatographie ionique se révèle être une nouvelle méthode analytique sensible, performante et efficace, au service des chimistes rencontrant journalièrement des problèmes de dosage d'ions conjugués d'acides ou de bases fortement ou moyennement dissociés. De nombreuses applications ont été décrites, aussi bien dans le domaine de l'environnement (aquatique et aérien) que dans ceux de la chimie industrielle, des analyses liées à la production d'électricité et des contrôles de qualité.

Grâce à la réunion originale de l'échange d'ions et de la

conductimétrie, tous les laboratoires devant analyser des ions peuvent bénéficier de ses développements.

La technique a aussi les avantages d'un fonctionnement pouvant être automatisé et d'un temps d'analyse réduit à quelques minutes par ion. De ce fait, il apparaît que la Chromatographie Ionique est destinée à remplacer un certain nombre de méthodes classiques, dans la mesure où l'analyse multi-ionique nécessite la mise en œuvre de plusieurs de ces méthodes ; ce qui augmente parallèlement le temps global d'un dosage.

## Bibliographie

- (1) H. Small, T. S. Stevens et W. C. Bauman, *Analytical Chemistry*, 1975, 47, n°11, 1801.
- (2) A. Jardy et R. Rosset, *Analisis*, 1979, 7, n° 6, 259.
- (3) W. Reiman III et H. F. Walton, « Ion exchange in analytical chemistry », Pergamon Press éd., Elmsford, New-York (1970).
- (4) « Standards methods for the examination of water and wastewater », 14<sup>e</sup> éd., Association Américaine pour la Santé Publique (1975).
- (5) R. A. Wetzel, C. L. Anderson, H. Schleicher et G. D. Crook, *Analytical Chemistry*, 1979, 51, 1532.
- (6) L. Westwood et D. Schuetzle, Laboratoire de recherche de Ford, Communication personnelle.
- (7) D. C. Bogen et al., « Baseline precipitation chemistry measurements by ion chromatography »; communication 361 à la Conférence de Pittsburgh sur la chimie analytique et la spectroscopie appliquée, Cleveland, Ohio (1978).
- (8) T. S. Stevens et al., *Analytical Chemistry*, 1978, H 9 (8), 1176.
- (9) R. B. Zweidinger, S. B. Tejada, J. E. Sigsby, R. L. Bradow, « Application of ion chromatography to the analysis of ammonia and alkylamines in automobile exhaust » in « Ion chromatographic analysis of environmental pollutants », Ann Arbor Science éd., Michigan (1978).
- (10) R. Steiber et R. M. Statnick, « Application of ion chromatography to stationary source of control device evaluation studies, in « Ion chromatographic analysis of environmental pollutants », Ann Arbor Science éd., Michigan (1978).
- (11) J. D. Mulik, G. Tood, E. Estes, R. Puckett, E. Sawicki, « Ion chromatographic determination of atmospheric sulfur dioxide, in « Ion chromatographic analysis of environmental pollutants », Ann Arbor Science éd., Michigan (1978).
- (12) J. Menear, communication personnelle (1978).
- (13) J. Mulik, R. Puckett, D. Williams et E. Sawicki, « Analysis of nitrate and sulfate in ambient aerosols », *Anal. Letters*, 1976, 9 (7), 653.
- (14) J. Westwood et E. L. Stokes, « Analysis of azide in environmental samples by ion chromatography », soumis à la publication dans *Analytical Letters* (Juin 1978).
- (15) D. Fratz, « Ion chromatographic analysis of environmental pollutants », Ann Arbor Science éd., Michigan, (1978), p. 169.
- (16) Rapports d'applications de DIONEX Corporation, 1977, 1978, 1979.

## La chromatographie gazeuse préparative industrielle : une réalité

par G. Chapelet Letourneux\*, M.P. Pointet\*, B. Roz\*\* et G. Guiochon\*\*\*

(\* Société Nationale Elf Aquitaine, BP 22, 69560 Saint-Symphorien d'Ozon, \*\* Société de Recherches et de Techniques Industrielles, Route de Guyancourt, 78530 Buc et \*\*\* École Polytechnique, Route de Saclay, 91128 Palaiseau Cedex.)

La chromatographie gazeuse est maintenant une technique préparative industrielle au même titre que la distillation. La SNEA et la SRTI ont développé ce procédé qui est actuellement en opération aux U.S.A.

Avec cette technologie, il est désormais possible :

- de séparer des produits ayant des points d'ébullition rapprochés (en particulier des isomères structuraux).
- d'éliminer spécifiquement des impuretés
- de séparer des mélanges azéotropiques
- de séparer des substances thermiquement instables

### L'extrapolation

La première expérience physico-chimique utilisant le principe de migration sélective a été signalée par Pline l'Ancien, il y a plus de 2 000 ans : il s'agissait de détecter la présence de sulfate ferreux en utilisant du papyrus imprégné d'un extrait de noix de galle.

Au début de ce siècle, la technique de séparation par adsorption différentielle sur alumine a été baptisée « Chromatographie » par Tswett qui séparaient des pigments, les produits à séparer étant élués par un liquide.

La technique se résume donc à avoir :

- une phase stable qui effectue la séparation
- une phase mobile qui entraîne les produits à séparer.

En 1952, l'idée d'utiliser un gaz comme phase mobile se développa ; ainsi naquit la chromatographie gaz-liquide qui constitua très rapidement un outil analytique très puissant et apparut, dès cette époque, comme une technologie qui pourrait être utilisée pour une séparation quantitative à l'échelle industrielle.

Cependant, toutes les tentatives d'extrapolation échouèrent sur le fait que lorsque l'on augmente le diamètre des colonnes de quelques mm,

Tous les grades de pureté peuvent être obtenus avec des rendements pouvant atteindre 98 %.

Au contraire des distillations sous-vide conventionnelles, la chromatographie gazeuse préparative industrielle (CGPI) est moins « énergivore » pour effectuer des séparations difficiles. Et, en raison du temps de séjour dans la colonne extrêmement faible par rapport à celui de la distillation (jusqu'à 30 fois plus faible), la CGPI permet le traitement de substances instables thermiquement.

en utilisation analytique, à plusieurs centaines de mm pour des productions, l'efficacité de ces colonnes diminue considérablement.

A la suite d'études théoriques (en particulier dans le laboratoire du Pr Guiochon à l'École Polytechnique) et pratiques, la SNEA et la SRTI ont mis au point une méthode de remplissage des colonnes de fort diamètre grâce à laquelle c'est l'effet contraire qui est observé : l'efficacité des colonnes croît avec leur diamètre (Voir figure 1). Des colonnes ayant des efficacités de plus de 1 000 plateaux théoriques par mètre et des diamètres de 400 mm et plus ont ainsi été construites conduisant à des unités qui peuvent produire jusqu'à 300 t par an.

En octobre 1979, démarrait dans l'usine de la SCM-Glidden, à Jacksonville (USA), une unité de 100 t/an, équipée d'une colonne de 400 mm de diamètre qui dépassait les spécifications, tant en pureté qu'en productivité. Cette unité (photo), utilisée pour séparer des bases de parfumerie, est la première au monde. Au Centre de recherche Elf de Solaize\*, deux autres unités fonctionnant sur le même principe sont utilisées pour effectuer des opérations de démonstration et des séparations à façon : l'une est équipée d'une colonne de 125 mm et l'autre d'une colonne de 200 mm de diamètre.

\* Adresse : Centre de recherche Elf Solaize, F. 69360, Saint-Symphorien d'Ozon.