

235. Analyse frontale directe

par **M. Randin** et **G. Brunisholz**

(27 VII 63)

On désigne par «analyse frontale» un procédé chromatographique permettant d'obtenir, sans élution, la séparation partielle de deux (ou éventuellement plusieurs) solutés. La fig. 1 a illustre le procédé appliqué à la chromatographie sur échangeurs d'ions¹). Les ions des corps A et B déplacent les ions initialement fixés sur la résine; dès le début de la charge, il se forme deux zones distinctes. Dans la zone supérieure («zone mixte») il y a enrichissement en A qui a davantage d'affinité pour l'échangeur que B; l'excédent de B se trouve dans la zone frontale. En continuant la charge jusqu'à ce que la zone mixte occupe toute la colonne, on peut récolter, dans l'effluent, une partie de B à l'état pur. Le procédé, qui n'est que rarement utilisé dans un but préparatif, peut servir à déterminer les constantes et les isochrones d'échange²). A cette fin, l'effluent est recueilli par fractions et analysé.

Nous avons mis au point une nouvelle technique, que nous désignons par «analyse frontale directe», qui permet de déterminer les constantes d'échange et peut servir à l'étude des complexes d'ions métalliques. Cette technique est basée sur le raisonnement suivant, inspiré de la théorie de SPEDDING sur la chromatographie de déplacement³).

Théorie. – Lors de la charge (fig. 1 a) il s'établit, dans le cas idéal, un équilibre entre les ions en solution et ceux fixés sur la résine (pour simplifier, on admet que les ions à échanger possèdent la même charge; nous n'indiquons par conséquent pas ces charges dans les équations qui suivent):



Symboles en caractères gras: ions fixés sur l'échangeur.

La constante d'équilibre de la réaction (1) (on ne tient pas compte des activités; les symboles entre crochets signifient les concentrations molaires) est:

$$K_r = \frac{[A] \cdot [B]}{[A] \cdot [B]} = \frac{[A]/[B]}{[A]/[B]} = F. \quad (2)$$

F = «facteur de séparation».

K_r peut être exprimé à l'aide des fractions molaires; pour la transformation, on multiplie l'expression par deux facteurs:

$$K_r = \frac{[A] \cdot [B]}{[A] \cdot [B]} \cdot \frac{[A] + [B]}{[A] + [B]} \cdot \frac{[A] + [B]}{[A] + [B]}, \quad (3)$$

et on obtient:

$$K_r = \frac{[A]}{[A] + [B]} \cdot \frac{[B]}{[A] + [B]} \cdot \frac{[A] + [B]}{[A]} \cdot \frac{[A] + [B]}{[B]}, \quad (4)$$

¹) Voir p. ex. B. TRÉMILLON, Bull. Soc. chim. France 1958, 1621; F. HELFFERICH, Ionenaustauscher I, p. 396, Verlag Chemie, Weinheim 1959.

²) F. H. SPEDDING, J. E. POWELL & H. J. SVEC, J. Amer. chem. Soc. 77, 6125 (1955); A. D. JOUY & J. COURSIER, Bull. Soc. chim. France 1958, 323; B. TRÉMILLON, *l. c.*¹).

³) J. E. POWELL & F. H. SPEDDING, US-AEC report JSC-617 (1955).

Les 4 facteurs de l'expression (4) sont identiques aux fractions molaires (ou à leur valeur réciproque) des corps A et B en solution ou fixés sur l'échangeur:

$$\begin{aligned} \text{fraction molaire de A en solution} &= a & a + b &= 1 \\ \text{fraction molaire de B en solution} &= b \\ \text{fraction molaire de A sur l'échangeur} &= \alpha & \alpha + \beta &= 1 \\ \text{fraction molaire de B sur l'échangeur} &= \beta \end{aligned}$$

L'expression (4) devient:

$$K_r = \frac{\alpha \cdot b}{a \cdot \beta} = \frac{\alpha \cdot b}{(1-b) \cdot (1-\alpha)} \left(= \frac{\alpha/\beta}{a/b} = F \right), \quad (5)$$

d'où on tire:

$$\alpha = \frac{K_r (1-b)}{b + K_r (1-b)}. \quad (6)$$

Supposons qu'on ait fixé 1 at.-g de (A + B), soit $a = (1 - b)$ at.-g de A et b at.-g de B sur la résine; cette quantité occupe dans la colonne deux zones dont la longueur totale L est prise comme unité (voir fig. 1b). La totalité de A est retenue dans la zone mixte (longueur e) simultanément avec une quantité inconnue y at.-g de B. Dans la zone frontale (longueur f), on trouve le restant de B à l'état pur, soit $(b - y)$ at.-g.

On admet que A et B sont répartis d'une façon uniforme sur toute la longueur e de la zone mixte; la fraction molaire de A a par conséquent la valeur de α à n'importe quel niveau de cette zone, ce qui est représenté schématiquement sur la fig. 1c; on voit que:

$$a = (1 - b) = e \cdot \alpha, \quad (7)$$

d'où

$$\alpha = (1 - b)/e. \quad (8)$$

De (6) et (8) on tire:

$$e = \frac{b + K_r (1-b)}{K_r}. \quad (9)$$

La quantité de B retenue dans la zone mixte est (fig. 1c):

$$y = e \cdot \beta = e \cdot (1 - \alpha). \quad (10)$$

En remplaçant α et e par leurs valeurs respectives (expressions (6) et (9)), on trouve:

$$y = b/K_r. \quad (11)$$

Rappelons que $(b - y)$ at.-g de B sont fixés à l'état pur (fraction molaire = 1!) dans la zone frontale; on voit (fig. 1c) que:

$$b - y = 1 \cdot f, \quad (12)$$

donc

$$b - b/K_r = f, \quad (13)$$

d'où

$$K_r = b/(b - f). \quad (14)$$

Pour établir la valeur de K_r , il suffit de connaître la fraction molaire b de B dans la solution et de mesurer, au cours de la charge, la longueur f' de la zone frontale et la longueur totale l des deux zones (fig. 1a). On calcule f'/l et applique un facteur de

correction λ : lors du lavage, la zone frontale s'étend en effet relativement plus que la zone mixte; λ , qui dépend entre autre du rapport f'/l , est déterminé pour chaque lot de résine. Finalement on a:

$$K_r = b/(b - \lambda \cdot f'/l) = F. \tag{15}$$

Lorsque la solution de charge renferme des ions complexés, la valeur K_r , caractérise l'état résultant de toutes les réactions d'échange possibles.

On peut facilement montrer que K_r devient pratiquement égal au rapport des constantes de stabilité des complexes lorsque la résine a la même affinité pour les deux espèces ioniques A et B⁴⁾, ce qui est par exemple le cas pour les terres yttriques⁵⁾.

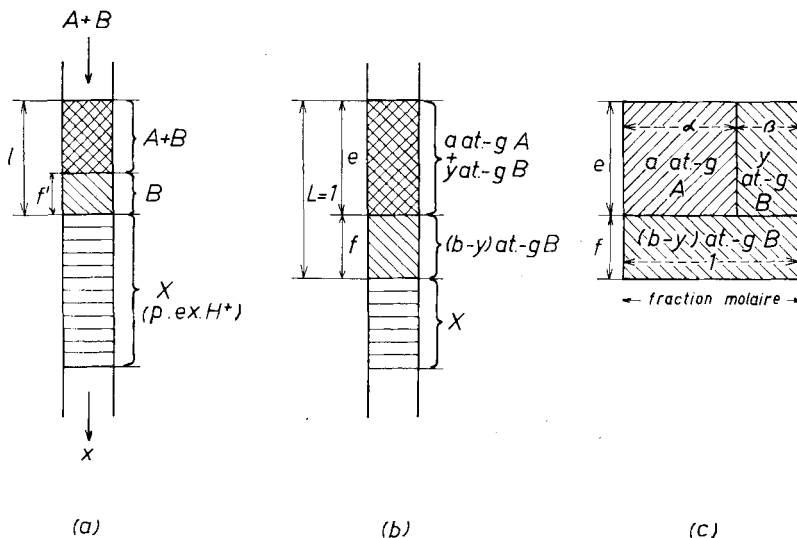


Fig. 1. Analyse frontale

a) Analyse frontale directe au cours de la charge des corps A + B.

b) 1 at.-g de (A + B) fixé sur la résine occupe dans la colonne après lavage, une longueur L prise comme unité.

c) Dans la zone mixte, la fraction molaire de A fixé sur la résine est α , celle de B, $(1 - \alpha) = \beta$; dans la zone frontale f , B est à l'état pur (fraction molaire = 1).

Mode opératoire. - La fig. 2 montre l'appareil utilisé. Pour le remplissage, on obture le tube d'écoulement V, fixe l'entonnoir I sur la colonne II, la remplit d'eau (presser sur le tube en caoutchouc reliant les tubes III et V pour laisser l'air s'échapper), et introduit une quantité suffisante de résine, délayée dans de l'eau, dans le tube I. On la laisse se tasser pendant plusieurs heures, en élimine le surplus et remplace le tube I par la pièce II reliée au réservoir VI.

Il est utile, voire indispensable suivant les cas, d'employer une résine chargée de faibles quantités de morine et d'observer la colonne à la lumière ultraviolette pour distinguer les différentes zones⁶⁾.

Conclusions. - La méthode de l'analyse frontale directe s'est révélée utile:

1) pour la détermination des facteurs de séparation (ou des constantes d'échange) entre ions simples, ainsi que l'établissement de la sélectivité des échangeurs d'ions;

⁴⁾ J. E. POWELL & F. H. SPEDDING, *l. c.*³⁾, p. 6-7.

⁵⁾ J. P. SURLS & G. R. CHOPPIN, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 855 (1957).

⁶⁾ R. MORET & G. BRUNISHOLZ, *Chimia* 15, 313 (1961).

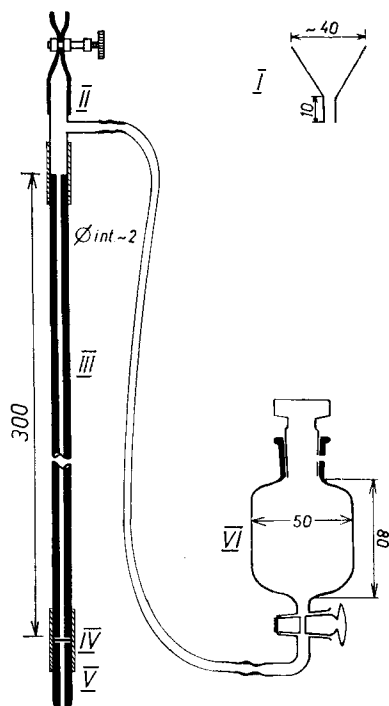


Fig. 2. Appareil pour l'analyse frontale directe

I Tube de remplissage; II tête avec pince de serrage ou robinet; III tube capillaire (de préférence microburette KPG, SCHOTT und Gen.); IV rondelle en papier filtre résistant, p. ex. Paratex 1/80 (SCHLEICHER, SCHÜLL); V tube d'écoulement; VI réservoir.

2) pour la détermination des facteurs de séparation en présence d'un ou de plusieurs agents complexants, en milieu plus ou moins concentré et dans les conditions des séparations chromatographiques préparatives;

3) pour la détermination du rapport des constantes de stabilité des complexes d'ions similaires;

4) d'une façon générale, pour l'étude des complexes d'ions métalliques.

Nous exposerons ultérieurement quelques applications de la méthode.

Nous remercions sincèrement le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE de l'aide accordée pour ce travail (projet 1491).

SUMMARY

A new technique, called direct frontal analysis, has been developed for the investigation of ion exchange reactions. It may be used for the determination of the separation factor of ion exchange reactions and of the selectivity of ion exchangers, and for the establishment of the ratio of the stability constants of the complexes of similar ionic species.

Institut de Chimie minérale
et analytique de l'Université, Lausanne