

## QUELQUES APPLICATIONS DE LA CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHES MINCES D'ÉCHANGEURS D'IONS EN ANALYSE MINÉRALE

J. A. BERGER, G. MEYNIEL ET J. PETIT

*Laboratoires de Chimie analytique et de Biophysique médicale de la Faculté de Médecine et de Pharmacie, B.P. 38, 63 Clermont-Ferrand (France)*

(Reçu le 28 octobre 1966)

Depuis 1960, la chromatographie sur couches minces a connu un essor considérable et son emploi s'est pratiquement généralisé à tous les laboratoires d'analyse. Les premiers essais, dûs à ISMAÏLOV ET SCHRAÏBER<sup>1</sup>, datent seulement d'un quart de siècle et successivement CROWE<sup>2</sup>, WILLIAMS<sup>3</sup>, MEINHART ET HALL<sup>4</sup>, KIRCHNER, MILLER ET KELLER<sup>5</sup>, REITSEMA<sup>6</sup> contribuèrent à l'amélioration d'une technique encore imparfaite. Une codification pratiquement définitive de la méthode fût proposée par STAHL dès 1958 et suivie d'une normalisation progressive de l'appareillage<sup>7</sup>. Depuis 1960, l'application de la chromatographie sur couches minces à l'analyse minérale a fait l'objet de quelques travaux, en particulier de SEILER<sup>8-12</sup>, TURINA *et al.*<sup>13</sup> et HRANISAVLJEVIČ<sup>14</sup>. Pour notre part, nous avons orienté nos recherches dès 1962 vers l'utilisation des couches minces d'échangeurs d'ions et ce sont les résultats obtenus en analyse minérale, que nous exposons plus loin.

### PRÉPARATION DES COUCHES MINCES DE RÉSINES ÉCHANGEUSES D'IONS

Notre idée directrice fût essentiellement la transposition à l'échelle micro-analytique de procédés de séparation, déjà codifiés sur colonne de résines échangeuses d'ions, tant en chimie minérale qu'en chimie organique. Les premiers essais furent effectués sur des couches minces, obtenues par étalement de suspensions de résine dans l'eau distillée, mais que le craquellement, provoqué par la dessiccation, rendait rapidement inutilisables. Nous avons donc été amenés à ajouter une certaine proportion de cellulose à la suspension de résine, pour conférer à la masse à étaler une stabilité suffisante. La composition suivante a été finalement retenue (pour une surface de 0.2 m<sup>2</sup>):

Cellulose M.N. 300 (sans plâtre), 5 g.

Résine analytique, essorée sur verre fritté et préparée sous la forme ionique désirée (maille de 200 à 400 mesh), 30 g.

Eau distillée, 60 ml.

La cellulose est d'abord divisée au mortier avec quelques ml d'eau distillée pour obtenir des couches très régulières; on ajoute ensuite 20 à 30 ml d'eau par petites portions, en poursuivant la trituration et, dans le mélange relativement fluide obtenu, on introduit la totalité de la résine, puis progressivement le reste d'eau distillée. La masse parfaitement homogène est alors prête à être étalée selon la technique habi-

DD

TABLEAU I

PROPRIÉTÉS DES RÉSINES

D'après Biorad Laboratories, Richmond, Calif. U.S.A.

Résine: marque	Biorad AG 50 Dowex 50 Amberlite CG 120	Biorad AGI Dowex I	Biorad AG3 Dowex 3	Biorad Chelex 100 Dowex AI	Biorad Bioex 5 Dionite A 30
Type	Cationique Échangeur fort	Anionique Échangeur fort	Anionique Échangeur faible	Cationique Complexante	Anionique Échangeur moyen
Groupement actif	$\phi\text{-SO}_3^-$	$\phi\text{-N(CH}_3)_3^+$	Polyamine $\rightarrow\text{NH}^+$	$\phi\text{-N(CH}_2\text{COO}^-)_2$	$\text{R-N}^+\text{C(CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$
Forme ionique	$\text{H}^+, \text{NH}_4^+$	$\text{Cl}^-, \text{OH}^-, \text{SO}_4^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Na}^+, \text{H}^+, \text{Ba}^{2+}$	$\text{Cl}^-$
Sélectivité des ions (ordre décroissant)					
Monovalents	Ag, Rb, Cs, K, $\text{NH}_4^+$ Na, H, Li	I, $\text{NO}_3$ , Br, Cl, $\text{HCO}_3^-$ , $\text{IO}_3^-$ , $\text{HCOO}$ , $\text{CH}_3\text{COO}$ , $\text{OH}^-$ , F	$\phi\text{-SO}_3^-$ , citrate, $\text{CrO}_3$ , $\text{SO}_4$ , tartrate, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4$ , $\text{AsO}_4$ , $\text{NO}_3^-$ , I, Br, Cl, F, $\text{HCOO}$ , $\text{CH}_3\text{COO}$ , $\text{CO}_3\text{H}$	H, Li, Na, K	
Divalents	Zn, Cu, Ni, Co, Ba, Sr, Ca				Cu, Pb, Fe(III), Al, Cr(III), Ni, Zn, Ag, Co, Cd, Fe(II), Mn, Ca, Sr, Ba

tuelle\* et les plaques sont séchées à l'air libre et stockées dans une armoire étanche. Il faut noter que les couches minces de résines échangeuses d'ions doivent de préférence être utilisées dans les huit jours qui suivent leur préparation, car le vieillissement des couches se traduit par une diminution marquée de leur pouvoir séparateur. Dans le tableau I sont mentionnées les caractéristiques essentielles des quelques résines utilisées pour les expériences décrites plus loin.

#### SÉPARATIONS RÉALISÉES SUR COUCHES MINCES DE RÉSINES ÉCHANGEUSES D'ANIONS

##### Halogènes

Nous référant à la séparation sur colonne d'un mélange d'halogénures, obtenue par de GEISO et collaborateurs<sup>15</sup>, nous avons réalisé le fractionnement en chromatographie ascendante d'un mélange de  $^{36}\text{Cl}^-$ ,  $^{82}\text{Br}^-$  et  $^{131}\text{I}^-$  radioactifs, sur couche mince de Dowex 1 X 10, sous forme  $\text{OH}^-$ . Le solvant, qui nous a donné les meilleurs résultats, est une solution molaire de  $\text{NaNO}_3$ <sup>16,17</sup>. La position des différents spots est déterminée dans un premier temps avec un scintillateur à  $\text{NaI}$  (TI) (Fig. 1, courbe 2). La localisation des éléments est obtenue par spectrométrie gamma sur les pics photoélectriques de 780 keV pour  $^{82}\text{Br}$  et de 364 keV pour  $^{131}\text{I}$ . La position de  $^{36}\text{Cl}^-$ , émetteur bêta pur, est déduite par différence.

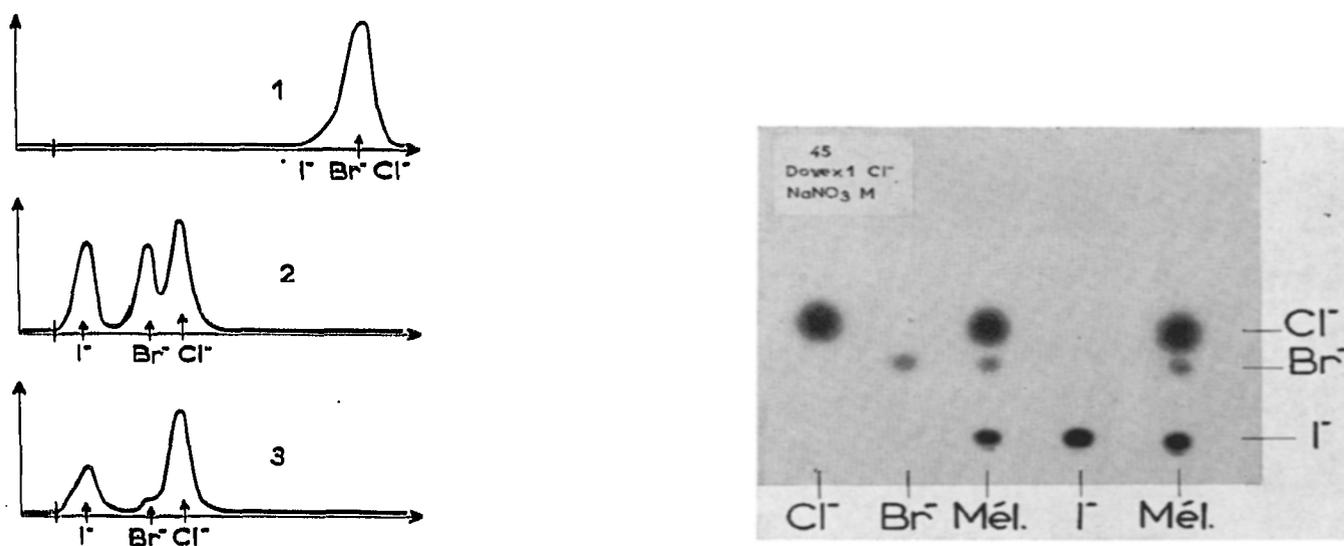


Fig. 1. Courbes d'activité des radio-chromatogrammes d'un mélange d'halogénures radioactifs ( $^{36}\text{Cl}^-$ ,  $^{82}\text{Br}^-$ ,  $^{131}\text{I}^-$ ). Sur cellulose (courbe 1): aucune séparation; sur résine anionique Dowex 1 X 10 (courbe 2): séparation des trois constituants; la courbe 3, obtenue huit jours après, objective la décroissance d'activité de  $^{82}\text{Br}$  et de  $^{131}\text{I}$ .

Fig. 2. Radio-chromatogramme d'un mélange d'halogénures radioactifs et des témoins correspondants, obtenu sur résine anionique Dowex 1 X 10.

Les périodes très différentes du brome (36 h), de l'iode (8 jours) et du chlore ( $3.1 \times 10^5$  ans) ont permis, en renouvelant les mesures à huit jours d'intervalle, de confirmer l'ordre de leur séparation (Fig. 1, courbe 3). Une chromatographie du même mélange, effectuée dans les mêmes conditions et avec le même solvant, mais sur une

\* Appareillage pour chromatographie sur C. M.: Desaga (Heidelberg), importateur: Roucaire, France.

couche mince de cellulose pure, s'est avérée incapable de séparer les trois halogénures (Fig. 1, courbe 1). Ceci prouve donc le rôle fondamental de la résine échangeuse d'anions dans cette séparation chromatographique.

La Fig. 2 montre une autoradiographie d'un chromatogramme du même mélange et des témoins correspondants, constitués par des solutions pures des trois halogénures radioactifs.

### Phosphates

Sur résine Biorex 5 ( $\text{Cl}^-$ ), une chromatographie ascendante, réalisée avec une solution aqueuse molaire de  $\text{NaNO}_3$ , a permis de résoudre un mélange de dérivés oxygénés du phosphore: orthophosphate, pyrophosphate, tripolyphosphate et hypophosphite. La révélation des spots est effectuée, après séchage des plaques, par pulvérisation d'une solution aqueuse à 10 % de molybdate d'ammonium en milieu sulfurique, puis d'une solution à 10 % de chlorure stanneux dans l'acide chlorhydrique normal. Les spots, correspondants aux divers composés, se colorent immédiatement en bleu sur le fond beige de la résine. La coloration due à l'hypophosphite est très fugace et disparaît rapidement après la vaporisation du révélateur. La Fig. 3 représente le chromatogramme du mélange précédent, ainsi que des témoins correspondants, photographié immédiatement après coloration.

### Arsénites et arséniates

Une chromatographie ascendante sur la même résine Biorex 5 ( $\text{Cl}^-$ ), avec une solution aqueuse de  $\text{NaCl}$  2M, a permis le fractionnement des arsénites et arséniate alcalins. La révélation, à l'aide des mêmes réactifs que précédemment, doit être précédée ici d'une oxydation des arsénites, obtenue par vaporisation de la plaque avec une solution d'eau oxygénée à 10 volumes (Fig. 4).

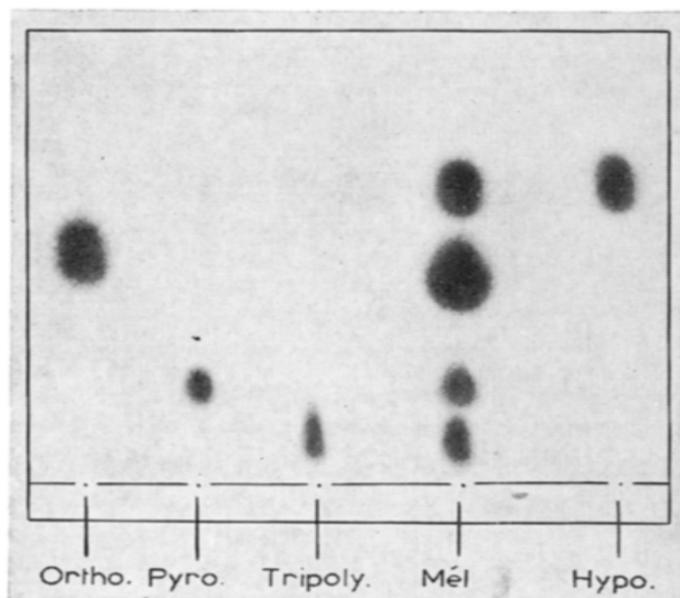


Fig. 3. Chromatogramme d'un mélange d'anions oxygénés du phosphore sur résine anionique Biorex 5.

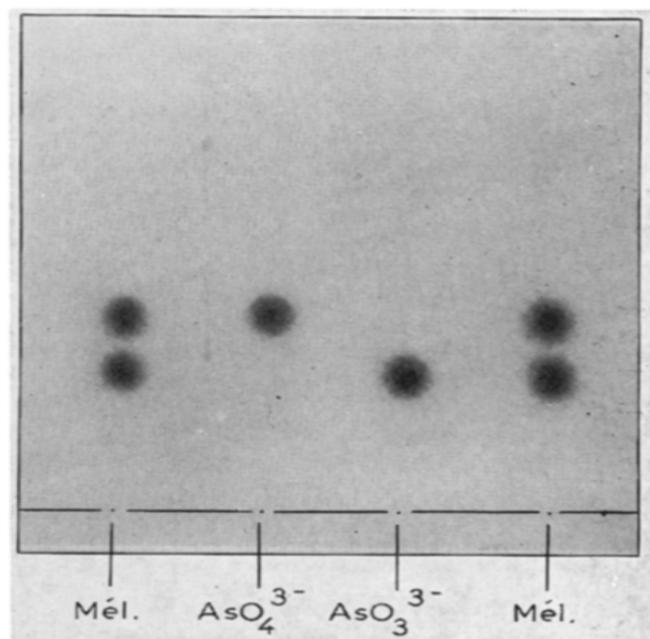


Fig. 4. Chromatogramme d'un mélange d'arsénite et d'arséniate sur résine anionique Biorex 5.

*Anions distillables: formiates et acétates*

Une mélange équimoléculaire de formiate et d'acétate alcalins a été résolu en chromatographie ascendante sur résine Biorex 5 ( $\text{Cl}^-$ ) et à l'aide du même solvant que précédemment ( $\text{NaCl } 2M$ ). La révélation est obtenue, après séchage de la plaque, par vaporisation d'une solution à 0.1% de pourpre de bromocrésol dans l'éthanol, additionnée d'ammoniaque diluée jusqu'à virage de l'indicateur. Les deux anions apparaissent alors en bleu sur fond jaune. Sur la Fig. 5, on constate que si l'ion acétate ne donne qu'une seule tache, sous forme de trainée, très près du point de départ, le spot du formiate se dédouble en une tache régulière migrant à 12 cm environ du dépôt et en une tache de très faible intensité, de migration nulle, dont le  $R_F$  se rapproche donc de celui de l'ion acétate. Il s'agit vraisemblablement de traces très faibles d'acétate, que l'on sait d'ailleurs accompagner toujours les formiates, même les plus purs. Cette méthode chromatographique, transposable d'ailleurs sur colonne de résine, pourrait donc servir à préparer un formiate de haute pureté.

## SÉPARATIONS RÉALISÉES SUR COUCHES MINCES DE CRISTAUX ÉCHANGEURS D'ANIONS

Les cristaux échangeurs sont des agrégats minéraux de synthèse, de structure microcristalline et qui possèdent une capacité d'échange d'ions semblable à celle des résines organiques conventionnelles. La préparation des couches minces et les proportions des divers constituants de la masse à étaler sont les mêmes que celles indiquées précédemment pour les couches minces de résine. Nous avons utilisé indifféremment soit des cristaux de 2 à 44  $\mu$ , préparés spécialement pour couches minces, soit des cristaux ordinaires de 100 à 200 mesh destinés plus spécialement à la chromatographie sur colonne.

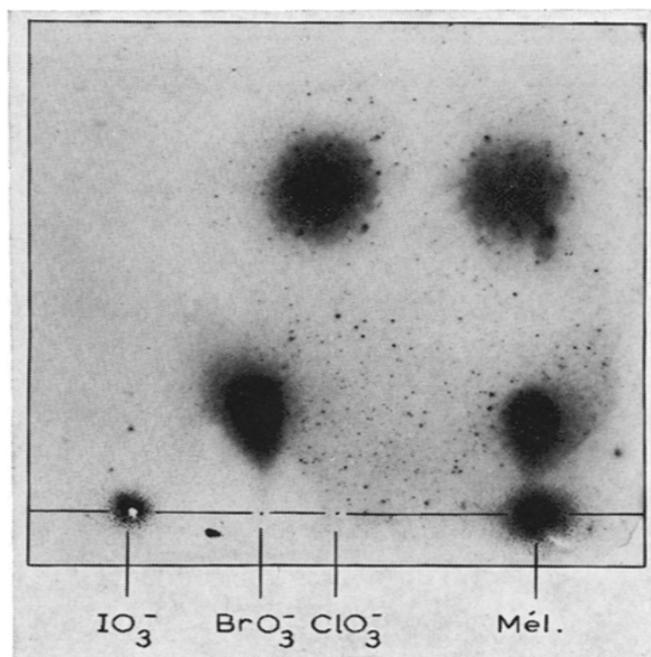
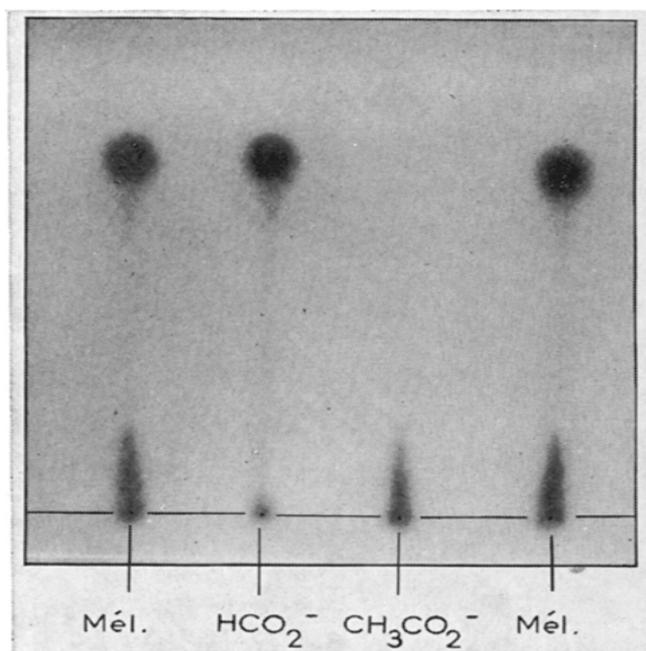


Fig. 5. Séparation chromatographique des anions formiate et acétate sur résine anionique Biorex 5.

Fig. 6. Chromatogramme d'un mélange de chlorate, bromate et iodate sur couche mince de cristaux d'oxyde de zirconium hydraté (HZO-1, Biorad).

*Chlorate, bromate, iodate*

Une excellente séparation de ces trois anions a été obtenue par chromatographie ascendante sur cristaux HZO-1 (Biorad), constitués par de l'oxyde de zirconium hydraté, à l'aide d'une solution aqueuse de NaCl 2M. La révélation des spots est obtenue par pulvérisation d'une solution à 5% d'iodure de potassium dans HCl normal. Les spots de  $\text{BrO}_3^-$  et de  $\text{IO}_3^-$  se colorent immédiatement en brun, celui de  $\text{ClO}_3^-$  plus tardivement (Fig. 6).

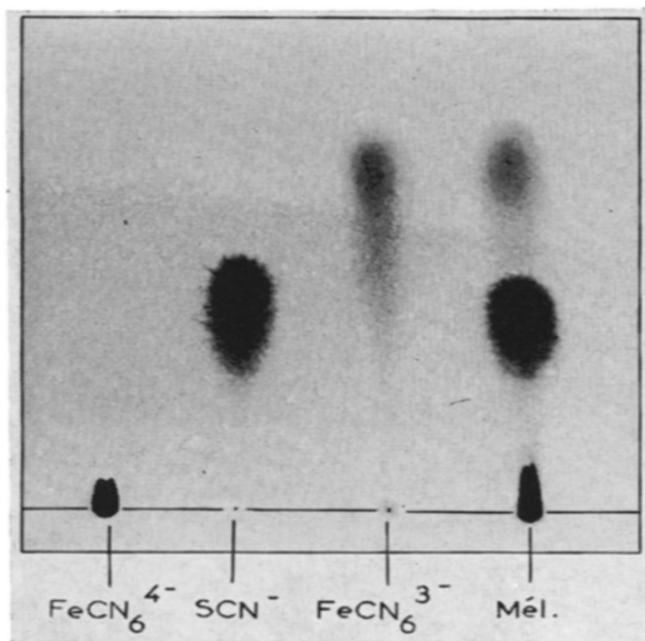


Fig. 7. Séparation chromatographique des complexes cyanés du fer sur cristaux échangeurs HZO-1 (Biorad).

*Anions complexes cyanés: thiocyanate, ferro- et ferri-cyanures*

Une chromatographie ascendante sur les mêmes cristaux échangeurs d'anions, mais avec NaCl 3M comme solvant, permet un excellent fractionnement du mélange de ces trois anions complexes:  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  et  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ . Après séchage de la chromatoplaque, la révélation est obtenue par vaporisation d'une solution aqueuse à 10% de chlorure ferrique (Fig. 7).

## SÉPARATIONS RÉALISÉES SUR COUCHES MINCES DE RÉSINES ÉCHANGEUSES DE CATIONS

*Alcalins*

Les premiers essais, que nous rapportons, portent sur la transposition sur couches minces de la technique de COHN<sup>19</sup>, concernant la séparation des cations alcalins sur colonne de résine Dowex 50. A un mélange de sodium, potassium, rubidium et césium, nous avons ajouté les traceurs radioactifs suivants:  $^{24}\text{Na}$  (15 h),  $^{42}\text{K}$  (12.5 h),  $^{86}\text{Rb}$  (18.5 j) et  $^{131}\text{Cs}$  (9.9 j). Ce dernier radio-élément, préparé par irradiation aux neutrons du  $^{130}\text{Ba}$ , contient des quantités importantes de  $^{131}\text{Ba}$  (12 j). Une solution aqueuse molaire de LiCl entraîne, en chromatographie ascendante sur couche mince de résine Dowex 50 WX 2 ( $\text{H}^+$ ), une séparation partielle des éléments précédents. Par ordre de mobilité croissante, on distingue successivement  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$ , bloc  $\text{Rb}^+ + \text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$ .

A la partie supérieure de la Fig. 8, ont été tracées les courbes de radioactivité, obtenues à un mois d'intervalle, à l'aide d'un compteur G.M. A la partie inférieure de la même figure, les autoradiographies du mélange et des témoins, correspondant aux courbes précédentes, permettent d'identifier les divers constituants<sup>17</sup>.

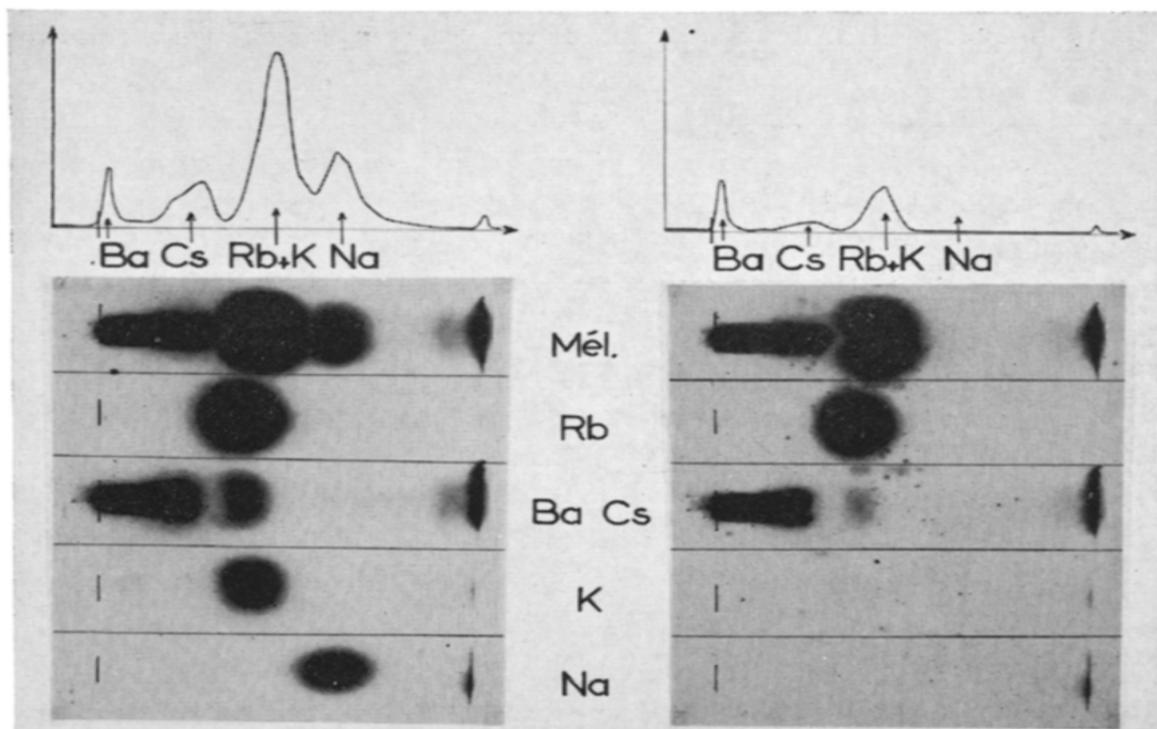


Fig. 8. Radio-chromatogramme d'un mélange de cations alcalins radioactifs, avec les courbes d'activité et les témoins correspondants, obtenu sur résine cationique Dowex 50 WX 2 (à droite: courbe et autoradiographie réalisées un mois après).

Dans un travail plus récent<sup>20</sup> nous avons utilisé un autre type de résine cationique, la résine complexante à groupements aminodiacétate Chelex 100 ( $\text{Na}^+$ ). Deux blocs ont été séparés à partir du même mélange d'alcalins: un premier bloc contenant  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ , qui, non complexés, migrent avec le front du solvant ( $\text{LiCl}$   $0.25 M$ ); un second bloc, comprenant  $\text{Rb}^+$  et  $\text{Cs}^+$ , plus fortement retenus par la résine, avec un  $R_F$  d'environ 0.5.

#### *Alcalino-terreux*

Nous référant à la séparation de cations alcalino-terreux radioactifs sur colonne de résine cationique, réalisée par TOMPKINS et collaborateurs<sup>21</sup>, nous avons effectué des essais sur un mélange de calcium, strontium et baryum, contenant les radioisotopes suivants:  $^{45}\text{Ca}^{2+}$  (165 j),  $^{80}\text{Sr}^{2+}$  (51 j) et  $^{131}\text{Ba}^{2+}$  (12 j), ce dernier contenant des quantités variables de  $^{131}\text{Cs}^+$ , qui est son produit de transformation. Sur couche minces de résine Dowex 50 WX 2 ( $\text{H}^+$ ), en chromatographie ascendante et avec une solution aqueuse de lactate d'ammonium  $0.75 M$ , ont été séparés, par ordre de mobilité croissante,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , puis  $\text{Ca}^{2+}$ , alors que le césium monovalent, moins solidement retenu par la résine, est entraîné avec le front du solvant (Fig. 9).

L'autoradiographie comparée des chromatogrammes du mélange et des témoins, ainsi que l'étude de la décroissance de la radioactivité un mois après (partie droite de

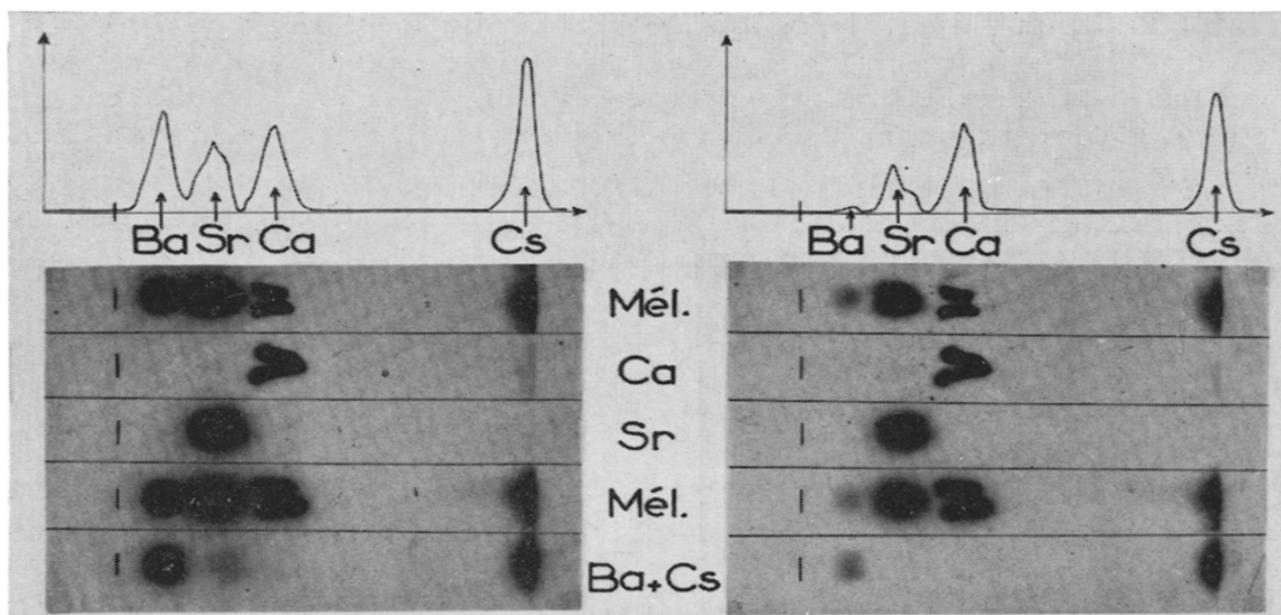


Fig. 9. Radio-chromatogramme d'un mélange de cations alcalino-terreux sur résine cationique Dowex 50 WX 2 (à droite : courbe et autoradiographie réalisées un mois après).

la Fig. 9) ont apporté une confirmation supplémentaire de l'identité des éléments séparés, grâce à leurs périodes différentes. De très bons résultats ont également été obtenus sur couches minces de résine complexante Chelex 100 ( $\text{Na}^+$ ) avec une solution aqueuse de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  2M. On observe un ordre inverse dans la séparation des alcalino-terreux, les complexes avec la résine ayant une stabilité croissante du baryum au calcium (Fig. 10).

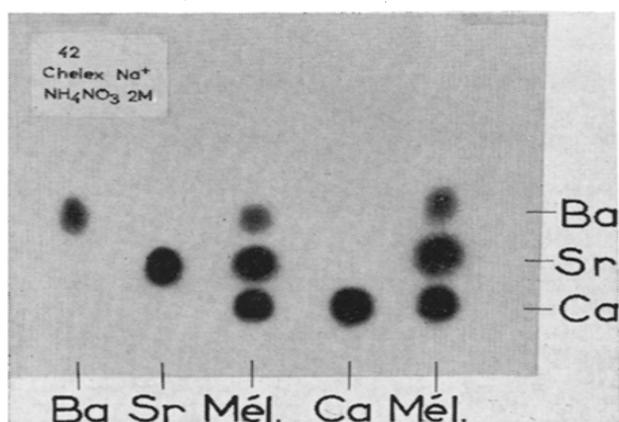


Fig. 10. Radio-chromatogramme d'un mélange de cations alcalino-terreux obtenu sur résine cationique complexante Chelex 100.

### Métaux lourds

Toutes les chromatographies des mélanges de cations lourds ont été réalisées sur résine Chelex 100 ( $\text{H}^+$ )<sup>18</sup>.

*Premier groupe:*  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . La séparation de ces trois éléments a été obtenue à l'aide de la technique dite des "Développements répétés". Trois chromatographies ascendantes successives ont été réalisées : la première avec  $\text{HNO}_3$  2M

sépare  $Pb^{2+}$  des deux autres cations, qui restent pratiquement au point de départ; après séchage de la plaque à l'air, deux autres chromatographies successives avec KCN aqueux à 5 % comme solvant, entrecoupées d'un séchage à l'air, différencient  $Ag^+$  de  $Hg^+$ , ce dernier migrant le moins loin (Fig. 11). La révélation est faite à l'aide de  $H_2S$  en milieu alcalin.

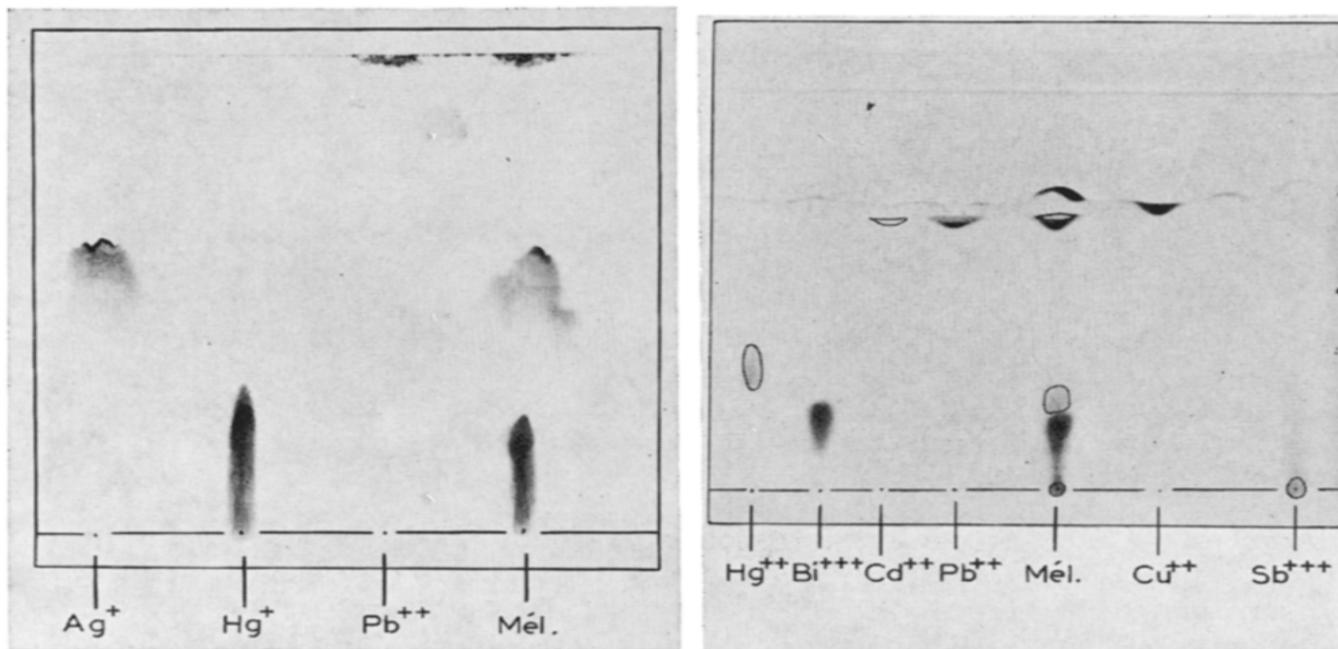


Fig. 11. Chromatogramme du mélange des cations du 1er groupe ( $Ag^+$ ,  $Hg^+$ ,  $Pb^{2+}$ ), sur résine complexante Chelex 100.

Fig. 12. Chromatogramme du mélange de cations du 2ème groupe ( $Hg^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$ ) sur résine complexante Chelex 100.

*Second groupe:*  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ . Ces cations ont été séparés en chromatographie ascendante à l'aide d'une solution aqueuse molaire de  $HNO_3$  et leur révélation obtenue toujours par  $H_2S$  en milieu alcalin (Fig. 12). La faible intensité de coloration de certains spots, tels que ceux de  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$ , nous a contraints à en souligner les contours en noir, pour la reproduction photographique.

*Troisième et quatrième groupes:*  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ . Un certain nombre d'essais préliminaires nous ont conduits à considérer finalement comme possible le fractionnement d'un mélange comprenant la totalité des cations de ces deux groupes. Le solvant utilisé est encore à base d'acide nitrique, mais en concentration plus faible:  $HNO_3$  0.5M. La révélation se fait par vaporisation d'une solution méthanolique à 0.2 % de pyridyl-azo naphthol ou P.A.N., suivie d'une exposition aux vapeurs d'ammoniaque. On obtient des spots de teintes variées pour  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ . La migration de  $Al^{3+}$ , dont l'emplacement est entouré d'un pointillé, est identique à celle du zinc, mais ce cation ne se révèle pas par la méthode précédente; par contre il devient parfaitement visible en lumière U.V., après vaporisation d'une solution méthanolique à 1 % de 8-hydroxy-quinoléine, suivie d'une exposition aux vapeurs d'ammoniaque (transformation en oxinate fluorescent). Dans le cas où  $Al^{3+}$  et  $Zn^{2+}$  sont présents simultanément, leur différenciation est possible en effectuant les deux révélations successivement.

## COUCHES MINCES SUCCESSIVES DE NATURE DIFFÉRENTE ET JUXTAPOSÉES SUR LA MÊME PLAQUE DE VERRE

Le principe de cette nouvelle modalité technique est fondé sur la juxtaposition sur la même plaque de verre de deux ou plusieurs couches minces de nature différente, au sein desquelles le mélange à séparer migre successivement, abandonnant ainsi progressivement ses constituants aux différents milieux traversés. Il s'agit donc effectivement d'une chromatographie continue, faisant appel au cours d'une même opération aux pouvoirs séparateurs spécifiques de différents milieux et susceptible de mettre en jeu tour à tour l'adsorption, le partage, l'échange d'ions ou même des réactions chimiques variées. Cette méthode nous a permis de résoudre très rapidement certains problèmes analytiques complexes et d'effectuer, en une seule fois, des séparations chromatographiques irréalisables sur des couches minces constituées par un support unique<sup>17,22,23</sup>. Dans les exemples que nous donnons ici, l'utilisation de couches doubles permet de séparer les deux types de constituants d'un mélange, de propriétés chimiques différentes. On peut également envisager le cas, où la première couche jouerait un rôle essentiellement "épurateur" vis à vis de certaines substances gênant la séparation ultérieure des autres constituants sur la seconde couche juxtaposée.

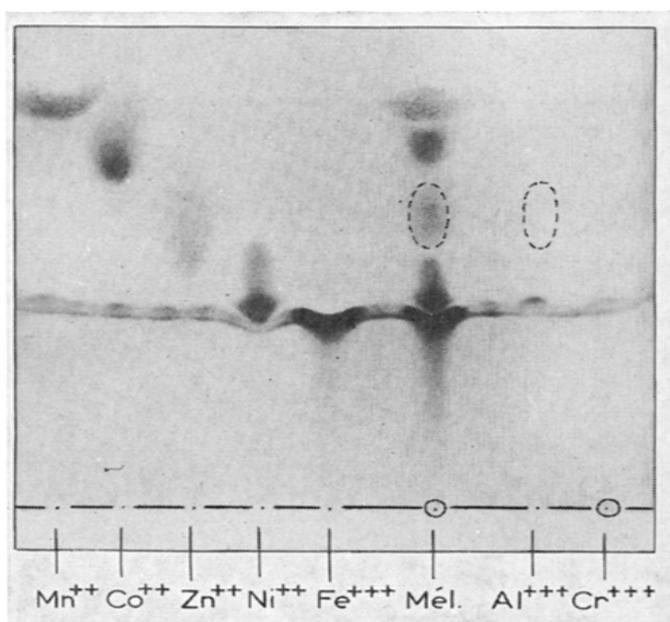


Fig. 13. Chromatogramme d'un mélange de cations des 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> groupes ( $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) sur résine complexante Chelex 100.

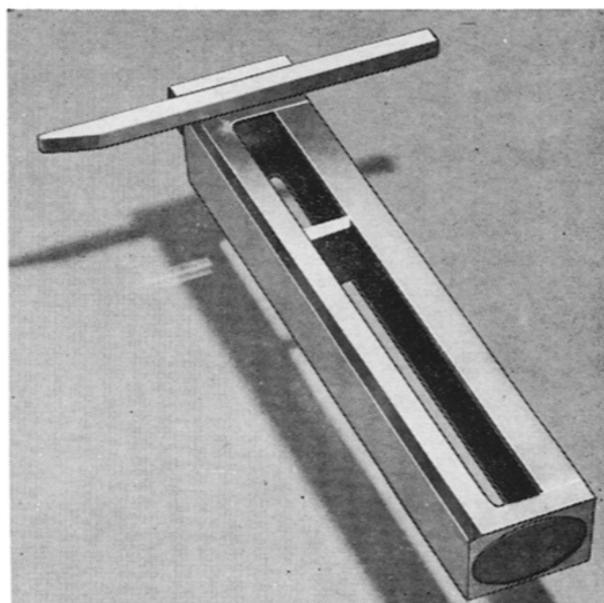


Fig. 14. Appareil d'étalement modifié pour la réalisation des doubles couches juxtaposées.

#### *Préparation des couches multiples juxtaposées*

Grâce à une modification relativement simple de l'étaleur classique de Desaga, nous avons mis au point un appareil permettant la juxtaposition très régulière de deux ou plusieurs milieux différents sur la même plaque de verre. Seul a été conservé

le chassis extérieur de l'appareil initial, qui sert de cuve réservoir; les ouvertures circulaires, situées sur les côtés, sont obturées à l'aide de deux disques en plexiglass; une cloison mobile, également en plexiglass, permet l'aménagement de deux compartiments de longueur et de capacité variables. De diamètre identique au diamètre intérieur de la cuve, cette cloison est prolongée par une languette, de même largeur que l'orifice rectangulaire de l'appareil et qui, taillée en biseau, présente une arête rectiligne très fine située au contact de la plaque de verre au cours de l'étalement (Fig. 14). Il est également possible d'utiliser une ou plusieurs autres cloisons identiques à la première, de manière à réaliser des couches triples ou quadruples par exemple. Les suspensions des différents milieux à étaler sont préparées séparément et chacune d'elles est introduite dans le compartiment désiré, juste avant l'étalement.

*Séparations réalisées sur doubles couches résine cationique/résine anionique*

*Mélange d'halogénures alcalins.* Les trois sels suivants ont été utilisés: NaI, KBr et CsCl et leur solution aqueuse a été additionnée des isotopes radio-actifs correspondants, à savoir:  $^{131}\text{I}$ ,  $^{82}\text{Br}$  et  $^{134}\text{Cs}$  pour les anions et  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{42}\text{K}$  et  $^{134}\text{Cs}$  pour les cations. Une première couche de résine anionique Dowex 1 X 10 ( $\text{OH}^-$ ) différencie d'abord les trois halogènes, alors qu'une seconde couche de résine cationique Dowex 50 WX 2 ( $\text{H}^+$ ), juxtaposée à la première et d'égale longueur, sépare les cations alcalins. En nous référant aux résultats précédents, tant pour les alcalins que pour les halogènes seuls, nous avons choisi comme éluant une solution aqueuse molaire de  $\text{LiNO}_3$ , éluant qui s'est d'ailleurs avéré efficace d'emblée, en chromatographie ascendante (Fig. 15).

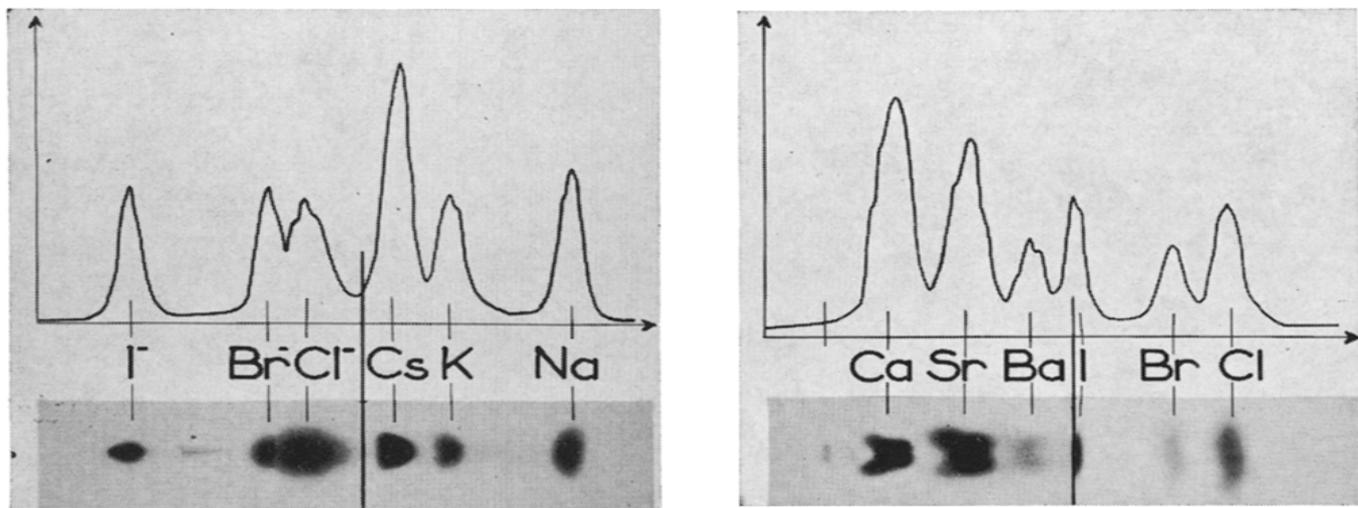


Fig. 15. Radio-chromatogramme et courbe d'activité correspondante d'un mélange d'halogénures alcalins sur double couche résine anionique Dowex 1 X 10/résine cationique Dowex 50 WX 2.

Fig. 16. Radio-chromatogramme et courbe d'activité correspondante d'un mélange d'halogénures alcalino-terreux sur double couche résine cationique complexante Chelex 100/résine anionique Dowex 1 X 10.

*Mélange d'halogénures alcalino-terreux.* Les solutions aqueuses des sels suivants:  $\text{CaBr}_2$ ,  $\text{SrI}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  ont été utilisées, additionnées également des divers isotopes radio-actifs correspondants. La chromatographie ascendante des alcalino-terreux est

réalisée sur la première couche de résine aminodiacétate Chelex 100 ( $\text{Na}^+$ ) et celle des halogènes sur une seconde couche de résine anionique Dowex 1 X 10 ( $\text{Cl}^-$ ). Pour choisir un solvant unique, convenant à la fois aux anions et aux cations, nous avons tenu compte évidemment, comme dans l'expérience précédente, des résultats antérieurs obtenus sur des mélanges simples et nous nous sommes arrêtés à une solution aqueuse de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  2M. La Fig. 16 montre l'excellente séparation des alcalino-terreux puis des halogènes et les activités de chaque isotope séparé, mesurées au compteur G.M., sont objectivées sur la courbe correspondante, située à la partie supérieure de la figure.

## CONCLUSIONS

Depuis longtemps déjà, l'utilisation des échangeurs d'ions en chromatographie sur colonnes appartient à la routine du laboratoire industriel comme du laboratoire de recherches, dans les domaines les plus variés, allant de la chimie biologique à la chimie nucléaire.

Les possibilités techniques des échangeurs d'ions synthétiques, minéraux ou organiques, sont immenses et chaque jour de nouvelles applications sont proposées. De très nombreuses méthodes de séparation font appel aux échangeurs d'ions et les procédés analytiques, mis au point au laboratoire, sont très souvent transposés avec succès sur une plus grande échelle, dans le domaine industriel.

La chromatographie sur couches minces d'échangeurs d'ions représente une étape de plus réalisée dans cette voie à l'échelle micro-analytique. En effet, les quantités de substances, susceptibles d'être séparées et décelées par cette méthode, sont comprises couramment entre  $10^{-8}$  et  $10^{-7}$  atômes ou molécules-gramme et l'application des traceurs radio-actifs permet de descendre beaucoup plus bas encore dans l'échelle des valeurs.

C'est pourquoi, ce nouveau procédé semble présenter un intérêt tout particulier en analyse radiochimique, non seulement dans le domaine minéral, dont font partie les quelques applications que nous venons d'exposer, mais aussi et surtout en analyse organique et biochimique, où l'utilisation des traceurs et des molécules marquées prend chaque jour une place plus importante.

## RÉSUMÉ

Des séparations chromatographiques d'ions minéraux ont été réalisées sur des couches minces de résines ou de cristaux échangeurs d'ions et ont permis de résoudre avec succès des mélanges d'anions et de cations de propriétés voisines, tels que les halogénures, les phosphates, les alcalins ou les alcalino-terreux.

A l'aide de "couches multiples", obtenues par juxtaposition de deux ou de plusieurs couches minces d'échangeurs différents, il a été possible de séparer successivement les anions et les cations, contenus dans les mélanges de sels minéraux, tels que les halogénures alcalins ou alcalino-terreux.

L'utilisation de radio-isotopes comme traceurs, au cours de ces expériences, a souvent facilité la détection de certains ions et la mise au point définitive des techniques chromatographiques correspondantes.

## SUMMARY

Inorganic ions were separated by chromatography on thin layers of ion exchange resins or crystalline ion exchangers. Successful separation of mixtures of anions and cations with very similar properties, such as halides, phosphates, alkali or alkaline-earth metals, was achieved.

By means of "multiple layers", obtained by juxtaposition of two or more thin layers of different ion exchangers, it was possible to separate successively the anions and cations present in mixtures of inorganic salts, such as alkali or alkaline-earth halides.

The use of radioisotopes as tracers in these experiments has often facilitated the detection of certain ions and helped to give a definite improvement of the corresponding chromatographic techniques.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 N. A. ISMAILOV ET M. S. SCHRAIBER, *Farmacia*, 3 (1938) 1.
- 2 M. CROWE, *Anal. Chem.*, 13 (1941) 845.
- 3 T. I. WILLIAMS, *Introduction to Chromatography*, Blackie, Glasgow, 1947.
- 4 J. E. MEINHARD ET N. F. HALL, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 185.
- 5 I. G. KIRCHNER, J. M. MILLER ET G. I. KELLER, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 420.
- 6 R. H. REITSEMA, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 960.
- 7 E. STAHL, *Dünnschicht Chromatographie*, Springer, Berlin, 1962; *Thin-Layer Chromatography*, Springer, Berlin et Academic Press, New York, 1963.
- 8 H. SEILER ET M. SEILER, *Helv. Chim. Acta*, 43 (1960) 1939.
- 9 H. SEILER ET W. ROTHWEILER, *Helv. Chim. Acta*, 44 (1961) 941.
- 10 H. SEILER ET T. KAFFENBERGER, *Helv. Chim. Acta*, 44 (1961) 1282.
- 11 H. SEILER, *Helv. Chim. Acta*, 44 (1961) 1753.
- 12 H. SEILER, dans E. STAHL (Rédacteur), *Dünnschicht-Chromatographie*, Springer, Berlin, 1962, p. 491.
- 13 S. TURINA, V. MARJANOVIC-KRAJOVAN ET V. OBRADOVIC, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1905.
- 14 M. HRANISAVLJEVIČ-JAKOVLJEVIČ, I. PEJKOVIČ-TADIČ ET K. JAKOVLJEVIČ, dans G. B. MARINI-BETTÒLO (Rédacteur), *Thin-layer Chromatography*, Elsevier, Amsterdam, 1964, p. 221.
- 15 R. C. DE GEISO, W. RIEMAN ET S. LINDENBAUM, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 1840.
- 16 J. A. BERGER, G. MEYNIEL ET J. PETIT, *Compt. Rend.*, 255 (1962) 1116.
- 17 J. A. BERGER, G. MEYNIEL, J. PETIT ET P. BLANQUET, *Bull. Soc. Chim. France*, (1963) 2662.
- 18 J. PETIT, *Thèse doctorat Pharmacie (État)*, Clermont-Ferrand, 1965.
- 19 W. E. COHN ET H. W. KOHN, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 1986.
- 20 J. A. BERGER, G. MEYNIEL ET J. PETIT, *Bull. Soc. Chim. France*, (1964) 3176.
- 21 E. R. TOMPKINS, J. X. KHYM ET W. E. COHN, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2769.
- 22 J. A. BERGER, G. MEYNIEL, P. BLANQUET ET J. PETIT, *Compt. Rend.*, 257 (1963) 1534.
- 23 J. A. BERGER, G. MEYNIEL ET J. PETIT, *Bull. Soc. Chim. France*, (1964) 3179.