

CHROM. 8216

## SUR L'AMBIGUÏTÉ DE LA NOTION DE POROSITÉ EN CHROMATOGRAPHIE D'ÉCHANGE D'IONS INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DU VECTEUR

M. BROQUAIRE, C. EON et G. GUIOCHON

*Laboratoire de Chimie Analytique-physique, École Polytechnique, 17, rue Descartes, 75005-Paris (France)*

(Reçu le 5 juillet 1974; manuscrit modifié reçu le 24 janvier 1975)

### SUMMARY

*Ambiguity in the term porosity in ion-exchange chromatography. Influence of the chemical composition of the carrier*

Measurement of the retention volumes of a non-retained anion and a non-retained cation allows calculation of the external and internal porosities of an ion-exchange resin bed. Using these data, it should be possible to derive true equilibrium constants. The internal porosity of the cation-exchange resin studied increases linearly with the concentration of  $H^+$  and inversely with the concentration of  $Na^+$ . It is shown that this is a general property of ion-exchange resins.

### INTRODUCTION

La porosité est une caractéristique chromatographique nécessaire à la détermination précise des volumes de rétention<sup>1</sup>. Sa détermination, déjà délicate dans le cas de la chromatographie en phase liquide classique, s'avère franchement ambiguë en chromatographie d'échange d'ions où les sites sont inégalement accessibles aux diverses espèces ioniques.

Par ailleurs, le gonflement des résines échangeuses d'ions varie selon le liquide vecteur dans lequel elles sont placées<sup>2</sup>. Aussi, faut-il s'attendre à une variation de porosité lorsque l'on utilise un gradient de concentration en vecteur. Bien que ce gonflement affecte en général assez peu la porosité externe<sup>3</sup>, rien ne permet de penser qu'il en soit de même pour la porosité globale laquelle est définie comme la fraction du volume de colonne occupée par le liquide vecteur.

Nous nous proposons d'éclaircir ce point en étudiant ici la variation de la porosité de résines sulfoniques en fonction de la composition du liquide vecteur.

### MISE EN ÉVIDENCE DES DEUX POROSITÉS, EXTERNE ET GLOBALE

Dans cette étude, nous nous proposons de caractériser les temps de transit

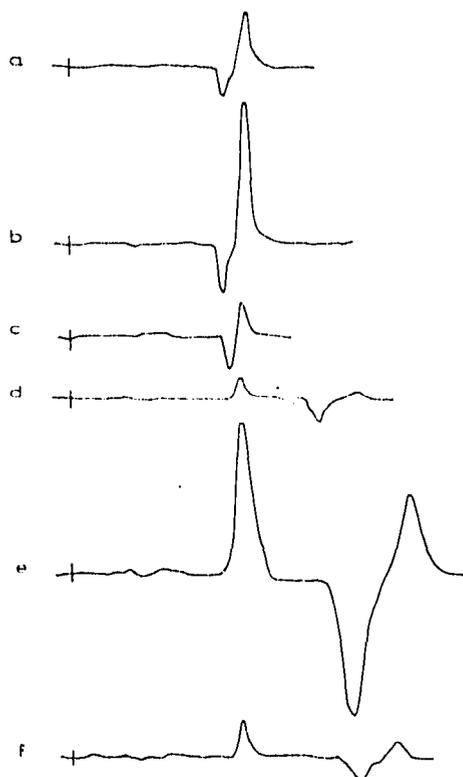


Fig. 1. Chromatogrammes illustrant l'apparition de pics "fantômes" lors de l'analyse de différents échantillons sur résine Aminex A4 ( $d_p = 15-24 \mu$ ). Conditions expérimentales: colonne de  $1 \text{ m} \times 2.17 \text{ mm}$  de diamètre; température,  $40^\circ$ ; débit  $0.00535 \text{ ml/sec}$ ; liquide vecteur, solution aqueuse de dihydrogénocitrate de sodium  $0.2 \text{ N}$  contenant  $10 \text{ ml}$  de thiodiglycol par litre. Solutions injectées: (a) chlorure de sodium, bromure de sodium, iodure de sodium; (b) sulfate de sodium; (c) nitrate de sodium; (d) formiate de sodium; (e) acétate de sodium; (f) sérine. Les solutés sont préalablement dissous dans une solution de même composition que celle du vecteur. Concentration moyenne des solutions de l'ordre de  $0.5 \text{ g/l}$ . Volume injecté,  $5 \mu\text{l}$ .

d'espèces ioniques, généralement inorganiques, non retenues par la colonne. Il est donc essentiel d'utiliser un détecteur réfractométrique, plutôt qu'un détecteur spectrophotométrique.

Dans ces conditions, l'injection d'un électrolyte supposé non retenu sur une colonne de résine sulfonique engendre un chromatogramme complexe dans lequel deux, ou même trois pics apparaissent. De même l'injection de solutés susceptibles d'être retenus, tel que la sérine, engendre des chromatogrammes dans lesquels le pic représentatif du soluté peut être précédé de plusieurs pics. Certains de ces pics, représentés dans la Fig. 1, ont des positions fixes indépendantes de la nature de l'échantillon: nous nous intéresserons ici exclusivement à ces derniers. Pour plus de clarté, le Tableau I récapitule la position des pics obtenus en termes de distance de rétention ainsi que le sens de déviation du détecteur réfractométrique ( $d\eta/dC$ ), ce, pour différents types d'électrolytes injectés.

TABLEAU I  
PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DES PICS OBTENUS (FIG. 1)

<i>Échantillon injecté</i>	<i>Distance (mm)</i>	<i>dn/dc</i>	<i>Distance (mm)</i>	<i>dn/dc</i>	<i>Distance (mm)</i>	<i>dn/dc</i>
NaCl	65	<0	72	>0	—	—
NaBr	67	<0	74	>0	—	—
NaI	64,5	<0	72,5	>0	—	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	66	<0	74	>0	—	—
NaNO <sub>3</sub>	67	<0	74	>0	—	—
HCOONa	107	<0	73,5	>0	124	>0
CH <sub>3</sub> COONa	140	>0	74	>0	124	<0
Citrate	*	0	72	>0	121	>0
LiCl	67	<0	74	>0	—	—
HCl	65	<0	72	>0	122	>0
Sérine	—	—	72	>0	121	<0

\* Pas visible avec un détecteur réfractométrique, le liquide vecteur étant lui-même à base de citrate.

Trois types différents de pics sont ainsi mis en évidence:

(i) Les pics du premier type correspondent au passage de l'anion lesquels en principe ne peuvent être retenus par une résine sulfonique. Toutes choses égales par ailleurs, on notera que les anions inorganiques, quelle que soit leur nature, apparaissent à une distance de rétention moyenne de 66 mm. Avec le liquide vecteur utilisé, les anions ne peuvent à l'intérieur de la résine: Ils sont repoussés par les sites actifs<sup>2</sup>. Comme les molécules de trop grosse masse moléculaire en chromatographie d'exclusion ils n'ont accès qu'à l'espace vide entre les particules de résine.

Le pic correspondant à ces ions permet donc de calculer le volume vide externe de la colonne et de calculer la porosité externe (environ 0.3 à 0.4). Il convient cependant de remarquer que tous les pics d'anions ne sont pas représentatifs de la porosité externe de la colonne car une rétention "parasite" peut être occasionnée par interactions hydrophobiques entre la résine et l'anion. C'est le cas notamment des anions organiques (formiates, acétates, etc.) comme illustré dans le Tableau I.

(ii) Les pics du deuxième type, positifs, apparaissent quelque soit l'échantillon injecté, à une distance de rétention moyenne de 73 mm. Dans les conditions de nos analyses, ils correspondent au passage de l'ion sodium dans la cellule de détection. Lors de l'injection des halogènes, du sulfate et du nitrate de sodium, qui ne donnent que deux pics, deux espèces chimiques doivent être détectées: l'anion (pic du premier type) et le sodium (Na<sup>+</sup>). Le deuxième pic est donc celui du sodium. Cet ion peut pénétrer partout dans la résine et ne donne pas, globalement du moins, de réaction d'échange. Les pics du deuxième type permettent donc de connaître directement le volume liquide total contenu dans la colonne et par conséquent la porosité globale, somme de la porosité externe et de la porosité intraparticulaire.

(iii) Les pics du troisième type apparaissent à une distance de rétention moyenne de 122.5 mm lors de l'injection d'échantillons susceptibles de modifier le pH du liquide vecteur. Ils correspondent donc au volume de rétention de l'ion H<sup>+</sup> dans les conditions de l'expérience et par conséquent peuvent être positifs ou négatifs selon le sens de variation du pH.

Nous avons constaté expérimentalement que la porosité globale de la colonne,

déterminée à partir du "pic d'injection" du second type correspondant à la réaction d'échange entre la résine et les ions  $\text{Na}^+$  de l'échantillon injecté, varie avec le pH et la concentration en sodium du liquide vecteur. Cet effet peut être calculé à partir des réactions d'échanges entre la résine et le liquide vecteur.

#### VARIATION DE LA POROSITÉ GLOBALE — ÉTUDE THÉORIQUE

De manière extrêmement générale, le gonflement d'une résine échangeuse d'ions dépend de la composition du liquide dans lequel elle est placée. Dans le cas où le liquide vecteur est une solution acide d'un sel de sodium, on doit considérer les concentrations en ions  $\text{H}^+$  et  $\text{Na}^+$  du liquide. Le volume  $V_S$  de la résine est fonction de la quantité de résine sous forme acide. En première approximation on peut écrire

$$V_S = V_{\text{SNa}}^0 - \gamma n_{\text{H}}$$

où

$$\gamma = \frac{V_{\text{SNa}}^0 - V_{\text{SH}}^0}{C_E m}$$

Comme  $C_E m = n_{\text{Na}} + n_{\text{H}}$

$$V_0 = V_C - V_S \text{ et } \varepsilon_{\theta} = \frac{V_0}{V_C} \quad (1)$$

$$V_0 = V_C - V_{\text{SNa}}^0 + \frac{V_{\text{SNa}}^0 - V_{\text{SH}}^0}{C_E m} (C_E m - n_{\text{Na}})$$

et

$$\varepsilon_{\theta} = 1 - \frac{V_{\text{SNa}}^0}{V_C} + \frac{V_{\text{SNa}}^0 - V_{\text{SH}}^0}{V_C C_E m} (C_E m - n_{\text{Na}}) \quad (2)$$

avec

$m$  = masse de résine (mesurée à sec sous forme acide) contenue dans la colonne de volume global intérieur  $V_C$

$C_E$  = capacité scientifique en poids de la résine (nombre de milliéquivalents par gramme de résine sèche sous forme  $\text{H}^+$ )

$V_0$  = volume de la colonne accessible au liquide

$V_{\text{SNa}}^0$  = volume de la masse  $m$  de résine, sous forme sodique (RNa) totalement gonflée

$V_{\text{SH}}^0$  = volume de la masse  $m$  de résine, sous forme acide (RH), totalement gonflée

$V_S$  = volume de la masse  $m$  de résine totalement gonflée, sous forme mixte (RH et RNa)

$n_{\text{H}}$  = le nombre de millimoles d'ion  $\text{H}^+$  fixées par la masse  $m$  de résine

$n_{\text{Na}}$  = le nombre de millimoles d'ion  $\text{Na}^+$  fixées par la masse  $m$  de résine

$\varepsilon_{\theta}$  = la porosité globale de la colonne ( $V_0/V_c$ ), somme de la porosité de la résine et de la porosité externe.

L'éqn. 2 permet de prédire le changement de la porosité en fonction de la concentration des différentes espèces ioniques.

#### Influence du pH

Une modification de la concentration en ions  $H^+$  du liquide vecteur entraîne une variation de concentration de résine sous forme  $H^+$  selon l'équation



dont la constante d'équilibre est :

$$K = \frac{[RNa] [H^+]}{[RH] [Na^+]} \quad (4)$$

les quantités entre parenthèses indiquant la concentration des espèces considérées.  $[Na^+]$  étant maintenu constant, on peut écrire

$$K' = K [Na^+] = \frac{[RNa]}{[RH]} [H^+] \text{ où } \frac{[RNa]}{[RH]} = \frac{K'}{[H^+]}$$

puisqu'on l'on a

$$[RNa] = \frac{n_{Na}}{m} \text{ et } [RH] = \frac{n_{H}}{m}$$

on tire

$$\frac{n_{Na}}{n_{H}} = \frac{K'}{[H^+]}$$

soit

$$\frac{n_{Na}}{C_{Em} - n_{Na}} = \frac{K'}{[H^+]} \text{ ou } n_{Na} = \frac{K'}{K' + [H^+]} C_{Em}$$

et d'après l'éqn. 2

$$\varepsilon_{\theta} = 1 - \frac{V_{SNa}^0}{V_c} + \frac{V_{SNa}^0 - V_{SH}^0}{V_c(K' + [H^+])} [H^+] \quad (5)$$

Si  $[H^+] \ll K'$  l'équation précédente s'écrit

$$\varepsilon_{\theta} \simeq 1 - \frac{V_{SNa}^0}{V_c} + \frac{V_{SNa}^0 - V_{SH}^0}{K' V_c} [H^+] \quad (6)$$

Il ressort que pour  $(\text{Na}^+)$  constant, la porosité globale d'une colonne remplie de résine échangeuse d'ions varie linéairement avec la concentration en ions  $\text{H}^+$  du liquide vecteur.

*Influence de la concentration en sodium du liquide vecteur*

On supposera dans ce cas que le pH reste constant soit d'après<sup>4</sup>:

$$\frac{[\text{RNa}]}{[\text{RH}]} = \frac{K [\text{Na}^+]}{[\text{H}^+]} = K'' [\text{Na}^+]$$

et par un raisonnement analogue au précédent

$$\frac{\eta_{\text{Na}}}{\eta_{\text{H}}} = K'' [\text{Na}^+] \quad (7)$$

La combinaison des éqns. 1, 2 et 7 donne

$$\varepsilon_{\theta} = 1 - \frac{V_{\text{SNa}}^0}{V_c} + \frac{V_{\text{SNa}}^0 - V_{\text{SH}}^0}{V_c (1 + K'' [\text{Na}^+])}$$

Dans les cas communément rencontrés en pratique  $K'' [\text{Na}^+]$  est largement supérieur à 1 de sorte que l'on peut simplifier l'équation en:

$$\varepsilon_{\theta} \approx 1 - \frac{V_{\text{SNa}}^0}{V_c} + \frac{V_{\text{SNa}}^0 - V_{\text{SH}}^0}{V_c K'' [\text{Na}^+]} \quad (8)$$

## VARIATION DE LA POROSITÉ GLOBALE —ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

### *Variation du pH*

Un échantillon de sérine dissout dans une solution de même composition que le liquide vecteur est injectée en tête d'une colonne traversée par un liquide vecteur dont le pH est maintenu constant au cours d'une expérience et varie d'une expérience à l'autre après rééquilibration de la colonne.

Il est à ce stade important de noter que l'injection de n'importe quel autre électrolyte nous aurait conduit aux mêmes déterminations puisque seul le pic de  $\text{Na}^+$  nous intéresse ici. La sérine n'a donc été utilisée que pour des raisons de pure convenance.

Deux séries d'expériences ont été faites avec des liquides vecteurs de co-ions différents. Les conditions expérimentales sont les suivantes: Température, 50°; Concentration en ion sodium, 0.2 N. La solution contient en outre 10 cm<sup>3</sup> de thiodiglycol par litre de liquide vecteur. Colonne, 30 cm × 2.17 mm I.D., remplie de résine Aminex A4.

Dans la première série d'expériences la phase mobile est une solution de

TABLEAU II

COMPOSITION DES PHASES MOBILES UTILISÉES DANS L'ÉTUDE DE L'INFLUENCE DU pH

<i>pH</i>	<i>Composition</i>	
2.55 } 2.8 } 3.05 } 3.25 }	citrate de sodium 0.2 <i>N</i> + HCl concentré	
3.5		citrate de sodium 0.2 <i>N</i>
3.6		
3.7		citrate de sodium 0.18 <i>N</i> + soude 0.02 <i>N</i>
2.7 } 2.8 } 3 }	tartrate de sodium 0.16 <i>N</i> + soude 0.04 <i>N</i>	
3.2		tartrate de sodium 0.2 <i>N</i>
3.3		
3.4	tartrate de sodium 0.18 <i>N</i> + soude 0.02 <i>N</i>	
	tartrate de sodium 0.16 <i>N</i> + soude 0.04 <i>N</i>	

dihydrogéo-citrate de sodium. Le pH des différentes solutions utilisées est donné dans le Tableau II. Dans la deuxième série d'expériences (*cf.* Tableau II) la phase mobile est une solution de tartrate de sodium.

#### *Variation de la concentration en ion Na<sup>+</sup> du liquide vecteur*

Les expériences faites sont semblables aux précédentes mais cette fois on fait varier la concentration en ion Na<sup>+</sup> du liquide vecteur. Les conditions expérimentales sont les mêmes, sauf que la concentration en ion dihydrogéo-citrate est de 0.2 *N* et le pH de 3.05. La composition des liquides vecteurs utilisés est indiquée dans le Tableau III.

TABLEAU III

COMPOSITION DES LIQUIDES VECTEURS UTILISÉS DANS L'ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE [Na<sup>+</sup>]

	<i>Concentration de sodium (N)</i>				
	<i>0.1</i>	<i>0.125</i>	<i>0.15</i>	<i>0.175</i>	<i>0.2</i>
Dihydrogénocitrate de sodium ( <i>N</i> )	0.1	0.125	0.15	0.175	0.2
Acide citrique ( <i>N</i> )	0.1	0.075	0.05	0.025	0

#### DISCUSSION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

La Fig. 2 représente la variation de la porosité globale de la colonne en fonction de la concentration en H<sup>+</sup>. On note pour les deux co-ions utilisés une variation linéaire, vérifiant la relation 6. La droite est brutalement interrompue dans le cas de l'ion dihydrogéo-citrate. Cette rupture correspond au changement de concentration du co-ion, nécessaire pour augmenter le pH. On note aussi que les droites correspondant aux deux co-ions différents n'ont pas la même pente.

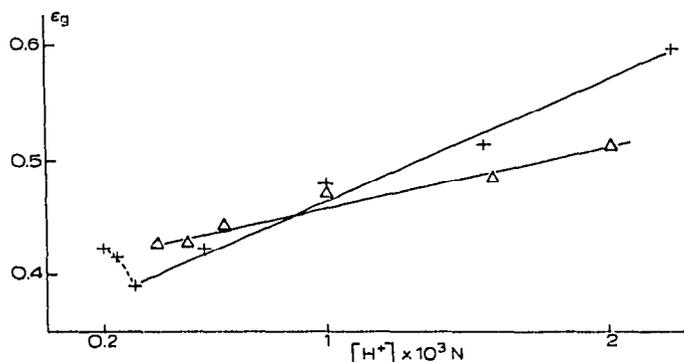


Fig. 2. Variation de la porosité globale d'une colonne d'Aminex A4 en fonction de la teneur du liquide vecteur en ions  $H^+$ . Conditions expérimentales: température,  $50^\circ$ ; concentration en sodium,  $0,2 N$ ;  $10 ml$  de thiodiglycol par litre de liquide vecteur. La concentration en ion dihydrogénéocitrate (+) et en ion tartrate ( $\Delta$ ) est indiquée dans les Tableaux II et III respectivement.

Il est intéressant de noter en outre que à pression identique, les débits restent constants aux erreurs d'expérience près. Lorsque le pH varie, il n'y a donc pas de variation de la porosité externe selon la loi de Kozeny<sup>1</sup>.

La Fig. 3 représente la variation de la porosité globale de la colonne en fonction de  $1/[Na^+]$ . C'est une droite de pente positive, vérifiant la relation 8. Là encore, à pression identique, les débits restent constants aux erreurs d'expérience près: la porosité externe ne varie donc pas.

Nous avons établi que la porosité globale de la colonne varie conformément aux relations théoriques énoncées précédemment. En dehors des deux facteurs pH et pNa, la nature du co-ion intervient dans la valeur de la porosité: Les pentes des droites de la Fig. 2 ne sont pas identiques, la différence des volumes  $V_{SNa}^0 - V_{SH}^0$  étant fonction de la nature du co-ion.

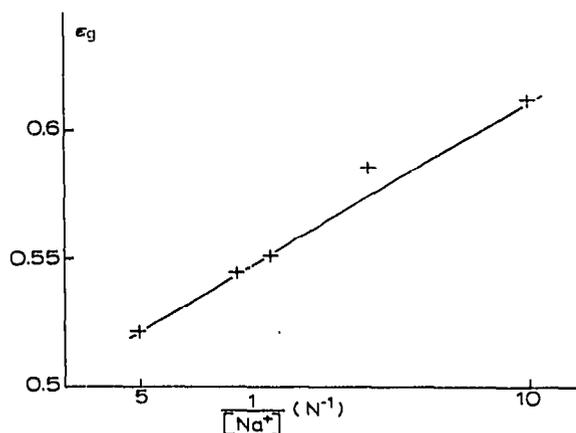


Fig. 3. Variation de la porosité globale d'une colonne d'Aminex A4 en fonction de la concentration en sodium du liquide vecteur. Conditions expérimentales comme pour la Fig. 2, sauf concentration en ion dihydrogénéocitrate de sodium  $0,2 N$ , pH 3,05. La composition du liquide vecteur est donnée par le Tableau III.

En outre la porosité externe ne varie pas ou très peu puisque la perméabilité des colonnes reste constante. Ce fait est corroboré par l'observation au microscope de grains de résine placés dans les conditions où ont été réalisées les expériences de la première série (cf. Fig. 2, points +). On note alors une faible variation, environ 3.5 %, lorsque le pH varie entre 2.75 et 3.55, compatible avec une variation négligeable de la porosité globale.

## CONCLUSION

À partir des résultats précédents, il devient possible de lever l'ambiguïté attachée à la notion de porosité en chromatographie d'échange d'ions. Il faut considérer deux porosités, calculables directement si le détecteur du chromatographe utilisé est un détecteur non spécifique comme le réfractomètre différentiel :

(i) La porosité externe contrôlant le débit du liquide vecteur et variant peu avec la composition de ce dernier.

(ii) La porosité globale permettant, seule, de déterminer les volumes de rétention corrigés et variant sensiblement avec la composition du liquide vecteur. Ces variations peuvent être importantes puisque la porosité globale varie dans les expériences rapportées ici entre 0.4 et 0.6 et dans d'autres expériences nous avons observé des valeurs allant de 0.34 à 0.7 avec une même colonne.

À la lumière de ces résultats, on est amené à remettre en cause la validité des nombreux calculs chromatographiques effectués à partir de la seule porosité externe. Les volumes de rétention corrigés obtenus de cette manière sont faux. Très souvent, les études systématiques de grandeurs chromatographiques deviennent alors inexploitablement simplement : Les grandeurs considérées sont en effet fonction de la porosité globale et du paramètre que l'on fait varier. Il est cependant facile, comme nous l'avons montré, de tenir compte de ce phénomène de gonflement sélectif.

## RÉSUMÉ

La mesure des volumes de rétention d'un anion et d'un cation non-retenus par une résine échangeuse d'ions permet de déterminer ses porosités interne et externe. À partir de ces données il devrait être possible de déterminer de véritables constantes d'équilibre. La porosité interne de la résine échangeuse de cation étudiée augmente linéairement avec la concentration en ion  $H^+$  et avec l'inverse de la concentration en  $Na^+$ . Ceci est une propriété générale des résines échangeuses d'ions.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Loheac, M. Martin et G. Guiochon, *Analisis*, 1, No. 1 (1974) 9.
- 2 B. Tremillon, *Les séparations par les résines échangeuses d'ions*, Gauthier-Villars, Paris, 1965.
- 3 F. Helfferich, *Ion exchange*, McGraw-Hill, New York, 1962.