

Evolution de la chromatographie ionique grâce aux innovations de la suppression de l'éluant

Dionex France – tél : +33 (0)1 39 30 01 10 – fax : +33 (0)1 39 30 01 12 – email : info@dionex.com – Web : www.dionex.com

En 1935, Adams et Holmes développent les résines d'échange d'ions synthétiques (1), ouvrant la voie à de nombreuses applications par échange ionique. Les évolutions des détecteurs d'absorbance UV et ampérométriques, ces dernières décennies, contribuent au développement de la chromatographie liquide, comme outil analytique pour les molécules organiques et quelques ions inorganiques. Mais il faut attendre le développement de la suppression de la conductivité de l'éluant dans les années 70 (2), pour analyser les ions inorganiques en chromatographie ionique (CI) par détection conductimétrique (Figure 1).

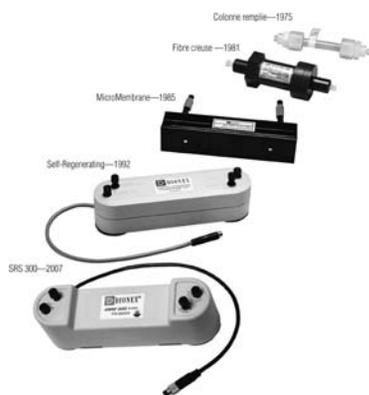


Figure 1

La conductivité est la détection idéale pour les ions. La conductivité d'une solution diluée d'électrolyte est proportionnelle à la concentration de cet électrolyte. La mesure entre deux électrodes de la conductivité d'une solution est simple, sensible et n'altère pas la solution à analyser. Par contre, les éluants utilisés en échange ionique sont eux aussi des ions et leur forte conductivité génère un bruit de fond qui rend difficile la détection des espèces recherchées. La détection conductimétrique est de loin plus efficace si l'éluant est supprimé après la séparation, par conversion en une espèce moins conductrice (Figure 2). Le développement et l'amélioration de la suppression de l'éluant ont fait le succès de la détection conductimétrique et permis la détection d'ion au niveau du ppb, même dans des matrices à force ionique élevée.

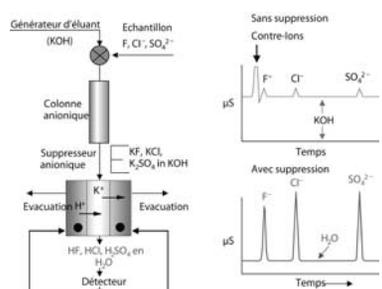


Figure 2

Développement de la suppression

C'est la compagnie Dow Chemical qui lance les premiers essais de suppression d'éluants basiques en utilisant des membranes fonctionnalisées avec des groupements sulfonates. Ces dernières sont en contact avec une solution acide

puis connectées à une petite colonne de polissage remplie de résine sous forme acide. Le principe fonctionne mais le matériau utilisé de type chirurgical, s'avère peu robuste (perméabilité à l'acide, fragilité à la pression) et les prototypes ne sont pas commercialisés. L'amélioration de la colonne de polissage amène Small et al. à élaborer en 1975 la première colonne de suppression (2). C'est l'avènement d'une nouvelle technique analytique viable : la détection conductimétrique après suppression de l'éluant.

Ces supprimeurs utilisent une résine échangeuse de cations qui convertit l'éluant en une espèce moins conductrice. Les éluants carbonates sont convertis en acide carbonique (moins conducteur), et les éluants hydroxydes en eau. Les contre-ions sont également remplacés par l'ion hydronium, plus conducteur ce qui augmente la conductivité de l'analyte associé. De ce fait, les limites de détection sont réduites de façon spectaculaire, ce qui rend possible la détection et la quantification d'une grande variété d'anions inorganiques.

Les colonnes de suppression ont toutefois une capacité limitée et nécessitent une régénération hors ligne fréquente. Les anions associés à des acides faibles interagissent avec la résine de la colonne de suppression et voient leur temps de rétention dériver avec la saturation du supprimeur (passage progressif de la forme acide à la forme sodium).

Dans un effort visant à accroître la capacité des supprimeurs, permettre un fonctionnement en continu et prévenir la dérive des pics, des supprimeurs à fibres creuses ont été commercialisés en 1981. Ces derniers sont constitués d'une fibre creuse échangeuse d'ions perméable aux ions. Les fibres sont enroulées dans une chambre dite régénérante alimentée par une solution régénérante, permettant le remplacement en continu des ions de l'éluant sans régénération externe. Les améliorations concernant les supprimeurs à fibres ont consisté à accroître l'efficacité chromatographique en réduisant la bande de dispersion causée par le volume mort du supprimeur et en augmentant le transfert de masse en introduisant des billes en verre ou en polymère dans la fibre creuse, puis en développant de nouvelles fibres enroulées hélicoïdalement. Malheureusement, les supprimeurs à fibres étaient susceptibles de se rompre ou de gonfler, entraînant une variation du débit et une augmentation du bruit de fond.

Améliorations Technologiques

Les supprimeurs à membranes sont enfin commercialisés en 1985 suite au développement du supprimeur à Micro Membranes (MMS™). Dans ce type de supprimeur, le compartiment où circule l'éluant est séparé des deux compartiments régénérant par une fine (50µm) membrane fortement échangeuse d'ions. Des écrans en matériau échangeur d'ions délimitent les chambres éluant et régénérant, soutenant les membranes, réduisant

les volumes morts et augmentant le transfert de masse. La régénération en continu se fait par un apport d'une solution régénérante circulant à contre courant de l'éluant (Figure 3). Cette innovation a augmenté la capacité de suppression rendant possible l'utilisation d'éluants plus concentrés, les gradients d'éluant, et des séparations plus rapides. L'ajout d'une pompe et d'une cartouche échangeuse d'ions sur la ligne régénérant permet de recycler celui-ci ; garantissant une autonomie du flacon de régénérant de 2000 heures.

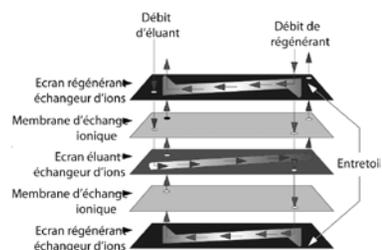


Figure 3

L'introduction du Supprimeur Auto-Régénéré (SRS® Self-Regenerating Suppressor®) en 1992 a simplifié la technique de suppression (7, 8). Ce supprimeur utilise l'électrolyse de l'eau pour générer H⁺ et OH⁻ afin de supprimer l'éluant. Le mode le plus simple de fonctionnement ne nécessite aucun apport externe. L'éluant supprimé en sortie de la cellule est acheminé vers le supprimeur pour fournir l'eau nécessaire à l'électrolyse (Figure 4). Dans le cas d'utilisations spécifiques (éluants contenant des solvants, matrices complexes), le supprimeur peut être alimenté par une solution externe (eau ou même régénérant chimique).

Ainsi, le SRS combine les meilleures caractéristiques des Micro Membranes, capacité de suppression élevée, faible dispersion des pics, compatibilité avec les solvants, fonctionnement en continu tout en améliorant la facilité d'utilisation. Le SRS est le supprimeur régénéré en continu de plus forte capacité ce qui lui confère la faculté de supprimer totalement les éluants utilisés en gradient. Dionex a poursuivi le développement du SRS au fil des ans. Introduit en 1997, le SRS II peut être utilisé à des températures élevées pour l'optimisation des séparations en CI (9). En 2003, Dionex a franchi une nouvelle étape avec les supprimeurs SRS ULTRA II. Leurs caractéristiques principales sont une conductivité résiduelle faible et stable, un bruit de fond très bas, une capacité dynamique supérieure et une large gamme dynamique.

Aujourd'hui, le SRS 300 représente l'état de l'art dans la technologie des supprimeurs. L'amélioration des matériaux a multiplié par trois sa résistance aux contre-pressions par rapport aux supprimeurs précédents.

Le développement des supprimeurs en mode continu faciles à utiliser ainsi que les progrès dans la technologie des colonnes ont fortement accéléré la croissance de la chromatographie ionique. Un avantage clef de ces progrès est le choix de

l'éluant. Pendant une grande partie de l'histoire de la CI, les éluants carbonate et carbonate/bicarbonate ont été les éluants privilégiés pour la séparation des

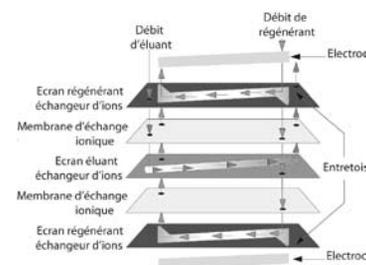


Figure 4

anions. Le carbonate est un éluant très fort, et contrairement à l'éluant hydroxyde, de faibles concentrations de carbonate permettent d'éluerrapidementdenombreux anions. De ce fait, la popularité de l'éluant carbonate au début de l'histoire de la CI a prolongé la durée de vie des supprimeurs à faible capacité. L'inconvénient d'un éluant carbonate est que son produit de suppression, l'acide carbonique, a une conductivité non négligeable même à de faibles concentrations. La conductivité résiduelle de base d'un éluant carbonate peut empêcher l'analyse de traces et ne permet pas l'utilisation de gradient.

Les supprimeurs modernes, de par leur plus grande capacité permettent l'utilisation d'un plus grand choix d'éluant et notamment l'éluant hydroxyde. Puisque le produit de suppression de l'éluant hydroxyde est de l'eau, le bruit de fond est beaucoup plus faible que celui associé à l'acide carbonique. Contrairement à un éluant carbonate, l'augmentation de la concentration en hydroxyde n'augmente pas la conductivité totale, permettant ainsi l'utilisation de gradient tout en conservant des limites de détection basses. Les éluants à base d'hydroxyde sont aujourd'hui les plus utilisés d'autant que la génération électrolytique permet l'obtention d'éluants hydroxydes très purs et très reproductibles. Combinée à la génération électrolytique de l'éluant hydroxyde, la détection conductimétrique après suppression de l'éluant permet la détermination rapide de traces d'anions dans une vaste gamme d'échantillons.

Conclusion

Avec l'amélioration de la suppression de l'éluant, la chromatographie ionique est devenue plus rapide, plus facile, plus fiable et plus sensible. Les progrès dans la technologie de suppression de l'éluant ont permis une détection des anions et des cations au niveau du ppm voir du ppt permettant aux industries de fabriquer des produits plus sûrs et plus performants et de les contrôler dans des domaines aussi variés que l'industrie de pointe, la pharmaceutique, l'agro-alimentaire et les organismes de réglementation. Les progrès technologiques dans les domaines utilisant la chromatographie ionique continueront d'exiger des résultats plus rapides et des seuils de détection plus bas. La chromatographie ionique avec suppression de l'éluant doit s'adapter à l'industrie et répondre à ses exigences en développant des applications novatrices.