

**MILIEUX AQUEUX
DOSAGE DES ANIONS MINÉRAUX ET ORGANIQUES
CHROMATOGRAPHIE IONIQUE HAUTE PERFORMANCE**

Page 1/14

Sans restriction d'utilisation**1.OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION**

Cette méthode a pour objet le dosage des anions minéraux et organiques en milieux aqueux en régime de gradient d'élution. Elle s'applique par exemple, au dosage des inhibiteurs de corrosion dans les antigels, à l'analyse des eaux résiduaires, industrielles et aux bains de traitements de surface.

2.PRINCIPE

L'échantillon est injecté puis entraîné par un éluant. Les anions sont séparés sur une colonne puis détectés par conductimétrie. La surface intégrée est proportionnelle à la concentration en anions détectés.

Le dosage est fait par étalonnage externe.

3.APPAREILLAGE**3.1.CHROMATOGRAPHE IONIQUE,**

de chez DIONEX comprenant :

- un système de détection par conductimétrie,
- une pompe à gradient,
- un micro-ordinateur.

3.2.PRECOLONNE AG11,

(4 mm x 50 mm) référence DIONEX : 44078.

3.3.COLONNE AS11,

(4 mm x 250 mm) référence DIONEX : 44076.

3.4.ION PAC ATC 1,

(9 mm x 24 mm) référence DIONEX : 37151.

3.5.MODULE DE DEGAZAGE A L'HELIUM (EDM2),

référence DIONEX : 37124.

3.6.MEMBRANE AUTO REGENERANTE (ANIONS),

référence DIONEX : 43189.

3.7.BALANCE DE PRECISION,

à 1 mg près.

3.8.FIOLES JAUGEES,

de 10, 20, 25, 50, 100, 200 ml, 1 l et 2 l de classe A.

OR : 10/03/2000

www.sepana.ir

3.9.PIPETTES DE PRECISION,

de 1, 2, 5, 10, 20 et 25 ml de classe A.

3.10.SERINGUES EN PLASTIQUE,

de 1 ou 5 ml.

4.PRODUITS**4.1.REACTIFS****4.1.1.SOLUTION DE SOUDE,**

à 50 %, référence Aldrich 41,541-3 en 25 ml (NaOH).

4.1.2.SODIUM FLUORURE,

de chez Merck, référence 1.06449.0250 (NaF).

4.1.3.SODIUM CHLORURE,

de chez Merck, référence 1.16104.0250 (NaCl).

4.1.4.SODIUM NITRITE,

de chez Merck, référence 1.06549.0100 (NaNO₂).

4.1.5.POTASSIUM DIHYDROGENO PHOSPHATE,

de chez Merck, référence 1.04873.0250 (KH₂PO₄).

4.1.6.SODIUM NITRATE,

de chez Merck, référence 1.06537.0500 (NaNO₃).

4.1.7.POTASSIUM SULFATE,

de chez Merck, référence 1.05153.0500 (K₂SO₄).

4.1.8.ACIDE GLYCOLIQUE,

de chez Merck, référence 8.04104.0100.

4.1.9.SODIUM FORMIATE,

de chez Merck, référence 1.06443.0500.

4.1.10.ACIDE BENZOÏQUE,

de chez Merck, référence 8.22257.0100.

4.1.11.ACIDE ADIPIQUE,

de chez Merck, référence 8.18650.0100.

4.1.12.ACIDE SUCCINIQUE,

de chez Merck, référence 8.22260.0250.

4.1.13.ACIDE OXALIQUE DIHYDRATE,

de chez Merck, référence 1.00495.0100.

4.1.14.ACIDE SEBACIQUE,

de chez Merck, référence 8.00753.0100.

4.1.15.ACETONITRILE,

de chez Merck, référence 8.00015.1000.

4.1.16.EAU,

servant à la préparation des solutions, elle doit être bidistillée ou désionisée (résistivité $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$).

Nota : Tous les réactifs utilisés doivent être de qualité "ultra purs".

5.MODE OPERATOIRE

5.1.PREPARATION DES ETALONS

5.1.1.ANIONS MINERAUX

5.1.1.1.Solution mère

Peser à 1 mg près avec la balance de précision (3.7.) :

1,105 g de NaF (4.1.2.) soit : $\text{F}^- = 0,5 \text{ g/l}$

0,824 g de NaCl (4.1.3.) soit : $\text{Cl}^- = 0,5 \text{ g/l}$

1,500 g de NaNO_2 (4.1.4.) soit : $\text{NO}_2^- = 1 \text{ g/l}$

1,370 g de NaNO_3 (4.1.6.) soit : $\text{NO}_3^- = 1 \text{ g/l}$

1,812 g de K_2SO_4 (4.1.7.) soit : $\text{SO}_4^{--} = 1 \text{ g/l}$

2,863 g de KH_2PO_4 (4.1.5.) soit : $\text{PO}_4^{---} = 2 \text{ g/l}$

Les dissoudre dans de l'eau, homogénéiser et compléter à 1 l dans une fiole jaugée (3.8.).

5.1.1.2.Solutions étalons

Diluer la solution mère (5.1.1.1.) au 1/100, au 1/200 et 1/500. Ces solutions étalons auront les concentrations suivantes :

Anions (mg/l)	Dilution 1/100	Dilution 1/200	Dilution 1/500
F^-	5	2,5	1
Cl^-	5	2,5	1
NO_2^-	10	5	2
NO_3^-	10	5	2
SO_4^{--}	10	5	2
PO_4^{---}	20	10	4

5.1.2.ACIDES ORGANIQUES

5.1.2.1.Solution mère

Peser à 1 mg près avec la balance de précision (3.7.) :

2 g d'acide glycolique (4.1.8.)	soit 2 g/l d'acide glycolique
1,478 g de sodium formiate (4.1.9.)	soit 1 g/l d'acide formique
10 g d'acide benzoïque (4.1.10.)	soit 10 g/l d'acide benzoïque
2 g d'acide adipique (4.1.11.)	soit 2 g/l d'acide adipique
2 g d'acide succinique (4.1.12.)	soit 2 g/l d'acide succinique
1,4 g d'acide oxalique (4.1.13.)	soit 1 g/l d'acide oxalique
10 g d'acide sébacique (4.1.14.)	soit 10 g/l d'acide sébacique

Les acides benzoïque (4.1.10.), adipique (4.1.11.), succinique (4.1.12.) sont peu solubles dans l'eau. Les dissoudre au préalable dans un volume minimum d'acétonitrile (4.1.15.).

Pour l'acide sébacique (4.1.14.), insoluble dans l'eau (4.1.16.) et dans l'acétonitrile (4.1.15.), le dissoudre dans un volume minimum de soude à 50 % (4.1.1.).

5.1.2.2.Solutions étalons

Diluer la solution mère (5.1.2.1.) au 1/100, au 1/200 et 1/500. Ces solutions étalons auront les concentrations suivantes :

Acides (mg/l)	Dilution 1/100	Dilution 1/200	Dilution 1/500
Glycolique	20	10	4
Formique	10	5	2
Benzoïque	100	50	20
Adipique	20	10	4
Succinique	20	10	4
Oxalique	10	5	2
Sébacique	100	50	20

Remarque : les solutions mères (acides organiques) se conservent relativement bien (environ 2 mois), toutefois lorsqu'elles présentent un aspect trouble, elles doivent être renouvelées.

Les solutions étalons sont faites avant chaque série d'analyses. Suivant les cas, une solution étalon, anions minéraux ou acides organiques, est passée avant chaque série d'analyses.

5.2.PREPARATION DES ELUANTS

5.2.1.ELUANT 1,

(E₁) : eau (4.1.16.).

5.2.2.ELUANT 2,

(E₂) : solution à 5 m.mole de soude soit 0,26 ml de soude à 50 % (4.1.1.) pour 1 l d'eau.

5.2.3.ELUANT 3,

(E₃) : solution à 100 m.mole de soude soit 5,25 ml de soude à 50 % (4.1.1.) pour 1 l d'eau.

5.3.ANALYSE

5.3.1.ANALYSE DE L'ECHANTILLON

Avant chaque série d'analyses, injecter une solution connue, par exemple la solution étalon de dilution 1/100 pour vérifier la réponse (en temps de rétention, forme des pics et surfaces intégrées).

- Injecter 3 fois à l'aide de la seringue (3.10.) l'échantillon à analyser. Si la concentration est trop élevée, pour éviter la saturation du détecteur conductimétrique (3.1.), diluer l'échantillon.
- Exemples :
 - Antigel TM 108 neuf dilué 1/500 (voir Annexe 4),
 - Eau industrielle diluée 1/5 (voir Annexe 5).

5.3.2.MISE EN PLACE DE LA CHAÎNE CHROMATOGRAPHIQUE

- Mettre en marche l'appareil en suivant les instructions.
- Passer sur la gamme adéquate du conductimètre (3.1.) en général $10 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- Dégazer puis pressuriser les éluants à l'aide du module de dégazage (3.5.).
- Laisser le système s'équilibrer, c'est-à-dire jusqu'à l'obtention d'une ligne de base stable.
- Injecter à l'aide de la seringue (3.10.) de l'eau (4.1.16.).
- Lancer le programme d'élution.

5.3.3.PROGRAMMATION DU GRADIENT D'ELUTION

Etape	Temps (min)	Débit (ml/min)	Eluant		
			E ₁ (%)	E ₂ (%)	E ₃ (%)
1	0	2	90	10	0
2	2,5	2	90	10	0
3	6	2	0	100	0
4	18	2	0	65	35
5	20	2	90	10	0
6	25	2	90	10	0

5.4.REALISATION DE LA COURBE D'ETALONNAGE

Cette courbe doit être établie à la mise en service d'une colonne neuve et vérifiée après la visite annuelle d'entretien.

Pour cela :

- injecter à l'aide de la seringue (3.10.) les solutions étalons (5.1.1.2.) ou (5.1.2.2.), dilutions 1/100, 1/200, 1/500, 3 fois chaque dilution,
- l'ordre de sortie des produits est le suivant :
 - pour les anions : F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} et PO_4^{3-} (voir Annexe 1),
 - pour les acides : glycolique, formique, benzoïque, adipique, succinique, oxalique et sébacique (voir Annexe 2),
 - pour le mélange anions + acides : F^- , acide glycolique, acide formique, Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , acide benzoïque, acide adipique, acide succinique, SO_4^{2-} , acide oxalique, acide sébacique et PO_4^{3-} (voir Annexe 3).