

CHROM. 18 920

## ÉTUDE COMPARÉE DE DEUX SYSTÈMES DE CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE PAR APPARIEMENT D'IONS EMPLOYANT LES CONTRE-IONS OCTYLAMMONIUM ET TÉTRABUTYLAMMONIUM

M. LAFOSSE\*, M. DREUX et L. MORIN-ALLORY

Laboratoire de Chimie Organique Physique et Chromatographies, U.F.R. de Sciences, B.P. 6759, F-45067 Orléans Cedex 2 (France)

(Reçu le 14 mars 1986; manuscrit modifié reçu le 7 juillet 1986)

---

### SUMMARY

*Comparative study of the behaviour of the two counter-ions octylammonium and tetrabutylammonium in ion-pair liquid chromatography*

Two methods of ion-pair chromatography to analyse inorganic anions are compared; the first method uses octylammonium as counter-ion and the second one tetrabutylammonium. The mobile phases are not buffered in order to increase the detectability and some inorganic and organic co-ions influence the selectivity. The chromatographic mechanism of each method is proposed.

---

### INTRODUCTION

L'analyse des ions minéraux peut être réalisée en chromatographie liquide à hautes performances soit par la technique d'échange d'ions soit par celle d'appariement d'ions. De nombreuses méthodes ont été proposées tant en échange d'ions, la première par Small *et al.*<sup>1</sup>, qu'en appariement d'ions, la première par Molnár *et al.*<sup>2</sup>. Une récente mise au point bibliographique<sup>3</sup> fait le point sur ces deux méthodes en présentant de nombreux exemples d'applications.

Les avantages de la technique par appariement d'ions sur celle d'échange d'ions résident dans le grand choix des paramètres pour contrôler la rétention des solutés tout en restant compatible avec une détection très sensible. Par l'utilisation d'un éluant non tamponné, ne contenant que le couple contre-ion hydrophobe ( $P^+$ ) et co-ion ( $C^-$ ) en équilibre entre les deux phases stationnaire et mobile, on obtient des phases mobiles peu conductrices qui permettent une bonne sensibilité de détection par conductométrie. Le choix judicieux d'un co-ion qui absorbe en UV permet l'utilisation d'une autre détection sensible, dite par inhibition d'absorption, de tout soluté ionique transparent ou non en UV<sup>4</sup>.

Si la technique d'appariement d'ions reste simple de conception, elle nécessite par contre des soins particuliers pour l'obtention de résultats reproductibles<sup>5,6</sup>.

De plus, les mécanismes qui régissent la rétention sont complexes et la paire d'ions peut avoir lieu soit dans la phase mobile et se fixer ensuite sur la phase sta-

tionnaire alkyle (L) par effet hydrophobique, soit dans la phase stationnaire, le système jouant alors le rôle d'échangeur d'ions dynamique. C'est, en général, une combinaison de ces deux mécanismes qui est responsable des rétentions observées.

Le but de ce travail est d'essayer d'expliquer le comportement différent des systèmes par appariement d'ions lorsque deux types de contre-ions relativement différents sont utilisés pour la séparation des anions minéraux et ainsi de compléter des informations déjà présentées<sup>7-14</sup>.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'appareillage a été décrit dans des travaux antérieurs<sup>4-6</sup>.

Les colonnes Zorbax C<sub>8</sub> (Dupont) sont remplies au laboratoire par voie humide selon la technique d'iso-densité.

La phase stationnaire mise en suspension dans un mélange tétrachlorure de carbone-méthanol (90:10) est dégazée aux ultra-sons et percolée sous 400 bars dans la colonne (250 mm × 4 mm I.D.) par du méthanol.

Les phases mobiles sont des solutions aqueuses du surfactant 5 mM, pH 4,5. Les contre-ions utilisés sont: l'octylamine (OA) (Merck; qualité pour synthèse) et l'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBA) à 40% en solution aqueuse (Aldrich).

Les co-ions sont formés à partir des acides commerciaux correspondants: phthalate (P) (Prolabo; qualité pour analyses), *p*-toluène sulfonate (PTS) (Eastman; qualité pour analyses), nitrobenzène sulfonate (NBS) (Prolabo; qualité RP), chlorure (Cl) (Prolabo; qualité RP), bromure (Br) avec l'acide bromhydrique en solution aqueuse à 40% (Prolabo; qualité RP), perchlorate (ClO<sub>4</sub>) avec l'acide perchlorique en solution aqueuse à 70% (Prolabo; qualité RP).

Les phases mobiles sont filtrées sur filtre Millipore type GVWP (0,2 μm) puis dégazées à l'hélium.

Après son remplissage la colonne est sous méthanol. Aussi peut on percoler un volume d'eau qui a pour but de désorber une partie du méthanol à la surface du support hydrophobe et d'abaisser le pouvoir mouillant avant de percoler ensuite la phase aqueuse contenant le surfactant ( $P_m^+$ ,  $C_m^-$ ). La mesure du front d'élution permet de calculer la quantité PCL<sub>s</sub> de surfactant adsorbé<sup>5,6</sup>. Si cette phase mobile est percolée sur le support mouillé par le méthanol seul, la quantité PCL<sub>s</sub> est maximale. Si l'on a fait passer un certain volume d'eau avant cette phase mobile, la quantité PCL<sub>s</sub> est plus faible.

On obtient ainsi un système d'appariement d'ions avec des quantités de surfactants adsorbés variables et reproductibles selon le prémouillage du support. Il en résulte que le facteur de capacité des solutés décroît linéairement avec la quantité de surfactant fixé (Fig. 1 et 2).

La mesure du volume mort de la colonne est obtenue par celle du volume d'élution du nitrate de sodium en milieu méthanol-eau (70:30). Cette mesure entre dans le calcul de  $k'$  et dans celle de la quantité de surfactant adsorbé. Bien que très pratique, cette mesure n'est pas censée représenter fidèlement le volume mort dans le cas de l'appariement d'ions. N'ayant pas d'autre méthode simple pour cette mesure et comme ce travail n'a pour but que de faire des comparaisons, nous garderons cette méthode. Cette remarque explique qu'avec certains surfactants la variation linéaire  $k' = f(\text{PCL}_s)$  ne passe pas très exactement par l'origine comme le prévoient ultérieurement les équations (Résultats et discussion).

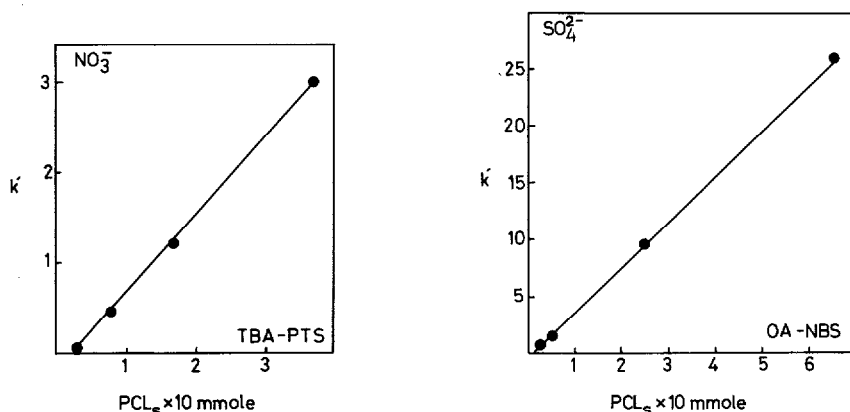


Fig. 1. Variation du facteur de capacité du soluté en fonction de la quantité adsorbée de surfactant  $\text{PCL}_s$ . Soluté,  $\text{NO}_3^-$ ; surfactant, TBA-PTS. Concentration, 5 mM.

Fig. 2. Voir Fig. 1. Soluté,  $\text{SO}_4^{2-}$ ; surfactant, OA-NBS. Concentration, 5 mM.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### Adsorption du surfactant et formation des paires d'ions

L'adsorption d'un surfactant ionique  $\text{P}^+\text{C}^-$  sur une surface hydrophobe s'effectue selon le schéma en double couche de la Fig. 3.

Le surfactant s'adsorbe par sa partie hydrophobe (contre-ion  $\text{P}^+$ ), la tête polaire solvatée étant orientée vers la masse liquide de la phase mobile. Ces têtes polaires sont espacées à cause de la répulsion des charges de même signe. L'ensemble des charges positives constitue le Plan Interne d'Helmholtz (PIH), tandis que le co-ion ( $\text{C}^-$ ) négatif est situé sur le Plan Externe d'Helmholtz (PEH). Les deux couches sont séparées de la masse liquide par une couche diffuse<sup>15</sup>. Du fait du grand nombre d'entités positives adsorbées sur le support apolaire la concentration des ions négatifs est accrue sur la double couche, c'est pourquoi les phénomènes d'hydratation sont plus faibles dans cette zone que dans la masse liquide. Les co-ions ayant une grande énergie d'hydratation  $\Delta H$  (donc très solvatés) sont encombrants et restent dans la couche diffuse. Dans nos exemples c'est le cas de  $\text{Br}^-$  ( $\Delta H = 76 \text{ kcal/ion} \cdot \text{g}$ )<sup>16</sup>.

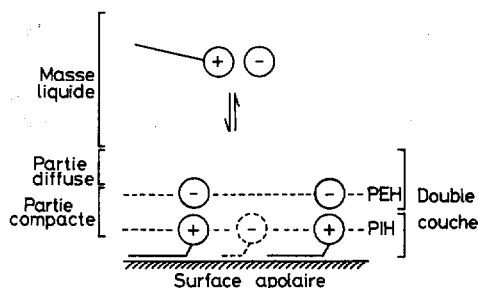


Fig. 3. Schéma du système double couche représentant l'adsorption du surfactant sur la surface apolaire.

Lorsque l'hydratation diminue, le co-ion pénètre entre les têtes polaires positives dans le PIH. Dans nos exemples c'est le cas de  $\text{ClO}_4^-$  ( $\Delta H = 54 \text{ kcal/ion} \cdot \text{g}$ )<sup>16</sup>.

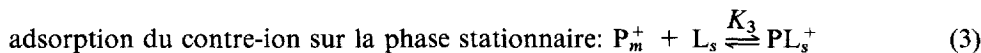
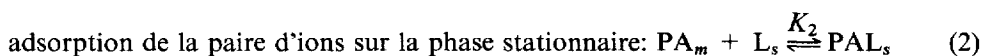
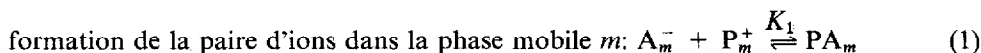
Un co-ion organique plus hydrophobe et moins hydraté, pénètre dans le PIH et s'adsorbe sur la couche hydrophobe du support comme le contre-ion positif. C'est le cas des co-ions  $\text{PTS}^-$  et  $\text{NBS}^-$ .

La rétention du soluté  $\text{A}^-$  peut se faire selon deux mécanismes:

(1) interaction directe par échange d'ions au niveau de la double couche, et/ou

(2) formation de la paire d'ions dans la phase mobile  $m$  puis adsorption de cette paire d'ions sur la couche hydrophobe  $\text{L}_s$ .

Horvath *et al.*<sup>8</sup> ont proposé d'exprimer ces interactions selon les équilibres suivants:



La rétention du soluté (ion minéral) en l'absence du surfactant est nulle, à la différence des travaux de Horvath et de Knox qui, portant sur des solutés organiques, observent des rétentions non nulles. La surface totale apolaire est  $\text{L} = \text{L}_s + \text{PL}_s$ . Le facteur de capacité  $k'$  du soluté  $\text{A}^-$  est fonction du coefficient de distribution  $D$  selon  $k' = \varphi D$ , où  $\varphi$  est le rapport phase stationnaire-phase mobile et:

$$D = \frac{(\text{PAL}_s)}{(\text{A}_m^-) + (\text{PA}_m)}$$

D'après Horvath *et al.*<sup>8</sup> l'équilibre des deux mécanismes s'exprime selon:

$$k' = \varphi L \frac{K_1 K_2 (\text{P}_m^+)}{[1 + K_1 (\text{P}_m^+)] [1 + K_3 (\text{P}_m^+)]} \quad (5)$$

où  $K_1 K_2 = K_3 K_4$  et en ne tenant pas compte de l'interaction du soluté avec la silice greffée en l'absence de surfactant.

Knox et Hartwick<sup>14</sup> ont rappelé qu'il faut introduire dans l'écriture des équilibres le co-ion  $\text{C}_m^-$  du surfactant pour équilibrer la charge ce qu'ont fait Melin *et al.*<sup>11</sup>.

Ce dernier par contre ne tient pas compte de la forme  $\text{PA}_m$  dans le coefficient de distribution  $D$  ce qui fait négliger la paire d'ions dans la phase mobile.

Ainsi, selon Knox et Hartwick<sup>14</sup> les équilibres 3 et 4 deviennent 6 et 7:





En prenant comme variable la quantité de surfactant adsorbé  $PCL_s$  et non celle dans la phase mobile  $P_m^+$  on obtient en combinant les équations 1, 2, 6 et 7:

$$k' = \varphi \frac{K_4 (PCL_s)}{[1 + K_1 (P_m^+)] (C_m^-)} \quad (8)$$

Or dans notre étude l'éluant n'est pas tamponné:  $(P_m^+) = (C_m^-) = 5 \text{ mM}$ , ce qui entraîne une relation linéaire entre le facteur de capacité et la quantité de surfactant adsorbé ( $PCL_s$ ):

$$k' = \varphi \frac{K_4 (PCL_s)}{(P_m^+) + K_1 (P_m^+)^2} \quad (9)$$

Dans le cas où le soluté est un di-anion ( $SO_4^{2-}$  par exemple) les équilibres 1, 2 et 7 deviennent:



On obtient:

$$k' = \varphi D = \varphi \frac{(P_2AL_s)}{(A_m^{2-}) + (P_2A_m)}$$

$$k' = \varphi \frac{K_4}{(P_m^+)^2 + K_1 (P_m^+)^4} (P_2C_2L_s) \quad (13)$$

En considérant que le nombre d'entités  $P_2C_2L_s$  est deux fois moindre que le nombre de surfactant adsorbé  $PCL_s$ :

$$k' = \varphi \frac{K_4}{(P_m^+)^2 + K_1 (P_m^+)^4} \frac{(PCL_s)}{2} \quad (14)$$

Dans les deux cas, le facteur de capacité varie linéairement avec la quantité de surfactant adsorbé, ce que l'on observe sur les Figures 1 et 2. Le Tableau I donne la pente de la variation linéaire  $k' = a (PCL_s) + b$  ( $0,97 < r^2 < 1,00$ ) de divers solutés avec plusieurs surfactants. Comme en général la valeur de  $b$  est négligeable, le Tableau I permet de comparer la rétention des solutés à quantité adsorbée  $PCL_s$  égale: plus la pente est grande plus la rétention est élevée.

TABLEAU I

PENTE DE LA VARIATION DU FACTEUR DE CAPACITÉ  $k'$  EN FONCTION DE LA QUANTITÉ ADSORBÉE DE SURFACTANT  $PCL_s$  [ $k' = a(PCL_s) + b$ ]

	$Cl^-$	$Br^-$	$NO_3^-$	$I^-$	$SO_4^{2-}$
OA-PTS	2,47	2,7	4,3	5,32	23,44
OA-NBS	3,46	3,78	5,66	5,70	40,07
OA- $ClO_4$	31,14	38,84	62,65	très grande	très grande
OA-Br	117,0	—	238,90	284,5	très grande
TBA-PTS	2,6	4,62	8,80	29,6	3,45
TBA-NBS	1,71	2,44	4,20	15,5	1,71
TBA- $ClO_4$	4,17	6,30	8,77	28,0	13,53
TBA-Br	55,04	—	très grande	très grande	très grande

On note ainsi qu'à quantités égales de surfactant adsorbé, la rétention du di-anion  $SO_4^{2-}$  est supérieure à celle des mono-anions si ce surfactant est l'octylammonium et inférieure dans le cas du tétrabutylammonium.

Enfin les équations 8 et 14 montrent que les influences des phénomènes d'échange d'ions ( $K_4$ ) et de formation de la paire d'ions dans la phase mobile ( $K_1$ ) sont opposées. De plus, comme dans toute notre étude, la concentration ( $P_m^+$ ) est la même, lorsque le phénomène de formation de paire d'ions dans la phase mobile ( $K_1$ ) est important par rapport à celui dans la phase stationnaire ( $K_4$ ) la diminution du facteur de capacité des di-anions est accentuée.

#### *Effet de la nature du co-ion sur la rétention d'un soluté donné*

En chromatographie d'échange d'ions classique, plus grande est l'affinité de l'anion éluant pour l'ammonium fixé au support, plus faible est la rétention des solutés anioniques à analyser.

Pour les quatre anions éluants considérés dans ce travail (Tableau I) on prévoit l'ordre d'affinité décroissant suivant:  $PTS^- > NBS^- > ClO_4^- > Br^-$ .

Les deux premiers anions organiques sont moins solvatés que les ions minéraux. Leur ordre d'affinité reflète leur hydrophilie relative.

En chromatographie ionique par appariement d'ions avec un contre-ion ammonium à longue chaîne (OA) on retrouve (Tableau I) le même ordre d'affinité du co-ion qu'en échange d'ions pour un même soluté mono- ou di-anion à quantité égale de surfactant adsorbé. La rétention de chaque soluté augmente lorsque l'on passe de  $PTS^-$  à  $Br^-$ .

D'après le Tableau II on note que l'affinité du surfactant pour la surface hydrophobe est dans l'ordre décroissant:  $OA-PTS > OA-NBS > OA-ClO_4 > OA-Br$ , ce qui signifie que le co-ion  $PTS^-$  doit franchir le PIH et s'adsorber entre deux têtes polaires avec la charge négative tournée vers la masse liquide. Cela doit entraîner une répulsion des solutés anioniques ce qui explique leur faible rétention.

Le co-ion  $NBS^-$  entité aromatique doit rester, lui aussi, proche du PIH et conduire à une faible rétention des anions mais il est plus hydrophile que  $PTS^-$  et son pouvoir éluant est plus faible, ce que l'on note sur  $SO_4^{2-}$ .

Le co-ion  $ClO_4^-$  doit se situer sur le PEH et le co-ion  $Br^-$  proche de la couche

TABLEAU II

FACTEURS DE CAPACITÉ  $k'$  DU NITRATE, IODURE, SULFATE CORRESPONDANTS AUX QUANTITÉS MAXIMALES ADSORBÉES DE SURFACTANT  $PCL_s^*$

	$PCL_s$ ( $\mu$ mole)	$k'$		
		$NO_3^-$	$I^-$	$SO_4^{2-}$
OA-PTS	800	3,5	4,36	18,6
OA-NBS	660	3,8	3,9	26
OA-ClO <sub>4</sub>	318	20,7	très grand	très grand
OA-Br	160	34,5	41,0	très grand
TBA-PTS	370	3,0	10,3	1,17
TBA-NBS	490	1,89	7,26	0,73
TBA-ClO <sub>4</sub>	460	4,21	12,4	6,5
TBA-Br	240	très grand	très grand	très grand

\* Après un prémouillage au méthanol.

diffuse ce qui explique leur faible pouvoir éluant entraînant des valeurs prohibitives des  $k'$  lorsque le prémouillage est réalisé avec du méthanol seul.

Avec le contre-ion tétrabutylammonium les rétentions des solutés diffèrent des précédentes. Les surfactants TBA-NBS et TBA-ClO<sub>4</sub> ont une affinité semblable pour la surface hydrophobe alors que ce sont les co-ions ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> et PTS<sup>-</sup> qui ont un pouvoir éluant voisin pour les mono-anions (Tableaux I et II).

Seul le co-ion Br<sup>-</sup> entraîne des  $k'$  très élevés des mono- et di-anions pour une quantité adsorbée plus faible (Tableau II). De plus, le comportement anormal du SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ( $k'$  du même ordre de grandeur que celui des mono-anions) permet d'écarter comme phénomène prioritaire le mécanisme par échange d'ions dynamique trouvé précédemment avec le contre-ion OA. Ainsi, il faut envisager un phénomène mixte avec prédominance de la formation de la paire d'ions dans la phase mobile. Cela entraîne une constante  $K_1$  plus importante que  $K_4$  et donc diminue le facteur de capacité  $k'$  dans l'équation 8. Dans le cas d'un di-anion ce phénomène est accentué (équation 14) et la rétention d'autant plus diminuée. Les résultats des Tableaux I et II confirment ces remarques.

#### Ordre d'éluion des solutés pour un contre-ion donné

En chromatographie d'échange d'ions, pour un anion éluant donné, faiblement concentré, on a l'ordre croissant de rétention des solutés selon: Cl<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < NO<sub>3</sub><sup>-</sup> < I<sup>-</sup> < SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Par contre, lorsque cette concentration devient importante la rétention relative du dianion sulfate diminue par rapport à celle des mono-anions<sup>17</sup>. Il faut noter que ce domaine de concentration est en général peu usité pour ce type d'analyses.

Dans le système par paire d'ions employant OA comme contre-ion, la sélectivité est la même qu'en échange d'ions classique et ce quel que soit le co-ion.

Au contraire avec TBA nous obtenons une éluion beaucoup plus rapide du sulfate et celle-ci est du même ordre de grandeur que celle des mono-anions (Tableau I). C'est l'importance relative du phénomène d'appariement d'ions dans la phase

mobile ( $K_1$ ) par rapport à l'échange d'ions ( $K_4$ ) qui explique cette observation avec TBA (équation 14).

De telles sélectivités ont été obtenues par Schmuckler *et al.*<sup>18</sup> avec TBA sur silice greffée octadécyle mais avec un système différent.

*Influence du pH et de la force ionique de la phase mobile sur la rétention des solutés*

Lorsqu'on emploie un diacide organique comme ion éluant, l'augmentation du pH accentue sa dissociation et donc son affinité pour l'échangeur en échange d'ions classique. Il en résulte une diminution de rétention des solutés.

Si l'on remplace l'acide *p*-toluène sulfonique (PTS) par l'acide phtalique (P), en fixant le pH à 6, ce dernier est sous forme de di-anion ( $pK_1 = 2,89$  et  $pK_2 = 5,51$ ). Ainsi, une solution 1 mM de OA-P ou TBA-P contient 2 mM d'ion ammonium OA ou TBA, c'est-à-dire une quantité double de celle dans OA-PTS ou TBA-PTS. La force ionique des éluants phtalate est donc double de celle des éluants *p*-toluène sulfonate.

En chromatographie d'échange d'ions une augmentation de la force ionique de l'éluant entraîne une diminution de rétention des solutés et qui est plus importante pour les solutés dianioniques.

Si l'on regarde les résultats du Tableau III, on note qu'à quantités de surfactant adsorbé voisines OA-P et OA-PTS, la force ionique du co-ion phtalate qui est double entraîne une diminution de la rétention des solutés et principalement du di-anion comme en échange d'ions.

TABLEAU III

FACTEURS DE CAPACITÉ DE SOLUTÉS EN FONCTION DE LA NATURE DU CONTRE-ION ET DU CO-ION

Eluant, 1 mM (pH 6).

Surfactant	$k'$						$PCL_s^*$ ( $\mu\text{mole}$ )
	$Cl^-$	$Br^-$	$NO_2^-$	$NO_3^-$	$ClO_4^-$	$SO_4^{2-}$	
OA-PTS	2,4	2,6	2,83	3,93	5,8	23	440
OA-P	1,66	1,8	2,0	2,8	4,6	8,6	350
TBA-PTS	2,5	3,83	3,5	5,66	8,33	16,83	310
TBA-P	3,66	7,33	5,66	10,33	18,3	16,86	160

\* Après un prémouillage au méthanol.

Avec le tétrabutylammonium, les résultats sont différents. Pour une quantité adsorbée plus faible de TBA-P on observe une augmentation de rétention des mono-anions et une rétention identique pour le di-anion par rapport au TBA-PTS.

Si l'on considère l'équation 8 pour les mono-anions on peut établir en mettant  $a$  pour P et  $b$  pour PTS en exposant en haut à gauche  $^aK_4$  divisé par  $^bK_4$  pour un soluté:

$$\frac{{}^aK_4}{{}^bK_4} = \frac{{}^b(PCL_s)}{{}^a(PCL_s)} \cdot \frac{{}^ak'}{{}^bk'} \cdot \frac{1 + 2 {}^aK_1}{1 + {}^bK_1}$$



puisque  ${}^b(P_m^+) = {}^b(C_m^-) = 1 \text{ mM}$  et  ${}^a(P_m^+) = {}^a(C_m^-) \times 2 = 2 \text{ mM}$ .

Pour les di-anions un rapport de même nature peut être établi à partir de l'équation 14:

$$\frac{{}^aK_4}{{}^bK_4} = \frac{{}^b(PCL_s)}{{}^a(PCL_s)} \cdot \frac{{}^ak'}{{}^bk'} \cdot \frac{1 + 4 {}^aK_1}{1 + {}^bK_1}$$

Ainsi, en considérant arbitrairement les interactions par échanges d'ions identiques c'est-à-dire  ${}^aK_4 = {}^bK_4$  on obtient  ${}^bK_1 \approx 1,8 {}^aK_1$  pour les mono- et di-anions en employant l'octylammonium.

Avec le tétrabutylammonium, cette relation devient:  ${}^bK_1 = 7 {}^aK_1 + 2,5$  pour les mono-anions et  ${}^bK_1 = 8 {}^aK_1 + 0,9$  pour les di-anions.

À égalité d'interaction par échange d'ions, l'interaction par paire d'ions dans la phase mobile est beaucoup plus faible avec le co-ion P ( ${}^aK_1$ ) qu'avec le co-ion PTS ( ${}^bK_1$ ) lorsque TBA est employé à la place de OA. Ce dernier point montre encore une différence de mécanisme de OA et TBA.

## CONCLUSION

Ces résultats montrent sans ambiguïté la complexité des mécanismes intervenant dans la rétention des solutés en appariement d'ions. Cette complexité est parfaitement illustrée en choisissant comme agent d'appariement des amines différentes tant par leur tête polaire (amine quaternaire ou amine primaire salifiée) que par leur partie hydrophobe (chaîne linéaire à 8 carbones ou chaîne ramifiée à 16 carbones). Dans le cas d'une silice greffée octyle (Zorbax C<sub>8</sub>) et d'une phase mobile non tamponnée, le mécanisme prépondérant de la rétention est celui de l'échange d'ions lorsque l'on emploie l'octylammonium. Avec le tétrabutylammonium le mécanisme est mixte: il y a toujours échange d'ions mais prédominance, plus ou moins marquée de la formation de la paire d'ions dans la phase mobile selon la nature du co-ion.

## RÉSUMÉ

Deux méthodes de chromatographie par appariement d'ions pour l'analyse des anions minéraux sont comparées. La première utilise comme contre-ion l'octylammonium et la seconde le tétrabutylammonium. Les phases mobiles ne sont pas tamponnées pour augmenter la sensibilité de détection en conductométrie et divers co-ions minéraux et organiques permettent de faire varier la sélectivité. Une étude du mécanisme dans chaque cas est proposée.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. Small, T. S. Stevens et W. C. Bauman, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 1801.
- 2 I. Molnár, H. Knauer et D. Wilk, *J. Chromatogr.*, 201 (1980) 225.
- 3 P. R. Haddad et A. L. Heckenberg, *J. Chromatogr.*, 300 (1984) 357.
- 4 M. Dreux, M. Lafosse et M. Péquignot, *Chromatographia*, 15 (1982) 653.
- 5 M. Dreux, M. Lafosse et P. Agbo-Hazoumé, *Chromatographia*, 15 (1984) 15.
- 6 M. Dreux, M. Lafosse, P. Agbo-Hazoumé, B. Chaabane-Doumandji, M. Gibert et Y. Lévi, *J. Chromatogr.*, 354 (1986) 119.

- 7 Cs. Horváth, W. Melander and I. Molnár, *J. Chromatogr.*, 125 (1976) 129.
- 8 Cs. Horvath, W. Melander, I. Molnar et P. Molnar, *Anal Chem.*, 49 (1977) 2295.
- 9 D. Westerlund et A. Theodorsen, *J. Chromatogr.*, 144 (1977) 27.
- 10 J. H. Knox et J. Jurand, *J. Chromatogr.*, 149 (1978) 297.
- 11 A. T. Melin, M. Ljungcrantz et G. Schill, *J. Chromatogr.*, 185 (1979) 225.
- 12 M. T. W. Hearn, *Adv. Chromatogr.*, 18 (1980) 59.
- 13 A. Nahum et Cs. Horváth, *J. Chromatogr.*, 203 (1981) 53.
- 14 J. H. Knox et R. A. Hartwick, *J. Chromatogr.*, 204 (1981) 3.
- 15 F. F. Cantwell et S. Puon, *Anal Chem.*, 51 (1979) 623.
- 16 V. Kireev, *Cours de Chimie Physique*, Éditions Mir, Moscou, 1975.
- 17 P. R. Haddad et C. E. Cowie, *J. Chromatogr.*, 303 (1984) 321.
- 18 G. Schmuckler, B. Rössner et G. Schwedt, *J. Chromatogr.*, 302 (1984) 15.