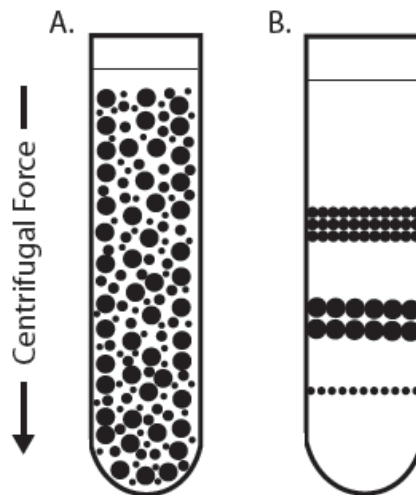


**Exercices**  
**CAN 306**  
**Techniques de séparation préparatoires**

**Partie I**

1. Quelle est la différence entre une séparation préparatoire et une séparation analytique?
2. Peut-on séparer par centrifugation un soluté ayant la même densité que le solvant? Expliquer.
3. Les suspensions de Percoll (particules de silice colloïdale enrobées de polyvinylpyrrolidone) forment un gradient de densité lorsqu'elles sont centrifugées. En vous servant de la loi de Stokes, expliquer pourquoi les suspensions de Percoll sont utilisées pour séparer les constituants d'un échantillon en fonction de leurs densités.

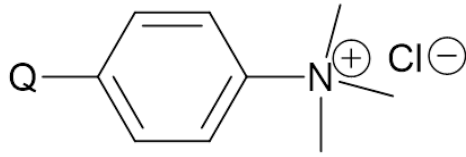


Séparation des constituants d'un échantillon (billes de différente taille sur la figure ci-dessus) en fonction de leurs densités avec une solution de Percoll.

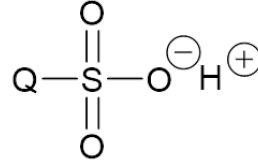
4. Est-il possible de séparer  $\text{Pb}^{2+}$  de  $\text{Hg}_2^{2+}$  en ajoutant  $1 \times 10^{-12}$  mol de NaI (sel soluble) à une solution aqueuse de 1 L contenant  $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Hg}_2^{2+}] = 10 \text{ mM}$ ?  $K_s(\text{Hg}_2\text{I}_2) = 1.1 \times 10^{-28}$ ,  $K_s(\text{PbI}_2) = 7.9 \times 10^{-9}$ .
5. Quelle serait la façon la plus sélective de précipiter le Ni présent dans une solution contenant d'autres métaux? Et Pb?

## Partie II

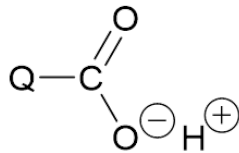
1. Les groupements fonctionnels suivants se trouvent dans les résines échangeuses d'ions commerciales :



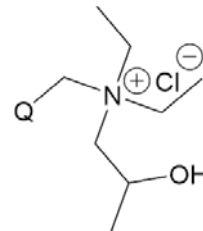
**Dowex-1**



**Dowex-50**



**Amberlite IRC-50S**



**Sephadex-QAE A-25**

- a. Classer ces résines selon le type d'échange ionique
  - b. Identifier le contre-ion et l'ion fixé
  - c. Quel ion est échangé lors d'un échange ionique dans chaque cas?
  - d. Quelles résines pourraient être utilisées pour séparer  $\text{Ag}^+$ ? Et  $\text{I}^-$ ?
2. Une méthode d'analyse de terres rares (yttrium, scandium et lanthanides) dans les cheveux humains a été développée par Y. Ming, L. Bing [*Spectrochimica Acta Part B* (1998), 53 : 1447-1454]. Voici un extrait de la préparation des échantillons :

...Une portion de 0.5 g de l'échantillon a été pesée dans un bécher et humidifiée avec de l'eau. Ensuite, 10 mL de  $\text{HNO}_3$  et 2 mL de  $\text{HClO}_4$  ont été ajoutés séquentiellement. Après avoir laissé reposer pendant une nuit, l'échantillon a été évaporé à presque à sec sur une plaque chauffante à 200 °C. Le résidu restant a été dilué avec 0.5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentré et un peu d'eau puis chauffé doucement environ 5 min jusqu'à ce que la solution soit devenue claire. Cette solution est ensuite transférée dans une fiole jaugée de 10 mL et diluée à la marque...

- a. De quelle technique préparatoire s'agit-il?
- b. Quelle est le rôle de  $\text{HNO}_3$  et  $\text{HClO}_4$ ?
- c. Les concentrations des terres rares dans les échantillons étaient de l'ordre de 0.1 à 25  $\text{ng g}^{-1}$ . Quel grade de pureté de  $\text{HNO}_3$  devrait-on utiliser?

3. Les résines macroporeuses à base de styrène divinylbenzène (Q= PSDVB) fonctionnalisées avec l'acide sulfonique ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) peuvent être utilisées pour séparer l'uranium provenant des minerais à faible teneur en uranium. Après digestion acide oxydante, une solution d'acide nitrique est utilisée pour dissoudre l'uranium. Dans ces conditions l'uranium se trouve sous la forme  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_{2(\text{aq})}$  (nitrate d'uranyle).
- Donner la réaction d'échange ionique à l'équilibre.
  - Quel type de résine est PSDVB- $\text{SO}_3\text{H}$ ?
  - Identifier l'ion fixé, le contre-ion et l'ion soluté
  - Donner l'équation de la constante d'équilibre
  - La constante de distribution  $K_D$  pour la résine PSDVB- $\text{SO}_3\text{H}$  est de 12.5, tandis que celle d'une résine PSDVB- $\text{HPO}_2\text{H}$  est de 174.0. Quelle résine permet une meilleure séparation de  $\text{UO}_2^{2+}$  (uranyle)? Expliquer.
  - Si la capacité ionique de la résine PSDVB- $\text{HPO}_2\text{H}$  est de 1.5 meq/g, quelle est la quantité maximale de  $\text{UO}_2^{2+}$  (uranyle) en grammes qui peut être séparé en utilisant 100 g de cette résine? Masse molaire atomique (g/mol): U=238.03, O=15.99.
4. Le contenu du métal alcalino-terreux strontium (Sr) dans l'émail des dents est utilisé en archéologie pour étudier les migrations et les déplacements des humains préhistoriques ou historiques. Récemment, l'analyse des isotopes  $^{87}\text{Sr}$  et  $^{86}\text{Sr}$  a été effectuée sur deux dents d'un squelette découvert en 2012 et qui a été identifié comme celui de Richard III, roi d'Angleterre entre 1483 et 1485 [Lamb et al. (2014) *Journal of Archaeological Science* 50 : 559-565]. Ces analyses ont permis de confirmer que le contenu en Sr présent dans les dents de ce squelette concorde avec celui d'une personne ayant vécu durant son enfance dans l'ouest de l'Angleterre, comme Richard III.

Voici un résumé de la méthode d'analyse de Sr dans l'émail des dents :

*La surface de l'émail disponible sur chaque dent a été abrasée à une profondeur de  $> 100 \mu\text{m}$  en utilisant une fraise dentaire. Des tranches minces d'émail ont été ensuite coupées puis lavées dans l'acétone de haute pureté pour enlever les lipides et nettoyées par ultrasons dans l'eau de haute pureté. Les échantillons ont été ensuite pesés et placés dans des béchers en Téflon et dissous avec 8 M  $\text{HNO}_3$ . Le strontium a été collecté avec des résines Dowex. La concentration de  $^{87}\text{Sr}$  et  $^{86}\text{Sr}$  a été ensuite déterminée par spectrométrie de masse atomique.*

- Identifiez deux techniques de séparation utilisées pour l'analyse des métaux dans ce protocole et expliquez-les brièvement.
- Quel type de résine est Dowex (anionique, cationique) en sachant que le Sr en solution acide forme des ions Sr(II)? Expliquez.
- Expliquez brièvement le fonctionnement d'un instrument de spectrométrie de masse atomique.
- Parmi les grades de HNO<sub>3</sub> suivants, lequel serait le plus adéquat pour cette expérience ? Expliquez votre choix.

**Tableau 1.** Concentrations des métaux dans HNO<sub>3</sub> 70% chez Sigma-Aldrich.

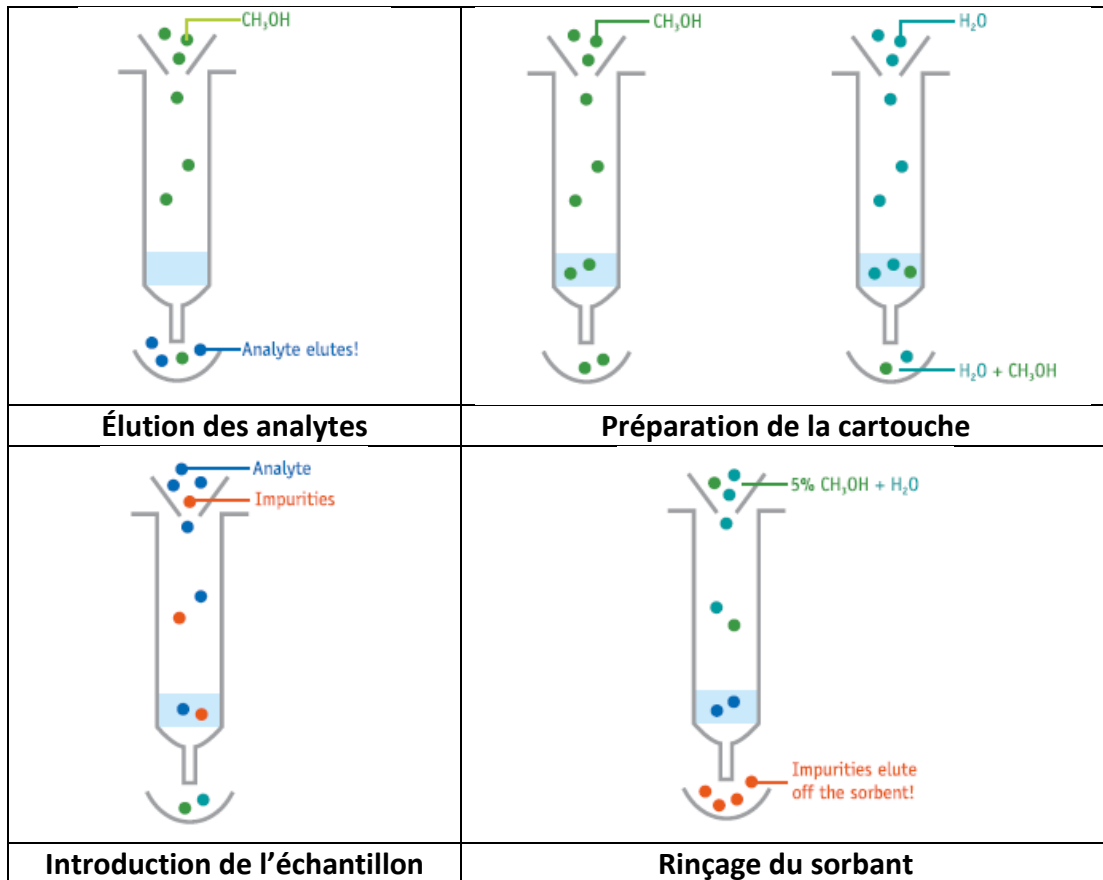
Élément	ACS reagent (µg/kg)	Trace grade (µg/kg)	Ultra-trace grade (µg/kg)
Arsenic	≤ 10	≤ 0.5	≤ 0.1
Fer	≤ 200	≤ 5	≤ 0.1
Mercure	?	≤ 0.5	≤ 0.5
Cadmium	?	≤ 0.5	≤ 0.01
Strontium	?	≤ 0.5	≤ 0.01
Plomb	≤ 200	≤ 0.5	≤ 0.01

### Partie III

1. Déterminer les fractions molaires  $\gamma$  du benzène et du toluène dans la phase gazeuse d'un mélange binaire de benzène ( $P_{\text{vap}}$  du liquide pur à 25 °C= 94.6 Torr) et de toluène ( $P_{\text{vap}}$  du liquide pur à 25 °C= 29.1 Torr), en sachant que un tiers de molécules dans le mélange liquide est du benzène.
2. Peut-on réaliser une extraction liquide-liquide d'un analyte dans une solution aqueuse avec méthanol? Expliquer.
3. Comment peut-on augmenter le rendement de l'extraction d'une base B en solution aqueuse par extraction liquide-liquide? Donner trois approches différentes en vous basant sur les équations vues en classe.
4. Si l'on veut extraire une substance neutre de l'eau avec du chloroforme, est-il plus efficace de faire une extraction avec 150 mL ou trois extractions avec 50 mL? Justifier.
5. Si l'on veut extraire l'acide acétique ( $pK_a = 4.76$ ) de l'eau avec de l'octanol, est-il plus avantageux d'ajuster le pH de la phase aqueuse à pH 2 ou à pH 7 pour maximiser le rendement de l'extraction?
6. Donner trois phénomènes qui expliquent l'amélioration de la performance de l'extraction par liquide pressurisé (PLE) par rapport à une extraction liquide-solide à des conditions ambiantes.

## Partie IV

- Placer les étapes de la SPE en ordre chronologique et expliquer leur rôle dans la méthode.

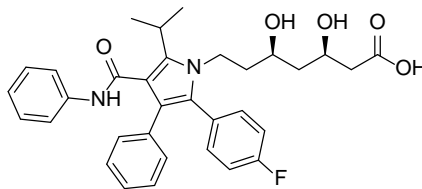


- Vanderford et al. [*Analytical Chemistry* (2003), 75 : 66265-6274) ont publié une méthode pour l'analyse de plusieurs perturbateurs endocriniens, pharmaceutiques et produits de soin personnel dans l'eau de surface. Voici un extrait de leur méthode d'extraction :

**Extraction sur phase solide.** Les analytes ont été extraits par groupes de six échantillons en utilisant les cartouches de 500 mg de type balance hydrophile-lipophile de (HLB) de Waters (Millford, MA). Toutes les extractions sont effectuées sur un système SPE automatisée AutoTrace (ZymarkCorp., Hopkington, MA). Les cartouches SPE ont été préconditionnées séquentiellement avec 5 mL de MTBE, 5 mL de méthanol et 5 mL de l'eau (grade laboratoire). Des échantillons 1000 mL ont été dopées avec 20  $\mu$ L d'une solution de 2.5 mg/L d'étalon de contrôle ( $[^{13}\text{C}_3]$ -caféine,  $[^{13}\text{C}_3]$ -atrazine,  $[^{13}\text{C}_2]$ -estradiol). L'échantillon a ensuite été introduit dans les cartouches à un débit de 15 mL/min. Ensuite, les cartouches ont été rincées

avec 5 mL d'eau, puis séchées avec un courant d'azote pendant 60 min. Après, les cartouches ont été éluées avec 5 mL d'un mélange méthanol/MTBE 10/90 (v/v) puis 5 mL de méthanol dans des tubes de centrifugation de 15 mL. L'extrait a été concentré avec un léger courant d'azote à un volume de 750  $\mu$ L. Puis 20  $\mu$ L d'une solution de 2.5 mg/L contenant les étalons internes (diazépam-d<sub>5</sub> et la testostérone-d<sub>3</sub>) ont été ajoutés, et l'extrait a été porté à un volume final de 1 mL en utilisant du méthanol.

- a. Comment la cartouche a-t-elle été préparée?
  - b. Comment la cartouche a-t-elle été rincée?
  - c. Comment les analytes ont-ils été élués?
  - d. D'après les notes de cours, de quel type de sorbant s'agit-il? (Phase normale, phase inverse, échangeur d'ions, etc.).
6. Dans les notes de cours, nous avons vu comment l'antidépresseur fluoxétine ( $pK_a$  de son acide conjugué est 8.7) peut être extrait des eaux environnementales avec une cartouche SCX de type acide sulfonique.
- a. Expliquer la rétention de cette molécule en milieu acide ( $pH \approx 3$ ) avec la cartouche SCX.
  - b. Pourquoi peut-on faire un rinçage avec 4 mL de MeOH sans causer une élution des analytes?
  - c. Expliquer l'élution de cette molécule avec une solution basique (5%  $NH_{3(aq)}/MeOH$ ) de  $pH \approx 11$ .
7. La compagnie Pfizer vous engage pour doser un de leurs produits, *Lipitor* (Atorvastatin), dans les eaux du fleuve St-Laurent. Proposez une méthode d'extraction SPE de cette molécule en vous basant sur les notes des cours (diagramme de choix de phase et le tableau de développement de méthode).

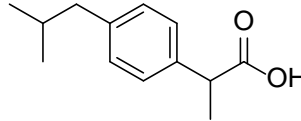


### Propriétés

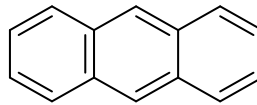
$pK_a$ : 4.6; Solubilité: méthanol = chloroforme = diméthylsulfoxyde > acétonitrile = l'éthanol.

8. À l'aide du diagramme de choix de phase des notes de cours, choisir les modes de SPE qui pourraient être utilisés lors de l'extraction des composés suivants et expliquer votre choix.

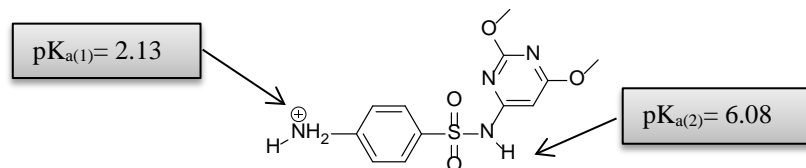
a. Ibuprofène ( $pK_a=4.91$ ) dans l'urine.



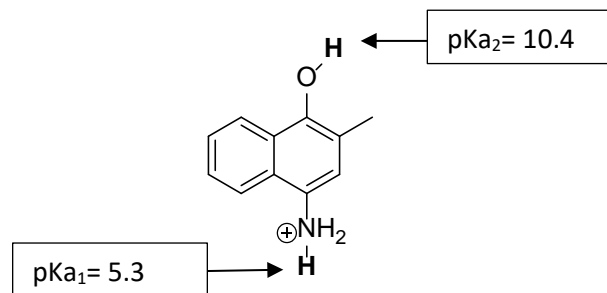
b. Anthracène dans un mélange hexane : dichlorométhane 1:1.



c. Sulfadiméthoxine ( $pK_1=2.13$  et  $pK_2=6.08$ ) dans le plasma sanguin.



9. Le 4-Amino-2-méthyle-1-naphthol aussi connu comme vitamine K<sub>5</sub> est utilisé comme agent de préservation dans les aliments. Ce composé possède deux  $pK_a$ :



Structure du 4-Amino-2-méthyle-1-naphthol

Parmi les modes d'extraction sur phase solide suivants : échange anionique, échange cationique, phase inverse et phase normale; lesquels peuvent être utilisés pour extraire ce composé d'un jus de fruits? Utiliser le diagramme de l'annexe pour justifier votre réponse.



## Exercices intégrés

1. Indiquer la ou les techniques de séparation préparatoires parmi les suivantes qui sont appropriées pour séparer les analytes et les matrices du tableau ci-dessous (plus d'un choix est possible) :

- Précipitation (P)
- Digestion acide (DA)
- Échange ionique (EI)
- Extraction liquide-liquide (LLE)
- Extraction par liquide pressurisé (PLE)
- Extraction sur phase solide (SPE)
- Microextraction sur phase solide (SPME)
- Dispersion de matrice sur phase solide (MSPD)

Analytes	Matrice	Technique(s) de séparation préparatoire
Substances organiques volatiles et semi-volatiles de faible masse molaire (50-500 g/mol)	Air ambiant	
Substances organiques neutres de faible masse molaire (50-500 g/mol)	Tissu de poisson	
Substances organiques neutres de faible masse molaire (50-500 g/mol)	Eau de rivière	
Acides organiques de faible masse molaire (50-500 g/mol)	Eau potable	
Bases organiques de faible masse molaire (50-500 g/mol)	Eaux usées	
Métaux	Eau de mer	
Métaux	Sol agricole	
Protéines	Solution aqueuse	