

MANUEL D'UTILISATION 75.M.1

C. N. R. S.

EQUIPE DE RECHERCHES N° 14

Responsable : O. RIOBE



est la marque déposée par

GIRAVIONS DORAND

Société à Responsabilité Limitée au Capital de 1.525.000 F

**MANUEL D'UTILISATION
DES APPAREILS
DE LA SÉRIE 75**

75 FD 2

SIÈGE SOCIAL BUREAUX ET ATELIERS

5, rue Jean Macé (92) Suresnes

FRANCE

Tél. 772-18-20 + B.P. 30



TABLE DES MATIERES

- A - Généralités.
- B - Opérations préliminaires relatives à la mise en œuvre des appareils.
- C - Chromatographes modèles 75-CS et 75-CDS : mise en œuvre.
- D - Chromatographes modèles 75-CD/PT et 75-CD : mise en œuvre.
- E - Utilisation des chromatographes GIRDEL en double voie (document en préparation).
- F - Programmeur GIRDEL 75-PT-1 : mise en œuvre.
- G - Boîte de commutation GIRDEL 75-COM-1 : principe et utilisation.
- H - Appareil de régulation et de mesure des débits gazeux 75-RG-1.
- I - Utilisation des colonnes capillaires.
- J - Vannes à gaz GIRDEL : utilisation.
- K - Détecteur GIRDEL
- L - Pyrolyseur GIRDEL (document en préparation).
- M - Collecte de fractions (en préparation).
- N - Electromètre 75-E-1 (en préparation).
- O - Colonnes
- P - Cas simples de dérangement.
- Q - Matériel de maintenance (composants et pièces détachées).
- R - Raccords "SWAGELOK" : utilisation.



A. Généralités

I - DESCRIPTION SOMMAIRE DES CHROMATOGRAPHES GIRDEL de la SERIE 75

I - 1 Principe de fonctionnement

Le schéma synoptique figuré ci-dessous représente le chromatographe à simple colonne GIRDEL 75-CS.

Le gaz "vecteur", généralement de l'azote, accède avec un débit constant à l'injecteur, par l'intermédiaire d'une chambre de recul laminaire chauffée, pour ensuite passer par la colonne et le détecteur.

Le produit à analyser est injecté à travers une membrane élastique et entraîné vers la colonne par le gaz vecteur.

La colonne est initialement pourvue d'un produit appelé phase stationnaire. (voir sect. O pour le principe de confection des colonnes)

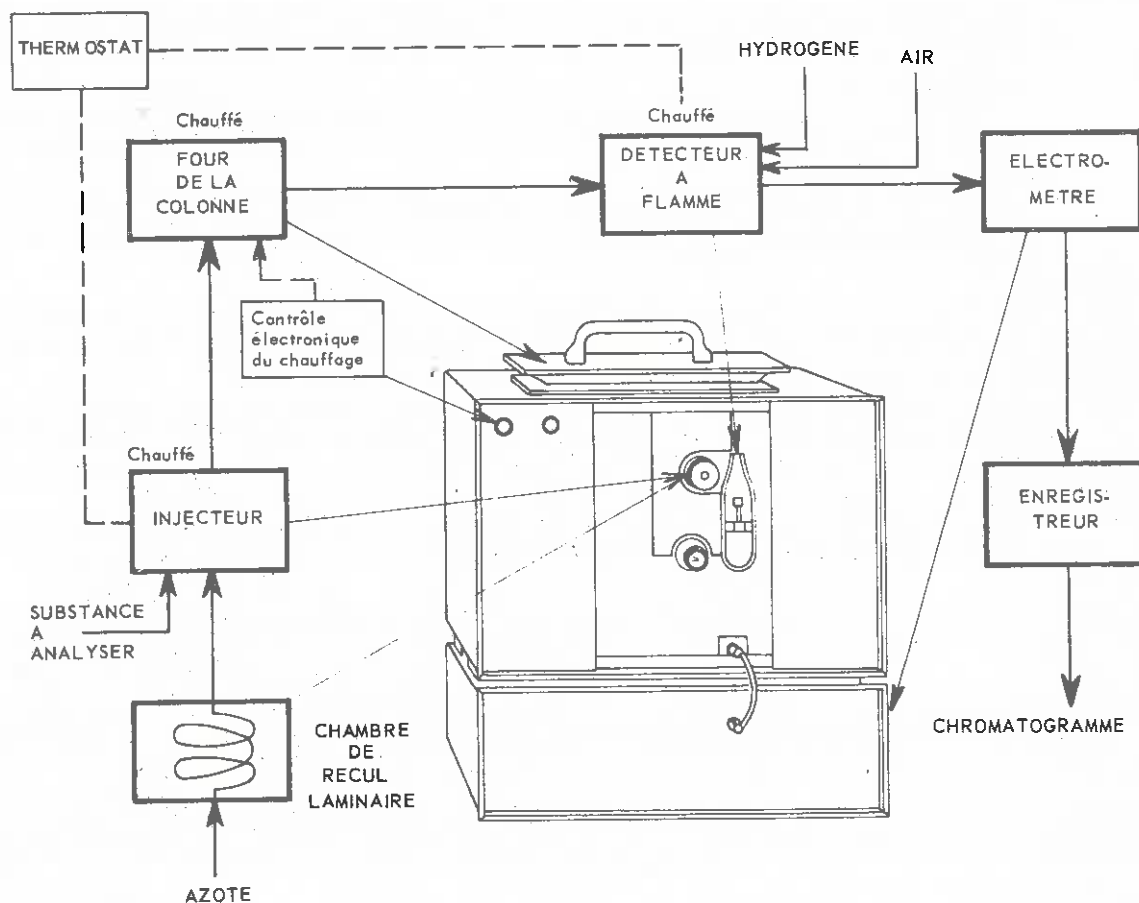


Figure 1 - Schéma de principe du chromatographe GIRDEL 75-CS

Le produit à analyser, vaporisé dans l'injecteur, est véhiculé par le gaz vecteur à travers la colonne. En chaque point, s'établit un équilibre entre la fraction de produit retenu par la phase fixe et celle restant dans la phase gazeuse.

Les différents composants, séparés dans la colonne, entrent successivement dans le détecteur.

Ce dernier, du type à ionisation par flamme, comporte une flamme d'hydrogène, brûlant dans l'air et produisant un faible courant ionique.

La présence dans cette flamme d'un produit tel qu'un hydrocarbure, par exemple, provoque une augmentation du courant, proportionnelle à la masse du produit.

Le courant recueilli est amplifié par un électromètre puis transmis à un enregistreur qui inscrit sur une bande de papier, la valeur du signal correspondant à la quantité du produit passant dans le détecteur.

Le chromatogramme terminé se présente sous la forme de pics successifs, dont les positions relatives permettent l'identification des différents composants. Les aires des pics sont proportionnelles aux quantités de ces composants. (Voir, par exemple, fig. 4 section C).

I - 2 Composition des CHROMATAGRAPHERS GIRDEL de la SERIE 75

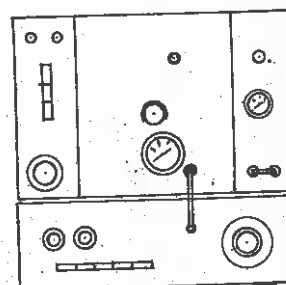
Les chromatographes GIRDEL, de la Série 75, se présentent sous la forme d'ensembles peu volumineux, dont les blocs fonctionnels sont superposables. (Système Modulaire)

Le four GIRDEL existe en deux versions : simple et double colonne, à partir desquelles sont composés trois chromatographes de base :

- 1) - Modèle 75-CS

Four simple colonne
modèle 75-FS-1

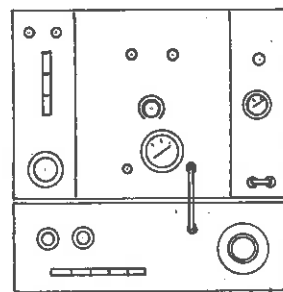
Electromètre, modèle 75-E-1



2) - Modèle 75-CDS

Four double colonne,
modèle 75-FD-1

Electromètre,
modèle 75-E-1



3) - Modèle 75-CD

Four double colonne,
modèle 75-FD-1

2 Electromètres
modèle 75-E-1

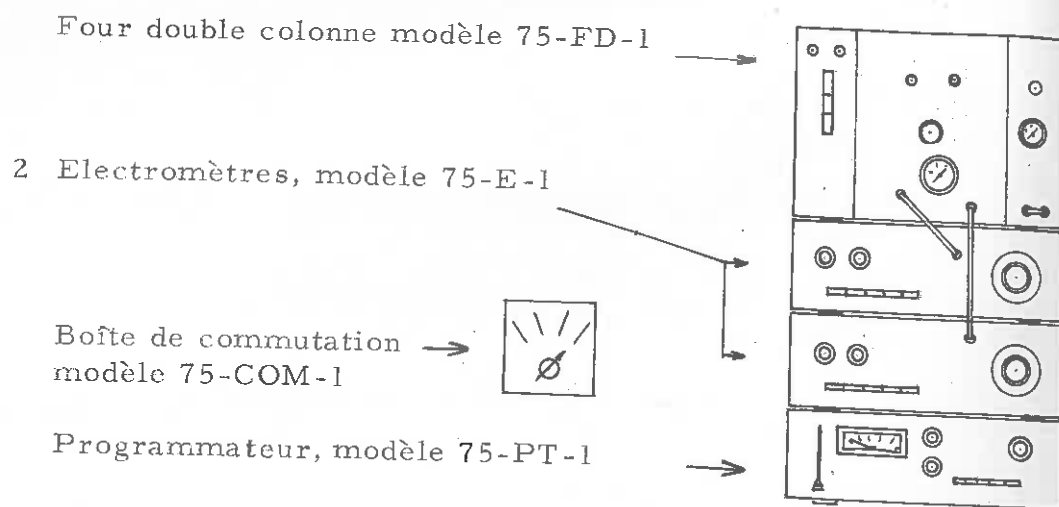
Boîte de commutation
modèle 75-COM-1



Chacun de ces trois appareils peut être complété par :

- Un programmeur de température, modèle 75-PT-1.
La désignation du chromatographe est alors suivie des lettres PT.
- un (ou deux) appareils de mesure et de régulation de gaz, modèle 75-RG-1.
- un enregistreur, modèle 75-RS-1.

Exemple d'un chromatographe 75-CD/PT



FOUR

Dans tous les cas le four est conçu initialement pour contenir deux colonnes. La conversion d'un four, modèle 75-FS-1 (à simple colonne) en four modèle 75-FD-1 (à double colonne) peut être aisément réalisé à l'aide d'un ensemble de transformation prévu à cet effet. (voir catalogue appareils, référence du lot 5987).

2 - UTILISATION des APPAREILS GIRDEL

2.1 - Généralités

Le chromatographe en phase gazeuse GIRDEL est un appareil scientifique à très hautes performances permettant, grâce à un ensemble complet d'accessoires, de résoudre de nombreux problèmes. Les cas d'utilisation de l'appareil sont résumés ci-après.

2.2 - Chromatographie isotherme à simple colonne (section C)

C'est l'utilisation la plus courante. La température de la colonne est maintenue constante pendant toute la durée de l'analyse (voir par. 1.1 pour le principe de fonctionnement).

On peut utiliser indifféremment un chromatographe à simple ou à double colonne. Toutefois, dans le dernier cas, il est possible d'effectuer simultanément deux analyses distinctes d'où gain de temps important.

2.3 - Vanne à Gaz (section J)

Les échantillons gazeux peuvent être introduits à l'aide d'une seringue, mais il est souvent plus aisé d'utiliser une vanne à gaz automatique. La vanne GIRDEL est du type à piston, à six voies, et peut être manœuvrée manuellement ou automatiquement. A cet effet, la vanne est pourvue d'un dispositif pneumatique, permettant la manœuvre du piston par l'air comprimé. Notre Société est en mesure de fournir, comme accessoire, une électrovanne à trois voies, permettant une commande électrique à distance (réf. 6805 catalogue accessoires). Autre particularité importante de la vanne : volume injectable minimal : 0,1 cm³ seulement.

2.4 - Collecte de Fractions (section M)

Cette méthode relève du domaine de la chromatographie semi-préparative.

Dans le but d'obtenir une petite quantité de substances pures pour des analyses chimiques ou physico-chimiques, ces substances sont collectées à la sortie de la colonne ou du détecteur, si celui-ci est du type non destructif.

Dans le cas d'utilisation d'un détecteur à flamme (type destructif), la grande sensibilité de ce dernier permet de ne prélever qu'une faible quantité de flux gazeux pour l'analyse elle-même, alors que la majeure partie du flux est dirigée vers un système de collecte qui recueille ses différents composants. A cet effet on utilise un diviseur branché entre la sortie de la colonne et le détecteur. Les

appareils de la série 75 permettent de recueillir les substances à quelques centimètres de la sortie de la colonne seulement, du moins lorsqu'il s'agit de la "version courte".

Le tube de collecte du diviseur traverse la paroi du four dans une rainure prévue à cet effet. Dans la "version longue", le tube traverse également l'espace entre la paroi et le coffret, permettant la collecte à l'extérieur du coffret. Dans certains cas, il est nécessaire de la chauffer pour éviter la condensation des produits. La "version courte" ne nécessite pas de chauffage spécial : il est effectué par l'embase du détecteur. Il existe des diviseurs pour colonnes 1/4" et 1/8" au choix.

2.5 - Chromatographie à programmation de température (section F)

Lorsqu'il s'agit d'analyser un mélange complexe de produits dont la gamme de volatilité est très étendue, il n'est souvent pas possible de réaliser la séparation en une seule opération. Le temps d'analyse devient trop long et la séparation des produits lourds n'est pas suffisante.

Le choix d'une température moyenne d'analyse entraîne la non-séparation des constituants légers, alors que les constituants lourds sont longs à sortir de la colonne.

Si on choisit une température basse, les fractions de tête sont correctement séparées, alors que les fractions lourdes restent bloquées dans la colonne ou bien sont tellement étalées que le chromatogramme obtenu est inutilisable.

Afin d'éviter de tels inconvénients, on fait varier linéairement et selon un taux bien déterminé, la température de la colonne. On réalise ainsi une programmation de température. Les avantages de ce procédé sont illustrés dans les figures 3 et 4, section F.

Dans beaucoup de cas une telle programmation est possible sans inconvénient, en utilisant une seule colonne. Toutefois, lorsqu'on a besoin d'une sensibilité plus grande (analyses de traces) et lorsqu'on est obligé d'utiliser une température proche du point d'ébullition ou de décomposition de la phase stationnaire de la colonne, la décharge de celle-ci peut provoquer une déviation de la ligne de base pendant la programmation. Pour annuler ce phénomène de dérive, on a recours à une technique spéciale, utilisant deux colonnes en différentiel. La possibilité de pratiquer cette technique est un des avantages des appareils à double colonne.

2.6 - Utilisation de deux colonnes en différentiel et autres utilisations des appareils à double colonne (section D)

Deux colonnes, rigoureusement semblables, sont soumises aux mêmes débits et à la même variation de température. Elles ont donc une décharge identique de phase stationnaire lorsque la température s'élève (un réglage fin est obtenu en jouant sur les débits et sur la sensibilité du détecteur).

En pratique, seule la différence entre les deux courants d'ionisation, issus des deux détecteurs, est enregistrée. Le courant résultant est alors nul.

La substance à analyser est injectée sur l'une des deux colonnes. La seconde colonne sert uniquement pour compenser le phénomène de dérive. Le résultat est un chromatogramme parfait : ligne de base sans dérive, séparation de substances légères aussi bien que de produits lourds, gain de temps appréciable.

Il y a plusieurs façons de réaliser la compensation mentionnée. Certains constructeurs l'obtiennent au stade du détecteur en utilisant un détecteur différentiel ou deux détecteurs. Ce procédé présente de nombreux inconvénients. Les deux détecteurs ou les deux sections de détecteur sont intégrés avec les alimentations dans un pont du genre Wheatstone. L'un est polarisé négativement, l'autre positivement. Ces détecteurs doivent être obligatoirement du type symétrique, mais une telle condition est contraire au fonctionnement optimal d'un détecteur.

On ne peut avoir la même géométrie pour un détecteur, polarisé négativement, qui collecte les électrons et pour un détecteur, polarisé positivement, qui collecte les ions, cent fois plus lents. La vitesse des gaz de combustion, le sens de la collecte et bien d'autres facteurs jouent un rôle dans ce processus complexe. Nous avons prouvé expérimentalement qu'un détecteur, par exemple à plaques parallèles, est beaucoup moins efficace que le système breveté GIRDEL.(*)

D'autres inconvénients du système de compensation au niveau du détecteur sont à noter, étant donné qu'il n'y a qu'un seul électromètre et deux polarisations différentes, on ne peut pas utiliser chaque colonne simultanément ou parallèlement, ce qui constitue justement le principal avantage d'un appareil à double colonne. Les programmations en compensation ne sont faites que rarement tandis que le cas d'utilisation en colonne simple se présente très souvent, et le fait d'avoir simultanément deux colonnes à sa disposition fait gagner un temps appréciable.

Pour toutes ces raisons, GIRDEL a choisi son système de compensation à la sortie de l'électromètre, plutôt qu'à l'entrée.

(*) NUNNIKHOFEN, R., Etude d'un Détecteur à Flamme à haut rendement 4ème Réunion Internationale sur les Méthodes de réparation, Heidelberg Octobre 1967, Zeitschrift fuer analytische Chemie 1968 (sous presse). Voir page 1 Section K.

Les détecteurs GIRDEL sont d'un très haut rendement et ont un volume mort bien plus réduit que les détecteurs différentiels. Une boîte de commutation (voir section G), branchée à la sortie des électromètres, permet un choix instantané par simple commutation entre les utilisations suivantes :

- colonne droite,
- colonne gauche,
- colonne droite et gauche, simultanément
- colonne droite, moins colonne gauche (différentiel)
- colonne gauche, moins colonne droite (différentiel)
- double voie (voir par. 2.7)

Selon les besoins, on peut brancher un ou deux enregistreurs, ou un enregistreur à double piste.

2.7 - Double voie (section E)

Dans l'utilisation en double voie, une seule colonne est employée. Par contre, deux détecteurs différents (un détecteur à flamme d'hydrogène (section K) et un détecteur à capture d'électrons (section K) sont utilisés. Un diviseur de sortie spécial envoie une partie de l'effluent dans chaque détecteur. Les deux signaux sont enregistrés simultanément, de préférence par un enregistreur à deux pistes.

Avantage de cette méthode : les détecteurs possédant une spécificité différente, l'un donne un chromatogramme général, tandis que l'autre fait ressortir, avec une sensibilité beaucoup plus grande, certains composants spécifiques seulement (produits anti-déflagrants dans l'essence, insecticides, produits halogénés etc...). L'identification des composants est également facilitée.

2.8 - Colonnes capillaires (section I)

L'utilisation de colonnes capillaires constitue ce que l'on pourrait appeler "la haute école" de la chromatographie en phase gazeuse et présente beaucoup d'avantages. Les colonnes capillaires, non remplies, donnent une séparation infiniment meilleure et les colonnes capillaires remplies permettent des analyses très rapides. Ces colonnes, faisant, par ailleurs, l'objet de plusieurs brevets, (*)

(*) Les colonnes capillaires sont brevetées par la Sté Perkin-Elmer, qui s'en réserve les droits de fabrication. Néanmoins, les laboratoires de recherches peuvent en confectionner pour leur propre usage.

il existe peu de chromatographes conçus pour leur utilisation. GIRDEL a rompu cette "tradition" et a conçu des appareils spécialement adaptés pour l'utilisation des deux catégories de colonnes.

L'utilisation de colonnes capillaires nécessite une quantité injectée environ 100 fois plus faible que celle utilisée dans les colonnes classiques. Aucune seringue ne permettant d'injecter des quantités de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} litre, il est nécessaire de diviser l'échantillon au moyen d'une fuite calibrée, placée en tête de la colonne. On utilise à cet effet un diviseur d'entrée.

Le fait d'avoir à introduire des quantités tellement faibles pose bien d'autres problèmes, entre autres ceux du volume mort et de la sensibilité utilisable. Toutes ces difficultés sont entièrement surmontées dans les appareils GIRDEL, qui sont spécialement conçus pour être utilisés avec des colonnes capillaires aussi bien qu'avec des colonnes classiques. Seul le montage du diviseur d'entrée prévu d'avance est à réaliser (voir section L).

2.9 - Branchements "auxiliaires"

Afin de pouvoir incorporer des dispositifs auxiliaires dans le circuit du gaz vecteur, une boucle amovible accessible sur la façade du four est prévue. Elle permet, par exemple de brancher : un pyrolyseur (voir section L) une vanne de réglage ou une vanne à gaz, bien que cette dernière soit normalement incorporée dans l'appareil lui-même. (Option, voir 2.3.).

3 - CARACTERISTIQUES GENERALES DES APPAREILS GIRDEL

3.1 - Four

Encombrement : 22 x 33 x 36 cm. Poids 11 Kg.

Simple ou double colonne au choix

Four de colonne cylindrique : $\varnothing$ 13 cm, longueur utilisable 16cm

Tuyère de circulation de forme aérodynamique

Température maximale : 400 ° C

Elévation de la température : jusqu'à 25°/min. en moyenne

Régulation proportionnelle de température, à commande linéaire, incorporée

Alimentation 220 Volts $\pm$ 10%, 50 Hertz

Consommation : 600 Watts maximum, 250 en moyenne

Faible masse thermique, perte de calories très réduite

Longueur des colonnes en 1/8" : en simple couche environ

8 mètres, 15 mètres et plus en plusieurs couches. Colonnes capillaires, 100 mètres et plus. Colonnes 1/4" possibles également jusqu'à 6 mètres.

3.2 - Injecteur standard

Faible longueur (72mm), placé dans l'axe de la colonne permettant également l'injection sur la colonne
Faible volume ($\pm 0,3 \text{ cm}^3$), peut être réduit, si nécessaire, par insert en Pyrex
Chambre de recul laminaire chauffée (volume 1 cm^3)
Préchauffage du gaz vecteur
Température indépendante de celle du four, réglée par thermostat, jusqu'à 400°C .
Démontage facile, tenu par un seul écrou.
Possibilité d'utilisation d'un insert en Pyrex
Injecteur sans chambre de recul pour l'introduction de faibles volumes par la vanne à gaz et injecteur à volume augmenté (1 cm^3) en option.

3.3 - Détecteur standard

Principe : ionisation par flamme
Nouvelle disposition, brûleur isolé, placé horizontalement (Brevet) . faible bruit de fond, grande plage linéaire, n'encrasse pas, volume mort négligeable, écartement réglable des électrodes. Très grand rendement : la sensibilité, (20 millicoulombs par gramme de carbone) est maintenue jusqu'à 400°C .
Chauffage par bloc aluminium, réglable par thermostat, température maximale 400°C .
Allumage de la flamme par filament indépendant, n'entraîne pas de perte d'électrons
Facilement démontable, permet l'échange rapide avec d'autres détecteurs à ionisation (cross-section, capture d'électrons)
Débits normaux d'hydrogène 15 à $20 \text{ cm}^3/\text{min}$, air 350 à $400 \text{ cm}^3/\text{mn}$.
Volume mort éliminé complètement (spécialement pour colonnes capillaires).

3.4 - Electromètre (Voir Section N)

Encombrement : $11 \times 33 \times 36 \text{ cm}$ - Masse : 5,5 Kg
Impédance d'entrée : $2 \cdot 10^{10} \Omega$ maximum
Impédance de sortie : 250Ω
Sensibilité : $8 \cdot 10^{-12}$ Ampère pour 1 mV en sortie
Atténuation : avec un seul bouton par puissances de deux, de 1 à 131072.
Constante de temps : 0,05 sec.
Alimentation : $220 \text{ V} \pm 10\%$, 50 Hz
Consommation : $< 100 \text{ mA}$

3.5 - Programmateur

Mêmes dimensions que l'électromètre : 11 x 33 x 36 cm.

Masse : 5,5 Kg

Entièrement électronique, à intégrateur électrolytique (Solion) associé à un montage à semi-conducteurs. Effets de polarisation et de température ambiante compensés.

Vitesses de programmation à partir de 0,2°/min, linéaires et reproductibles

Dix vitesses de programmation pré-sélectionnées de 0,2 à 20° / min

Autres vitesses par fiches calibrées.

Alimentation : 220 V., 50 Hz

Consommation : < 100 mA

3.6 - Enregistreur

Encombrement : 44 x 26,5 x 34 cm Masse 15 Kg

Sensibilité : 1 mV

Largeur du papier : 25cm

Temps de réponse : 0,8 sec.

Impédance d'entrée > 100 M Ω

4 vitesses de défilement (5-10-15-20 mm/min.) commandées par levier avec position neutre, pour le rembobinage

Tableau-pupitre réglable pour les annotations

Zéro à droite, réglable sur toute l'échelle

Emplacement prévu pour l'intégrateur DISC, à droite.

Alimentation 110 ou 220 Volts, 50 Hz

3.7 - Appareil pour régulation et contrôle des débits gazeux

Encombrement : 24 x 16 x 14 cm - Masse : 2 Kg.

Comporte deux régulateurs différentiels, spécialement conçus pour faibles débits

Lecture des débits par deux rotamètres à grande sensibilité

Alimentation lampe : 220 Volts, 50 Hz

3.8 - Accessoires (consulter nos catalogues)

Détecteurs "cross-section", "capture d'électrons" et "conductibilité thermique", (en préparation).

Injecteur sans chambre de recul, utilisé avec une vanne à gaz
Vanne à gaz pour l'introduction des échantillons gazeux, avec gamme complète de boucles d'échantillonnage permettant d'injecter différentes quantités d'échantillons à partir de 0,1 ml. Commande manuelle et pneumatique.

Diviseur d'entrée : utilisé pour des colonnes capillaires
Ensemble de montage du diviseur d'entrée avec vanne de réglage du débit de fuite, filtre de protection et tuyaux de branchement.

Diviseur de sortie utilisé pour collecter les fractions à la sortie. Il existe des versions "courte" et "longue" ainsi que des versions pour colonnes 1/4" et 1/8". Un autre diviseur est prévu pour la chromatographie dite "à double voie".

Pyrolyseur pour l'analyse des substances solides (matières plastiques, caoutchouc, etc ...).

3.9 - Autres accessoires

Colonnes, remplissage de colonnes, tubes, tubes capillaires, raccords, supports solides, phase stationnaires, micro-seringues, seringues à gaz, tuyaux de branchement flexibles, pompes à air, débitmètres à film de savon, outillages divers, fours de conditionnement pour 10 colonnes, manodétendeurs, manomètres, tableaux de détente quatre gaz (avec quatre manomètres et huit prises électriques), piles électriques, diodes, transistors, pièces détachées diverses, détecteur de fuite (Snoop), pastilles d'injection, vannes diverses, etc...