



K. Détecteur Girdel

I - DETECTEUR A FLAMME

1.1 - Généralités.

Les détecteurs à flamme utilisés jusqu'ici présentait un certain nombre d'inconvénients :

- perte de sensibilité à haute température rendant ainsi difficiles certaines analyses, comme par exemple les triglycérides et les hormones (dans les cas précités d'analyse, il est indispensable de chauffer le détecteur afin d'éviter des condensations dans son embase).

Les pertes à haute température et la non linéarité sont généralement dues aux effets de recombinaison d'ions et de collecte compétitive (1).

- perte d'efficacité de séparation, observée avec des colonnes 1/8" et impossibilité d'utiliser des colonnes capillaires ou des colonnes 1/16" remplies, en raison du volume mort important, du manque de sensibilité et du niveau élevé du bruit de fond.

Le volume mort est une conséquence de la construction qui nécessite des connections longues et coudées entre colonne et détecteur. Le bruit de fond est dû aux effets thermoioniques et à l'encrassement. Une électrode de collecte, placée au-dessus d'une flamme, se trouve fortement chauffée et les produits de décomposition se déposent sur les bords de l'électrode et sur les isolateurs.

Les produits de décharge de la colonne sont brûlés dans la flamme et produisent, dans le cas d'un silicone par exemple, de l'oxyde de silicium qui encrasse le détecteur.

- autres inconvénients souvent rencontrés : carbonisation du joint viton du brûleur et détérioration des isolateurs électriques à haute température ; bruit de fond provoqué par l'écoulement turbulent de l'air de combustion.

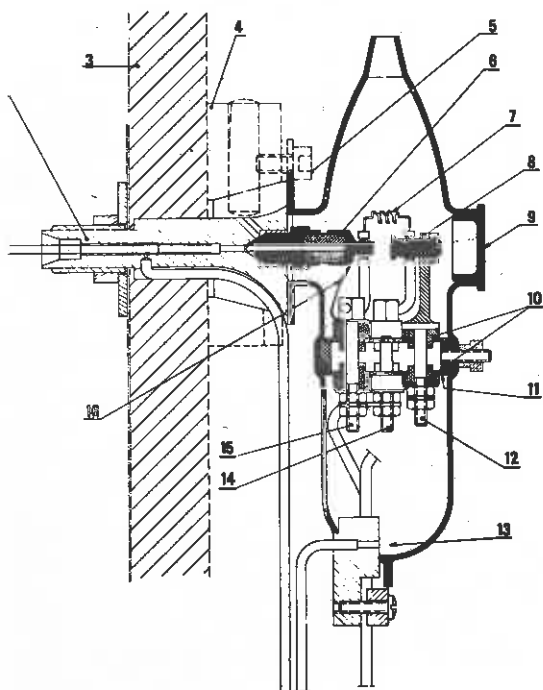
Des recherches approfondies ont abouti à la construction d'un nouveau détecteur (2) ne présentant aucun des inconvénients précités (1).

(1) R. NUNNIKHOVEN - Etude d'un détecteur à flamme à haut rendement", 4ème Réunion Internationale sur les Méthodes de Séparation et plus particulièrement sur la Chromatographie - HEIDELBERG octobre 1967 - Sous-presse Zeitschrift für Analytische Chemie 1968

(2) Brevet d'invention déposé le 23 novembre 1967.

1.2 - Description du détecteur à flamme GIRDEL

La figure montre la construction du détecteur GIRDEL. Il en ressort tout de suite une particularité toute nouvelle : le brûleur est horizontal. De cette particularité, découle un grand nombre d'avantages, mis en évidence dans la description qui suit.



- 1 - colonne capillaire,
- 2 - embase,
- 3 - isolation thermique,
- 4 - bloc chauffant,
- 5 - vis de fixation,
- 6 - brûleur,
- 7 - spirale d'allumage,
- 8 - électrode de collecte,
- 9 - hublot,
- 10 - isolateur électrique spécial,
- 11 - grilles de diffusion,
- 12 - connexion-câble de signal,
- 13 - arrivée d'air,
- 14 - allumage,
- 15 - polarisation,
- 16 - lame de contact de la polarisation.

Le brûleur horizontal, fait en trois parties isolées les unes des autres, constitue en même temps l'électrode de polarisation, disposée en face d'une contre-électrode. Une lamelle faisant contact avec la tête du brûleur permet d'appliquer la polarisation, tout en conservant une grande facilité de démontage et d'interchangeabilité avec d'autres détecteurs à ionisation (capture d'électrons, cross section).

L'écartement des électrodes est réglable par une vis. Ce réglage peut être effectué, sans interrompre le fonctionnement du détecteur, par le petit hublot. Cet écartement doit être normalement de 5 mm. Une diminution peut augmenter ou diminuer légèrement la sensibilité et entraver la linéarité, selon le cas. Une augmentation diminue légèrement la sensibilité. On peut se servir de la possibilité de réglage pour obtenir un meilleur "tracking"

dans le cas d'une compensation à double colonne, seulement pour la colonne dans laquelle on n'injecte pas. (conseillé uniquement aux utilisateurs "avertis").

Ce réglage peut servir également aux personnes qui voudraient expérimenter un brûleur encore plus "micro" que le brûleur standard, par exemple, pour des colonnes "super" capillaires. Cela peut avoir des avantages au point de vue rapport signal/bruit, mais rend toute l'opération délicate pour un travail de routine (allumage de la flamme, etc...). Il faut faire attention de ne pas tourner l'électrode de collecte dans le plan horizontal: l'isolateur spécial (10^{14} Ω d'isolation, même à haute température) n'est pas fait pour avoir une tenue mécanique élevée dans le sens de rotation.

Les deux autres isolateurs sont en allumine frittée. Ils assurent, en même temps, l'écartement des deux grilles de diffusion de l'air. Leur résistance d'isolement, de l'ordre de 10^{10} Ω n'a aucune importance pour le fonctionnement.

L'isolateur critique, celui qui assure l'isolement du signal de sortie, se trouve automatiquement refroidi et n'atteint jamais une température au-dessus de 250°C , bien qu'il puisse tenir jusqu'à 300° environ.

La partie essentielle du détecteur est formée par le brûleur-électrode et contre-électrode. La forme des électrodes permet la concentration du champ électrique dans la zone de réaction de la flamme, diminuant les effets secondaires mentionnés plus haut. Leur masse en détermine la température de fonctionnement, ce qui assure un choix optimal entre le bruit de fond et la sensibilité. Leur forme permet la concentration du champ électrique dans la zone de réaction. L'ensemble est conçu de sorte que les meilleures conditions, au point de vue rapport sensibilité/bruit de fond, sont obtenues pour les faibles débits.

Ces conditions étant optimales pour les colonnes capillaires, elles sont plus que suffisantes pour les colonnes remplies. Le rendement de la flamme est amélioré également par la position horizontale du brûleur: l'air a un accès immédiat à la flamme: il n'a pas besoins de diffuser dans une sens perpendiculaire à son écoulement pour l'atteindre.

La position horizontale du brûleur a plusieurs autres avantages: diminution du volume mort, impossibilité d'encrassement des électrodes et isolateurs, absence d'effets d'émission thermofonique (par échauffement des électrodes).

En raison de la distance très réduite entre la sortie d'une colonne $1/8"$, le brûleur, et la faible section intérieure du brûleur,

se rétrécissant progressivement, le volume mort est négligeable. Dans le cas d'une colonne capillaire, celle-ci peut entrer, comme le montre le dessin, dans l'embase même, aboutissant à 21 mm de la flamme. Si le volume mort pouvait encore exister, il serait d'ailleurs complètement éliminé, par le fait que l'arrivée de l'hydrogène s'effectue en amont de la sortie de la colonne. Le débit de 15 à 20 ml d'hydrogène est environ cent fois plus grand que celui du gaz porteur, et élimine complètement tout effet de volume mort.

L'efficacité de séparation s'en trouve améliorée et les chromatogrammes montrent bien l'absence de traînées de pics. Notre solution a permis une complète interchangeabilité sans gaz d'apport. (Dans ce cas, on introduit un complément de gaz vecteur avant le détecteur. Toutefois cette solution augmente le rapport signal/bruit de fond).

La contre-électrode ne se trouvant pas au-dessus, mais en face de la flamme, l'encrassement et l'échauffement des électrodes est impossible. Cela est d'ailleurs vrai, également, pour les isolateurs électriques. L'écoulement de l'air efficace aide également. A titre d'essai, nous avons complètement déchargé une colonne, imprégnée de silicones à 400°. Le détecteur continuait de fonctionner, sans augmentation du bruit de fond.

L'écoulement d'air étant parfaitement laminaire, à cause des deux grilles et de la forme aérodynamique de la coquille, il a été possible de réaliser une ventilation efficace, nécessaire pour éviter les effets de recombinaison, sans augmenter le bruit de fond dû à la turbulence.

Le brûleur est vissé dans l'embase chauffée et l'étanchéité est assurée par un cône métallique, sans volume mort. Cela élimine les sources d'ennuis dues aux joints carbonisés.

La construction du détecteur est simple et robuste (voir le dessin). On voit la spirale d'allumage et les connections électriques. Le câble de signal extrêmement court, évite une autre source de bruit de fond.

La capacité électrique se trouve réduite, assurant un temps de réponse extrêmement court.

1.3 - Démontage

Afin d'inspecter l'intérieur, on peut ouvrir l'enveloppe après avoir ôté la vis molletée. On peut également enlever tout le détecteur. Il suffit d'ôter les deux vis de fixation, en utilisant la clé Allen de 2,5 mm qu'on trouve dans la trousse d'outillage fournie avec l'appareil. Préalablement, on aura desserré légèrement la

la pièce qui fixe la prise de sortie, retiré les clips concernant l'arrivée de la polarisation et de l'allumage, et enlevé le tuyau d'air (tube silicone).

La clé à tube 7 mm permet d'enlever le brûleur. L'embase peut être enlevée, après avoir enlevé l'écrou à l'intérieur du four. Débrancher d'abord l'arrivée d'hydrogène (raccord Swagelok).

Précautions à prendre

Il faut faire attention à ne pas abîmer les plaques d'isolation thermique du bloc chauffant, qui sont très friables.

Si l'embase est un peu grippée, bien que le contact avec le bloc chauffant se fasse par un cône, il faut chauffer le bloc. Ne pas taper sur le filetage.

1.4 - Caractéristiques du détecteur à flamme GIRDEL

Les débits normalement préconisés sont les suivants :

- Hydrogène 20 ml/min
- Azote 15 ml/min
- Air 350 à 400 ml/min

Le rendement du détecteur est alors de 20 milli-Coulomb par gramme de Carbone, environ. Avec un débit d'Azote presque nul (colonnes capillaires) la sensibilité est encore d'environ 10 milli-Coulomb.

Dans tous les cas, le bruit de fond est extrêmement faible. On ne peut pas le spécifier parce qu'il dépend, entre autres, de la pureté des gaz.

A cause des faibles courants qui sont en jeu, il faut prendre garde aux effets de thermocouple. Ceux-ci rendent tout détecteur sensible aux changements de température. Par exemple, les courants d'air sont à éviter.

La polarisation préconisée est d'environ 70 volts, bien que le détecteur soit déjà linéaire à 30 volts, et continue de l'être, même à 300 volts.

L'embase peut être chauffée à 400°, même à 450°C, mais le détecteur fonctionne parfaitement bien à température ambiante, sans être chauffé. L'échauffement, par la flamme même et l'écoulement de l'air efficace suffisent parfaitement pour éviter des condensations.

C'est à ce "ralenti" parfait qu'on reconnaît la "race" du détecteur !

Utilisation de colonnes de faible section

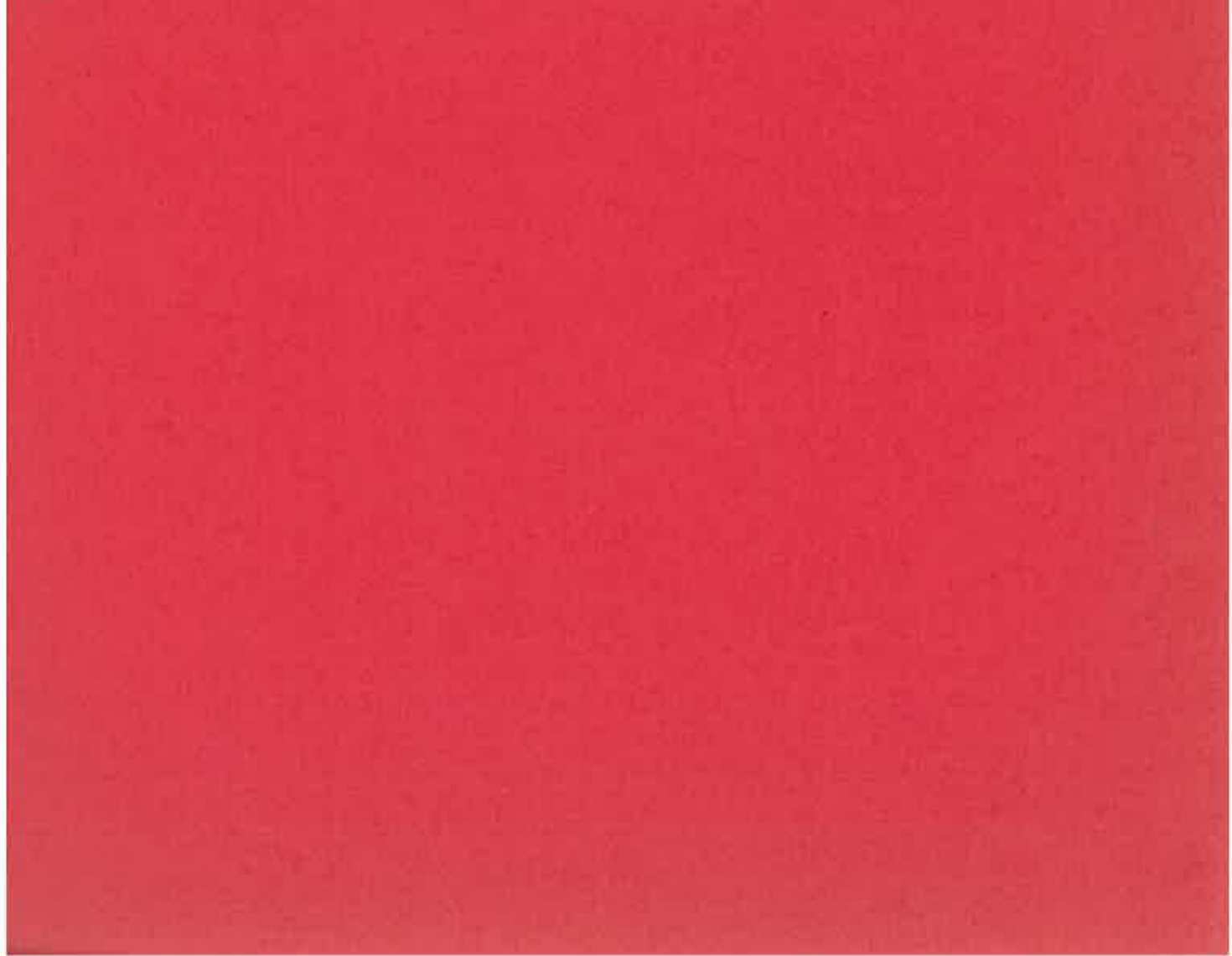
Pour éviter les complications de branchement, nous préférons des colonnes d'un diamètre extérieur de $1/16''$ dans tous les cas : colonnes capillaires ou remplies. L'embase est prévue pour des raccords Swagelok $1/8''$. Pour les colonnes capillaires, on utilise un réducteur $1/8'' 1/16''$ allégé pour laisser passer la colonne qui doit aller jusqu'au fond de l'embase. Cela évite des brasures : lorsque le raccord $1/16''$ de la colonne casse, on peut le remplacer sans refaire la colonne, qui serait détériorée après une brasure.

Les colonnes $1/16''$ extérieur, 1,2 mm intérieur, remplissage classique, sont parfaitement utilisables : le faible bruit de fond, le faible volume mort et la grande sensibilité permettent au contraire la vulgarisation de ce type de colonne, préférable à la colonne $1/8''$ de grande longueur. Le mieux, dans ce cas, est de braser un tube $1/8''$ sur les deux extrémités du tube avant le remplissage. Côté détecteur, laisser passer la longueur nécessaire pour pénétrer dans l'embase jusqu'au fond. Après remplissage et spiratisation, on peut la monter simplement avec des raccords $1/8''$.

ATTENTION : Un avertissement au sujet de l'emploi des raccords n'est pas superflu, afin d'éviter d'endommager l'extrémité fileté du détecteur (est valable également pour l'injecteur). L'écrou doit se visser à la main sur l'embase. La clé ne doit être utilisée que pour le serrage définitif. Si le serrage est difficile on peut l'améliorer avec de la pâte à roder, ou mieux encore, remplacer l'écrou. En aucun cas il ne faut forcer sur l'embase avec une clé, ce qui aurait pour résultat d'arracher les filets et d'occasionner les dégâts coûteux.



O. Colonne



I - COLONNES REMPLIES

Ces colonnes sont constituées par un tube, le plus souvent d'un diamètre extérieur 1/8", rempli d'un matériau granulé qui est, soit un support non adsorbant imprégné d'une phase stationnaire (chromatographie gaz-liquide), soit un adsorbant (chromatographie gaz-solide). L'utilisateur peut acheter des colonnes prêtes à l'emploi, ou bien les préparer lui-même. Une même colonne est réutilisable pour de très nombreuses analyses. Sa durée de vie peut atteindre plusieurs années.

Les tubes sont couramment en acier inoxydable, en cuivre ou en verre (pour l'analyse des produits fragiles). Leur longueur courante va de 0,5 m à 6 mètres. Au lieu de prendre des colonnes plus longues, il est généralement préférable d'utiliser des colonnes 1/16" remplies (diamètre intérieur 1,2 mm).

1.1 - Le remplissage.

Le remplissage est constitué par des grains de briques broyées spéciales, appelés le support, sur lequel est réparti très uniformément le liquide constituant la phase stationnaire. L'ensemble s'appelle le remplissage ou support imprégné. On appelle taux d'imprégnation le poids de la phase stationnaire qui imprègne 100 grammes de support. Il varie, normalement, de 5 à 20 % mais peut être plus faible dans certains cas, par exemple lorsqu'on veut obtenir des analyses rapides.

Les supports sont caractérisés entre autre par leur granulométrie ; elle comprend toujours deux valeurs correspondant aux dimensions des deux tamis employés : on garde les particules qui passent dans le tamis le plus gros et qui sont retenues par le plus fin (par ex. 60-80 mesh ou 0,250 0,180 mm).

CORRESPONDANCE DES PRINCIPALES GRANULOMETRIES	
mesh	ouverture de maille en mm
48	0,29
60	0,25
80	0,180
100	0,145
120	0,128
150	0,100

Pour obtenir des colonnes efficaces, il faut utiliser une granulométrie serrée : les particules doivent avoir des dimensions homogènes, sans particules trop grosses qui donneraient une mauvaise efficacité, ni trop fines qui créeraient une perte de charge inadmissible. Les plus hautes efficacités pour les colonnes classiques sont obtenues pour des valeurs proches de 100 mesh.

Les autres qualités d'un support sont l'inertie chimique et physique vis-à-vis des substances analysées, ainsi qu'une bonne stabilité thermique et une bonne résistance mécanique, car les particules cassées gênent.

On distingue les supports poreux et les supports non poreux.

1.2 - Supports poreux : Ce sont les plus courants ; ils sont tous dérivés du kieselguhr (diatomite). Ceux qui proviennent de briques broyées sont roses, type Chromosorb P (P pour pink) ; les dérivés des adjuvants de filtration sont blancs, type Chromosorb W (W pour white). Les premiers sont environ deux fois plus denses que les seconds. Leur surface spécifique varie de 1 à 10 m² par gramme.

Lorsqu'on doit analyser des substances fragiles ou très polaires (terpènes, stéroïdes, etc...) il faut utiliser des supports désactivés. C'est aussi le cas lorsqu'on veut faire de l'analyse rapide et avoir de faibles taux d'imprégnation.

1.3 - Désactivation des supports

Deux moyens sont utilisés :

- 1) le lavage aux acides (HNO₃, HCl, etc...) élimine la partie du fer présent qui a une action catalytique néfaste. De plus, l'élimination des particules très fines au cours du lavage est avantageuse.
- 2) le traitement au diméthylchlorosilane (DMDCS) ou à l'hexaméthylidisilazane (HMDS) remplace les groupements hydroxyles libres indésirables par des groupements silyles inactifs.

1.4 - Supports peu poreux

Il s'agit le plus souvent de billes de verre ou du Teflon en poudre.

Les billes de verre ont une surface spécifique très faible (0,2 cm²/g pour 0,105-0,125 mm). Il est donc nécessaire de ne pas dépasser des taux d'imprégnation d'environ 0,2 %. Les temps d'analyses sont réduits mais l'efficacité obtenue est médiocre. On peut modifier la surface des billes de verre, par exemple pour de l'acide fluorhydrique, pour améliorer leurs propriétés physiques.

Le Teflon (polytétrafluoroéthylène) en poudre est réservé à l'analyse des substances très polaires et des solutions aqueuses.

1.5 - Les Phases stationnaires

C'est une substance, liquide à la température d'utilisation, qui est répartie uniformément sur les grains du support, dans la colonne. Elle doit présenter des propriétés physiques différentes vis-à-vis des composants à analyser mais doit être généralement inerte chimiquement avec eux ainsi qu'avec la colonne.

A la température maximale d'emploi, la phase stationnaire commence à se volatiliser ou à se décomposer. Ce phénomène, appelé la décharge ou le bleeding de la colonne, provoque un signal qui dépend du détecteur utilisé, de sa sensibilité, du taux d'imprégnation, et du débit du gaz vecteur ainsi que de la température.

On donne souvent des températures maximales d'emploi observées avec un catharomètre, à une sensibilité moyenne. Il est évident qu'avec un détecteur à ionisation par flamme, beaucoup plus sensible, cette température est nettement plus basse. Dans ce cas, la chromatographie à température programmée permet de travailler à une température plus élevée : la phase stationnaire ne reste qu'un court instant à température élevée, ce qui augmente la durée de vie de la colonne. La dérive de la ligne de base peut, éventuellement, être compensée par l'utilisation de deux colonnes en différentiel (voir section D)..

1.5.1 - Le choix de la phase stationnaire dépend de la composition du mélange à analyser. De nombreuses phases ont une universalité d'emploi bien connue et peuvent être qualifiées de passe-partout pour débrouiller un problème complètement inconnu. L'analyse fine d'un échantillon, de nature obligatoirement connue, doit être réalisée sur une phase choisie selon les deux règles suivantes : la phase stationnaire doit présenter une affinité différente pour tous les constituants du mélange. Elle doit aussi avoir un pouvoir solvant suffisant pour les composés en question ; ce qui nécessite une bonne compatibilité entre la phase stationnaire et les solutés. Cela est très souvent réalisé lorsque la phase stationnaire et les solutés ont quelques ressemblance chimique.

Les séparations ne sont pas réglées seulement par la polarité, les liaisons hydrogène et les forces de "Van der Waals" mais aussi par des interactions chimiques et l'adsorption par la surface du liquide ou du support (c'est pourquoi les indices de rétention peuvent varier suivant le taux de phase stationnaire).

Pour séparer des mélanges de substances de même point d'ébullition ou de structures très peu différentes, il faut des phases stationnaires exerçant des interactions très intenses sur les molécules de ces solutés : il faut choisir des phases très polaires ou à selectivités spéciales.

Différentes familles de phases stationnaires :

- Apiezon et hydrocarbures (squalane)
- Silicones (SE-30, SE-52, etc...)
- Alcools, polyols, dérivés oxyéthylénés (polyéthylène glycol, Carbowax, etc...)
- Esters et polyesters (succinate de polyéthylène glycol)
- Dérivés azotés et soufrés
- Divers

1.5.2 - La polarité est un terme mal choisi, mais difficilement remplaçable. Sur une phase non polaire ou apolaire, des solutés non polaires (comme des hydrocarbures normaux saturés) sortent dans l'ordre de leurs points d'ébullition, tandis que des composés polaires sont élués plus rapidement que les composés non polaires de même point d'ébullition. Sur une phase polaire les composés polaires sont plus retenus.

1.5.3 - Les sélectivités spéciales que présentent certaines phases ou mélanges vis-à-vis de solutés bien déterminés permettent des séparations très faciles. Par exemple l'addition de Bentone 34 dans la phase stationnaire permet de séparer les isomères aromatiques comme les xylènes ; l'addition de nitrate d'argent forme des complexes avec les doubles liaisons au dessous de 85°C. Les savons métalliques permettent de séparer sélectivement les amines, etc...

1.6 - Conditionnement et maturation

On doit éliminer les traces de solvant, ayant servi à l'imprégnation ou les impuretés volatiles de la phase stationnaire par chauffage de la colonne parcourue par le gaz vecteur. Il est recommandé de ne pas brancher la colonne au détecteur pendant le conditionnement afin de ne pas inutilement encrasser ce dernier. Il faut élever la température lentement, jusqu'à légèrement au-dessus de la température d'utilisation, sous débit d'azote, pendant une nuit. Le programmeur peut apporter un concours appréciable.

1.7 - Durée de vie d'une colonne

A cause de la perte ou de la décomposition de la phase stationnaire, l'efficacité d'une colonne baisse et ses propriétés changent. Ces modifications sont variables suivant la température d'utilisation.

1.8 - ADSORBANTS pour Chromatographie Gaz-solide

Les matériaux de remplissage des colonnes permettent de séparer les mélanges à analyser, le plus souvent des gaz, grâce aux différences d'adsorption qu'ils présentent avec chaque soluté (forces d'attraction intermoléculaires différentes).

Les plus courants sont le charbon actif, les tamis moléculaires, le gel de silice, l'alumine. Ils doivent être soigneusement granulés et tamisés avant remplissage de la colonne.

L'activation, est importante car elle permet de faire apparaître les propriétés adsorbantes. Elle est réalisée par chauffage, soit avant, soit après remplissage. On peut utiliser des adsorbants modifiés par adjonction d'une trace de phase stationnaire qui a souvent pour but d'améliorer la symétrie des pics.

La chromatographie gaz-solide sur adsorbant est surtout utilisée pour l'analyse des gaz permanents et composés légers, mais il semble qu'on puisse également l'utiliser pour des composés lourds. Les adsorbants ont l'avantage de ne pas donner de bruit de fond, même aux températures élevées (pas de décharge de phase stationnaire) et permettent des analyses très rapides. Les inconvénients sont les pics parfois dissymétriques dus aux isothermes d'adsorption non linéaires. On peut également reprocher aux adsorbants la difficulté d'obtenir des colonnes identiques due à l'activation non reproductible.

2 - COLONNES CAPILLAIRES

Dans une colonne capillaire, il n'y a pas de remplissage en poudre : le tube lui-même sert de support à la phase stationnaire : la phase stationnaire est uniformément répartie sur les parois internes de la colonne par évaporation d'un film de solution. Il existe aussi des hybrides : colonne de verre remplie et étirée, formant une colonne capillaire remplie, excellente pour les analyses très rapides. D'autres modifications sont obtenues par le dépôt de carbone sur la paroi (pyrolyse de trichloroéthylène), le traitement de la paroi de verre par l'acide hydrofluorique, ou la formation d'une couche d'oxyde dans le cas de capillaires en cuivre.

Les tubes utilisés ont 0,25 ou 0,5 mm de diamètre intérieur et leur longueur peut atteindre plus de 100 mètres car la perte de charge est très faible (pas de remplissage). Cela permet d'obtenir une efficacité considérable : plusieurs centaines de milliers de plateaux théoriques rendant possible des séparations d'isomères, ou des corps de structure très voisine, non résolus par d'autres techniques.

Pour séparer des mélanges de substances de même point d'ébullition ou de structures très peu différentes, il faut des phases stationnaires exerçant des interactions très intenses sur les molécules de ces solutés : il faut choisir des phases très polaires ou à selectivités spéciales.

Différentes familles de phases stationnaires :

- Apiezon et hydrocarbures (squalane)
- Silicones (SE-30, SE-52, etc...)
- Alcools, polyols, dérivés oxyéthylénés (polyéthylène glycol, Carbowax, etc...)
- Esters et polyesters (succinate de polyéthylène glycol)
- Dérivés azotés et souffrés
- Divers

1.5.2 - La polarité est un terme mal choisi, mais difficilement remplaçable. Sur une phase non polaire ou apolaire, des solutés non polaires (comme des hydrocarbures normaux saturés) sortent dans l'ordre de leurs points d'ébullition, tandis que des composés polaires sont élués plus rapidement que les composés non polaires de même point d'ébullition. Sur une phase polaire les composés polaires sont plus retenus.

1.5.3 - Les sélectivités spéciales que présentent certaines phases ou mélanges vis-à-vis de solutés bien déterminés permettent des séparations très faciles. Par exemple l'addition de Bentone 34 dans la phase stationnaire permet de séparer les isomères aromatiques comme les xylènes ; l'addition de nitrate d'argent forme des complexes avec les doubles liaisons au dessous de 85°C. Les savons métalliques permettent de séparer sélectivement les amines, etc...

1.6 - Conditionnement et maturation

On doit éliminer les traces de solvant, ayant servi à l'imprégnation ou les impuretés volatiles de la phase stationnaire par chauffage de la colonne parcourue par le gaz vecteur. Il est recommandé de ne pas brancher la colonne au détecteur pendant le conditionnement afin de ne pas inutilement encrasser ce dernier. Il faut élever la température lentement, jusqu'à légèrement au-dessus de la température d'utilisation, sous débit d'azote, pendant une nuit. Le programmeur peut apporter un concours appréciable.

1.7 - Durée de vie d'une colonne

A cause de la perte ou de la décomposition de la phase stationnaire, l'efficacité d'une colonne baisse et ses propriétés changent. Ces modifications sont variables suivant la température d'utilisation.

1.8 - ADSORBANTS pour Chromatographie Gaz-solide

Les matériaux de remplissage des colonnes permettent de séparer les mélanges à analyser, le plus souvent des gaz, grâce aux différences d'adsorption qu'ils présentent avec chaque soluté (forces d'attraction intermoléculaires différentes).

Les plus courants sont le charbon actif, les tamis moléculaires, le gel de silice, l'alumine. Ils doivent être soigneusement granulés et tamisés avant remplissage de la colonne.

L'activation, est importante car elle permet de faire apparaître les propriétés adsorbantes. Elle est réalisée par chauffage, soit avant, soit après remplissage. On peut utiliser des adsorbants modifiés par adjonction d'une trace de phase stationnaire qui a souvent pour but d'améliorer la symétrie des pics.

La chromatographie gaz-solide sur adsorbant est surtout utilisée pour l'analyse des gaz permanents et composés légers, mais il semble qu'on puisse également l'utiliser pour des composés lourds. Les adsorbants ont l'avantage de ne pas donner de bruit de fond, même aux températures élevées (pas de décharge de phase stationnaire) et permettent des analyses très rapides. Les inconvénients sont les pics parfois dissymétriques dus aux isothermes d'adsorption non linéaires. On peut également reprocher aux adsorbants la difficulté d'obtenir des colonnes identiques due à l'activation non reproductible.

2 - COLONNES CAPILLAIRES

Dans une colonne capillaire, il n'y a pas de remplissage en poudre : le tube lui-même sert de support à la phase stationnaire : la phase stationnaire est uniformément répartie sur les parois internes de la colonne par évaporation d'un film de solution. Il existe aussi des hybrides : colonne de verre remplie et étirée, formant une colonne capillaire remplie, excellente pour les analyses très rapides. D'autres modifications sont obtenues par le dépôt de carbone sur la paroi (pyrolyse de trichloroéthylène), le traitement de la paroi de verre par l'acide hydrofluorique, ou la formation d'une couche d'oxyde dans le cas de capillaires en cuivre.

Les tubes utilisés ont 0,25 ou 0,5 mm de diamètre intérieur et leur longueur peut atteindre plus de 100 mètres car la perte de charge est très faible (pas de remplissage). Cela permet d'obtenir une efficacité considérable : plusieurs centaines de milliers de plateaux théoriques rendant possible des séparations d'isomères, ou des corps de structure très voisine, non résolus par d'autres techniques.

Le film de phase stationnaire doit être très mince pour obtenir un équilibre gaz-liquide rapide et le diamètre de la colonne doit être petit pour obtenir une grande efficacité. Ces deux conditions conduisent à des capacités de travail très faibles : on ne peut injecter dans la colonne que des quantités de l'ordre du millième de micro-litre. Il faut donc avoir un détecteur très sensible.

D'autre part, le débit optimal de gaz vecteur est très petit (de l'ordre de $0,2 \text{ cm}^3/\text{mn}$ pour une colonne de $0,25 \text{ mm}$ de $\varnothing$ intérieur) c'est-à-dire 100 fois plus faible que pour une colonne de $1/8$ de pouce. Cela a deux conséquences :

- 1) nécessité d'un diviseur d'entrée ne laissant pénétrer dans la colonne que le centième environ du débit passant dans la chambre d'injection et le centième de la quantité injectée. L'avantage obtenu est double : le balayage de l'injecteur est fait également à $20 \text{ cm}^3/\text{min}$.
- 2) nécessité de ne pas avoir de volume mort entre la sortie de la colonne et la flamme du détecteur.

FACTEURS INFLUENCANT LA SEPARATION

3.1. - Choix de la température de la colonne

En règle générale, la séparation sera meilleure à une température moyenne, fonction de la volatilité des substances à étudier : basse pour les composés très volatiles, élevée pour les composés lourds.

Une augmentation de la température accélère la sortie des pics, ce qui conduit à une analyse plus rapide mais diminue les différences de volatilité relatives des constituants.

3.2 - Choix de la pression d'entrée, débit optimal du gaz vecteur

Ne voulant pas entrer dans le détail pour cette section de notre Manuel d'Instructions, nous n'approfondirons pas ici ces deux questions. Il en est de même avec les autres questions, comme par exemple les techniques d'imprégnation et de remplissage, l'amélioration des performances d'une colonne, l'identification des composés, l'analyse quantitative, le piégeage des composants à la sortie de la colonne (problèmes des colonnes préparatives, etc...).

L'utilisateur intéressé est invité à nous contacter. Nous serons heureux de le conseiller ou l'aider à résoudre ses problèmes spéciaux dans notre laboratoire d'applications.