

Chromatographie en phase gazeuse

par **Jean TRANCHANT**

Ancien Président du GAMS (Groupe pour l'avancement des méthodes scientifiques d'analyse)

1. Description d'un chromatographe en phase gazeuse	PE 1 485 - 2
2. Symbolique. Grandeurs de rétention	— 2
3. Appareillage	— 4
3.1 Four.....	— 4
3.2 Alimentation en gaz vecteur.....	— 4
3.3 Systèmes d'injection	— 4
3.4 Détection	— 6
3.5 Alimentations et sorties électriques ou électroniques	— 9
3.6 Accessoires divers.....	— 9
3.7 Tendances actuelles de l'appareillage	— 10
4. Éléments théoriques indispensables au praticien	— 10
4.1 Efficacité des colonnes.....	— 10
4.2 Résolution des colonnes.....	— 11
4.3 Variation de l'efficacité en fonction du débit du gaz vecteur.....	— 11
4.4 Cas des colonnes capillaires.....	— 12
4.5 Variation de l'efficacité en fonction de la température	— 12
4.6 Autres facteurs influant sur l'efficacité d'une colonne.....	— 12
5. Matériaux de la séparation chromatographique.	
Mise en œuvre	— 13
5.1 Généralités sur les colonnes	— 13
5.2 Supports chromatographiques	— 13
5.3 Phases stationnaires	— 13
5.4 Adsorbants.....	— 14
5.5 Imprégnation des supports et remplissage des colonnes	— 15
5.6 Colonnes capillaires	— 15
5.7 Performances des colonnes	— 16
6. Analyse qualitative. Identification	— 17
6.1 Utilisation des grandeurs de rétention	— 17
6.2 Détecteurs sélectifs. Couplages	— 18
6.3 Méthode des empreintes digitales.....	— 22
6.4 Pièges de l'analyse qualitative	— 22
7. Analyse quantitative	— 22
7.1 Mesure de l'aire des pics	— 23
7.2 Coefficient de proportionnalité	— 23
7.3 Performances de l'analyse quantitative	— 25
8. Préparation de l'échantillon	— 25
9. Évolutions et applications	— 26
9.1 Diverses formes de chromatographie	— 26
9.2 Développement des colonnes capillaires. Commentaires.....	— 26
9.3 Automatisation des analyses.....	— 27
9.4 Applications non analytiques.....	— 27
Pour en savoir plus	Doc. PE 1 485

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode de séparation dont les principes généraux sont les mêmes que ceux énoncés pour la chromatographie en général, c'est-à-dire fondés sur la migration différentielle des constituants du mélange à analyser au travers d'un substrat choisi. La particularité du procédé est d'opérer en totalité sur des produits volatilisés, ce qui implique de maintenir une température minimale convenable, mais sans qu'il y ait volatilisation du substrat, et de travailler en circuit étanche aux gaz.

Prévue en 1941 par Martin et Syngé, la CPG s'est surtout développée à partir de 1952, sous l'impulsion de James et Martin. Elle a pris un essor considérable, notamment entre 1960 et 1970, pour devenir l'une des méthodes de séparation les plus utilisées. Nullement concurrente de la chromatographie en phase liquide à haute performance, ni de la chromatographie sur couche mince (cf. articles spécialisés de ce traité), elle a son domaine propre. En particulier, le développement considérable des colonnes capillaires ces dernières années en fait le procédé de choix pour la recherche des ultratrace, thème de base des études de pollution. Pour ce faire, on y adjoint souvent en couplage des méthodes spectro-métriques de détection et d'identification.

Aucun chromatographe ne peut, à l'heure actuelle, suivre tous les articles concernant la CPG. La bibliographie ne peut s'effectuer qu'à l'aide d'un ordinateur au sein des deux ou trois cent mille références qui constituent le fonds général. Pour une première démarche, pour des renseignements généraux sur la technique, on peut utiliser les indications données en fin de cet article, concernant des titres de livres récents et de quelques mémoires permettant de s'orienter pour des recherches plus détaillées.

1. Description d'un chromatographe en phase gazeuse

Les différentes parties du chromatographe (figure 1) sont explicitées dans les paragraphes 3 et 5. Celui-ci traite spécialement de sa pièce maîtresse, la **colonne**, dans laquelle est enfermé le substrat qui va engendrer le processus de migration différentielle des éléments du mélange à analyser. Ces éléments, appelés **solutés**, sont obligés de parcourir la colonne par la poussée d'un gaz inerte, intitulé **gaz porteur** ou **gaz vecteur**. C'est donc le cœur du chromatographe, puisque c'est ici que se feront, ou ne se feront pas, les séparations recherchées.

Nous verrons au paragraphe 3 comment un **injecteur** approprié permet d'introduire le mélange à analyser dans le circuit gazeux, sans rupture de celui-ci. Nous verrons aussi comment un **détecteur** permet le repérage sur un enregistreur, avec tracé du **chromatogramme**, des solutés au fur et à mesure de leur sortie de la colonne, celle-ci étant conditionnée à des températures données à l'aide d'un **four**.

Les paragraphes 6 et 7 montreront comment on dépouille les chromatogrammes qualitativement et quantitativement.

2. Symbolique. Grandeurs de rétention

Les solutés, introduits dans le flux de gaz porteur, sont retenus par le matériau contenu dans la colonne (cf. § 4). Il s'établit un équilibre, ou pseudo-équilibre, entre la concentration des molécules du soluté dans la phase fixe et la concentration des molécules du même soluté dans la phase gazeuse, ou **phase mobile**, le rapport des deux s'appelant **coefficient de partage K**.

Si les conditions d'équilibre thermodynamique sont remplies de façon idéale, les molécules du soluté se dispersent de façon gaussienne et leur distribution à la sortie de la colonne peut être figurée par une courbe de Gauss, qui est un **pic**. On utilise des détecteurs (cf. § 3) dont le signal donne directement de tels pics sur l'enregistreur.

Comme les conditions d'équilibre thermodynamique ne sont que rarement idéales, les pics sont légèrement déformés soit vers l'aval (**trainée**), soit vers l'amont (**front diffus**). La figure 2 illustre ces formes de pics.

L'appareillage utilisé permet de maîtriser à la fois les conditions de température et les conditions pneumatiques, tandis que l'enregistreur déroule son papier suivant une fonction linéaire du temps. Il en résulte que le chromatogramme peut fournir beaucoup d'indications sur le comportement du soluté dans le chromatographe, pour le type de colonne considéré.

Sur la figure 3, on note que l'abscisse du chromatogramme peut être exprimée en temps, et on appelle **temps de rétention t_R** celui qui s'est écoulé entre le moment d'injection du soluté et le moment où le maximum de concentration du soluté est sorti de la colonne (sommet du pic). C'est le temps de sortie du soluté, par convention, ou encore le temps de séjour du produit concerné dans l'appareil.

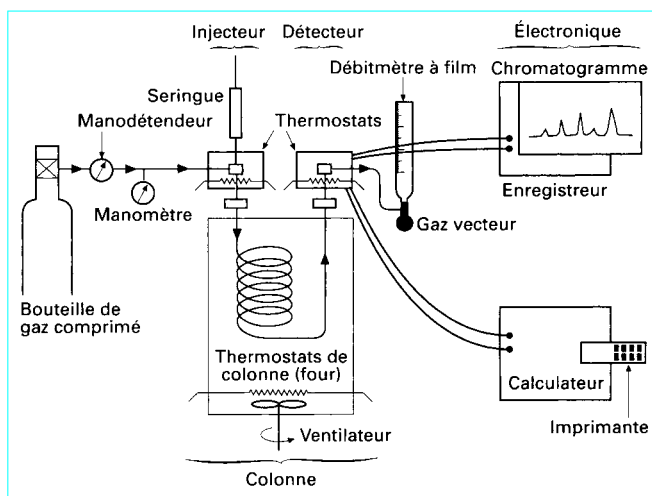


Figure 1 - Principe du chromatographe

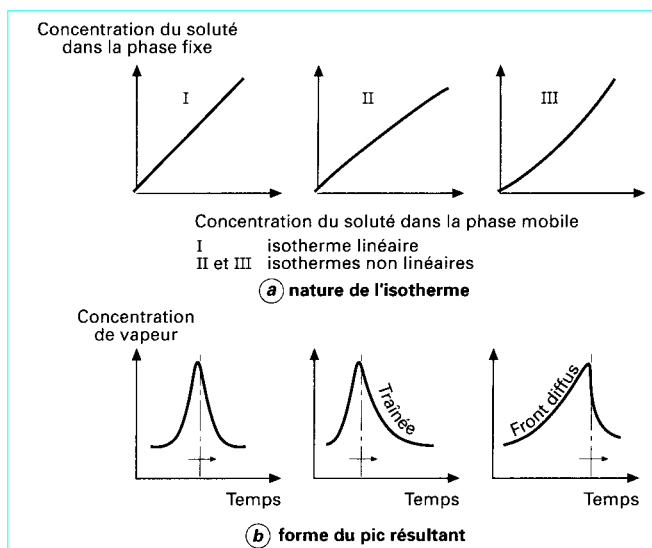


Figure 2 - Forme des pics suivant la forme de l'isotherme d'absorption

Comme le papier de l'enregistreur se déroule avec un mouvement d'horlogerie, avec une vitesse u_e , la distance mesurée sur le chromatogramme entre le point d'injection et le sommet du pic est proportionnelle à t_R . On l'appelle **distance de rétention d_R** :

$$d_R = u_e t_R$$

Si le flux de gaz vecteur dans la colonne est constant (ce qui est le cas en **chromatographie isotherme et isobare**) et mesuré par son débit D_s en sortie de la colonne, au temps t_R est associé un volume de gaz porteur, le **volume de rétention V_R** tel que :

$$V_R = t_R D_s = D_s \times d_R / u_e$$

C'est le volume de gaz vecteur nécessaire pour que le soluté traverse tout l'appareil (injecteur + colonne + détecteur + raccords), compte tenu du freinage provoqué par les interactions entre le composé et le contenu de la colonne.

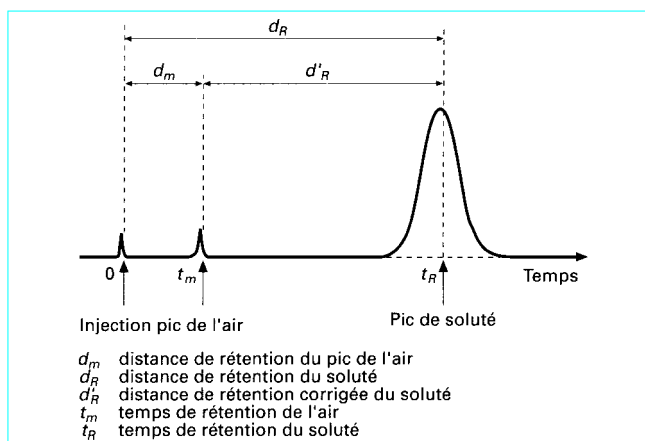


Figure 3 - Grandeurs de rétention brutes et réduites (sur le papier enregistreur)

Notons que, si de telles interactions sont nulles, il faut quand même un certain temps t_m pour que le soluté parcoure tous les éléments ci-dessus, pendant lequel s'est écoulé un volume de gaz porteur $V_m = t_m D_s$, qui est la mesure du **volume mort** de l'appareil. Un tel produit donne un pic de distance de rétention d_m . On l'appelle souvent **pic de l'air**, car, dans un très grand nombre de cas, ni l'azote ni l'oxygène ne sont retenus par les matériaux de remplissage des colonnes, et, n'étant pas séparés, ils donnent un seul pic qui permet de calculer V_m . On peut être amené à choisir le méthane comme repère du volume mort quand le détecteur ne donne pas de signal au passage de l'air.

Si l'on soustrait V_m de V_R , on introduit une correction qui permet de calculer le volume de gaz vecteur lié à la rétention du soluté par le remplissage même de la colonne. C'est le **volume de rétention corrigé** (ou **réduit**) $V'_R = V_R - V_m$, auquel on associe le temps de rétention corrigé $t'_R = t_R - t_m$ et la distance de rétention corrigée $d'_R = d_R - d_m$.

La colonne introduisant une perte de charge dans le circuit, l'écoulement gazeux n'est pas constant tout au long de la colonne, et, pour en tenir compte, on doit faire une correction supplémentaire, qui procure le **volume de rétention net** (ou **absolu**) $V_N = j V'_R$, où j est le **coefficient de perte de charge** (appelé encore **facteur de James et Martin**) calculé par :

$$j = \frac{3 P^2 - 1}{2 P^3 - 1}$$

avec $P = \frac{p_e}{p_s}$,
 p_e pression d'entrée du gaz vecteur dans la colonne,
 p_s pression de sortie (très souvent, pression atmosphérique).

On peut ramener le volume de rétention net à l'unité de masse du remplissage actif dans la colonne et à 0 °C, et l'on obtient le **volume de rétention spécifique** :

$$V_g = V_N \frac{273}{m_f T_c}$$

avec m_f masse de remplissage actif,
 T_c température de la colonne, en kelvins.

Suivant la théorie chromatographique, V_g est une caractéristique physique du soluté considéré vis-à-vis de la nature du remplissage actif (uniquement en chromatographie isotherme et isobare).

Si, comme c'est souvent le cas, on peut assimiler le volume gazeux de la colonne V_G au volume mort V_m de l'appareil, on peut relier le volume de rétention au coefficient de partage K par l'équation :

$$V_R = V_m + KV_f$$

avec V_f volume du remplissage actif de la colonne, c'est-à-dire que :

$$V_R' = KV_f$$

3. Appareillage

En reprenant les diverses parties notées sur la figure 1 nous décrivons successivement les pièces essentielles du chromatographe, sauf la colonne qui est traitée au paragraphe 5.

3.1 Four

Sauf pour quelques appareils de recherche, le four des chromatographes (ou l'enceinte à température contrôlée des colonnes) est à bain d'air, pourvu de résistances chauffantes et d'un système de ventilation et de brassage pour l'homogénéisation de la température. La régulation de cette dernière est assurée à l'aide d'un régulateur électronique, par l'intermédiaire d'un couple thermoélectrique, ou d'une sonde équivalente, autour duquel la variation n'excède pas $\pm 0,2$ °C, pour un intervalle de fonctionnement allant de la température ambiante jusqu'à 500 °C. En fait, ce système n'empêche pas le développement d'un gradient thermique dans le four, qui peut être de quelques degrés vers 250 °C.

Une alimentation cryogénique peut permettre de régler l'enceinte à une température inférieure à la température ambiante.

Au lieu de maintenir la température constante dans l'enceinte, on peut l'astreindre à suivre une loi de variation donnée, qui comporte souvent des paliers à température constante encadrant une ou plusieurs montées généralement linéaires (gradient constant), pour obtenir une **chromatographie à température programmée**. Cela implique un système de refroidissement, qui peut être la simple ouverture de la porte du four, en fin d'analyse, pour revenir à la température de départ. On note que, dans ce cas de programmation de température, il y a souvent un décalage entre la température affichée à un instant donné dans le four et la température réelle de la colonne.

Un chromatographe comporte souvent une enceinte complémentaire pour assurer la régulation de la température de l'injecteur, et quelquefois une autre pour contenir le détecteur, notamment quand il s'agit d'un catharomètre (§ 3.4.1).

Les parois du four doivent être traversées par les tubulures d'entrée et de sortie du gaz vecteur. Nous verrons au paragraphe 3.6 les systèmes de connexion utilisés.

3.2 Alimentation en gaz vecteur

Hydrogène, hélium, azote sont les gaz vecteurs les plus utilisés (les paragraphes 3.4.1 et 3.4.2 expliquent le choix à faire suivant les cas). Ils sont de toute façon prélevés dans une bouteille sous pres-

sion contenant du produit de pureté connue. Un manodétendeur à deux ou trois étages permet d'obtenir la pression d'entrée cherchée, souvent de l'ordre de quelques bars, avec une régulation du débit qui doit être très bonne quand on travaille en chromatographie isotherme, notamment avec un détecteur à conductivité thermique.

Un manomètre, placé en amont de l'injecteur, permet d'avoir une indication, peu précise, de la pression d'entrée dans la colonne.

À l'aide de systèmes pneumatiques ou électroniques, on peut, inversement, appliquer au débit de gaz une loi de variation donnée, pour obtenir la **chromatographie à débit programmé**.

On note que, sans un régulateur spécial de débit, ce dernier varie également quand on opère en programmation de température.

On peut avoir avantage à sécher le gaz vecteur, en le faisant traverser une petite colonne de tamis moléculaire, ou à le purifier des hydrocarbures grâce à une colonne de charbon actif. Il ne faut pas oublier de régénérer périodiquement ces colonnes.

3.3 Systèmes d'injection

Le mélange à introduire dans un chromatographe, sans interrompre le flux gazeux, peut être sous forme d'un gaz, d'un liquide ou quelquefois même d'un solide, pourvu que, dans ces deux derniers cas, la vaporisation totale soit assurée de façon aussi instantanée que possible. On va donc dessiner des systèmes d'injection accomplissant toutes ces fonctions.

3.3.1 Injecteurs pour colonnes à remplissage

■ Injecteur pour mélange gazeux

On appelle fréquemment **vannes d'injection** les systèmes de robinets à voies multiples qui permettent, par un simple mouvement de rotation, de faire passer un échantillon de gaz, soit d'une pipette à gaz, soit d'un circuit parallèle, dans le circuit gazeux du chromatographe. Le volume de la boucle d'échantillonnage est de quelques centimètres cubes au maximum (figure 4).

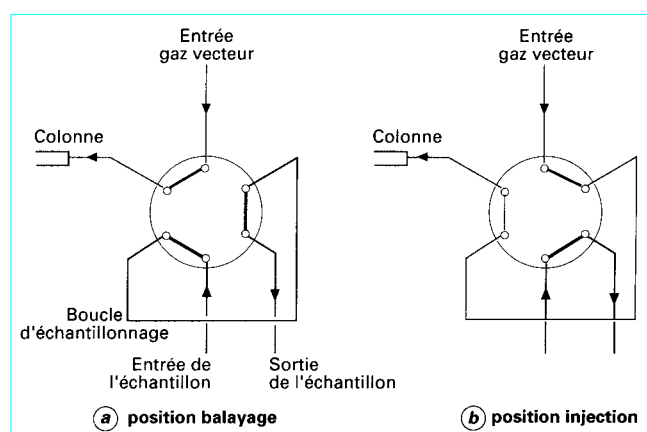


Figure 4 - Vanne d'injection à six voies

On peut aussi utiliser une **seringue à gaz**, en conjonction avec une chambre d'injection telle que celle décrite au paragraphe suivant.

■ Chambre d'injection pour liquides ou solutions

C'est le système le plus utilisé. La figure 5 le décrit dans son principe essentiel : le gaz vecteur, de préférence préchauffé, entre dans une chambre chauffée, obturée par une pastille d'élastomère, le **septum**, qui assure l'étanchéité. À l'aide d'une seringue hypodermique de petite capacité, on pique au travers de la membrane, de telle manière que l'extrémité de l'aiguille arrive au-dessous du niveau de l'arrivée du gaz porteur, puis on pousse le piston pour réaliser l'injection.

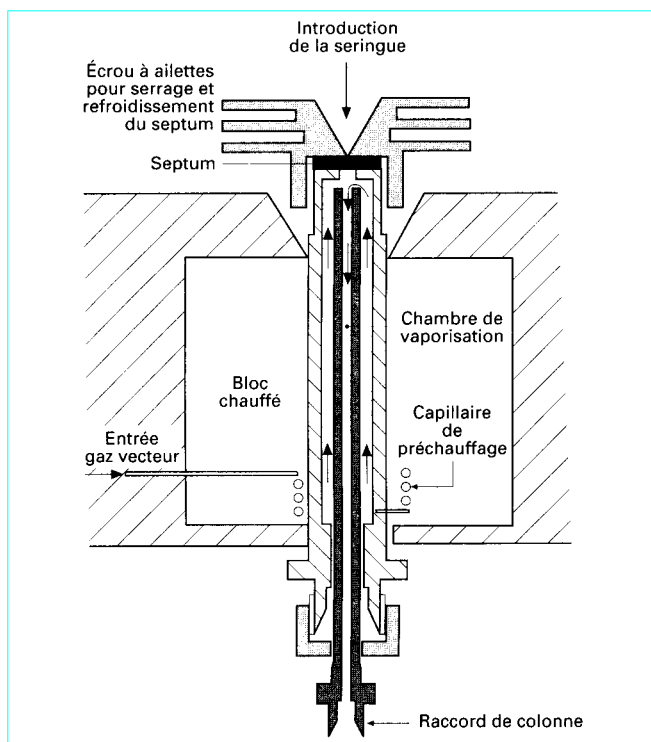


Figure 5 – Injecteur à liquides classique

Une condition demandée à la chambre d'injection est d'avoir un volume interne aussi petit que possible, pour limiter les volumes morts de l'appareil. Pour assurer la vaporisation instantanée de l'échantillon, l'injecteur est habituellement maintenu à une température au moins 30 °C plus élevée que celle du four contenant la colonne.

Le septum doit avoir une bonne résistance à la température maximale choisie, en particulier garder le plus longtemps possible l'aptitude à se refermer dès que l'aiguille de la seringue est retirée. Si l'on observe des fuites dans le circuit gazeux, il faut changer le septum suivant une périodicité qui est fonction du traitement thermique et mécanique qu'on lui fait subir.

Les **seringues à liquide** sont présentées de diverses façons, dont la figure 6 donne un exemple. Elles ont une capacité s'échelonnant de 10 à 0,5 µL, les quantités injectées étant de l'ordre du microlitre ou même d'une fraction de microlitre (moins de 1 mg de substance).

Les **seringues à gaz** sont du même type, d'une capacité d'une centaine de microlitres. Leur piston est simplement muni d'un embout en *Téflon*, qui assure une certaine étanchéité au gaz.

Remarque : dans tous les cas, il ne faut jamais oublier de bien nettoyer les seringues avec un solvant volatil entre chaque injection, puis de les sécher convenablement.

3.3.2 Injecteurs pour colonnes capillaires

Le film de phase stationnaire dans les colonnes capillaires classiques est très mince, son épaisseur est de l'ordre du micromètre. Il en résulte des échanges presque instantanés entre la phase mobile et la phase fixe, d'où des pics très étroits avec une efficacité unitaire élevée et des possibilités d'analyse très rapide (cf. § 4). La contrepartie est un facteur de capacité, c'est-à-dire la limite de saturation de la colonne, très petit. Les masses injectables, qui sont de l'ordre de 0,1 à 1 mg pour les colonnes à remplissage, ne sont plus ici que de 0,01 ou 0,001 mg. Il est évident qu'aucune seringue ne permet de telles injections de façon non aléatoire.

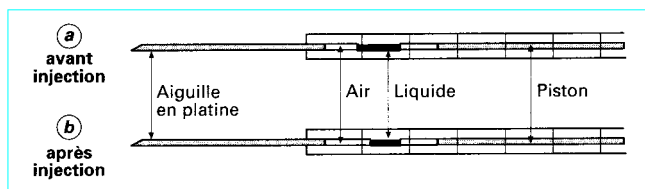


Figure 6 – Utilisation d'une seringue de 10 µL

On est par conséquent conduit à utiliser des techniques plus sophistiquées, qui ne sont pas exemptes d'inconvénients.

■ Systèmes à division de flux

Connus sous le terme anglais de *splitter*, ils comprennent une chambre d'injection à septum du même type que décrit par la figure 5, mais une vanne à aiguille montée sur un événement placé avant l'entrée de la colonne permet de ne diriger sur cette dernière qu'une fraction du produit injecté. Ces systèmes sont simples, mais il existe un risque non négligeable de ségrégation des constituants de masses différentes de la composition à analyser (figure 7).

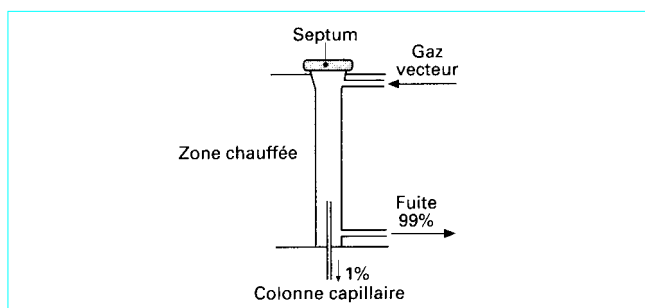


Figure 7 – Injecteur diviseur ou *splitter* : principe

■ Systèmes sans division

Les injecteurs *split-splitless* évitent en principe le risque de ségrégation au prix d'une manœuvre un peu plus compliquée qui permet

d'évacuer une partie de l'échantillon vers l'extérieur, soit en piégeant à froid les solutés en tête de colonne avant de les volatiliser, soit en utilisant un effet solvant. Il est assez difficile d'obtenir une bonne reproductibilité des temps de rétention par cette méthode, surtout pour les produits situés au début du chromatogramme.

■ **Injection dans la colonne**

Connus sous le nom d'injecteurs *on-column*, ce sont sans doute les plus populaires actuellement pour les colonnes capillaires classiques. La figure 8 en donne une représentation schématique.

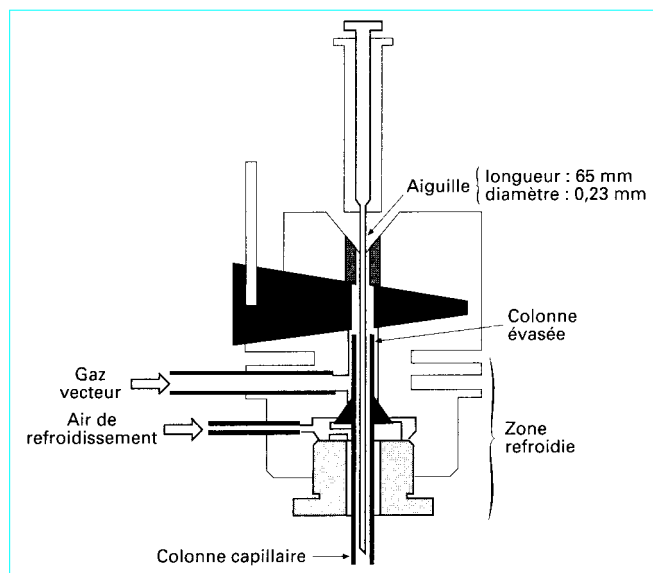


Figure 8 - Injecteur on column

Grâce à une seringue dont le diamètre extérieur de l'aiguille métallique est de 0,23 mm, on injecte l'échantillon au travers de la vanne d'arrêt rotative dans une zone refroidie de la tête de colonne. On utilise environ 5 µL de solution dans un solvant qui sera éliminé avant que le produit lui-même ne soit volatilisé dans la colonne. Des variantes permettent de s'adapter aux différents types de colonnes. Les avantages de cette méthode comprennent une bonne reproductibilité de l'injection, une moins grande exposition de l'échantillon à des températures élevées, et la suppression des effets du septum, quelquefois indésirables.

■ **Autres types d'injecteurs**

Nous citons simplement l'injecteur à aiguille de verre sur laquelle on dépose avec une seringue classique l'échantillon à analyser ; on vaporise le solvant par un courant de gaz, puis on pousse l'aiguille dans la zone chauffée de la tête de colonne (figure 9).

L'injecteur à température programmée (PTV) permet des injections avec ou sans division, avec élimination du solvant avant l'entrée dans la colonne. Il est très efficace, mais peu adapté aux analyses très rapides.

■ **Commentaires**

La diversité des techniques proposées montre à elle seule la complexité du problème, en particulier quand on veut faire des analyses quantitatives. C'est le risque de modification de la composition pondérale de l'échantillon qui subsiste et qui conduit certains à préférer les colonnes à remplissage dans ce cas. C'est aussi ce qui a conduit à développer des colonnes macrocapillaires, à phase stationnaire

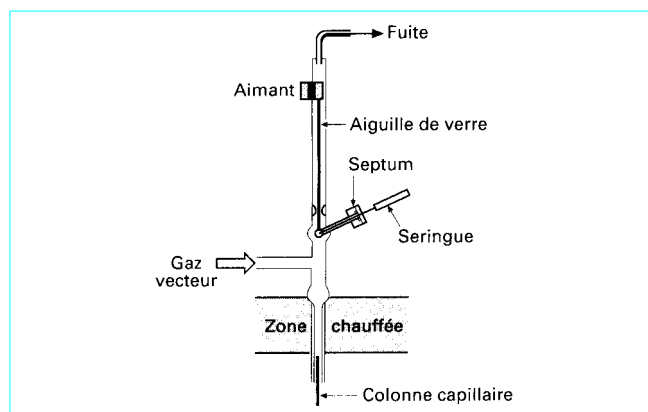


Figure 9 - Injecteur à aiguille de verre

greffée, dont le film est plus épais que dans les capillaires classiques, permettant des injections de volume un peu plus important.

3.3.3 Automaticité. Robotisation

À la fois dans un but d'amélioration de la reproductibilité de l'injection et dans un but d'accroissement de la productivité, la plupart des chromatographes de laboratoire sont équipés de passeurs d'échantillons, robots qui effectuent toutes les opérations successives : prélèvement de l'échantillon, injection, nettoyage de la seringue, etc. Cela permet, par exemple, d'analyser la nuit, en l'absence du personnel, les produits fabriqués au cours de la journée.

Des vannes-tiroirs (figure 10) sont utilisables, entre autres, pour l'automaticité du prélèvement dans les analyses en ligne. Dans ce cas, il est nécessaire de prévoir des contrôles périodiques à l'aide d'étalons pour tenir compte de la dérive éventuelle des colonnes. La méthode du *standard différé* est bien adaptée à ce problème.

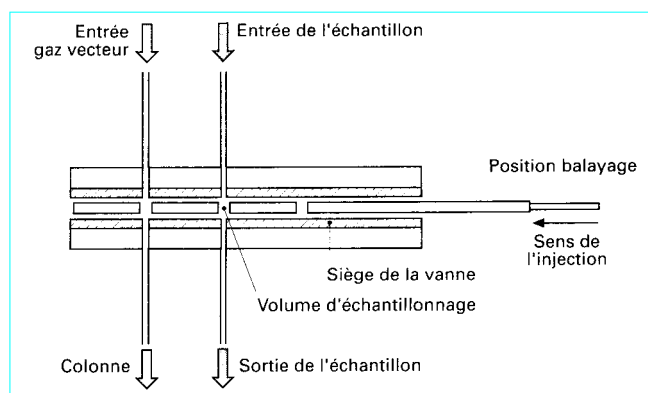


Figure 10 - Vanne tiroir pour injection de liquide

3.4 Détection

Les effluents sortant à tour de rôle de la colonne doivent être repérés et ce repère transformé en un signal électrique que l'on puisse enregistrer pour constituer le chromatogramme. C'est la fonction du

détecteur. Dans certains cas, on s'attache à ce que cet appareil donne un signal proportionnel à la quantité globale de chacun des éléments du mélange séparé : c'est un **détecteur intégral** ; ou alors, et c'est en pratique le système utilisé, il donne un signal suivant l'évolution de la concentration massique ou volumique du soluté qui le traverse, en fonction du temps : c'est le **détecteur différentiel**, qui donne un tracé idéalement sous forme d'une succession de courbes de Gauss, qui sont les pics.

Pratiquement toute propriété physique, et quelquefois chimique, des solutés peut servir à constituer un système de détection. Mais un certain nombre seulement de procédés ont reçu un développement industriel, soit qu'il s'agisse de **détecteurs universels**, ou presque universels, soit qu'il s'agisse d'appareils ne donnant un signal (une réponse) que pour une ou plusieurs familles de produits bien déterminés, ce sont les **détecteurs sélectifs**.

Parmi les premiers, nous décrivons les deux détecteurs les plus courants : le catharomètre et le détecteur à ionisation de flamme. Nous citerons ensuite quelques modèles de détecteurs sélectifs avec leurs principes. Puis nous énumérerons d'autres systèmes (cf. aussi [Doc. PE 1 485]), avant d'indiquer quelques éléments nécessaires à la pratique de la détection.

3.4.1 Détecteur à conductivité thermique. Catharomètre

C'est un appareil simple et robuste, à réponse universelle, mais relativement peu sensible [Doc. PE 1 485, Tableau A].

Il est fondé sur une comparaison continue entre le flux de chaleur emporté par le gaz vecteur pur et le flux de chaleur emporté par le gaz vecteur chargé des molécules du soluté. Ces flux de chaleur sont produits par des résistances électriques, ou des thermistances, parcourues par un courant continu très stable et placées dans un environnement tel que les pertes par conduction soient constantes, donc en enceinte thermostatée avec précision (si possible à $\pm 0,1$ °C près). La réponse du catharomètre est proportionnelle à la concentration du soluté dans le gaz vecteur qui passe dans le détecteur.

La figure 11 schématise un catharomètre de modèle simple, avec divers montages des filaments.

Les résistances sont montées en pont de Wheatstone et celui-ci permet de suivre l'évolution du courant en fonction de la variation ohmique consécutive aux variations de température autour des filaments. Un galvanomètre ou un potentiomètre enregistreurs suivent le courant dans le pont.

Pour obtenir la plus grande réponse pour un soluté donné, il est donc nécessaire qu'il y ait la plus grande différence possible entre la conductivité thermique de ce soluté et celle du gaz vecteur. Pour cette raison, on utilise pratiquement toujours l'hydrogène ou l'hélium comme gaz vecteur avec le catharomètre, car leur conductivité thermique est respectivement environ onze fois et dix fois plus grande que celle de presque tous les autres gaz ou vapeurs.

À signaler, un catharomètre plus sensible, vendu par Hewlett Packard, et ne comportant qu'un seul filament alternativement balayé par le gaz de référence et par l'effluent de la colonne grâce à un système de commutation pneumatique (dix fois par seconde). Une démodulation synchrone du signal y est adjointe. La figure 12 en donne un schéma.

Par ailleurs, MTI présente un catharomètre à très petit volume mort (230 nL), permettant son utilisation avec une colonne capillaire.

3.4.2 Détecteur à ionisation de flamme

C'est un détecteur beaucoup plus sensible que le catharomètre, mais moins universel, car il ne donne pas de réponse aux composés inorganiques, ni aux gaz permanents.

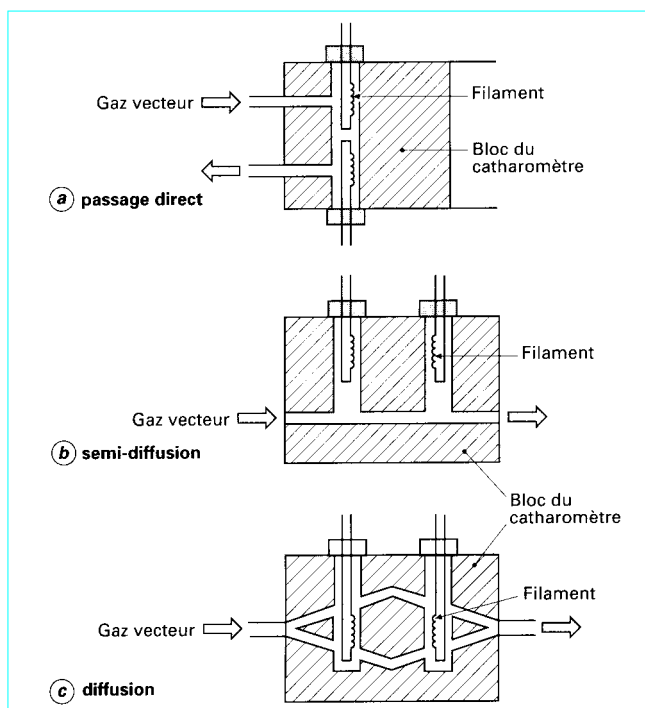


Figure 11 – Dispositions possibles des filaments dans un catharomètre

Il a aussi l'inconvénient, contrairement au catharomètre, de détruire le soluté qui le traverse, car son principe est de brûler, dans une flamme d'hydrogène, l'effluent apporté par de l'azote. Sous l'effet d'un champ électrostatique, il se forme des ions carbone de charge positive qui sont précipités sur une électrode où ils créent un courant d'ionisation que l'on amplifie grâce à un électromètre amplificateur. Sur un enregistreur, on obtient un signal proportionnel au débit-masse de soluté dans le détecteur. En fait, il n'est pas exactement proportionnel au nombre d'atomes de carbone du composé concerné, car il y a une influence défavorable des autres atomes que C et H.

On peut représenter simplement un tel système par la figure 13.

Par rapport au catharomètre, il est donc nécessaire d'avoir une bouteille d'hydrogène en plus de celle du gaz vecteur. Il faudra aussi souffler un peu d'air ou d'oxygène pour assurer la combustion de l'hydrogène. Généralement on utilise de l'air reconstitué.

Par contre, le détecteur à ionisation de flamme n'est pas sensible aux faibles variations de température (de l'ordre de quelques degrés Celsius), et il est inutile de le placer dans une enceinte thermostatée. À ce point de vue, il est particulièrement favorable aux analyses en programmation de température, notamment en utilisant deux colonnes en parallèle, dont l'une n'est parcourue que par le gaz vecteur et dont les deux détecteurs sont montés en opposition.

3.4.3 Détecteurs sélectifs

■ Nous ne ferons que citer le **détecteur à capture d'électrons**, dans lequel on crée des électrons libres grâce à une source telle que le tritium ou le ^{63}Ni . Quand ce détecteur est traversé par des substances ayant une affinité pour les électrons libres, il se produit des ions qui, comme pour le détecteur à ionisation de flamme, dans le champ électrostatique existant, sont recueillis par une électrode et forment un courant d'ionisation à amplifier convenablement (figure 14).

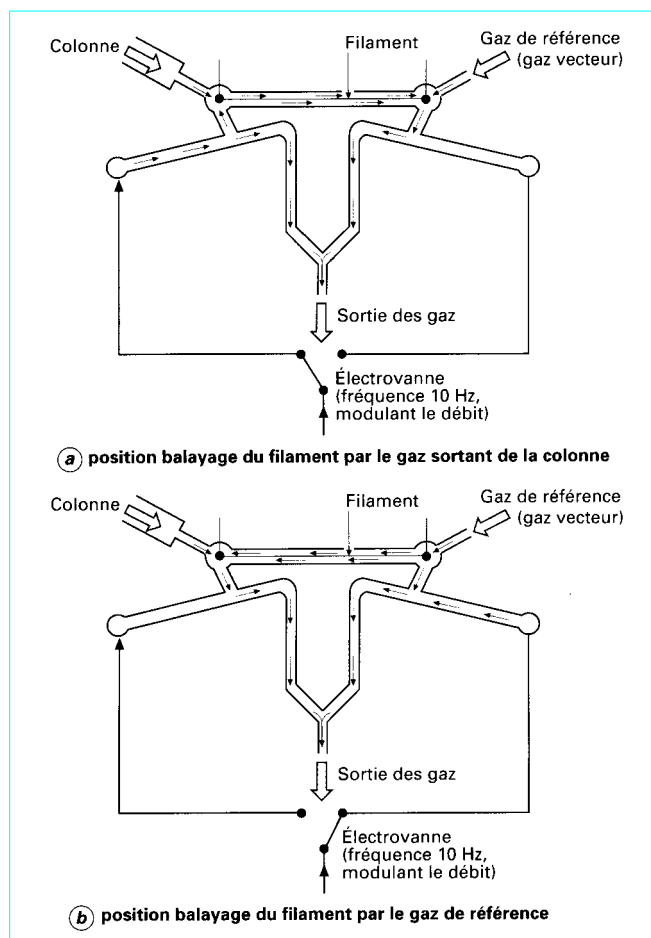


Figure 12 – Fonctionnement d'un catharomètre à un seul filament

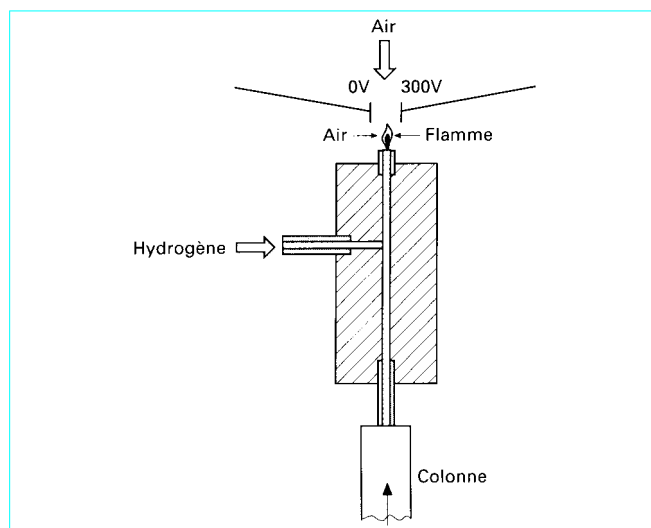


Figure 13 – Détecteur à ionisation de flamme

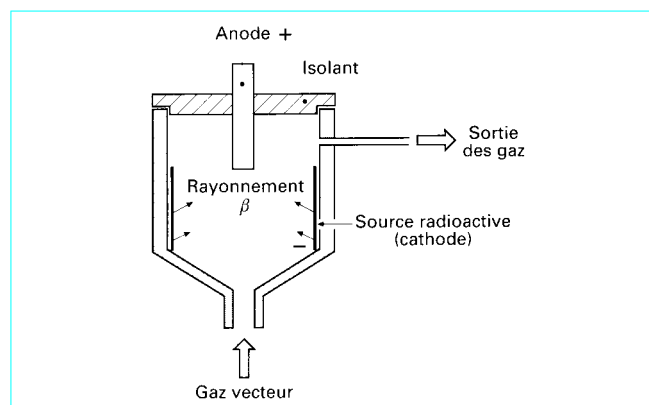


Figure 14 – Détecteur à capture d'électrons

La réponse est donc limitée aux solutés ayant des affinités pour les électrons libres, c'est-à-dire aux composés électronégatifs, comme les dérivés halogénés, nitrés etc. La sensibilité est alors considérable, mais la linéarité de la réponse est médiocre.

■ Le **détecteur thermo-ionique** ressemble au détecteur à ionisation de flamme, en ce qu'il y a également combustion de l'effluent dans une flamme d'hydrogène, mais à très faible débit de celui-ci pour que la flamme soit très froide. Ainsi, les hydrocarbures ne s'ionisent pratiquement pas. Mais la flamme est entretenue par chauffage électrique d'une pastille de sel alcalin (césium ou rubidium), qui libère des électrons susceptibles d'entrer en réaction avec des composés azotés ou phosphorés. Puis, là encore, il y a collection des ions formés et amplification du courant d'ionisation. La sensibilité est très élevée.

■ Le **détecteur à photométrie de flamme** filtre, à travers des fenêtres spéciales, la lumière produite par la combustion du soluté dans une flamme air-hydrogène riche en ce dernier. Un tube photomultiplicateur permet de mesurer l'intensité de la lumière transmise, proportionnelle à la quantité d'espèce brûlée par unité de temps.

On peut ainsi détecter avec une grande sensibilité les composés soufrés ou les composés phosphorés.

■ Les **détecteurs électrochimiques** permettent d'obtenir des réponses sélectives pour les composés azotés, chlorés ou soufrés, et d'autres, tels que le **détecteur à ionisation d'argon ou d'hélium**, détectant des traces de gaz permanents, de même que le **détecteur à ionisation par haute fréquence**. Pour les atomes métalliques, on pourra utiliser le **détecteur à plasma excité par micro-ondes**.

On utilise certains spectromètres (masse, infrarouge, etc.) comme détecteurs en chromatographie (cf. § 6.2).

3.4.4 Un détecteur particulier : la balance de densité des gaz

Peu sensible (du même ordre que le catharomètre à filaments ; § 3.4.1), la balance de densité des gaz a l'avantage d'être un détecteur universel, non destructif, et d'être le seul détecteur dont la réponse puisse être calculée rigoureusement à partir des formules chimiques des solutés qui le traversent. Pour ces raisons, elle a son utilité dans les **analyses industrielles en ligne**.

Suivant la figure 15, le gaz vecteur pur pénètre dans l'appareil et se divise en deux flux a_1 et a_2 qui passent sur des filaments de catharomètre. Le gaz sortant de la colonne est divisé également en deux flux b_1 et b_2 .

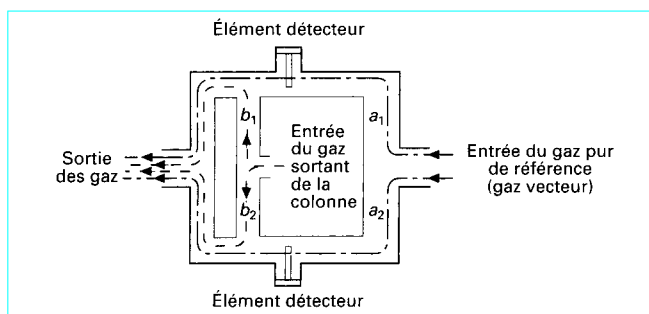


Figure 15 – Balance de densité des gaz

Il y a équilibre thermique tant qu'il ne passe que du gaz vecteur pur. La balance étant maintenue verticale, un soluté plus dense que le gaz vecteur accroît le débit dans la branche inférieure, donc déséquilibre les filaments et un courant est noté dans le pont de Wheatstone. Il serait inverse pour un soluté moins dense que le gaz vecteur.

La réponse de la balance à densité est proportionnelle à :

$$\frac{M_i - M_o}{M_i}$$

avec M_i masse moléculaire du soluté envisagé,
 M_o masse moléculaire du gaz vecteur.

3.4.5 Performance des détecteurs

Dans le [Doc. PE 1 485, Tableau A], on trouve les sensibilités des divers détecteurs énumérés précédemment, exprimées en quantité de soluté détectable. Il convient de préciser ce que l'on entend par **quantité minimale détectable**, qui est une caractéristique qui n'a rien d'absolu, mais qui, pour un même détecteur, varie suivant le temps de rétention des solutés, qui conditionne la forme des pics correspondants.

En effet, pour repérer un pic, il faut le distinguer du **bruit de fond** du système, dû aux imperfections de l'appareillage et se traduisant aux faibles atténuations de l'enregistreur par une ondulation plus ou moins serrée de la ligne de base du chromatogramme.

Par convention, on ne considère comme étant un pic qu'un signal égal ou supérieur à deux fois le bruit de fond. On pourra donc repérer plus aisément les pics sortant au début de l'analyse, très étroits et plus pointus que ceux qui sortent loin de l'injection (figure 16).

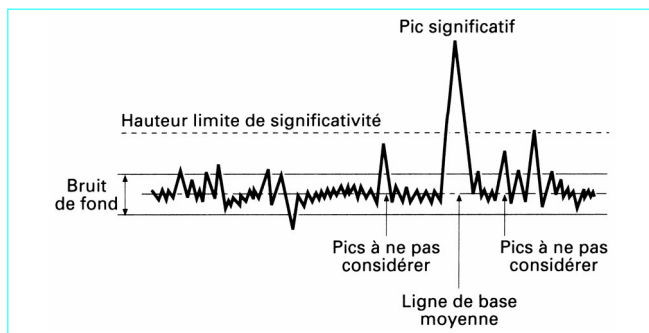


Figure 16 – Bruit de fond et hauteur minimale détectable

On doit aussi savoir qu'un détecteur donné possède un certain **domaine de linéarité**, c'est-à-dire une zone où sa sensibilité reste constante quand la quantité de soluté injecté croît. Pour l'analyse quantitative (§ 7), il est important de connaître les limites de ce domaine.

3.4.6 Fonctionnement et entretien des détecteurs

On devra se rappeler que :

- les détecteurs de tout type doivent être nettoyés périodiquement, sous peine de perte de sensibilité ou d'interférences de parasites dans les réponses ;
- le courant traversant les filaments d'un catharomètre doit être coupé quand on interrompt le flux de gaz vecteur, sous peine de destruction desdits filaments ;
- les divers débits d'hydrogène et d'air dans les détecteurs à flamme doivent être optimisés pour atteindre la meilleure sensibilité ;
- quelques précautions supplémentaires doivent être prises quand on manipule un détecteur à capture d'électrons pour se garantir du rayonnement de la source radioactive.

3.5 Alimentations et sorties électriques ou électroniques

Un chromatographe commercial comprend souvent plusieurs modules que l'on peut substituer aisément l'un à l'autre pour remplir des fonctions différentes.

Au point de vue de l'alimentation de l'appareil, citons simplement :

- l'alimentation du four, déjà citée, soit à température constante, soit à programmation de température ;
- l'alimentation spéciale de la chambre d'injection, pour la surchauffer ;
- la régulation de température de l'enceinte de certains détecteurs, comme le catharomètre ;
- l'alimentation en courant continu et stabilisé des filaments ou thermistances du catharomètre.

Les sorties sont :

- le pont de Wheatstone dans le cas du catharomètre ou de la balance de densité des gaz ;
- l'électromètre amplificateur nécessaire pour tous les appareils à courant d'ionisation ;
- le photomultiplicateur d'électrons pour le détecteur à photométrie de flamme.

Elles débouchent toutes sur un enregistreur galvanométrique ou potentiométrique, mais surtout sur un intégrateur avec ou sans sortie imprimante, pouvant être relié à une calculatrice. Des appareils sont présentés avec un écran cathodique qui visualise le chromatogramme.

3.6 Accessoires divers

On aura intérêt à se munir d'un bon manomètre à cadran, équipé d'une aiguille à injection hypodermique, que l'on pourra piquer au travers du septum pour mesurer avec précision la pression dans la chambre d'injection, qui est la pression d'entrée de la colonne.

La pression de sortie de celle-ci est habituellement mesurée avec un **débitmètre à film de savon**, que l'on branche à la sortie des détecteurs non destructifs ou après avoir débranché les détecteurs destructifs (figure 17). Pour connaître le débit du gaz vecteur sec, il

faut faire une correction de vapeur saturante d'eau sur l'indication du débitmètre, en fonction de la température ambiante.

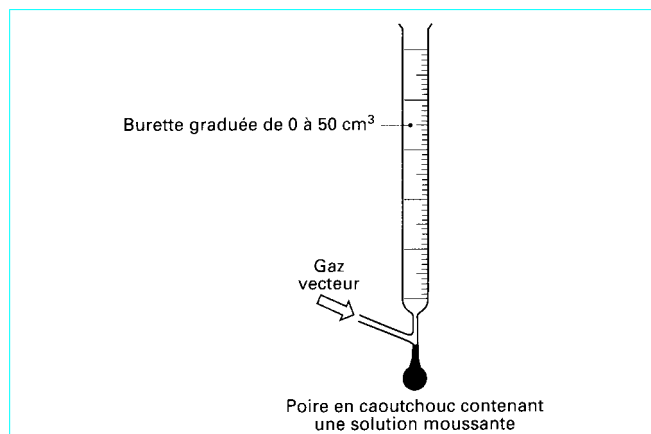


Figure 17 – Débitmètre à film de savon

Les colonnes et les diverses parties de l'appareillage sont assemblées de façon étanche par des raccords simples, du type montré par la figure 18. Suivant le modèle, ils sont adaptables aux colonnes métalliques ou aux colonnes de verre. Ils sont évidemment appropriés au diamètre du tube utilisé. Pour les colonnes capillaires en verre ou en silice, on utilise des joints très mous, vendus sous le nom de férules, mais aussi des raccords unions sans volume mort.

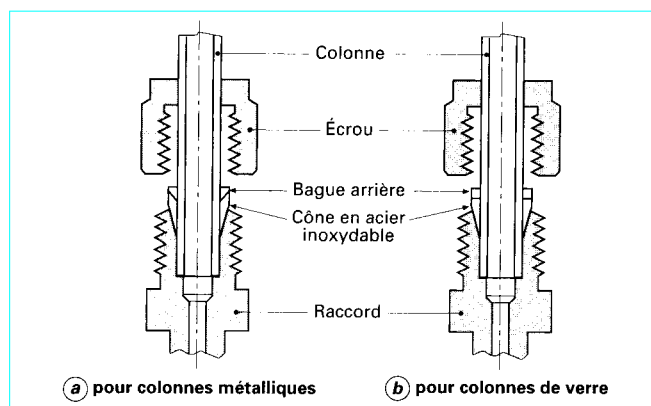


Figure 18 – Raccords pour colonnes

On est souvent amené quand on utilise les colonnes capillaires à interposer entre l'injecteur et la colonne un petit morceau de tube capillaire vide, que l'on appelle **tube de garde**. Il a pour rôle de protéger la colonne analytique et de faciliter l'évaporation du solvant.

3.7 Tendances actuelles de l'appareillage

D'une manière générale, on tend à réduire la dimension des appareils. On le verra particulièrement au paragraphe 6.2, traitant des

couplages chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse. Mais les chromatographes seuls sont eux-mêmes moins volumineux qu'autrefois, notamment quand ils sont conçus spécialement pour colonnes capillaires. L'électronique utilisant les transistors est moins encombrante qu'avec les lampes ; les microprocesseurs de commande sont de petites dimensions. Par ailleurs, on sait préparer des colonnes unitairement très performantes (§ 5), qui n'ont donc pas besoin d'être très longues pour réaliser d'excellentes séparations.

On arrive à la notion de chromatographes *portables*, ou même *portatifs* : l'ensemble appareil + batterie d'alimentation + microordinateur associé peut être inclus dans une valise et pèse moins de 10 kg (Chrompack, MTI). Ils sont utilisables pour des analyses sur le terrain. Toutefois, leur niveau limite de détection est plus élevé que celui des appareils de paillasse.

D'autre part, on cherche à étendre le domaine de température de l'analyse, en allant jusqu'à 400 °C au moins. Cela pose des problèmes au niveau du principe actif de la colonne (cf. § 5), mais aussi de résistance des matériaux de construction du chromatographe, par exemple du septum (figure 5).

4. Éléments théoriques indispensables au praticien

Pour réaliser de bonnes analyses chromatographiques, il convient de disposer de colonnes performantes et de les faire fonctionner dans les meilleures conditions possibles de température, de débit du gaz vecteur, etc.

Ce que l'on introduit dans les colonnes, le **remplissage actif**, sera examiné au paragraphe 5. On y distinguera des produits actifs solides, qui permettront de faire de la **chromatographie gaz-solide** (CGS), et des produits actifs liquides, appelés **phases stationnaires**, qui permettront de travailler en **chromatographie gaz-liquide** (CGL).

Dans tous les cas, on cherchera à ce que la migration des solutés dans la colonne se traduise par la moins grande diffusion possible de leurs molécules autour de la concentration locale maximale dans la zone, afin que les pics s'élargissent le moins possible.

4.1 Efficacité des colonnes

Les pics étant supposés gaussiens, on peut caractériser cet élargissement, en fonction du temps de passage dans la colonne (le temps de rétention) à l'aide de l'écart-type σ de la courbe de Gauss, et calculer le rapport :

$$n = \left(\frac{d_R}{\sigma}\right)^2$$

Par analogie avec la distillation, on exprime cette valeur n , appelée **efficacité**, en nombre de plateaux théoriques. Il est plus commode de ramener le calcul soit à la largeur du pic à la base ω par la formule :

$$n = 16 \left(\frac{d_R}{\omega}\right)^2$$

soit à la largeur du pic à mi-hauteur δ par la formule :

$$n = 5,54 \left(\frac{d_R}{\delta}\right)^2$$

La figure 19 indique les éléments nécessaires pour calculer l'efficacité d'une colonne.

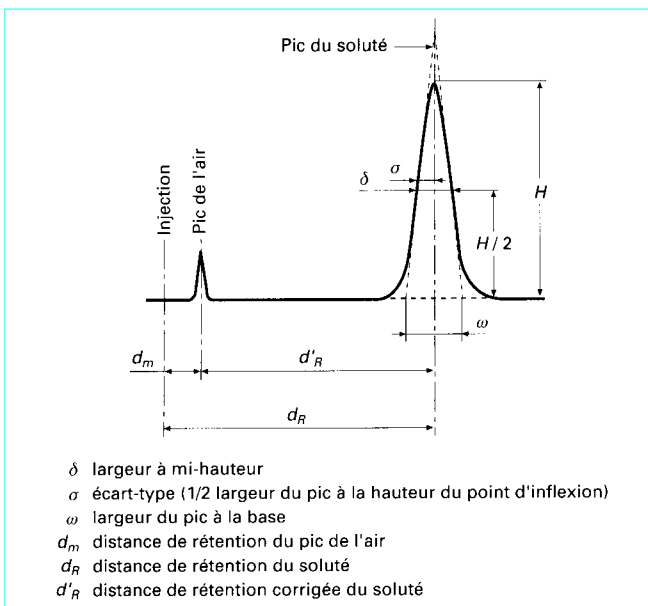


Figure 19 - Éléments pour calculer l'efficacité d'une colonne

Si l'on veut connaître la valeur de l'efficacité liée uniquement à la colonne, sans l'intervention des volumes morts extérieurs, il faut remplacer d_R par d'_R dans les formules ci-dessus.

4.2 Résolution des colonnes

Pour les pics voisins A et B dans un chromatogramme, il est intéressant de calculer la valeur suivante, appelée **résolution** :

$$R = 2 \frac{(d_R)_A - (d_R)_B}{\omega_A + \omega_B}$$

Deux pics sont totalement séparés si $R \geq 1,5$ (résolution limite théorique).

Ils sont un peu chevauchés, mais l'analyse quantitative précise (§ 7) est possible si $1,5 > R \geq 1,0$ (résolution limite pratique) (figure 20).

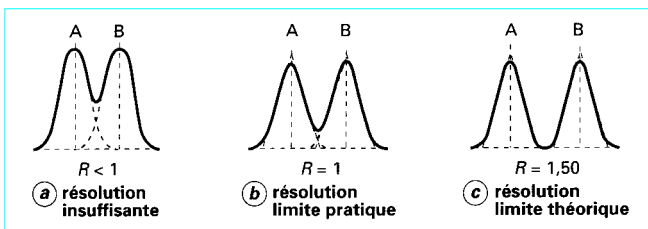


Figure 20 - Résolution R de deux pics voisins A et B

On voit aisément que R n'est pas proportionnel à n, mais seulement à \sqrt{n} .

4.3 Variation de l'efficacité en fonction du débit du gaz vecteur

La colonne ayant une longueur L_C , on peut calculer la **hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT) h** :

$$h = L_C / n$$

qui, normalement, est de l'ordre de grandeur du millimètre et même moins.

En fait, la valeur ainsi obtenue est moyenne, car la perte de charge dans la colonne introduit un gradient ; nous la symboliserons \bar{h} . Cette hauteur moyenne est fonction de la vitesse linéaire (moyenne également ici) de passage du gaz vecteur \bar{u}_m , que l'on peut ramener au débit D_S pour une colonne de section donnée.

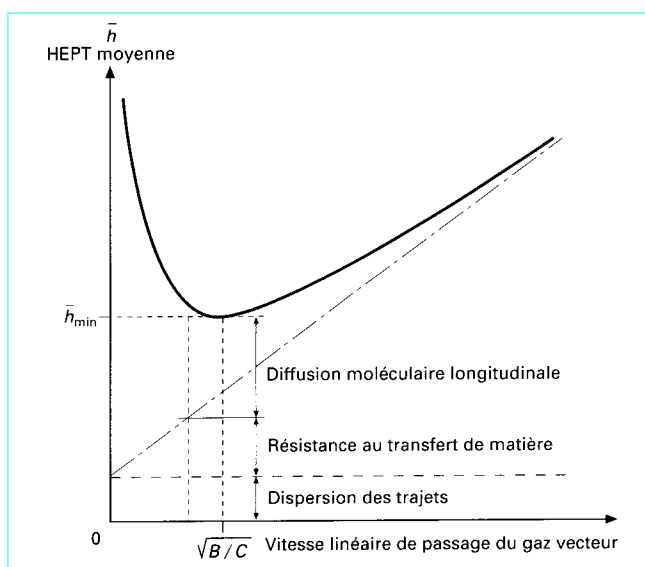


Figure 21 - Courbe de Van Deemter

La figure 21 montre l'allure générale de cette variation, dont la pente aux faibles débits est toujours assez forte, alors que la pente aux forts débits est presque toujours plus faible, et même quelquefois très faible. Mais on constate toujours un minimum pour \bar{h} , correspondant à une efficacité maximale pour un débit optimal.

L'équation dite de Van Deemter (1956) représente la fonction $\bar{h} = f(\bar{u}_m)$:

$$\bar{h} = A + B/\bar{u}_m + C_m \bar{u}_m + C_f \bar{u}_m + C_k \bar{u}_m$$

dans laquelle les termes constants vont permettre, en les minimisant, de connaître les meilleures conditions opératoires pour que l'efficacité soit aussi élevée que possible.

Sans entrer dans les détails, dans cette équation, A est un terme lié au remplissage de la colonne, ainsi que B, qui se rapporte également aux propriétés du gaz vecteur ; C_m et C_f sont des coefficients de transfert de masse respectivement en phase mobile (gaz vecteur) et en phase stationnaire ; C_k est un coefficient d'adsorption-désorption.

Les enseignements que l'on en tire sont les suivants :

— le diamètre des particules de remplissage de la colonne doit être petit, et cette dernière doit être chargée de façon très homogène et très régulière ;

— le gaz vecteur ne doit pas être trop léger quand on peut l'éviter ;

— l'épaisseur du film de phase stationnaire doit être très petite, mais cela implique des injections de masse très limitée.

En pratique, on prend des particules de 0,2 à 0,3 mm de diamètre, mais de granulométrie très resserrée. Le remplissage sera étudié au paragraphe 5. Le taux d'imprégnation en phase stationnaire est fréquemment de 5 à 10 %, ce qui limite l'épaisseur du film à une valeur de l'ordre de quelques micromètres.

L'équation donnée ici, résultat d'études thermodynamiques et cinétiques, n'est pas absolue ; on pourrait l'affiner sur un certain nombre de points. Mais, pour la pratique courante, elle est suffisante et elle est générale. Elle s'applique aussi bien aux colonnes à remplissage en chromatographie gaz-liquide (terme C_k nul) et en chromatographie gaz-solide (terme C_f nul) qu'aux colonnes capillaires (terme A nul).

La conséquence évidente de ce type de variation de l'efficacité en fonction du débit du gaz vecteur est qu'il est indispensable, pour chaque colonne fabriquée, de tracer rapidement la courbe de Van Deemter, afin de connaître les conditions pneumatiques dans lesquelles se placer, soit à l'optimum, soit en perdant volontairement un peu d'efficacité, mais en diminuant les temps d'analyse, en se plaçant à des débits plus élevés que l'optimum. Il importe en tout cas de ne pas se trouver accidentellement sur la partie de la courbe à pente élevée, car on peut perdre une grande partie de l'efficacité de la colonne sans le savoir.

4.4 Cas des colonnes capillaires

L'équation de Van Deemter s'applique aux colonnes capillaires pour lesquelles le terme A est nul. Mais on utilise davantage une variante, établie par Golay, qui permet d'exprimer l'efficacité par la hauteur équivalente à un plateau théorique en fonction du rayon interne de la colonne et du facteur de capacité k' . On obtient ainsi la valeur minimale de la HEPT, correspondant au maximum de ce que l'on peut espérer pour une colonne donnée :

$$h_{\min} = r \sqrt{\frac{1 + 6k' + 11k'^2}{3(1+k')^2}}$$

La courbe correspondante est toujours une hyperbole. Une optimisation de l'analyse est possible à partir de ces données : en se plaçant au débit qui permet d'obtenir juste l'efficacité et la résolution nécessaires à la séparation souhaitée, on peut effectuer l'analyse dans le moindre temps.

La figure 22 présente des courbes de Golay pour une même colonne capillaire, mais avec des gaz vecteurs différents. On voit nettement que la nature de ces derniers est importante : c'est avec l'hélium et l'hydrogène que l'on peut effectuer les analyses les plus rapides, sans perte rédhibitoire d'efficacité.

4.5 Variation de l'efficacité en fonction de la température

L'équation de De Wet et Prétorius, du même type que celle de Van Deemter, lie l'efficacité de la colonne à la température :

$$\bar{h} = A' + B'/T_c + C'T_c$$

avec A' B' et C' constantes,

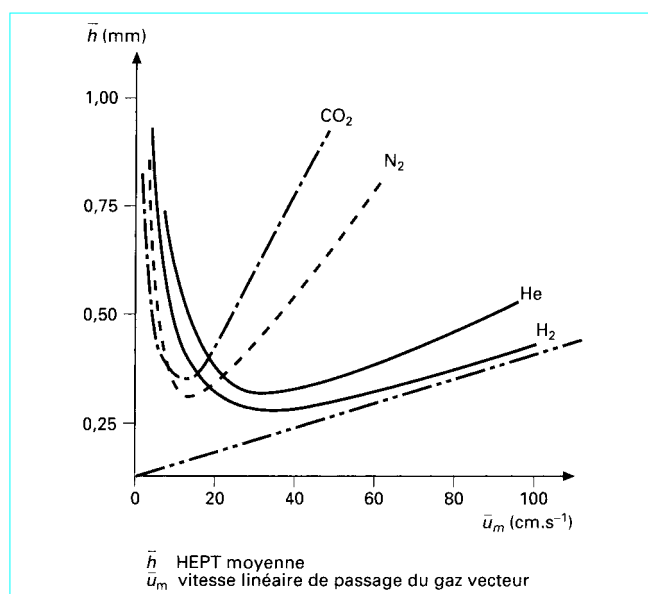


Figure 22 – Courbes de Golay pour une colonne de diamètre interne 0,25 mm, parcourue par divers gaz vecteurs

T_c (K) température de la colonne.

Elle est due à De Wet et Prétorius (1958) et se traduit par une hyperbole de même allure que la précédente.

Il existe donc un optimum de température, que l'on devrait également rechercher. On est toutefois lié par d'autres contraintes qui peuvent interdire de se placer à l'idéal : un plancher existe, au-dessous duquel les solutés ne sont plus à l'état gazeux ou encore la phase stationnaire n'est plus à l'état liquide, condition impérative. Un plafond existe également, au-dessus duquel la phase stationnaire se volatilise trop ou encore les diverses pièces de l'appareillage ne résistent pas suffisamment bien à la chaleur.

4.6 Autres facteurs influant sur l'efficacité d'une colonne

Un certain nombre de paramètres non inclus dans l'équation de Van Deemter peuvent intervenir pour augmenter la valeur de \bar{h} et donc diminuer l'efficacité de la colonne. Citons l'adsorption aux interfaces liquide-support et gaz-support (§ 5, pour les minimiser) et un enroulement trop serré de la colonne, qui peut provoquer des ruptures dans le lit continu du remplissage avec une chute brutale de l'efficacité. Notons simplement que le rayon d'enroulement de la colonne doit être au moins dix fois supérieur au rayon propre de la section de cette colonne.

5. Matériaux de la séparation chromatographique. Mise en œuvre

5.1 Généralités sur les colonnes

La colonne chromatographique (§ 1) est le cœur du système, le lieu où se produit la migration différentielle des solutés, conduisant à leur séparation. Le substrat est un produit solide ou un produit liquide fixé sur un solide, introduit dans le tube intitulé colonne.

On distingue les **colonnes à remplissage**, constituées d'une tubulure en verre, acier ou autre métal (les plus fréquentes sont en acier inoxydable), de dimensions courantes (diamètre intérieur : 2 à 6 mm ; longueur : 1 à 10 m). Elles sont remplies d'un lit continu et homogène (§ 4.3) de granules, soit de produit **adsorbant** (§ 5.4), soit de produit inactif appelé **support** (§ 5.2) imprégné d'un film mince d'un liquide lourd, à faible pression de vapeur, appelé *phase stationnaire* (§ 5.3) (figure 23 a).

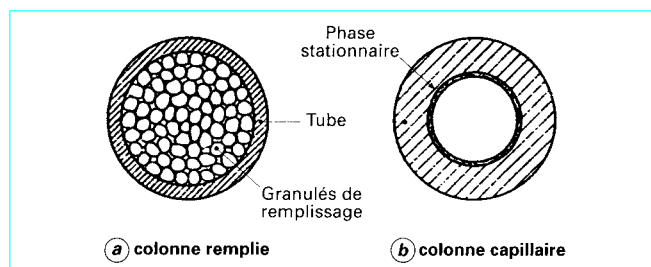


Figure 23 - Sections de colonnes

Par ailleurs, on utilise de plus en plus fréquemment des **colonnes capillaires** (cf. § 5.6) en métal, en verre ou, surtout, en silice fondue, généralement gainée de polyimide pour leur conférer une meilleure résistance mécanique.

On peut distinguer les colonnes microcapillaires, dont le diamètre interne classique est 0,25 mm, mais qui peut être de 0,1 mm. Leur désignation anglaise est *micro-bore*. Les colonnes macrocapillaires ont un diamètre interne plus élevé : 0,53 et même 0,75 mm. En anglais, les premières sont intitulées *wide-bore*, les autres *macro-bore*.

Les colonnes PLOT (*Porous Layer Open Tubular*) ont une fine couche d'adsorbant inorganique ou organique revêtant la paroi interne ; les colonnes WCOT (*Wall Coated Open Tubular*) ont cette paroi enduite d'un film de phase stationnaire ; les colonnes SCOT (*Support Coated Open Tubular*) présentent une fine couche de support imprégné de phase stationnaire. Les colonnes macrocapillaires sont de plus en plus fabriquées en greffant la phase stationnaire sur la paroi interne de la colonne, ce qui leur confère une meilleure résistance aux chocs thermiques ou pneumatiques, tout en augmentant quelque peu leur facteur de capacité.

Toutes ces colonnes capillaires ont en commun de présenter un canal central largement ouvert, donc de ne générer qu'une faible perte de charge pour le passage du gaz vecteur (figure 23 b). Leur longueur est par conséquent pratiquement illimitée, mais comme leur efficacité unitaire est élevée (jusqu'à 3 000 plateaux par mètre), on peut souvent se contenter de colonnes courtes (quelques mètres) permettant des analyses ultrarapides.

Des **colonnes capillaires remplies** (*micropacked*) de granules de très petits diamètres (quelques micromètres) forment un intermédiaire, avec une longueur généralement de quelques mètres au maximum.

On a vu au paragraphe 3.6 que tous les types de colonnes peuvent être assemblés de façon étanche avec les autres parties de l'appareil, injecteur et détecteur essentiellement, au moyen de raccords métalliques ou plastiques très faciles à mettre en œuvre.

5.2 Supports chromatographiques

Ce sont des matériaux aisément broyables pour obtenir une granulométrie courante de 0,2 à 0,3 mm de diamètre. Ils sont théoriquement inertes vis-à-vis de tous les solutés de l'analyse à effectuer, donc sans pouvoir adsorbant.

Les plus courants sont des terres d'infusoires, donc en silice fessile, ou des matériaux réfractaires. Mais on peut aussi utiliser des billes de métal, de verre, de polytétrafluoroéthylène, etc., qui sont peu poreuses, alors que les produits précédents le sont beaucoup plus.

On trouve dans le commerce tous les types de supports, vendus sous des noms de code, dans lesquels figure l'indication du traitement de purification qu'ils ont subi pour éliminer les matières organiques, les impuretés métalliques, etc. Ils sont tamisés entre des valeurs de granulation indiquées. Néanmoins, ils peuvent conserver une activité non négligeable, surtout vis-à-vis de certaines substances, et il est quelquefois nécessaire de les désactiver grâce à un traitement très facile à faire, consistant à bloquer les oxhydriles résiduels par des silanes (par exemple le diméthylchlorosilane ou l'hexaméthylsilazane).

5.3 Phases stationnaires

Les phases stationnaires sont des produits à l'état liquide au moment de l'analyse, mais dont la pression de vapeur doit être très faible dans ces conditions, afin de ne pas être chassés de la colonne par le gaz vecteur. Une telle situation aurait le double inconvénient de modifier les propriétés du remplissage et de donner des signaux intempestifs dans le détecteur.

Ces liquides lourds (molécules à longue chaîne et polymères) sont déposés en couche mince sur chaque grain du support (figure 24), comme on le verra au paragraphe 5.5, ou sous forme d'enduit de la paroi interne d'une colonne capillaire suivant un procédé décrit au paragraphe 5.6.

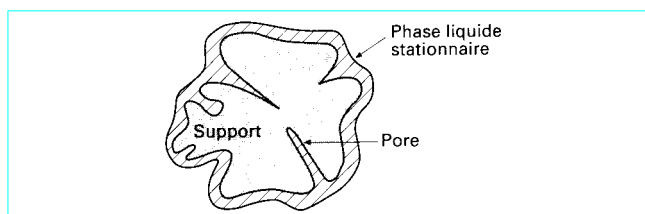


Figure 24 - Section d'un grain de support imprégné de phase stationnaire

5.3.1 Propriétés de base des phases stationnaires

En chromatographie gaz-liquide, le phénomène de séparation est souvent lié à la migration différentielle provenant des différences de solubilité des solutés dans la phase stationnaire, donc des équilibres des pressions de vapeur au-dessus des solutions dans le contexte dynamique engendré par le passage continu du gaz vecteur. Mais ce phénomène n'est pas toujours le seul en cause et il s'y ajoute des interactions soluté-solvant, conséquences de leurs moments dipolaires respectifs. De telles interactions peuvent devenir prépondérantes par rapport à la simple solubilité, et la combinaison des deux phénomènes donne au chromatographe une grande souplesse et de grandes possibilités pour obtenir des séparations totalement impossibles dans l'hypothèse d'un processus analogue à la distillation.

Les polarités des phases stationnaires sont actuellement classées par leurs constantes de McReynolds, basées sur des sommes d'incrémentés d'indices de rétention (§ 6.1). Plus la valeur obtenue est élevée, plus la phase est polaire. Les hydrocarbures paraffiniques saturés ont une polarité nulle, par exemple le squalane. Parmi les phases stationnaires les plus polaires on peut citer le β , β' - oxydipropionitrile (ODPN) et le 1, 2, 3 tris (cyanoéthoxy) propane (TCEP).

Synthétiquement toujours, on note que, sur une phase stationnaire apolaire, les solutés apolaires donnent des pics dont les temps de rétention croissent en fonction des températures d'ébullition. C'est donc une figuration de la distillation. Sur la même phase apolaire, des solutés polaires sortent de la colonne plus rapidement que des solutés apolaires de même point d'ébullition. Cette simple combinaison, jointe à celles que l'on peut réaliser avec les phases polaires, montre que l'on peut même envisager, en changeant de colonnes, d'inverser l'ordre de sortie de certains pics, afin d'obtenir de meilleures séparations.

Les paragraphes ci-après énuméreront quelques-uns des produits entrant dans les classifications données. Il convient bien entendu qu'ils soient stables chimiquement aux températures d'analyse, aussi bien définis et purs que possible, et ne réagissent pas irréversiblement avec les solutés.

5.3.2 Phases stationnaires apolaires

Suivant la notion de polarité établie, les principales phases apolaires sont à base d'hydrocarbures saturés aliphatiques ou encore de silicones.

On choisit des produits à longue chaîne comme le squalane (base de l'échelle de polarité = 0) ou des graisses d'hydrocarbures, vendues sous le nom d'Apiezon, ou encore des huiles ou des graisses de silicones faiblement polaires, des huiles fluorées, etc.

5.3.3 Phases stationnaires polaires

Il s'agit de produits possédant des fonctions plus ou moins réactives, par exemple alcool, ester, éther, nitrile, etc. Étant donné qu'ils doivent avoir une pression de vapeur relativement faible, la plupart des composés proposés sont des polymères : polyols, polyesters, polyamides, polysilicones, etc. À cause de cela, et en raison de la dispersion inhérente aux polymères, les phases polaires sont moins bien définies généralement que les phases apolaires. Il peut en résulter quelques inconvénients dans la précision de l'analyse qualitative 6.

5.3.4 Phases stationnaires à sélectivités spécifiques

Outre les phases à polarités extrêmes déjà citées (ODPN, TCEP), on a développé des produits à usages spéciaux comme des huiles fluorées, des phases modifiées par l'ajout de sels minéraux, des cristaux liquides utilisés comme principes de séparation en fonction de la géométrie des molécules analysées. On a aussi, dans les années récentes, beaucoup étudié les possibilités des phases chirales pour séparer les énantiomères : ce sont généralement des dérivés de la cyclodextrine.

5.3.5 Choix de la phase stationnaire

Comme les supports, les phases stationnaires sont vendues sous des noms de code. On trouve dans leur fiche technique l'indication de leur polarité sous la forme des constantes de Mc Reynolds, par lesquelles on compare la phase stationnaire choisie à un certain nombre de substances de référence par l'intermédiaire des indices de rétention [si une phase stationnaire présente une constante de McReynolds élevée (plus de 1 000), cela signifie que les fonctions chimiques du même groupe seront retardées sélectivement]. On y trouve aussi les températures limites d'emploi, qui sont la température à partir de laquelle le bruit de fond du détecteur (§ 3.4.5) devient trop important par suite de la volatilisation de la phase.

Il faut faire attention de bien noter le type de détecteur pour lequel est donnée cette température maximale d'emploi : elle est d'autant plus basse que le détecteur utilisé est plus sensible.

Il convient de remarquer que, très souvent, il n'y a pas qu'une seule solution pour réaliser une bonne séparation des constituants d'un mélange à analyser ; plusieurs phases stationnaires de propriétés voisines donnent le même résultat ; des phases stationnaires de propriétés très différentes peuvent permettre de bonnes analyses, mais en donnant des chromatogrammes différents. Le choix se fait suivant l'expérience de l'opérateur et en fonction de la résolution la plus difficile à atteindre.

5.4 Adsorbants

En chromatographie gaz-solide, on utilise, pour effectuer la migration différentielle des constituants du mélange, leurs forces d'attraction vis-à-vis de produits solides, généralement poreux, sur lesquels ils sont adsorbés, puis d'où ils sont désorbés par l'entraînement du gaz vecteur.

Les adsorbants se présentent sous forme de granulés, comme les supports. Ils n'ont pas à être imprégnés par une phase stationnaire, sauf pour quelques effets particuliers recherchés. On donne alors le nom de **chromatographie gaz-solide modifiée**. Par contre, ils doivent être *activés* de temps à autre par étuvage, car leurs sites d'adsorption se saturent, notamment par l'humidité atmosphérique.

5.4.1 Adsorbants classiques inorganiques

Ce sont le charbon actif, l'alumine, certaines billes de verre poreuses, les tamis moléculaires, des noirs de carbone graphitisés, etc. Ils sont pratiquement indispensables pour l'analyse des gaz permanents, insolubles dans les phases stationnaires et donc non séparés par elles. Mais ils peuvent être utilisés dans beaucoup d'autres cas avec l'avantage qu'il n'y a pas de températures limites d'emploi. Par contre, les désorptions sont généralement assez lentes, ce qui provoque des traînées des pics, sauf quand on injecte de très petits échantillons de solutés.

5.4.2 Adsorbants organiques ou polymères poreux

Ils opèrent peut-être les séparations par un mécanisme plus complexe que la seule adsorption-désorption, mais on peut néanmoins les introduire ici.

Ce sont des copolymères (par exemple du type polystyrène-divinylbenzène), également présentés sous forme de granulés, sans aucune préparation à effectuer.

Ils ont l'avantage de permettre toutes sortes d'analyses, en fonction de leur composition repérée par des noms de code commerciaux. Un intérêt particulier est qu'ils sont hydrophobes et permettent d'obtenir des pics sortant très rapidement et bien symétriquement pour l'eau, alors que ce produit est très réactif vis-à-vis des remplissages classiques et donne des pics lointains et dissymétriques.

5.5 Imprégnation des supports et remplissage des colonnes

Pour constituer le film de phase stationnaire à la surface d'un support, il suffit de plonger une quantité appropriée de celui-ci dans un volume donné de concentration connue de la phase stationnaire dissoute dans un solvant volatil (par exemple éther ou pentane). On évapore le solvant en agitant, de préférence dans un évaporateur rotatif, sous vide, en chauffant ou non. Il est bon de tamiser à nouveau quand le solvant est évaporé, car l'agitation produit des *finés* nuisibles à la bonne homogénéité de la colonne. On peut ainsi réaliser des **taux d'imprégnation**, qui sont couramment de 5 à 30 % de phase stationnaire par rapport au support.

Le remplissage de la colonne s'effectue ensuite, que ce soit avec ces produits ou avec les adsorbants, en introduisant successivement de petites quantités de granulés dans le tube, obturé à une extrémité par de la laine de verre ou de la laine métallique, extrémité par laquelle il est relié à une source de vide, la colonne étant vibrée énergiquement (figure 25).

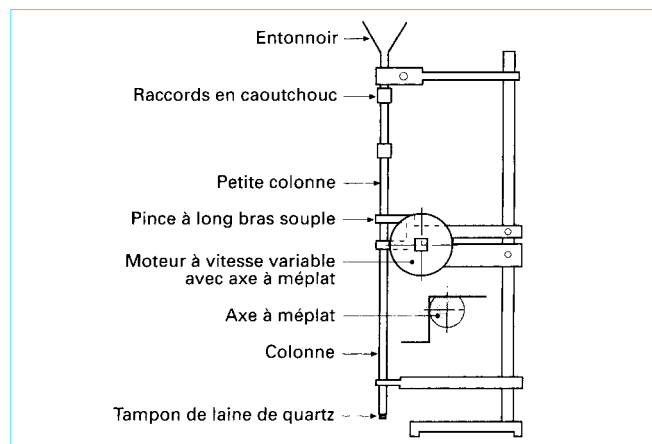


Figure 25 - Vibreurs pour remplissage de colonnes

Comme indiqué au paragraphe 4.3, il est impératif de réaliser un remplissage très homogène pour obtenir une colonne de bonne efficacité. Il est particulièrement recommandé de noter la masse de granulés qu'on a pu entrer dans la colonne. Ce sera un élément de repère pour la reproduire ultérieurement.

Un autre tampon de laine de verre ou métallique est utilisé pour boucher l'autre extrémité de la colonne.

5.6 Colonnes capillaires

Au paragraphe 5.1, nous avons indiqué la différence fondamentale entre les colonnes à remplissage, garnies d'un granulé offrant une résistance importante à l'avancement du gaz vecteur, et les colonnes capillaires pour lesquelles la perte de charge est très réduite. La perméabilité de la colonne est un facteur important de son efficacité. On peut donc soit utiliser des colonnes beaucoup plus longues (50 à 100 m) pour augmenter l'efficacité (§ 5.7), soit accroître la rapidité des analyses sans que l'efficacité s'en ressente.

Par contre, la masse de matériau actif (phase stationnaire ou adsorbant) que l'on peut y fixer est plus réduite que dans le cas des colonnes à remplissage, d'où une diminution du **facteur de capacité** k' défini par :

$$k' = \frac{V_f}{V_G}$$

avec V_f volume occupé par la phase fixe,
 V_G volume gazeux de la colonne.

La conséquence en est l'obligation de n'injecter que de très faibles masses (cf. § 3.3.2) et l'utilisation d'un détecteur très sensible.

Préparation des colonnes capillaires

Suivant qu'il s'agit de colonnes PLOT, SCOT ou WCOT (§ 5.1), la technique est différente et il faut se reporter aux ouvrages spécialisés pour un mode opératoire complet.

Le choix du tube lui-même dépend de l'utilisation ultérieure. Le matériau le plus séduisant est la silice fondue, car il offre le moins de risques de sites chimiques pouvant intervenir dans les analyses ; il est, par contre, plus fragile que l'acier inoxydable, et il est souvent plus difficile d'y fixer les phases stationnaires.

Dans tous les cas, il faut d'abord nettoyer soigneusement le capillaire et préparer la paroi en augmentant éventuellement sa mouillabilité et/ou sa surface spécifique et en la désactivant. Puis, si l'on veut enduire d'une phase stationnaire, on introduit celle-ci en solution dans un solvant très volatil soit en remplissant tout le tube de la solution, soit en entrant simplement un petit volume qui forme un index, puis on pousse lentement à l'aide d'un gaz inerte (azote par exemple) et la phase choisie se dépose sur la paroi par drainage et par suite de l'évaporation du solvant (figure 26).

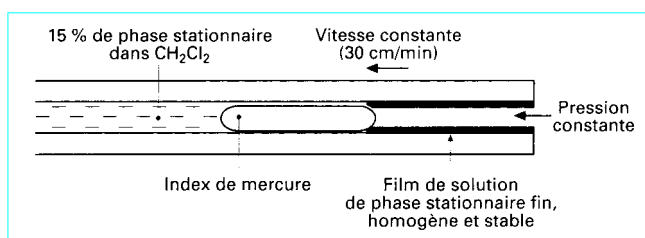


Figure 26 - Une méthode de remplissage des colonnes capillaires

S'il s'agit de déposer une couche poreuse sur la paroi interne, on utilise le même procédé, mais le liquide introduit dans le tube est une solution colloïdale du produit qui va constituer le dépôt.

En utilisant les fonctions silanols libres à la surface des colonnes en silice fondue, on peut greffer des produits ayant une fonction

-OH, par exemple une silicone ou un polyéthylèneglycol, sur la paroi. Cela implique bien entendu une préparation appropriée de la surface et, éventuellement, l'intervention d'agents de couplage entre le support et la phase stationnaire. On peut encore accroître la résistance de cette dernière par réticulation (figure 27).

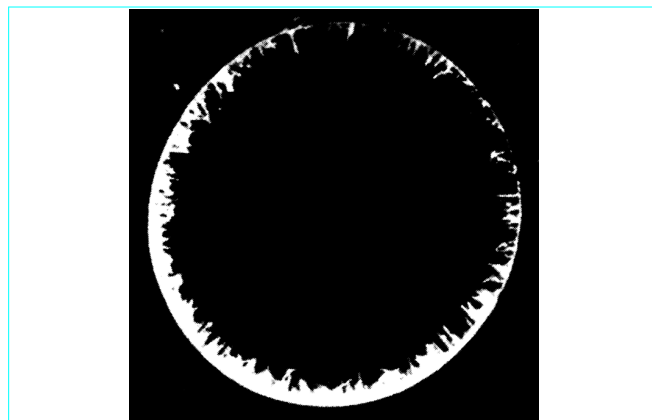


Figure 27 – Coupe de colonne à phase stationnaire greffée

Les colonnes capillaires remplies peuvent être préparées par la technique de remplissage décrite au paragraphe 5.5, avec des granulés de petits diamètres, préalablement imprégnés, ou alors on peut étirer des colonnes de verre de plus grand diamètre, toutes remplies de support, et l'on réalise ensuite l'imprégnation par percolation.

5.7 Performances des colonnes

Une colonne à remplissage bien préparée peut atteindre une efficacité de l'ordre de 1500 plateaux théoriques par mètre, soit $\bar{h} = 0,66$ mm. Avec des colonnes capillaires, on atteint facilement 2 000 à 3 000 plateaux théoriques par mètre, soit \bar{h} compris entre 0,5 et 0,33 mm jusqu'à 10 000 par mètre pour une colonne de diamètre interne 0,10 mm.

Cela veut dire qu'avec les colonnes à remplissage on travaille couramment avec une efficacité de 3 000 à 7 500 plateaux théoriques ; avec les colonnes capillaires, on peut atteindre plusieurs centaines de milliers de plateaux théoriques, mais on se contente souvent de beaucoup moins pour des analyses très rapides. Cela introduit la notion de plateaux théoriques par seconde (figure 28). La figure 29 donne un exemple de séparation obtenue à l'aide d'une colonne capillaire.

Dans les deux cas, la colonne doit être bien stabilisée, c'est-à-dire avoir perdu toute trace du solvant qui a servi à la préparation et aussi des impuretés volatiles que pouvait contenir la phase stationnaire. Il y a donc une période de **maturation** que l'on accélère en conditionnant la colonne à température modérée sous un léger courant d'azote.

Par ailleurs, on ne doit jamais effectuer d'analyse chromatographique sans avoir stabilisé l'ensemble de l'appareil en température et en débit du gaz vecteur pendant un temps suffisant (> 2 h).

En dehors des périodes d'utilisation, les colonnes doivent être conservées bouchées pour éviter les reprises d'humidité et l'oxydation du remplissage.

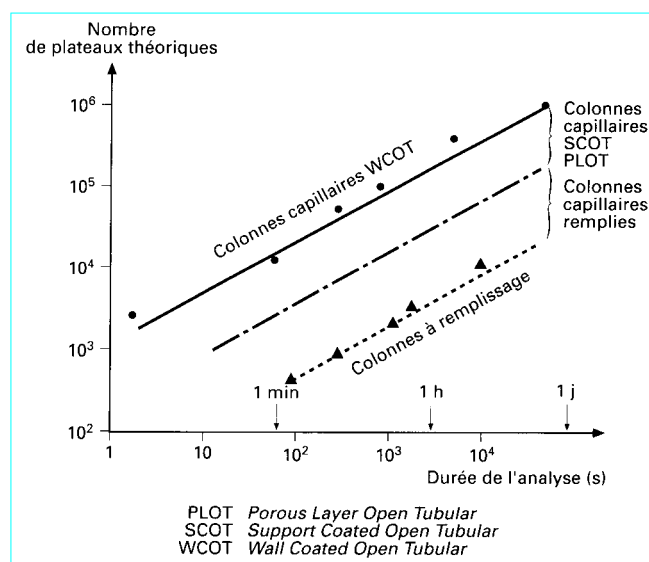


Figure 28 – Efficacité de divers types de colonnes, exprimée en fonction de la durée de l'analyse

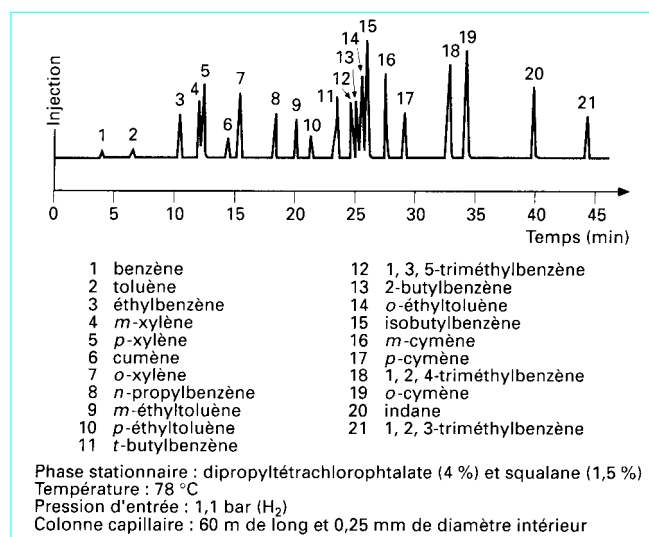


Figure 29 – Analyse d'un mélange de composés aromatiques sur une colonne capillaire

Les colonnes présentent un **vieillessement** par perte de phase stationnaire par volatilisation et aussi par transformation chimique. Elles doivent donc être renouvelées suivant une périodicité qui dépend de la rigueur des traitements qu'on leur a fait subir : les colonnes soumises à la programmation de température perdent plus rapidement de leur efficacité que celles qui ne travaillent qu'à température constante.

Les colonnes remplies d'adsorbant doivent être réactivées de temps à autre par étuvage sous courant de gaz inerte.

6. Analyse qualitative. Identification

Les principes mêmes qui ont servi à expliquer les séparations chromatographiques montrent que les valeurs de rétention peuvent permettre d'identifier les pics constituant le chromatogramme. Nous allons développer un tel procédé, en évoquant ensuite d'autres méthodes utilisées couramment : détection sélective, couplages avec d'autres systèmes analytiques, chromatographie réactionnelle.

6.1 Utilisation des grandeurs de rétention

6.1.1 En chromatographie isotherme

Pour une phase stationnaire donnée, le volume de rétention spécifique est caractéristique du soluté concerné. Mais sa mesure précise est difficile ; elle n'est pas possible avec un chromatographe courant. C'est pourquoi on préfère avoir recours aux **valeurs de rétention relatives**, c'est-à-dire en rapportant la grandeur correspondant à un soluté inconnu à celle d'un produit connu, injecté sur la même colonne, dans les mêmes conditions. On obtient ainsi une valeur :

$$\alpha_{1,2} = \frac{(V_g)_1}{(V_g)_2} = \frac{(d'_R)_1}{(d'_R)_2}$$

si $(d'_R)_2$ correspond à l'étalon.

Des tables ont été constituées, avec comme entrées la nature de la phase stationnaire et la température (*Gas Chromatographic Compilation Data*). Néanmoins, un certain nombre de contraintes existent au niveau du choix des étalons et l'on préfère souvent se référer à une échelle universelle, par exemple celle des **indices de rétention**, proposée par Kováts (1958). Ces derniers sont fondés sur la relation linéaire constatée entre le logarithme du **volume de rétention spécifique** V_g et le **nombre d'atomes** n de carbone du soluté dans une famille de produits homologues, par exemple celle des hydrocarbures saturés aliphatiques (figure 30) :

$$\lg V_g = a n + b$$

Cette relation n'est pas valable pour les premiers termes de la série, elle n'est vérifiée qu'à partir de C_5 . Elle n'est vraie qu'en chromatographie isotherme et isobare (figure 31).

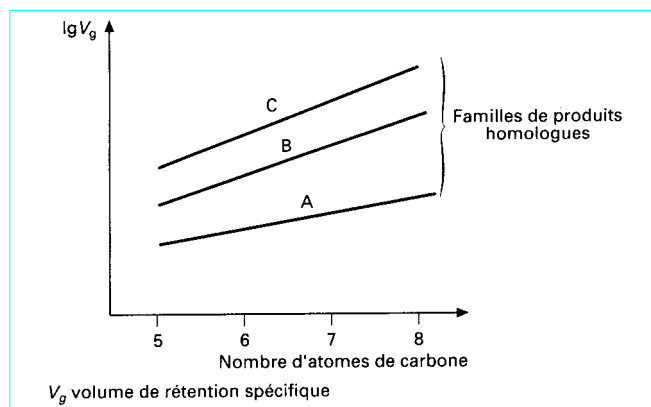


Figure 30 – Relation $\lg V_g = a n + b$

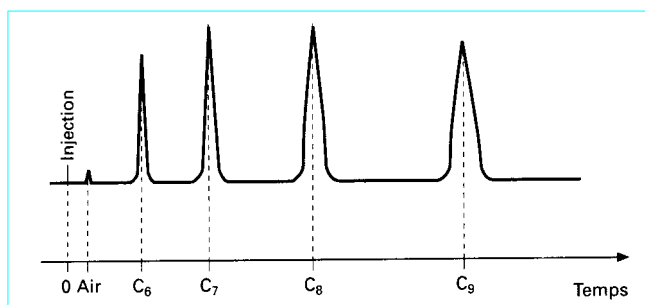


Figure 31 – Chromatogramme d'un mélange d'hydrocarbures paraffiniques (n - alcanes)

Dans un diagramme semi-logarithmique, on peut reporter le logarithme de la valeur de rétention du soluté inconnu et le comparer aux données des deux hydrocarbures qui l'encadrent dans le chromatogramme, dans les mêmes conditions (figure 32).

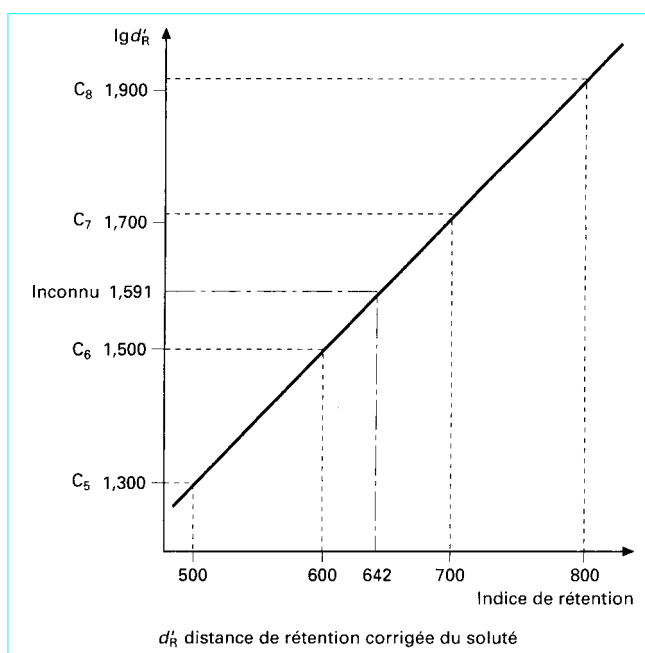


Figure 32 – Calcul graphique des indices de rétention

Si, par convention, on attribue à chaque hydrocarbure de référence un indice égal au nombre d'atomes de carbone de leur chaîne, multiplié par 100, on peut calculer l'**indice de rétention** I_x du soluté inconnu, sur cette colonne et à cette température. Le calcul peut se faire graphiquement ou, avec une meilleure précision, par la formule :

$$I_x = 100 \frac{\lg [(V_g)_x / (V_g)_z]}{\lg [(V_g)_{z+1} / (V_g)_z]} + 100 z$$

avec x soluté inconnu,
 z paraffine à z atomes de carbone,
 $z + 1$ paraffine à $z + 1$ atomes de carbone,

V_g volume de rétention spécifique.

ces deux dernières paraffines encadrant le soluté x .

On voit aisément que la formule établit le rapport entre deux volumes de rétention relatifs, ce qui élimine beaucoup des inconvénients des volumes relatifs pris séparément, en particulier la sensibilité à la température. On voit aussi que la formule peut s'écrire en définitive :

$$I_x = 100 \frac{\lg(d'_R)_x - \lg(d'_R)_z}{\lg(d'_R)_{z+1} - \lg(d'_R)_z} + 100 z$$

Les indices de rétention, dont la précision peut être évaluée à 0,5 à 1 point sur colonne apolaire, et 2 à 3 points sur colonne polaire, au niveau 1 000, ont été tabulés pour un grand nombre de produits avec comme références la phase stationnaire et la température choisies.

Exemple : la valeur réelle d'un indice de rétention mesuré à 995 est comprise entre 994 et 996 sur colonne apolaire, 992 et 998 sur colonne polaire.

Ils présentent l'avantage que l'on peut relier leur valeur à la structure chimique des produits par l'intermédiaire des incréments d'indice :

$$\Delta I = I_P - I_A$$

ou différence entre l'indice sur **colonne polaire** I_P et l'indice sur **colonne apolaire** I_A , corrélée avec les fonctionnalités et les positions stéréochimiques de celle-ci dans la chaîne hydrocarbonée. On peut donc, une fois l'identification présumée faite à l'aide des tables (Sadler Standard GC Retention Index Library. Sadler Research Laboratory), recalculer la valeur de l'indice de rétention grâce aux tableaux d'incrément d'indice, et constater si la confirmation est acquise.

Il est possible d'utiliser d'autres échelles que celle des hydrocarbures aliphatiques saturés, pourvu que l'on compare toujours à une famille de produits homologues. On obtient des indices qui peuvent être reliés à ceux de Kováts. Citons notamment les **longueurs équivalentes de chaînes**, très utilisées dans l'industrie des corps gras.

6.1.2 En chromatographie à température programmée

La formule de calcul des indices de rétention donnée au paragraphe 6.1.1 n'est pas valable. Mais on peut en première approximation se contenter des valeurs obtenues en remplaçant les logarithmes des distances de rétention par les températures de sortie des pics considérés :

$$I_P = 100 \frac{(T_R)_x - (T_R)_z}{(T_R)_{z+1} - (T_R)_z} + 100 z$$

Des formulations plus précises sont proposées avec l'emploi de logiciels plus ou moins complexes.

6.2 Détecteurs sélectifs. Couplages

Le principe même de la chromatographie étant la séparation des constituants du mélange à analyser, les pics du chromatogramme matérialisent cette séparation. Nous avons vu comment leurs grandeurs permettent de les identifier, au moins en théorie, et moyennant une certaine lourdeur d'analyse, même en s'aidant des autres techniques décrites dans les paragraphes précédents.

Il est certain que l'idéal est de pouvoir *saisir* le constituant représenté par chacun des pics et d'étudier ses propriétés grâce à une

quelconque autre méthode physico-chimique d'analyse. Si cette *saisie* peut être réalisée directement à la sortie de la colonne, les effluents pénétrant à tour de rôle dans l'appareil choisi, sans discontinuité, on a réalisé un **couplage**.

Bien que le détecteur, en particulier le détecteur sélectif, réalise une espèce de couplage avec la colonne chromatographique, nous réservons le nom de couplage à ce qui vient d'être décrit. Les techniques susceptibles de couplage avec la chromatographie sont d'ailleurs limitées par les impératifs suivants :

- le temps de dépouillement par la technique complémentaire doit être au plus égal au temps de sortie du pic chromatographique (moins de quelques secondes pour les colonnes capillaires) ;
- la technique complémentaire doit pouvoir faire abstraction de l'importante quantité de gaz vecteur qui dilue le soluté ;
- la technique complémentaire doit pouvoir faire office de détecteur chromatographique, ou bien fournir un moyen de repérage certain du produit analysé par rapport au pic ou sur le chromatogramme.

Il paraît évident que seules des techniques spectrométriques peuvent répondre à tout ou partie de ces impératifs. Et, de fait, pendant plusieurs années, seule la spectrométrie de masse se révéla susceptible de réaliser des couplages, moyennant un certain nombre de précautions (cf. § 6.2.1).

Grâce à la technique de la transformée de Fourier, les couplages chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie infrarouge sont devenus aisés à réaliser. Les modalités sont décrites dans le paragraphe 6.2.2, tandis qu'au paragraphe 6.2.3 sont présentés quelques éléments des couplages chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie d'absorption atomique.

6.2.1 Chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (CG/SM)

Cependant, le développement du couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse est le plus important. Les constructeurs ont cherché à adapter le spectromètre pour les besoins propres de la chromatographie (masse moléculaire des solutés ne dépassant généralement pas 400). Ils ont ainsi réalisé des appareils dits *compacts* ou *intégrés* dans lesquels le spectromètre est traité comme un détecteur qui est capable, grâce à l'informatique et à la banque de données associées, de donner un nom aux solutés qui le traversent.

Les appareils ainsi développés sont beaucoup moins encombrants que les systèmes décrits dans les années antérieures à 1990. Leurs dimensions, hors informatique, sont pratiquement les mêmes que celles d'un chromatographe classique. Ils sont aussi beaucoup moins coûteux (cf. [Doc. PE 1 485, Tableau C]).

En 1996, le record semble être détenu par un ensemble chromatographe à colonne capillaire/spectromètre de masse à mobilité d'ions (temps de vol) qui ne pèse que 3 kg environ, hors batterie et accessoires. Toutefois sa résolution est vraisemblablement assez limitée (*Graseby Ionics*).

Il est évident que dans le cadre de recherches très poussées on peut toujours préférer utiliser un spectromètre classique, très performant, que l'on peut coupler avec le chromatographe par l'intermédiaire d'interfaces qui permettent l'enrichissement en soluté du flux gazeux pénétrant dans l'analyseur à la sortie de la colonne. Celui-ci a en effet besoin d'un vide important, qui ne serait pas facilement atteint par suite de l'arrivée du gaz vecteur.

Le problème est néanmoins plus facile à résoudre depuis le développement de pompes à vide à grand débit et à l'utilisation intensive de colonnes capillaires qui ne nécessitent que de faibles flux de gaz vecteur, de l'ordre de quelques cm^3/min .

Les interfaces actuellement disponibles (CG/SM et systèmes intégrés ou compacts) sont généralement utilisés avec des spectromètres à impact électronique ou à ionisation chimique.

■ Interfaces CG/SM

Dans le cadre de l'utilisation de colonnes à remplissage ou de colonnes macrocapillaires, on peut monter, entre le chromatographe et le spectromètre, un séparateur moléculaire qui soustraira sélectivement une partie de gaz vecteur à la sortie de la colonne. Deux types sont proposés.

— **Séparateur de jet de Becker et Ryhage** (figure 33) : le principe est fondé sur la grande diffusibilité de l'hélium ou de l'hydrogène. À la sortie de la colonne, le jet de gaz diverge rapidement alors que les molécules de soluté sont pratiquement projetées intégralement dans la tubulure d'entrée du spectromètre.

■ **Séparateur à membrane de Lewellyn et Littlejohn** (figure 34) : le principe est fondé sur la différence de perméabilité des molécules organiques de soluté et des molécules inorganiques de gaz vecteur au travers d'un caoutchouc silicone. L'inconvénient principal de ce système provient de la limitation de température d'utilisation imposé par la membrane elle-même : entre 75 et 250 °C approximativement.

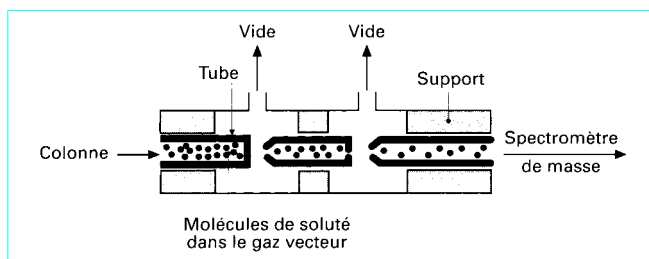


Figure 33 – Séparateur de Becker et Ryhage

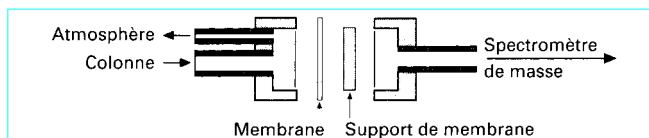


Figure 34 – Séparateur de Lewellyn et Littlejohn

Avec des colonnes capillaires classiques (diamètre interne de 0,25 mm) on peut faire une introduction directe dans la source de l'analyseur, mais, suivant le type de spectromètre mis en œuvre, on peut préférer un des montages décrits dans le paragraphe suivant.

■ Système *intégrés* ou *compacts*

Les spectromètres de masse proposés sont des analyseurs quadripolaires ou des trappes à ions (*ion traps*). On pourra consulter l'article [1] de ce traité pour avoir leur description complète. Comme le montre la figure 35, dans le cas des analyseurs quadripolaires, on peut faire le vide par simple pompage ou par un système différentiel.

Les gaz vecteurs recommandés sont toujours l'hélium et l'hydrogène, facilement évacués des enceintes sous vide.

Habituellement, le pompage comprend une pompe primaire et une pompe secondaire, soit à flux de vapeur d'huile, soit turbomoléculaire. S'il n'y a pas de séparateur entre la colonne et l'analyseur, il faut prévoir une liaison étanche à l'entrée de ce dernier, avec ou sans restricteur. Si l'on préfère que l'extrémité ouverte de la colonne soit à une pression voisine de la pression atmosphérique, on peut soit utiliser un diviseur de débit pourvu d'une microvanne de régulation, soit un montage un peu plus complexe, intitulé *open split*. La figure 36 présente ces diverses dispositions.

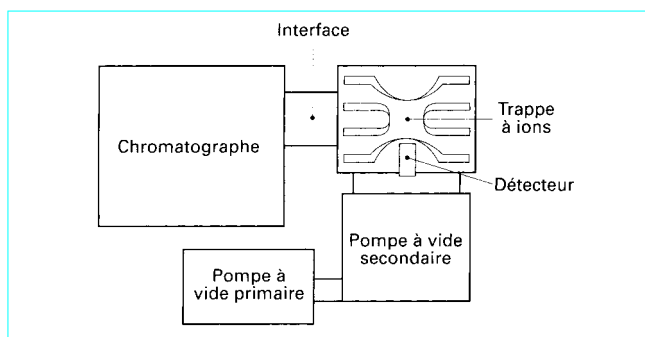


Figure 35 – Trappe à ions

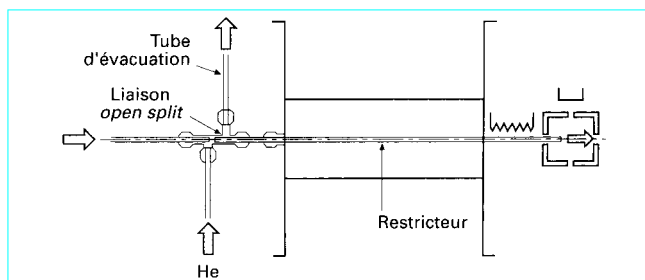


Figure 36 – Montage *open split*

Il convient de noter que dans les cas où la sortie de colonne est plus ou moins sous vide, le fonctionnement de la colonne chromatographique est quelque peu modifié par rapport au comportement habituel sous pression atmosphérique. Les courbes de Golay peuvent en être affectées. Il est important de le savoir pour se placer dans les meilleures conditions d'efficacité et de résolution.

■ Exemple d'application. Commentaires

La figure 37 présente un chromatogramme directement tracé par le courant ionique total recueilli dans l'analyseur du spectromètre de masse, ainsi que les spectres tracés pour chacun des deux pics.

Le couplage de ces deux techniques est un outil d'identification extrêmement puissant. Il n'est toutefois pas infallible : d'une part les banques de données de référence ne sont jamais complètes, d'autre part les spectres de certains produits peuvent être suffisamment voisins pour qu'une erreur d'interprétation soit possible. On aura davantage de certitude en combinant les résultats du couplage avec les indices de rétention pour lesquels des logiciels ont été mis en place dans le cas de la programmation de température. On pourra aussi réaliser un couplage à deux étages dans lequel un deuxième spectromètre de masse analyse telle ou telle bande du premier spectre (CG/SM/SM). On pourra enfin comparer les données du couplage CG/SM avec celles du couplage CG/IRFT, qui fait l'objet du paragraphe 6.2.2 suivant.

6.2.2 Chromatographe en phase gazeuse/ spectromètre infrarouge (CG/IRFT)

Les tentatives de couplages entre un chromatographe en phase gazeuse et un spectromètre d'absorption infrarouge se heurtaient autrefois au double handicap du manque de sensibilité de ces derniers, surtout en phase vapeur, et de la durée prohibitive d'obtention des spectres (couramment plusieurs minutes). On se bornait à des couplages discontinus, avec piégeage des solutés entre deux lames

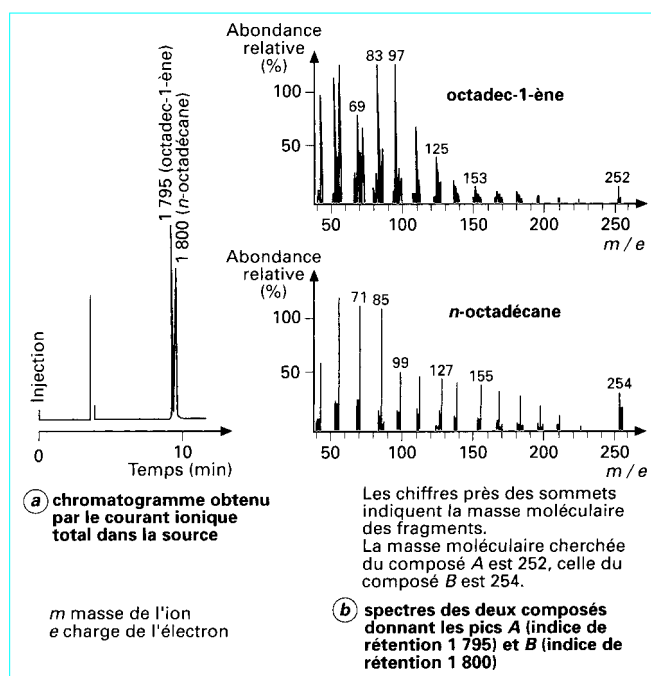


Figure 37 – Couplage chromatographe en phase gazeuse/spectromètre de masse (à impact électronique)

susceptibles de servir de cellule pour le spectromètre, refroidies par effet Peltier (dispositif Wilks).

Un petit pas a été franchi en 1967 avec l'apparition d'un spectromètre infrarouge à balayage rapide, capable de tracer un spectre en quelques secondes. On pouvait brancher sa cellule à gaz directement sur la sortie de la colonne. Malheureusement, sa faible résolution et son peu de sensibilité limitaient son emploi à quelques applications bien spécialisées.

Par contre, tout devint possible avec la mise au point des spectromètres infrarouges à transformée de Fourier, capables de tracer un spectre bien résolu par seconde, pour des quantités de substances aussi faibles que 100 ng.

Comme dans le cas des spectromètres de masse, nous ne traitons pas de la manière d'utiliser la technique infrarouge, ni de dépouiller les spectres, signalant seulement que divers auteurs décrivent des systèmes automatisés dans ce but (cf. articles spécialisés de ce traité).

L'interface chromatographe-spectromètre peut être beaucoup plus simple que pour le spectromètre de masse, dès l'instant que l'on a une sensibilité suffisante du spectromètre.

La tendance actuelle est d'utiliser des chromatographes plus courants, reliés en sortie de colonne au spectromètre par l'intermédiaire d'une tubulure simple, dont la figure 38 donne un schéma, qui doit répondre aux conditions suivantes : avoir un volume mort faible, permettre les réflexions multiples du faisceau infrarouge et avoir une transmittivité élevée. C'est généralement un tube de verre plaqué or, avec des fenêtres en bromure de potassium.

Cependant, il est nécessaire de conserver le détecteur à la sortie du chromatographe, donc d'introduire un diviseur de flux, d'une part vers le détecteur, d'autre part vers le spectromètre, avec tous les inconvénients que cela peut comporter. Certains reconstruisent le chromatogramme à partir des *interférogrammes* obtenus (on parle aussi des *chimigrammes* !).

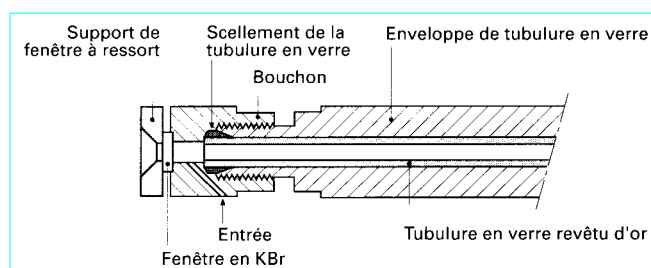


Figure 38 – Tubulure d'assemblage chromatographe en phase gazeuse/spectromètre infrarouge

La faiblesse des tubes de liaison indiqués est leur limite d'emploi en température, 250 °C au maximum, et les risques de décomposition catalytique des effluents à leur contact. C'est pourquoi on peut noter que certains auteurs reviennent à des techniques de piégeage intermédiaire, mais en ligne, c'est-à-dire sans discontinuité entre le chromatographe et le spectromètre, soit par utilisation de la technique du **flux interrompu** (*stop-flow chromatography*), dont la figure 39 donne un exemple, soit par utilisation d'un collecteur cryogénique. Dans ce dernier cas, un séparateur de jet, analogue à celui décrit au paragraphe 6.2.1, est introduit entre le chromatographe et le collecteur cryogénique quand on travaille en colonnes remplies ; il est inutile quand la séparation s'effectue sur une colonne capillaire.

6.2.3 Chromatographe en phase gazeuse/spectromètre d'absorption atomique (CG/AA)

Le lecteur pourra se reporter utilement à l'article [2] de ce traité.

Les chercheurs confrontés avec le problème de l'analyse de traces de produits organo-métalliques dans des liquides, par exemple de dérivés du plomb dans les essences, ou dans les gaz tels que l'air ambiant, ont été très vite tentés d'envoyer les effluents du chromatographe dans un spectromètre d'absorption atomique, pourvu des cathodes appropriées.

Avec les spectromètres sans flamme, on voit des auteurs introduire les solutés, au moyen d'un tube de transfert chauffé, soit dans un four en silice avec une sensibilité de 0,1 ng, soit dans un four en graphite. D'autres préfèrent un tube de transfert en tantale ou un tube en acier inoxydable chauffé. Il semble que le four en graphite chauffé donne les meilleurs résultats d'ensemble. Néanmoins, il apparaît quelques difficultés provoquées par le solvant qui se dépose dans le four, en particulier par suite du passage dans le tube de tantale chauffé.

Cela a conduit à la proposition de nouvelles interfaces entre le chromatographe et le spectromètre d'absorption atomique, évitant ces problèmes (figure 40). Monté à la sortie de la colonne, elle-même travaillant en parallèle avec une colonne semblable suivie d'un détecteur à ionisation de flamme, il présente l'originalité d'utiliser les gaz internes du four comme gaz vecteur. Un exemple d'application est donné sur la figure 41.

Cette technique de couplage est donc intéressante, mais limitée dans ses applications. Il faut noter que le débit du gaz vecteur dans la colonne doit être optimisé pour obtenir les meilleurs signaux en absorption atomique. Toutes précautions prises, le procédé donne des résultats quantitatifs très reproductibles.

6.2.4 Couplages divers

On appelle quelquefois couplage l'utilisation d'un *plasma inductif* à la sortie d'une colonne chromatographique. En fait, il s'agit plus

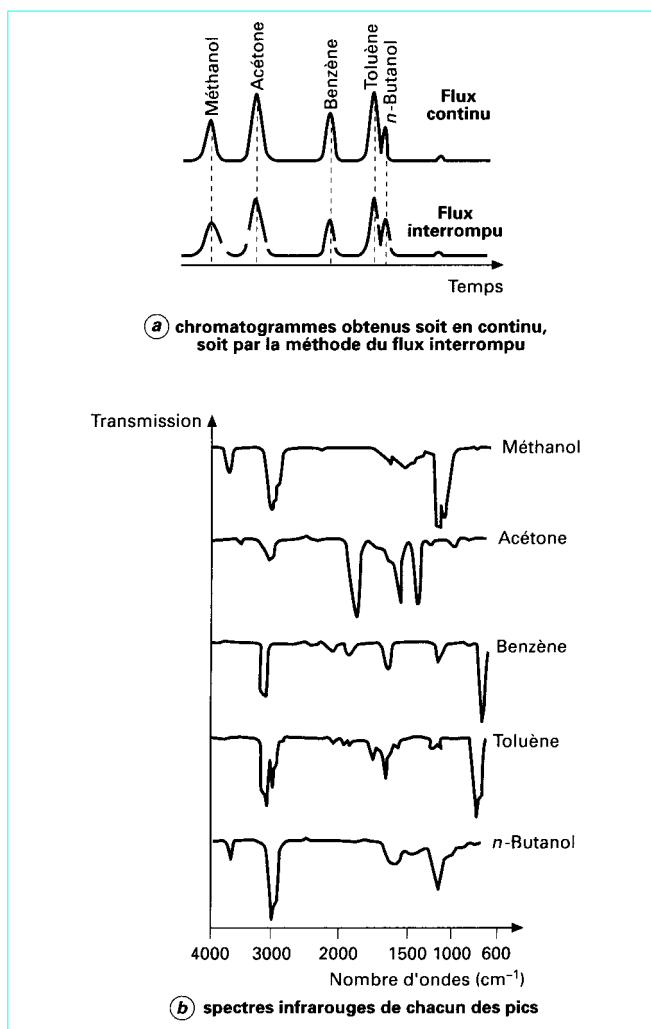


Figure 39 – Couplage chromatographe en phase gazeuse/spectromètre infrarouge

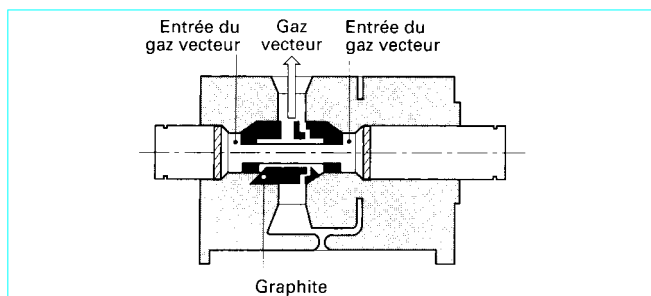


Figure 40 – Section transversale du four à graphite (couplage chromatographe en phase gazeuse/spectromètre d'absorption atomique)

d'un détecteur sélectif que d'un véritable instrument d'identification comparable à ceux qui viennent d'être décrits.

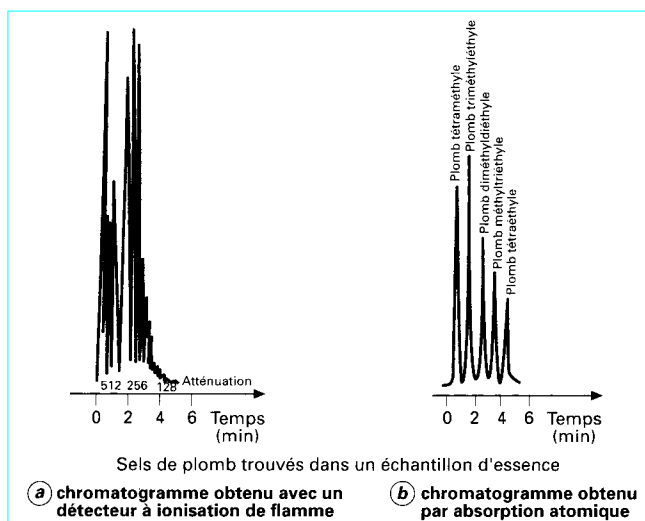


Figure 41 – Couplage chromatographe en phase gazeuse/spectromètre d'absorption atomique

Enfin, signalons un couplage entre la chromatographie en phase gazeuse et la **résonance magnétique nucléaire** (cf. article [3] de ce traité). À la sortie du chromatographe, on mélange l'effluent avec un solvant organique en phase vapeur, de débit déterminé, puis on condense le mélange et le liquide obtenu est introduit en continu dans le spectromètre. Les conditions opératoires doivent être bien précisées. Si c'est le cas, on peut obtenir des spectres, liés au chromatogramme, comme dans la figure 42.

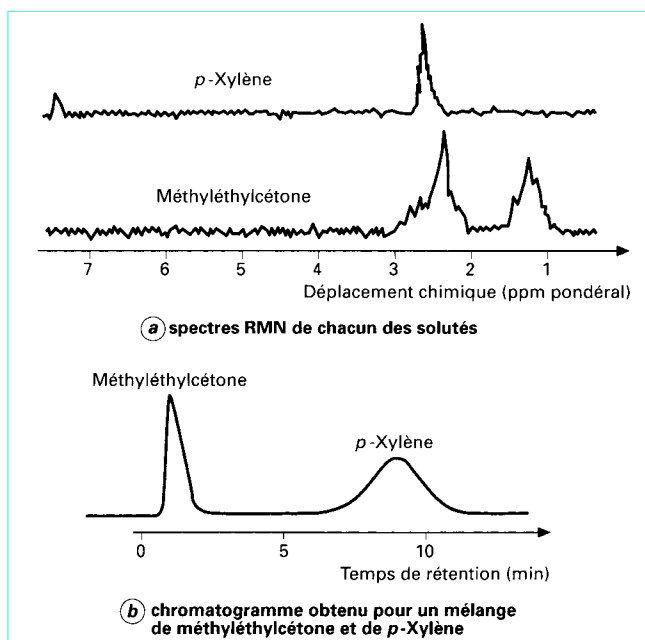


Figure 42 – Couplage chromatographe en phase gazeuse/résonance magnétique nucléaire

6.2.5 Utilisation des détecteurs sélectifs

Nous avons vu au paragraphe 3.4.3 que certains détecteurs ne répondent qu'à des substances de familles données ou ont une sen-

sibilité considérable pour celles-là. On peut utiliser ce fait pour faciliter l'identification des pics en montant en parallèle un détecteur universel et un détecteur sélectif (figure 43). Néanmoins, on n'a ici qu'une indication et non une identification formelle.

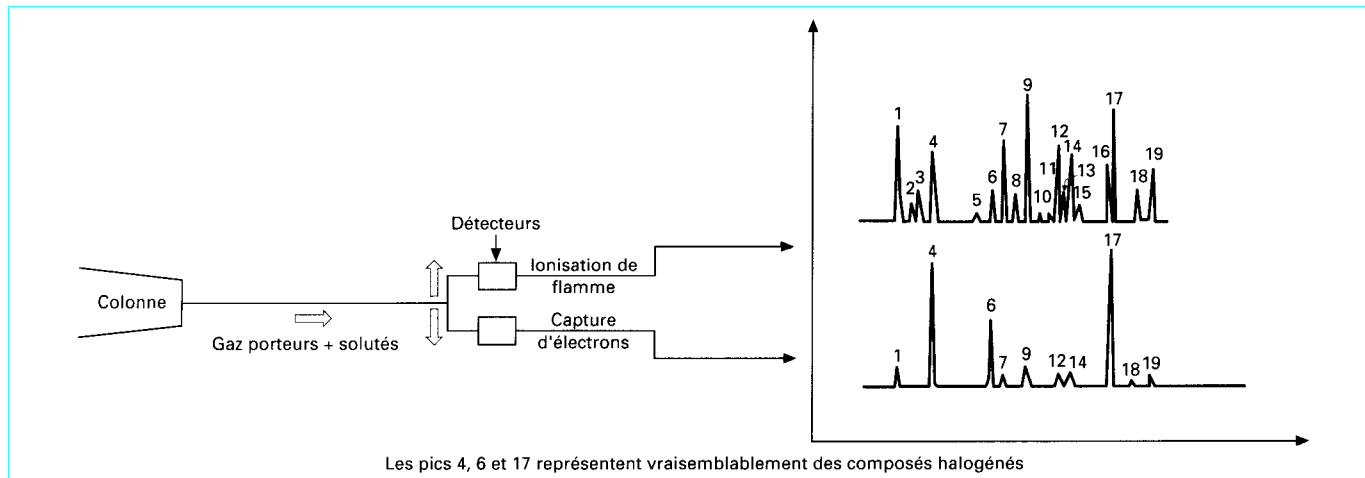


Figure 43 – Comparaison de chromatogrammes obtenus avec deux détecteurs différents montés en parallèle

6.3 Méthode des empreintes digitales

Sans qu'il soit besoin d'identifier chacun des pics d'un chromatogramme, une comparaison de celui-ci pris dans son ensemble avec un étalon permet de vérifier l'identité d'un complexe, par exemple l'authenticité d'un jus de fruit (figure 44), d'un spiritueux, d'une matière grasse animale ou végétale, etc.

6.4 Pièges de l'analyse qualitative

Un chromatogramme est une figuration de ce qui se produit dans le chromatographe. Il convient néanmoins d'être prudent dans l'interprétation des pics apparus, car :

- ils peuvent être *fantômes*, c'est-à-dire provenir de parasites électriques, de fuites dans le circuit gazeux, ou encore provenir de réactions inattendues dans l'appareil ou de restes d'analyses précédentes ;
- tous les constituants du mélange ne donnent peut-être pas de pics distincts, parce qu'ils ne sont pas volatilisés, ou parce qu'ils sont retenus irréversiblement ou pseudo-irréversiblement par l'appareil, ou encore parce que plusieurs solutés ne sont pas séparés et que leurs pics sont confondus.

On limitera beaucoup de tels risques d'erreurs en comparant des analyses faites sur plusieurs colonnes de remplissages différents. Par ailleurs, on assurera l'identification en utilisant toujours deux méthodes, par exemple grandeurs de rétention et couplage avec un spectromètre.

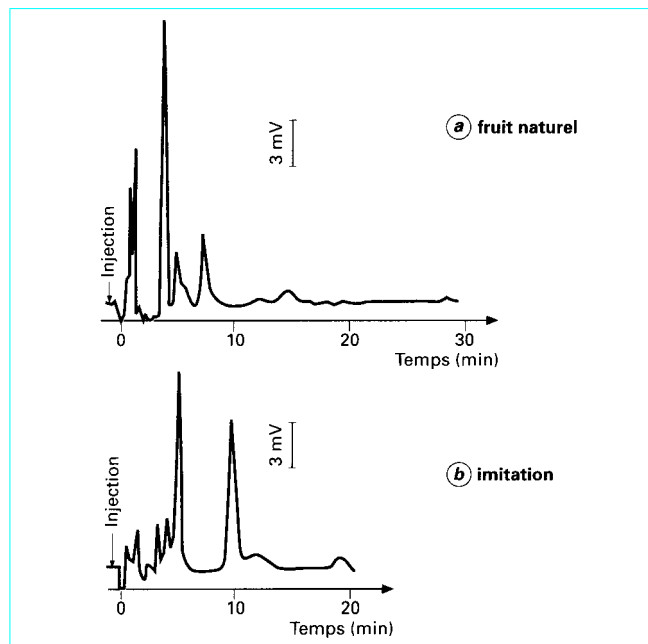


Figure 44 – Exemple d'empreintes digitales : aromagrammes de bananes

7. Analyse quantitative

Une fois identifiés le ou les solutés présentant un intérêt dans le

chromatogramme, celui-ci permet l'analyse quantitative grâce à la relation :

$$m_i = K_i A_i$$

qui relie la masse m_i du soluté i injecté à l'aire du pic A_i représentant ce soluté, en raison de l'allure gaussienne des courbes différentielles tracées sur l'enregistreur.

Il est donc nécessaire de mesurer les aires des pics et de déterminer, pour chaque soluté, le coefficient de proportionnalité K_j .

7.1 Mesure de l'aire des pics

On entend par aire du pic la portion de surface comprise entre la courbe elle-même et le prolongement de la ligne de base.

Les méthodes classiques pour la mesurer sont les suivantes.

■ **La triangulation** : on assimile le pic à un triangle soit en traçant les tangentes aux points d'inflexion de la courbe et en calculant l'aire par (figure 45) :

$$A_1 = \frac{1}{2} H' \omega$$

soit en mesurant la largeur du pic à mi-hauteur et en calculant l'aire par :

$$A_2 = H \delta$$

En fait, l'aire de la courbe de Gauss représentant le pic est un peu supérieure (de 6 % pour A_1 et de 3 % pour A_2), mais cette erreur n'est pas gênante (cf. § 7.2.1 et 7.2.3).

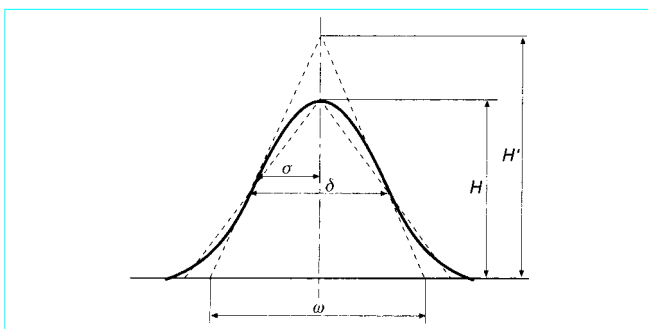


Figure 45 – Courbe de Gauss et méthode de triangulation

■ **L'intégration** : elle peut se faire par planimétrie, mais surtout grâce à un intégrateur mécanique ou, mieux, électronique. Ces appareils suivent les variations de pente de la courbe représentant les pics et permettent des mesures de grande précision. Leur réponse est linéaire et il est même possible d'analyser des pics mal séparés. Cependant, cela ne peut pas donner de bons résultats quand la résolution des pics est inférieure à 1 (§ 4.2) (figure 46).

L'intégrateur actionne souvent une imprimante. Il peut encore être couplé avec une calculatrice ou un ordinateur.

Quand les pics sont déformés, dissymétriques, l'intégration est toujours préférable à la triangulation ou aux diverses variantes qui ont été proposées. Quand les pics sont très pointus et très étroits, on peut se contenter des mesures des hauteurs de pic H , puisque les aires leur sont proportionnelles.

Les chromatographes modernes sont tous équipés d'intégrateurs-calculateurs, rendant la méthode manuelle désuète. Mais il faut la connaître.

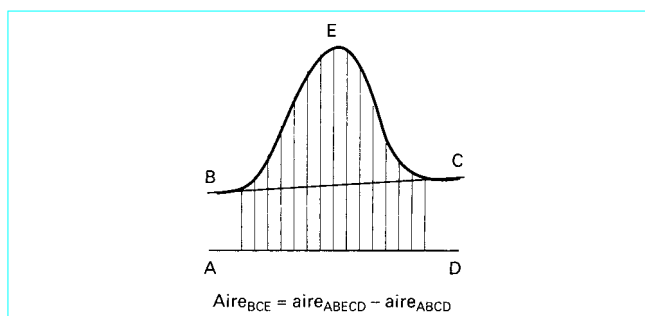


Figure 46 – Intégration automatique : principe

7.2 Coefficient de proportionnalité

Il est souvent confondu avec le coefficient de réponse du détecteur. Il peut néanmoins en différer quelque peu, car l'appareillage peut entraîner quelques pertes et ne laisser sortir de la colonne qu'un peu moins de soluté qu'il n'en a été introduit.

Il n'est pratiquement pas possible, avec les chromatographes courants, de calculer le coefficient de proportionnalité par la mesure directe de l'aire du pic enregistré quand on introduit une masse exacte, connue, d'un soluté dans l'injecteur. Les seringues d'injection ne permettent pas de repérer le volume d'échantillon avec une précision suffisante. On aura donc recours à des méthodes d'étalonnage qui, comme en analyse qualitative, feront de la chromatographie quantitative un procédé relatif vis-à-vis de substances connues. Nous décrivons successivement les principales méthodes utilisées, en donnant leurs avantages et leurs inconvénients.

7.2.1 Normalisation interne

On mesure les aires de chacun des pics du chromatogramme $A_1 \dots A_n$, correspondant aux solutés $m_1 \dots m_n$. Le pourcentage en masse de l'un quelconque des solutés i est obtenu par (figure 47) :

$$(\%)_i = \frac{K_i A_i}{\sum K_i A_i} \times 100$$

avec K_i coefficient de proportionnalité.

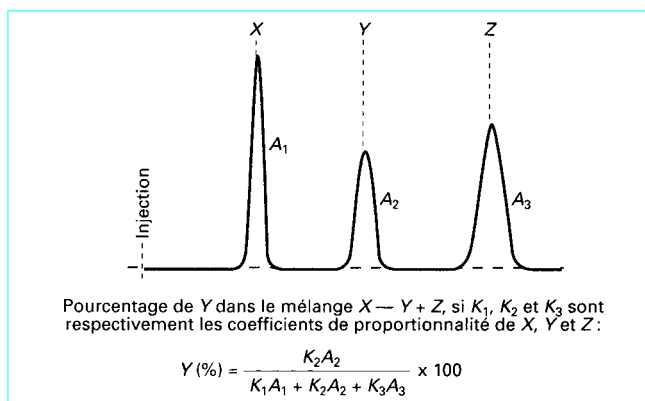


Figure 47 – Normalisation interne

En première approximation, en particulier si tous les constituants du mélange sont des hydrocarbonés, on peut considérer tous les K_i égaux et ramener la formule à :

$$(\%)_i = \frac{A_i}{\sum A_i} \times 100$$

La mesure peut être affinée ensuite en constituant un mélange avec des produits purs dans les concentrations qui viennent d'être calculées et en faisant ensuite le rapport des deux chromatogrammes.

L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle implique la certitude que tous les constituants du mélange ont bien été élués de la colonne, sans retenue importante de l'un quelconque d'entre eux.

7.2.2 Méthode des ajouts dosés

Dans le chromatogramme, on ne considère que le ou les pics du ou des solutés que l'on veut doser. On mesure leur aire. Puis on ajoute au mélange une masse connue de l'un de ces solutés. Le nouveau chromatogramme montre un accroissement de l'aire du pic de cette substance. La différence entre les deux aires, ramenée à la masse ajoutée, permet de calculer le coefficient de proportionnalité K_i (figure 48).

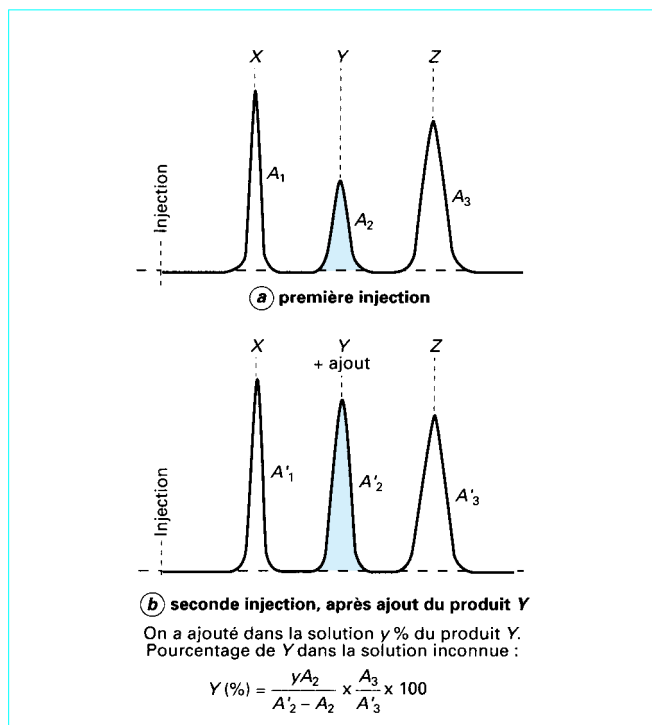


Figure 48 – Méthode des ajouts dosés

La méthode suppose une bonne linéarité de la réponse du détecteur, ce qui n'est pas toujours le cas. C'est un inconvénient principal.

7.2.3 Étalonnage interne

Dans cette méthode, on compare individuellement chacun des pics à évaluer au pic d'une substance étalon E , convenablement choisie, introduite en proportion connue dans le mélange à analyser (figure 49). Il convient évidemment que le pic de l'étalon, d'aire A_e , ne soit confondu avec aucun des pics du chromatogramme.

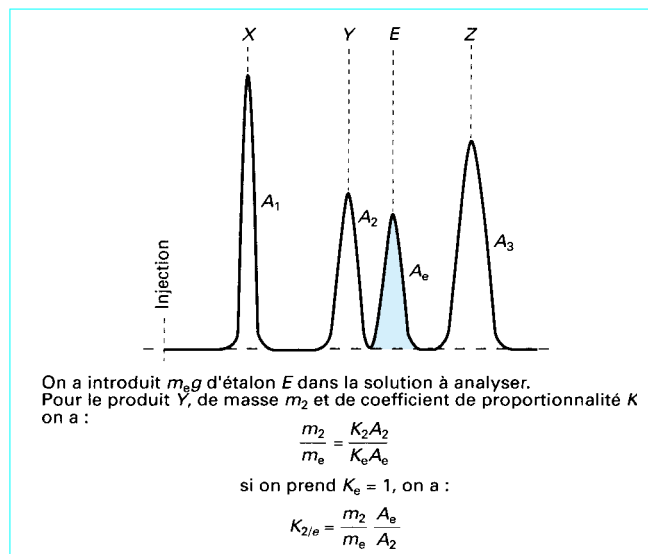


Figure 49 – Étalonnage interne

On peut écrire :

$$m_e = K_e A_e$$

soit :

$$\frac{m_i}{m_e} = \frac{K_i}{K_e} \frac{A_i}{A_e}$$

ou, en prenant K_e égal à 1 :

$$K_{i/e} = \frac{m_i}{m_e} \frac{A_e}{A_i}$$

On calculera donc la réponse de chaque soluté concerné par rapport à l'étalon.

La méthode est générale, valable même si tous les constituants n'ont pas donné de pic sur l'enregistreur. Elle est précise et reproductible.

Elle suppose néanmoins le choix d'un étalon qui, outre la nécessité de ne pas chevaucher avec les autres solutés, doit donner un pic de valeur de rétention proche de celle du constituant à mesurer, d'aire approximativement égale à celle du pic du soluté, et dont la réponse doit se situer dans la zone de linéarité du détecteur utilisé.

7.3 Performances de l'analyse quantitative

Si nous parlons exclusivement en terme de reproductibilité, en utilisant les méthodes de dépouillement automatique citées, on peut arriver à des valeurs d'écart de l'ordre de $\pm 0,25\%$ au niveau de confiance 95 %.

La précision, ou justesse, n'est pas obligatoirement aussi bonne, mais demeure très satisfaisante quand toutes les précautions qui ont été indiquées dans les paragraphes précédents sont prises.

Une telle reproductibilité n'est cependant pas atteinte dans l'analyse de traces, c'est-à-dire quand on veut doser des solutés, impuretés par exemple, présents en proportion inférieure à 2 ou 3 % dans un mélange. Pour obtenir un signal suffisant, on est souvent obligé d'injecter des quantités relativement importantes d'échantillon et la trace se trouve prise dans la traînée de pics plus importants. Il est alors nécessaire de tenter d'inverser l'ordre de sortie des solutés en jouant sur les couples de polarité soluté-phase stationnaire.

8. Préparation de l'échantillon

La chromatographie en phase gazeuse est surtout utilisée en chimie organique, car les produits inorganiques sont assez peu volatils. On peut toutefois en analyser certains après les avoir transformés quantitativement en composés volatils. Par exemple, on peut chromatographier l'uranium sous forme de son hexafluorure.

En chimie organique il faut souvent préparer l'échantillon à introduire dans le chromatographe pour qu'il se présente sous une forme facilement injectable, mais restant représentative du produit à analyser. Suivant les cas, on pourra avoir recours aux méthodes décrites sommairement ci-après.

8.1 Méthodes sans transformation chimique

■ **Dissolution** : si le produit à analyser est solide ou peu volatil, il est utile de l'injecter sous forme de solution. Le solvant choisi ne doit interférer en aucun cas avec l'analyse. Le plus souvent, on prend un solvant très volatil.

■ **Distillation** : simple ou fractionnée, elle peut permettre de simplifier les chromatogrammes en éliminant des fractions qu'on ne souhaite pas étudier.

■ **Extraction** : par cette méthode, on peut aussi isoler certains constituants de l'échantillon pour faciliter l'étude ultérieure. On utilise soit l'extraction classique par un solvant (au Soxhlet, par exemple), soit l'extraction par un fluide supercritique, qui est presque toujours le dioxyde de carbone.

■ **Couplage avec la chromatographie en phase liquide** : il est intéressant dans un certain nombre de cas d'opérer une première séparation des constituants par chromatographie en phase liquide sous pression (CLHP). Les fractions isolées par ce procédé peuvent être introduites directement dans la colonne de CPG, mais avec la nécessité d'évaporer tout ou partie du solvant de CLHP dans une interface spéciale.

■ **Méthodes d'adsorption-désorption** : au moyen d'une cartouche contenant un adsorbant choisi on peut retenir, tout en les concen-

trant, les gaz à analyser (on utilise souvent le Tenax), ou des liquides (très souvent le gel de silice est cet adsorbant).

■ **Méthode de l'espace de tête** : surtout appliquée aux liquides, elle comporte le conditionnement de l'échantillon à analyser dans un pilulier de faible capacité, obturé par une capsule élastomère. On le place dans un bain à température constante pour accroître le dégagement de vapeurs (flaveurs). Avec une seringue à gaz, on prélève au travers de la capsule une partie de ces vapeurs. Le procédé est susceptible de donner des résultats quantitatifs par des étalonnages préalables et une connaissance exacte de la température d'équilibre des phases liquide et vapeur (figure 50).

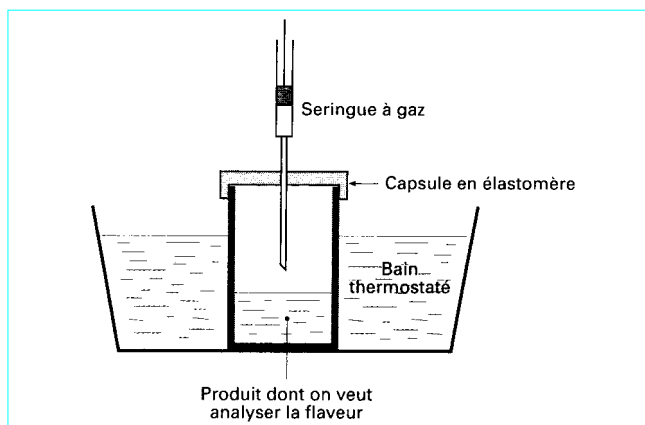


Figure 50 - Analyse d'une flaveur après concentration par la méthode de l'espace de tête

8.2 Méthodes avec transformation chimique de l'échantillon

■ **Dérivatisation** : ce terme quelque peu barbare recouvre la réaction du produit à analyser avec un composé choisi qui le transforme quantitativement en un dérivé plus volatil. De très nombreux réactifs sont proposés : parmi les réactions les plus courantes, on peut citer la méthylation, la triméthyl ou la trifluoroacétylation, etc. L'exemple le plus répandu est celui de l'analyse des acides gras, très difficile à effectuer directement, mais qui devient très aisée sous la forme des esters méthyliques de ces derniers (voir figure 51).

■ **Pyrolyse** : un échantillon solide, par exemple un polymère, peut être analysé et identifié par chromatographie en phase gazeuse par l'intermédiaire de ses produits de pyrolyse, si celle-ci est bien reproductible et permet une comparaison avec des étalons. On procède généralement par *pyrolyse-éclair* sur un ruban chauffé par un courant électrique, éventuellement jusqu'à son point de Curie. Le système est monté dans une chambre d'injection modifiée et on lit un *pyrogramme*. Un four à pyrolyse classique lié à la chambre d'injection comme sur la figure 52 est également utilisable.

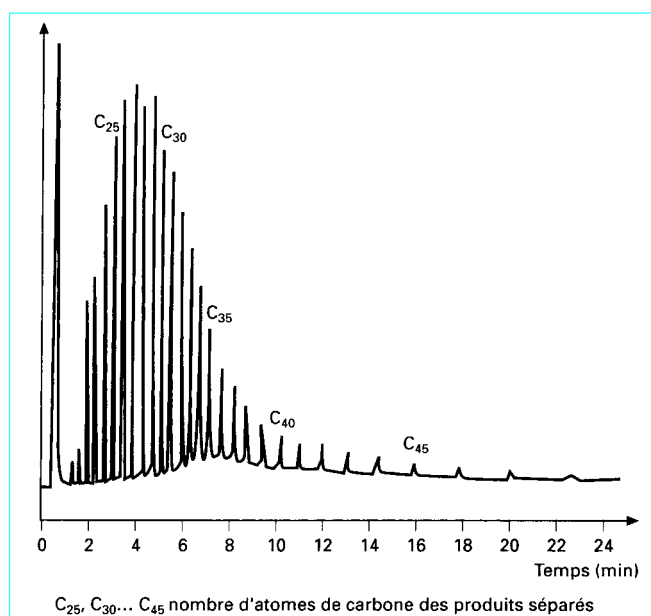


Figure 51 – Séparation de produits pétroliers lourds sur colonne macrocapillaire de 0,53 mm de diamètre intérieur et de 30 m de longueur

9. Évolutions et applications

9.1 Diverses formes de chromatographie

On pourrait penser qu'une concurrence s'est développée entre la CPG et la CLHP. En fait, on s'est très vite aperçu que les deux techniques sont complémentaires, à tel point qu'on a évoqué au paragraphe 8 les possibilités de couplage. Il est évidemment préférable d'analyser les substances thermiquement labiles par CLHP plutôt qu'en phase gazeuse. La CPG suppose aussi que les produits à étudier soient volatils, mais on a mentionné que certaines dérivatisations pouvaient augmenter la volatilité, cependant que par ailleurs on recherche des colonnes permettant de travailler à des températures allant jusqu'à 400 °C au moins.

La chromatographie en phase gazeuse présente l'avantage sur la CLHP d'une plus grande variété de détecteurs utilisables et d'une plus grande facilité de couplage avec les techniques spectrométriques. La chromatographie en phase supercritique échappe à ces inconvénients de la CLHP, mais le nombre de fluides porteurs susceptibles d'application pratique est très limité. Là aussi, nous avons signalé au § 8 l'utilisation de l'extraction par fluide supercritique et le couplage avec la CPG.

9.2 Développement des colonnes capillaires. Commentaires

Les colonnes capillaires présentent des avantages incontestables sur les colonnes à remplissage : efficacité unitaire plus élevée, possibilité d'analyses ultrarapides, facilité accrue du couplage avec les techniques spectrométriques, etc. C'est pour ces raisons qu'elles sont maintenant utilisées intensivement dans la plupart des labora-

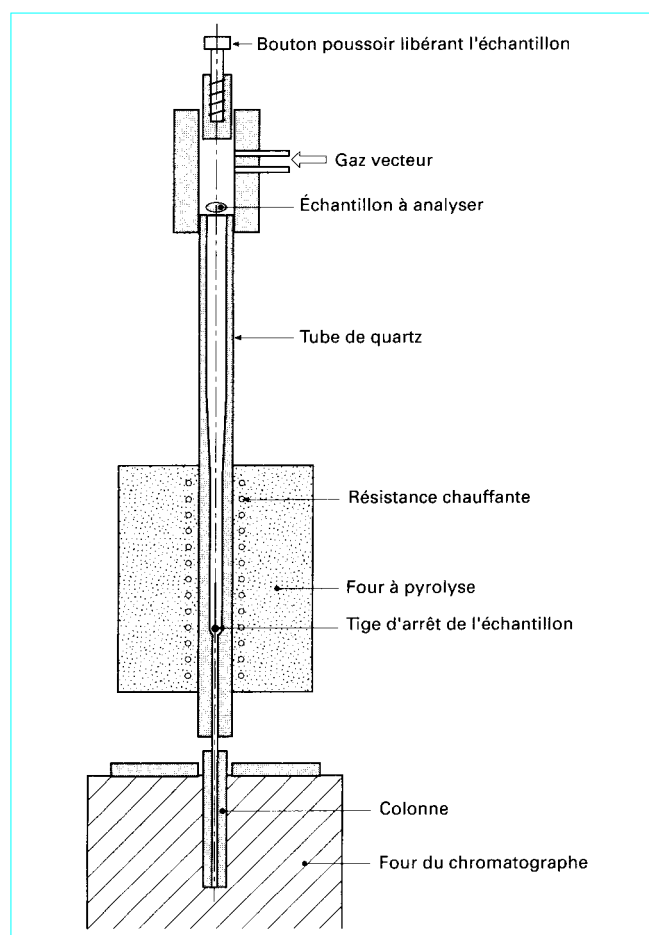


Figure 52 – Four vertical à pyrolyse

toires. Néanmoins, elles présentent l'inconvénient de n'admettre que de très petits échantillons et leur introduction de façon fiable et reproductible pose encore des problèmes pour l'analyse quantitative. C'est pourquoi on assiste au développement des colonnes macrocapillaires en raison du greffage de la phase stationnaire sur la paroi interne. C'est aussi pourquoi on utilise toujours des colonnes remplies, en particulier en analyse en ligne.

Il faut noter par ailleurs que le choix des phases stationnaires que l'on peut fixer sur une colonne capillaire est moins grand que celui dont on peut disposer pour une imprégnation sur un support de colonne à remplissage.

À titre d'exemple, la figure 51 présente une remarquable analyse d'une coupe pétrolière sur une colonne macrocapillaire. Elle serait difficile à réaliser sur une colonne à remplissage, surtout dans le temps constaté. Mais la figure 53 montre que l'on peut également

faire des analyses très intéressantes sur des colonnes à remplissage.

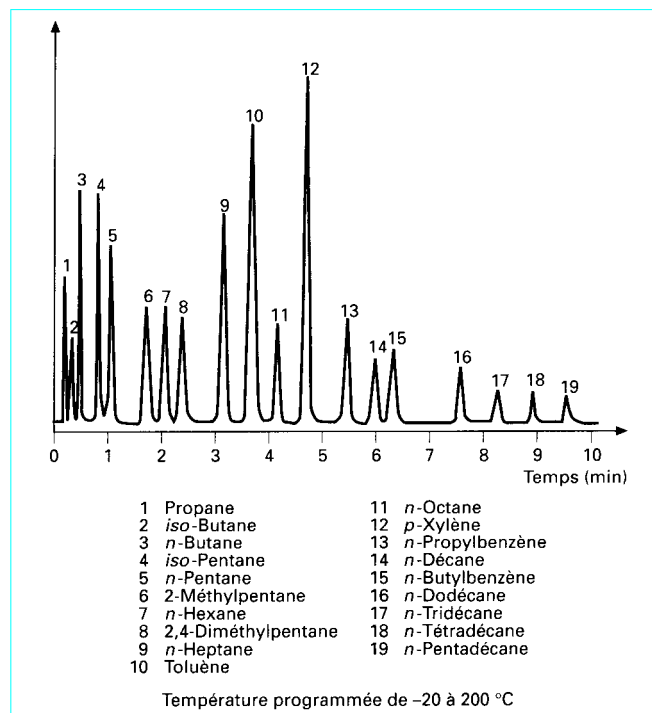


Figure 53 – Distillation simulée sur une colonne remplie de 2 mm de diamètre intérieur et de 0,50 m de longueur

9.3 Automaticité des analyses

Comme indiqué au paragraphe 3.3.3, de nombreux chromatographes sont maintenant équipés de systèmes automatiques d'injection. Si on les complète par des moyens informatisés d'acquisition de données, on peut arriver à des appareils qui fonctionnent sans aucune intervention manuelle, et sans même la présence de personnel, tout, y compris l'identification des solutés et la quantification, étant pris en compte par la machine.

On peut être amené à se défier un peu de cette automatisation à outrance. Un chromatographe *boîte noire* n'est pas toujours recommandable. La chromatographie est un système dynamique dans lequel l'intervention humaine peut être très profitable. Sa dynamique elle-même peut entraîner des dérives que la machine ne corrige pas obligatoirement. D'autre part la lecture d'un chromatogramme par un spécialiste est une source de très nombreux renseignements sur les constituants à analyser, mais aussi sur la marche à suivre pour les séparer.

9.4 Applications non analytiques

Le volume de rétention spécifique (voir § 2) est une caractéristique physique du produit auquel il se réfère. Comme tel, on peut l'utiliser pour mesurer un certain nombre de **caractéristiques thermodynamiques** de la phase stationnaire ou du soluté, par exemple la pression de vapeur partielle au-dessus d'une solution, les coeffi-

cients d'activité à dilution infinie, les énergies libres, etc. On peut aussi tracer aisément les **isothermes d'adsorption**, étudier les phénomènes d'**adsorption-désorption**, mesurer les **surfaces spécifiques**, et autres.

Toutes ces mesures peuvent être effectuées beaucoup plus rapidement que par les méthodes classiques. Par contre, il serait illusoire de vouloir utiliser les appareils courants de laboratoire pour y accéder. Certains des facteurs entrant dans les formules de calcul ne peuvent être mesurés avec une précision suffisante qu'avec des chromatographes spécialement équipés.

Chromatographie en phase gazeuse

par **Jean TRANCHANT**

Ancien Président du GAMS (Groupe pour l'avancement des méthodes scientifiques d'analyse)

Tableau A – Propriétés de quelques détecteurs

Type de détecteur	Catharomètre	Ionisation de flamme	Balance de densité des gaz	Capture d'électrons	Thermo-ionisation	Photométrie de flamme
Quantité minimale détectable	10^{-9} g/cm ³	2.10^{-12} g/s (carbone)	100 ng	$2,5.10^{-14}$ g/cm ³ (valeur calculée pour la dieldrine injectée)	2.10^{-13} N/s 1.10^{-13} P/s	10^{-12} g/s pour P 10^{-10} g/s pour S
Linéarité	10^6	10^7	10^5	10^4	10^5 pour N 10^4 pour P	10^5 pour P 10^3 pour S
Spécificité	Universel	Semi-universel	Universel	Produits électronégatifs	Produits azotés, phosphorés	Phosphore Soufre

Tableau B – Remplissages de colonne conseillés pour les différentes familles de composés

Produits	Phases stationnaires	Autres remplissages
Acides aminés sous formes de dérivés	OV-1, OV-11, OV-17 OV-210 EGSS-X Apiezon M Polyesters : EGA stabilisé Dexsil 400	
Acides organiques libres C ₁ à C ₉ C ₁ à C ₁₈ FFAP, Polyesters DEGS, EGA...)+ 2 à 3 % H ₃ PO ₄	Porapak Q, Porapak S
Alcaloïdes	SE-30 OV-1, OV-17, OV-210 Apiezon L + 2 % KOH	
Alcools C ₁ à C ₅ C ₁ à C ₁₈	Carbowax 400, Carbowax 1 500 Theed Quadrol Hyprose SI-80 Diglycérol Carbowax 20 M FFAP	Porapak Q, Porapak P Porapak S Chromosorb 101 Chromosorb 102

Tableau B – Remplissages de colonne conseillés pour les différentes familles de composés (suite)

Produits	Phases stationnaires	Autres remplissages
Aldéhydes	Carbowax 1 540 Carbowax 20 M Ethofat 60/25 sur Fluoropak 80 Porapak P, Porapak S	Porapak P, Porapak S
Amides	Apiezon L Versamid 900	
Amines	Apiezon L + 2 % KOH Carbowax 20 M + 2 % KOH Ucon HB-660 sur Cerabeads	Chromosorb 103
Carbohydrates (dérivés éthers méthyliques, TMS, etc.)	SE-30, SE-52 OV-17, OV-101, OV 225 Apiezon L EGS	
Cétones	Carbowax 20 M FFAP DC-550 OV-210 Triton X-305 Zonyl E-7 1,2,3-tris (cyanoéthoxy) propane	Chromosorb 101 Chromosorb 102

Tableau C – Caractéristiques de quelques chromatographes

Fournisseur	Origine de l'appareil	Type	Caractéristiques	Coût approx. 1996
ATI-UNICAM	France	Automass	Ensemble CG-SM	de 370 à 550 KF
		type 20	Col. capillaire. Impact électronique	
		type 50	Col. capillaire, macrobore ou remplie. Impact électronique	
		type 120	Col. capillaire. Impact électronique. Ionisation chimique + et -	
		type 150	Col. capillaire, macrobore ou remplie. Impact électronique. Ionisation chimique + et - Sensibilité à l'hexachlorobenzène en EI : 10/1 pour un pg injecté en CI : au niveau du femtogramme	
BRUKER FRANCE	BRUKER SPECTROSPIN Allemagne	EM 640	Ensemble CG-SM mobile. Poids : 62 kg, peut fonctionner sur batterie 24 V. Entièrement intégré et commandé par ordinateur. Module chromato : col. capillaires jusqu'à 25 m de long. Température d'utilisation de 35 à 300 °C. Programmation possible. Gaz vecteur : air ambiant. Injection par seringue ou par absorption-désorption. Module masse : quadropole monobloc. Gamme de masse: 1 à 640 uma. Interface CG-SM à membrane. Possibilité SM-SM avec trappe à ions.	1,1 à 1,2 MF avec les accessoires
CHROMPACK FRANCE	CHROMPACK INTERNATIONAL Pays-Bas	CP-9001 CP-9002	Appareil simple ou double colonne pour colonnes remplies, <i>wide-bore</i> ou capillaires. Régulation électronique de la pression. Injecteurs : colonnes remplies, <i>split/splitless, on-column, on-column</i> programmable en température, <i>headspace</i> , thermodésorption. Détecteurs : FID, TCD, ECD, NPD, FPD. Passeurs automatiques : CP-9010, passeur pour espace de tête, injecteur automatique. Contrôle par le GC ou logiciel. Contrôle total du GC par microprocesseur : 11 méthodes, chaînage, 49 lignes de programme, page auto-diagnostic.	À partir de 60 kF
		CP-2002	Chromatographe portable pour échantillons gazeux. Analyses ultra-rapides. Prélèvement de l'échantillon par pompe. Injecteur : boucle à capacité variable. Détecteur micro-catharomètre Simple ou double colonne.	À partir de 90 kF
HEWLETT-PACKARD	États-Unis	HP 5890	Chromatographe capillaire. Injection <i>split-splitless</i> . Température 1-400 °C. Injecteur <i>on-column</i> pour colonnes verre 1/4 pouce. Injecteur automatique pour colonnes 0,25-0,32-0,53 mm. Détecteurs ECD, FID, NPD, FPD, TCD à simple filament avec balayage.	À partir de 45 kF
		HP 6890	Même type d'appareil que 5890. Injecteur automatique pour laboratoire de contrôle. Intervalle de températures - 80 °C + 450 °C, avec programmation.	À partir de 60 kF
		HP GCD	Chromatographe HP 5890 équipé d'un détecteur de masse. Injection <i>split-splitless</i> avec contrôle électronique de pression. Spectromètre de masse quadripolaire à impact électronique. Gamme de masses : 10 à 425 uma. Résolution unitaire. Vitesse de balayage 1800 uma/s. Travail en mode SCAN pour identification et en mode SIM pour quantification par le programme de quantification automatique.	À partir de 250 kF informatique comprise

Tableau C – Caractéristiques de quelques chromatographes

Fournisseur	Origine de l'appareil	Type	Caractéristiques	Coût approx. 1996
)		HP 6890 avec HP 5972 A	Chromatographe HP 6890 équipé d'un détecteur de masse. Spectromètre de masse quadripolaire. Gamme de masses : 1,6 à 700 uma par pas de 0,1. Résolution unitaire. Vitesse de balayage 1800 uma/s. Gamme dynamique ADC : 10 ⁶ . Stabilité + 1 – 0,15 uma sur 12 h. Sensibilité pleine échelle : 10 pg d'hexachlorobenzène donne un rapport signal/bruit de 10 avec un balayage de 50-300 uma. En ionisation chimique positive 50 pg de benzophénone donnent un rapport signal/bruit de 10 avec un balayage de 80 à 230 uma. En mode SIM : 200 pg d'hexachlorobenzène donnent un rapport signal/bruit de 10 à 238,8 ± 0,3 uma. Possibilité de sélectionner plus de 50 groupes de 30 masses en mode SIM.	À partir de 350 kF informatique comprise
FINNIGAN MAT	États-Unis	Finnigan/Tremetrics 9001	Chromatographes en phase gazeuse. Appareil simple ou double colonne, remplies, semicapillaires ou capillaires. Injecteurs : classique, <i>split-splitless</i> , <i>on column</i> , PLN (Ross). Détecteur : TCD, FID, ECD, NPD, FPD, PID, Hall (HECD), DID, USD, MS. Échantillonneurs automatique à volume programmable avec rinçage dynamique, espace de tête statique ou dynamique. Programmation du four multi-rampes. Contrôle total par microprocesseurs.	À partir de 50 kF
	États-Unis et Allemagne	GCO (Quistor) Série SSQ 7000 et TSQ 7000 Série MAT 95 S et MAT 900 S et les extensions hybrides correspondantes	Spectromètres de masse basse résolution QUISTOR (piégeage d'ions) et quadripolaires ainsi que haute résolution magnétique pour couplages en chromatographie en phase gazeuse mais également en CSC, CL, EC avec leurs informatiques associées.	À partir de 350 kF
PERKIN-ELMER SA	PERKIN ELMER SA (USA)	Autosystem XL	CPG mono ou double colonne Injecteurs : rempli, macrobore, <i>on column</i> programmable, <i>split/splitless</i> , <i>split/splitless</i> programmable, PreVent Détecteurs : FID, ECD, NPD, TCD, PID, ELCD, FPD, MS Passeur automatique : volume injecté programmable. Vitesse d'injection programmable.	≥ 55kF
	PERKIN ELMER SA (Allemagne)	HS 40	Head Space statique Automatique 40 positions	≥ 100kF
	PERKIN ELMER SA (Grande-Bretagne)	ATD 400	Désorbiteur thermique automatique 50 positions	≥ 220kF
	PERKIN ELMER (USA)	Q-Mass 910	Détecteur de masse de routine (10-650 uma) quadrupole	≥ 320kF
SRA Instruments	Dani Spa Italie	Dani Educational	Chromatographe capillaire pour l'enseignement et la recherche équipé de série avec un injecteur <i>Split-Splitless</i> et un détecteur à ionisation de flamme (options : détecteurs NPD, ECD, PID). Gestion par microprocesseur. Compatible avec tous les échantillonneurs automatiques. Programmation du four à 4 rampes.	42 kF
	MTI États-Unis	MTI MTI P200 MTI M200	Micro-chromatographe portable ou de laboratoire à vitesse d'analyse ultra-rapide. Jusqu'à 4 modules analytiques indépendants comprenant chacun : une vanne automatique d'injection, une micro-colonne capillaire et un micro-détecteur à conductivité thermique à haute sensibilité. Dans sa version portable, le MTI P200 inclut 1 cartouche de gaz vecteur, batterie et pompe de prélèvement d'échantillon, l'ensemble avec une autonomie de 40 h. Le pilotage et l'intégration sont assurés par un logiciel sous Windows.	À partir de 120 kF

Tableau C – Caractéristiques de quelques chromatographes

Fournisseur	Origine de l'appareil	Type	Caractéristiques	Coût approx. 1996
	Dani Spa Italie	Dani GC 1000	Chromatographe capillaire entièrement digitalisé, avec contrôle électronique des pressions et débits de tous les gaz (10 voies). Programmateur évolué avec 40 méthodes complètes mémorisées. Four vaste et accessible pouvant recevoir jusqu'à 3 colonnes capillaires. Injecteur : <i>Split/Splitless</i> et L-PTV à température programmée. Reçoit tous les échantillonneurs automatiques DANI : ALS-HSS-SPT-STD... Pilotable par micro-ordinateur.	À partir de 69 kF
	Dani Spa Italie	Dani HSS 86.50	Échantillonneur automatique <i>Head-Space</i> compatible avec tout modèle de chromatographe. Capacité 44 échantillons, four d'incubation d'une capacité de 6 échantillons avec agitation programmable. Méthodes d'optimisation, incubation à temps constant avec auto-optimisation. Pilotable par micro-ordinateur.	94 kF clé en main
	Dani Spa Italie	Dani ALS 86.80	Passeur automatique d'échantillons d'une capacité de 51 échantillons. Équipé de série avec la technique <i>Flush and dry</i> permettant le rinçage et le séchage de la seringue. Livré également avec des seringues classiques pour passeur. Tous les paramètres volume, vitesse de prélèvement et d'injection, profondeur de prélèvement et d'injection sont programmables. Techniques d'injection programmables.	60 kF
TOUZART ET MATIGNON	SHIMADZU EUROPE Allemagne	GC 8 A	Double colonnes remplies ou semi-capillaires. Four isotherme ou programmable. Tous types de détecteurs.	À partir de 37 kF
		GC 14 B	Colonnes remplies ou capillaires. Contrôle par microprocesseur. Programmation 5 rampes. Tous types d'injecteurs et de détecteurs. Contrôle à distance par RS 232 C. Injecteur automatique (6 à 100 échantillons).	À partir de 50 kF
		GC 17 A	Mêmes caractéristiques que le GC 14 B Régulation électronique du gaz vecteur Programmation du débit, de la vitesse, de la pression de gaz vecteur et du rapport de division	À partir de 77 kF
		QP 5000	Couplage chromatographe-spectromètre de masse quadripolaire. Chromatographe GC 17 A colonnes capillaires ou semi-capillaires. Spectromètre de masse : impact électronique ou ionisation chimique. Masses : 10 à 700. Résolution : 2M. Vitesse de balayage 6000 uma/sec. SIM 32 canaux X 32 ions. Pompes turbomoléculaires de 50 L/s ou 150 L/s. Interface à séparateur de jet pour colonnes semi-capillaires. Introduction directe en option.	À partir de 300 kF
VARIAN SA	VARIAN SA États-Unis	3400 3410	Appareil simple ou double colonnes, remplies, semi-capillaires ou capillaires. Injecteurs : classique, <i>split-splitless</i> , <i>on column</i> . Détecteurs : TCD, FID, ECD, NPD, PFPD. Échantillonneurs automatiques à volume programmable en mode <i>Sandwich</i> , avec rinçage dynamique. Programmation du four 4 rampes. Contrôle total par microprocesseur.	À partir de 50 kF
		3600	Température max : 500 °C.	

Tableau C – Caractéristiques de quelques chromatographes

Fournisseur	Origine de l'appareil	Type	Caractéristiques	Coût approx. 1996
		Saturn 3	Ensemble CG-SM CG 3400 SM : impact électronique ou ionisation chimique trappe à ions Possibilité CG-SM-SM. Système d'acquisition de données. Injecteur à température programmable.	À partir de 410 kF

Cette liste n'est pas exhaustive. Elle comprend un certain nombre d'appareils proposés en fin d'année 1995 par des sociétés qui ont bien voulu nous faire part de leurs possibilités. Ce sont soit des chromatographes proprement dits, soit des ensembles chromatographe/spectromètre de masse.

La plupart des sociétés citées fournissent également des accessoires, en particulier des colonnes, remplies ou capillaires, prêtes à l'emploi, livrées avec leurs caractéristiques principales. Il convient d'y ajouter des sociétés spécialisées dans les accessoires, telles que Supelco et J & W Scientific, qui proposent un grand éventail de phases stationnaires, trop souvent sous un nom de code, en précisant à quels types de séparations elles sont destinées.

Par ailleurs, nous citons la société NICOLET, qui ne présente pas d'ensemble intégré chromatographe/spectromètre infrarouge, mais ce dernier, dans sa version à transformée de Fourier, peut aisément être couplé avec la plupart des modèles de chromatographes.

Bibliographie

Ouvrages généraux

BLAU (K.) et HALKET (J.). – *Handbook of derivatives for chromatography*, J. Wiley & Sons, NY, 1993.

BLUM (W.) et AICHOLZ (R.). – *Hochtemperatur Gaschromatographie*, Hüthig, Heidelberg, 1991.

CONDER (J.R.) et YOUNG (C.I.). – *Physicochemical Measurements by gas chromatography*, J. Wiley & Sons, NY, 1979.

CORTES (H.J.). – *Multidimensional chromatography*, M. Dekker, NY, 1990.

DRESSLER (M.). – *Selective gas chromatographic detectors*, Elsevier, Amsterdam, 1986.

GROB (K.). – *Making and manipulating capillary columns for gas chromatography*, Hüthig, Heidelberg, 1986.

GROB (K.). – *On-column injection in capillary gas chromatography*, Hüthig, Heidelberg, 1991.

GROB (K.). – *On line coupled LC-GC*. Hüthig, Heidelberg, 1991.

GROB (K.). – *Split and splitless injection in capillary gas chromatography*, Hüthig, Heidelberg, 1993.

GUIOCHON (G.) et GUILLEMIN (C.L.). – *Quantitative gas chromatography for laboratory analysis and on-line process control*, J. of Chromat., vol. 42, Elsevier, Amsterdam, 1988.

GUIOCHON (G.), SHIRAZI (S.G.) et KATY (A.M.). – *Fundamentals of preparative and non-linear chromatography*. Academic Press, N.Y., 1994.

HACHENBERG (H.) et SCHMIDT (A.P.). – *Gas chromatographic headspace analysis*, Wiley Heyden Ltd, Chichester, UK, 1983.

HETEM (M.J.J.). – *Chemically modified silica surfaces*, Hüthig, Heidelberg, 1992.

HILL (H.H.) et McMINN (D.). – *Detectors for capillary gas chromatography*, Wiley & Sons, Londres, 1992.

KARASEK (F.W.) et CLEMENT (R.E.). – *Basic gas chromatography/mass spectrometry, principles and techniques*, Elsevier, Amsterdam, 1988.

KÖNIG (W.A.). – *Enantioselective gas chromatography with modified cyclodextrins*, Hüthig, Heidelberg, 1992.

LAUB (R.J.) et PECSOK (R.L.). – *Physicochemical applications of gas chromatography*, J. Wiley & Sons, NY, 1978.

NOVAK (J.). – *Quantitative analysis by gas chromatography*. Chromatographic Sciences Series, vol. 41, M. Dekker, NY, 1988.

ROOD (D.). – *A practical guide to the care maintenance and troubleshooting of capillary gas chromatographic systems*, Hüthig, Heidelberg, 1991.

SCHOMBURG (G.). – *Gas chromatography: a practical course*, VCH, Weinheim, 1990.

FRANÇANT (J.), ARPINO (P.), PREVOT (A.), SERPINET (J.), VERGNOL (A.) et WITIER (P.). – *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*. 4^e édition. Masson, Paris, 1995.

VAN ES (A.). – *High speed narrow bore capillary gas chromatography*. Hüthig, Heidelberg, 1992.

WESTWOOD (S.A.). – *Supercritical fluid extraction and its use in chromatographic sample preparation*. Blackie Academic and Professional, Londres, 1993.

À ces ouvrages, il convient d'ajouter les séries telles que celle publiée sous les auspices de J.C. GIDDINGS par M. Dekker, NY, sous le nom de *Advances in Gas Chromatography*, puis de *Advances in Chromatography*.

Périodiques

Les grandes revues de physico-chimie analytique publient toutes des articles dans lesquels la CPG est impliquée, utilisée ou étudiée. Citons *Analytical Chemistry* (qui fournit tous les deux ans un résumé général des références du monde entier), *The Analyst*, *Analytica Chimica Acta*, *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie* (qui publie en anglais), et la revue française *Analisis*.

Il existe en outre des revues spécialisées de chromatographie prise au sens le plus large :

— *The Journal of Chromatography Elsevier*, Amsterdam ;

— *The Journal of Chromatographic Science* Preston, USA ;

— *Chromatographia* Fr. Wiewig & Sohn, Allemagne ;

— *The Journal of high resolution chromatography* Hüthig, Allemagne, précédemment intitulé HRC & CC.

LC-GC International est une revue plus appliquée que les précédentes (Aster Publishing Corp., USA).

Plusieurs de ces revues publient des récapitulatifs annuels, *Chromatography Abstracts* est très précieuse pour toute recherche bibliographique.

Des revues spécialisées existent également en russe et en japonais.

Quelques références

Appareillage

● Gaz vecteur : HRC, 13, 193 (1990) ; HRC, 13, 121 (1990) ; HRC, 13, 193 (1990).

● Montages : HRC, 13, 99 (1990) ; HRC, 16, 645 (1993) ; Bull. Ponts et Chaussées, 172, 133 (1991).

Échantillon et injection

● Préparation de l'échantillon : HRC, 16, 565 (1993) ; Anal. Chem., 65, 36, 77 (1993) ; Bull. Ponts et Chaussées, 172, 133 (1991) ; Anal. Chem., 66, 1097 (1994) ; Analisis, 20, 503 (1992) ; J. of Chromat., 642, 263 (1993) ; J. of Chromat., 29, 179 (1991) ; Anal. Chem. 65, 1843 (1993) ; J. Agric. Food Chem., 39, 1950 (1991) ; HRC, 17, 312 (1994) ; Analisis, 22, 23 (1994) ; HRC, 16, 689 (1993) ; J. Chrom. Sci., 31, 380 (1993) ; HRC, 13, 52 (1990).

● Injection : Supelco Reporter 10 (3), 8 (1991) ; HRC, 15, 335 (1992) ; HRC, 15, 763 (1992) ; Spectra 2000, 167, 47 (1992) ; HRC, 16, 182 (1993) ; HRC, 16, 445 (1993).

Colonnes

● Colonnes remplies et capillaires remplis : J. Chrom. Sci., 758 (1974) ; Anal. Chem. 1000 (1978) ; Anal. Chem. 54, 2447 (1982) ; HRC, 312 (1986) ; HRC, 123 (1991) ; HRC, 180 (1992).

● Colonnes capillaires : Chromatographia, 560 (1993) ; HRC, 30 (1986) ; Chromatographia, 569 (1982) ; HRC, 414 (1990) ; HRC, 54 (1992) ; HRC, 65 (1990) ; HRC, 471 (1988) ; HRC, 705 (1985) ; HRC, 457 (1988) ; J. Chrom. Sci., 239 (1992) ; HRC, 381 (1992) ; HRC, 617 (1989) ; HRC, 421 (1990) ; Chromatographia, 195 (1985) ; HRC, 71 (1990) ; HRC, 116 (1993).

● Supports : Anal. Chem., 35, 426 (1963) ; Chromatographia, 16, 138 (1982) ; J. of Chromat., 184 (1964).

● Phases stationnaires : J. of Chrom. Sci., 685 (1970) ; HRC, 520 (1982) ; HRC, 782 (1985) ; HRC, 262 (1991) ; J. of Chromat., 300, 1-77 (1984) ; HRC, 507 (1991).

● Adsorbants : J. of Chromat., 555, 183 (1991) ; J. of Chromat., 630, 265 (1993) ; Chromatographia,

25, 707, 712 (1988) ; J. of Chromat. 365, 269 (1986) ; J. of Chromat., 552, 365 (1991) ; J. of Chromat., 556, 425 (1991) ; Chromatographia, 31, 457 (1991) ; J. of Chromat., 549, 283 (1991).

Détection

● Détecteurs : Amer. Lab., 24, 28 (1992) ; Anal. Chem., 45, 775 (1973) ; Chem., Anal. NY, 121, 7 (1992) ; J. of Chrom. Sci., 31, 519 (1993) ; Chem. Anal. NY, 121, 83 (1992) ; J. of Chrom. Sci., 30, 478 (1992) ; Chem. Anal. NY, 121, 139 (1992) ; Anal. Chem., 65, 104, 539 (1993) ; J. of Chromat., 654, 259 (1993) ; Anal. Chim. Acta, 265, 87 ; 269, 89 (1992) ; J. of Chrom. Sci., 31, 82 (1993) ; Chem. Anal. NY, 121, 193 (1992).

Analyse qualitative

● Grandeurs et indices de rétention : J. of Chromat., 503, 1 (1990) ; Chromatographia, 35, 109 (1993) ; J. of Chromat., 653, 275 (1993) ; HRC, 15, 105 (1992) ; J. of Chromat., 635, 103 (1993).

● Couplages : J. Chem. Education, 63, 617 (1986) ; Anal. Chem., 66, 725 (1994) ; Anal. Sci., 9, 279 (1993) ; Chem. Anal. NY, 121, 251 (1992) ; Sci. Alim. 7, 93 (1987) ; Analyst, 118 (3), 249 (1993) ; Analisis, 22, 37 (1994) ; Anal. Sci., 9, 273 (1993) ; Anal. Chem., 65 (1993).

Analyse quantitative

● Anal. Chem., 63, 13, 675A (1991) ; J. of Chrom. Sci., 41, 277 (1988) ; Analisis, 16, 6, 317 (1988) ; J. of Chromat., 556, 331 (1991) ; HRC, 5, 27 (1982) ; J. of Chromat., 239, 363 (1982).

Théorie

● J. of Chromat., 589, 223 (1992) ; Chromatographia, 29, 606 (1990) ; Analisis, 14, 55 (1986) ; J. of Chromat., 517, 143 (1990) ; Anal. Chem., 61, 2165 (1989) ; HRC, 13, 689 (1990).

Applications non analytiques

● J. of Chromat., 547, 239 (1991) ; Chromatographia, 32, 211 (1991) ; J. of Chromat., 664, 71 (1994) ; Chromatographia, 34, 249 (1992) ; Chromatographia, 29, 35 (1990) ; Anal. Chem., 64, 25, 32 (1992) ; Anal. Chem. 62, 2313 (1990).

Dans les Techniques de l'Ingénieur

CAUDE (M.) et JARDY (A.). – *Chromatographie en phase liquide*. P 1 455 (1994) et P 1 456 (1995). Traité Analyse et Caractérisation, vol. P2.

CAUDE (M.) et THIÉBAUT (D.). – *Chromatographie en phase supercritique*. P 1 460 (1992). Traité Analyse et Caractérisation, vol. P2.

LESEC (J.). – *Chromatographie par perméation de gel*. P 1 465 (1994). Traité Analyse et Caractérisation, vol. P2.

CAUDE (M.) et BARGMANN-LEYDER (N.). – *Séparations chirales par chromatographies en phases liquide, supercritique et gazeuse*. P 1 470 (1993). Traité Analyse et Caractérisation, vol. P2.

De MAACK (F.) et SABLIER (M.). – *Couplages chromatographiques avec la spectrométrie de masse*. P 2 615 (1995). Traité Analyse et Caractérisation, vol. P3.

[1] BOTTER (R.) et BOUCHOUX (G.). – *Spectrométrie de masse*. P 2 615 (1995). Traité Analyse et Caractérisation, vol. P2.

[2] VANDEGANS (J.), De KERSABIEC (A.-M.) et HOENIG (M.). – *Spectrométrie d'absorption atomique*. P 2 825 (1997). Traité Analyse et Caractérisation, vol. P4.

[3] ROUSSEL (J.C.). – *Spectrométrie par résonance magnétique nucléaire*. P 2 880 (1996). Traité Analyse et Caractérisation, vol. P4.