

Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse

Publié sous la direction de

J. TRANCHANT

par P. ARPINO, A. PRÉVÔT, J. SERPINET
J. TRANCHANT, A. VERGNOL, P. WITIER

4^e édition

Préface de E. KOVÁTS

TABLE DES MATIÈRES

PRÉFACE	V
INTRODUCTION. — Un demi-siècle de chromatographie en phase gazeuse : un bref historique , par J. SERPINET	VII
REMERCIEMENTS	X
NOMENCLATURE	XXI
AVANT-PROPOS	XXIII
<i>Plan de rédaction</i>	XXIV
CHAPITRE I. — Introduction à la chromatographie en phase gazeuse , par J. SERPINET	1
1. <i>Chromatographie en phase gazeuse élémentaire</i>	1
Qu'est-ce que la chromatographie en phase gazeuse? (1). Comment fonctionne un chromatographe? (1). Les différentes variétés de chromatographie en phase gazeuse (3). La place de la chromatographie en phase gazeuse parmi les méthodes chromatographiques (6).	
2. <i>Les variantes perfectionnées de la chromatographie en phase gazeuse</i>	7
Mélanges de composés de volatilités très différentes : la programmation de température ou l'inversion du sens du gaz vecteur (7). Séparation de mélanges de gaz permanents et de vapeurs condensables : emploi de plusieurs colonnes et d'une vanne de commutation (7). L'analyse des composés monomères peu ou pas volatils : la dérivation (7). L'analyse des produits par catégories : emploi de détecteurs sélectifs (8). La chromatographie en phase gazeuse des polymères : les procédés de pyrolyse (8). L'identification spectroscopique des pics. La chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (9). La chromatographie automatique : les analyseurs de procédés (9). L'analyse des traces extrêmes : la concentration des impuretés (9). La chromatographie en phase gazeuse ultrarapide (10). La chromatographie en phase gazeuse de haute précision (10). La chromatographie en phase gazeuse préparatoire (10). Les applications non analytiques de la chromatographie en	

phase gazeuse (10). La chromatographie en phase gazeuse sans chromatogramme et sans pics distincts? (10).

CHAPITRE II. — La séparation chromatographique; l'apport de la théorie , par J. SERPINET	12
<i>Introduction</i>	12
1. <i>La rétention chromatographique</i>	13
Les grandeurs de rétention (14). Propriétés des grandeurs de rétention (19).	
2. <i>L'efficacité de la séparation chromatographique. La largeur des pics. La cinétique de la chromatographie en phase gazeuse</i>	28
Définition de l'efficacité (28). L'influence de la vitesse du gaz porteur. Les équations de Golay et de Van Deemter (32). Anatomie et physiologie comparées des colonnes capillaires et remplies (43). Analyses extrêmement rapides. Séparations extrêmement efficaces (46). Les colonnes macrocapillaires à film épais (47).	
3. <i>Les phénomènes parasites en chromatographie en phase gazeuse</i>	48
Influence de la phase gazeuse (49). L'adsorption à l'interface liquide-gaz (49). L'adsorption aux interfaces liquide-support et gaz-support. L'influence du support (51). Modification des propriétés de la phase stationnaire à l'état d'adsorbat (54). Les remèdes aux traînées des pics (55).	
4. <i>La résolution de deux pics. L'optimisation des paramètres des colonnes</i>	57
La résolution de deux pics (57). L'optimisation des paramètres des colonnes (59).	
CHAPITRE III. — L'appareillage. Le gaz vecteur , par J. TRANCHANT	65
1. <i>Les tendances actuelles de l'appareillage chromatographique</i>	65
Les besoins (65). Les appareils de recherche (66). Les appareils de routine (66). Les appareils d'analyse en ligne (68).	
2. <i>Les accessoires du chromatographe</i>	71
L'alimentation en gaz vecteur et en gaz accessoires (71). Le montage des composants du circuit pneumatique (71). La mesure du débit de gaz vecteur (73). Les accessoires électriques ou électroniques (74). Les contrôles de fonctionnement (74).	
3. <i>Le gaz vecteur</i>	75
Propriétés des gaz vecteurs courants (75). Choix du gaz vecteur (77). Considérations sur l'utilisation des gaz vecteurs (79).	
4. <i>Les gaz vecteurs spéciaux</i>	80

CHAPITRE IV. — Préparation de l'échantillon , par P. WITIER	83
1. <i>Généralités</i>	83
Choix d'un solvant pour la dilution (ou la mise en solution) (83). Cas des échantillons complexes (84).	
2. <i>Distillation</i>	85
3. <i>Extraction</i>	86
Extraction par solvant (87). Extraction par fluide supercritique (91).	
4. <i>Méthodes par adsorption</i>	95
Adsorption des gaz (97). Adsorption des liquides (99).	
5. <i>Chromatographie en phase liquide</i>	103
Généralités (103). Couplage en ligne de la chromatographie en phase liquide et de la chromatographie en phase gazeuse (105).	
6. <i>Méthode de l'espace de tête et techniques apparentées</i>	109
Généralités-espace de tête statique (109). Méthode de l'espace de tête dynamique; méthodes apparentées (114). Utilisation de microfibres en espace de tête (116). Conclusion. Domaines d'utilisation (116).	
7. <i>Dérivatisation</i>	116
Principe (116). Principales réactions utilisées (118).	
8. <i>Pyrolyse</i>	119
Principe (119). Différents modes de pyrolyse (120). Interprétation des résultats. Domaines d'application (120).	
CHAPITRE V. — Les systèmes d'injection , par P. WITIER	126
1. <i>Généralités</i>	126
2. <i>Injecteurs pour colonnes remplies</i>	127
Injecteur à pastille élastomère (<i>septum</i>) (127). Injecteurs automatiques pour liquides (<i>autosampler</i>) (133). Vannes d'injection (134). Injection des solides (136).	
3. <i>Injecteurs pour colonnes capillaires</i>	136
Généralités (136). Système d'injection avec division (<i>splitter</i>) (138). Système d'injection sans division (<i>splitless</i>) (150). Injection directe (159). Injection dans la colonne (<i>on-column</i>) (160). Injecteur à température programmée (167). Injecteur à aiguille de verre (ou injecteur évaporateur) (170). Systèmes divers (172).	

Les colonnes – Préambule , par A. PRÉVÔT	177
<i>Les différents types de colonnes. Introduction et généralités</i>	177
Les colonnes remplies (178). Les colonnes capillaires remplies (179). Les colonnes capillaires (179).	
CHAPITRE VI. — Les colonnes remplies, les supports, les colonnes capillaires remplies , par A. PRÉVÔT	180
1. <i>Le tube</i>	180
Importance de la nature du tube. Les différents tubes utilisés (180). Influence de la longueur de la colonne (182). Influence du diamètre de la colonne (183).	
2. <i>Le support</i>	186
Généralités, rôle du support en chromatographie gaz-liquide (186). Propriétés du support (187). Les supports siliceux naturels à base de diatomite (191). Les supports siliceux artificiels (193). Désacti- vation (195). Greffage de la phase stationnaire sur le support (199). Les supports non siliceux (200).	
3. <i>Imprégnation du support avec la phase stationnaire et préparation des colonnes remplies</i>	205
Taux d'imprégnation. Solution de phase stationnaire (205). Méthodes d'évaporation du solvant (207). Techniques de remplissage des colonnes (210). Étiquetage, maturation, stockage, précautions d'emploi, vieillissement (213).	
4. <i>Avantages et inconvénients des colonnes remplies</i>	215
Avantages (215). Inconvénients (216).	
5. <i>Les colonnes capillaires remplies</i>	217
Avantages et inconvénients des colonnes capillaires remplies (217). Utilisation en CPG des colonnes d'HPLC (222). Colonnes capillaires remplies en chromatographie gaz-solide (224).	
6. <i>Aperçu sur les colonnes préparatives (ou préparatoires)</i>	225
CHAPITRE VII. — Les colonnes capillaires , par A. PRÉVÔT	227
1. <i>Généralités</i>	227
2. <i>Rappel de notions théoriques simples</i>	229
La perméabilité (229). Le rapport de phases β entre les volumes de phase gazeuse V_G et de phase liquide V_L (230). Hauteur équivalente à	

un plateau théorique h (233). Conséquences pratiques : comparaison avec les colonnes remplies (238).	
3. <i>Les différents tubes capillaires utilisés</i>	238
Influence du diamètre du capillaire et de l'épaisseur de film (238). Nature du tube capillaire (241). Montage des capillaires (250). Jonction des tubes capillaires (251). Tubes de garde ou précolonne vide (255).	
4. <i>Remplissage des tubes capillaires</i>	258
Aspiration de la solution (258). Refoulement de la solution (259).	
5. <i>Considérations sur la mouillabilité. Instabilité du film de phase stationnaire dans un tube capillaire</i>	261
Tension superficielle critique et tension superficielle des phases stationnaires (261). Instabilité du film de phase stationnaire (261). Équation de Lord Rayleigh (262). Instabilité du film lors de l'opération d'imprégnation (263). Stabilité du film au cours de l'utilisation de la colonne (264).	
6. <i>Préparation de la surface – Traitement préalable</i>	265
Traitement hydrothermique. Lixiviation et déshydratation. Augmentation de la concentration en hydroxyles de surface de la silice fondue (266). Augmentation de la rugosité par dépolissage ou dépôt de particules adhérentes (269).	
7. <i>Désactivation – Silanisation</i>	273
Généralités (273). Persilylation (275). Les siloxanes cycliques (277). Traitement par les produits de dégradation des polysiloxanes (278). Silanisation à l'aide de molécules avec un groupement hydrure de silyle Si-H, polyméthylhydrosiloxanes (281). Cas d'un dépôt ultérieur d'un polysiloxane avec un groupe hydroxyle ou méthoxyle terminal (286). Modes opératoires, remarques et produits formés (286). Méthodes de désactivation autres que la silanisation (292). Cas spéciaux d'absence de désactivation des tubes capillaires en silice fondue (296).	
8. <i>Imprégnation : dépôt du film de phase stationnaire</i>	296
Méthode dynamique (296). Méthode statique (300). Comparaison des méthodes dynamiques et de la méthode statique (307).	
9. <i>Greffage et réticulation</i>	308
«Greffage» ou liaison chimique d'une phase stationnaire sur le support (308). Réticulation de la phase stationnaire. Principe. Intérêt (311). Réticulation de polyéthylène-glycols (Carbowax, Superox) (322). Inconvénients de la réticulation. Remarques (324).	
10. <i>Influence de l'épaisseur de film de phase stationnaire et du diamètre de la colonne</i>	324
Influence de l'épaisseur de film (324). Influence du diamètre (329).	

11. <i>Évaluation de la qualité des colonnes</i>	333
Généralités (333). Tests d'inertie (334). Tests d'activité catalytique (339). Autres tests d'évaluation relatifs aux colonnes ou aux tubes capillaires, tubes nus ou en cours de traitement (342). Mélanges tests pour évaluer la désactivation de la laine de verre ou de silice et pour inserts (344). Mélanges tests pour microvannes de commutation ; mélanges tests pour le domaine des arômes ; mélanges tests pour système de chromatographie bidimensionnelle (345). CHIRAL-Test I (345). Mesure précise du <i>bleeding</i> (345). Durée de vie des colonnes capillaires (347).	
12. <i>Colonnes PLOT</i>	350
Tamis moléculaire 5 Å (351). Tamis moléculaire 13 Å (351). Alumine (352). Charbon actif (353). Noir de Carbone graphitisé (353). CARBOPLOT (353). Colonnes PLOT à adsorbant modifié (colonnes CLOT) (354). Polymères poreux (354).	
13. <i>Connexions en série ou en parallèle des colonnes capillaires</i>	356
Intérêt du couplage des colonnes capillaires (356). Systèmes d'élimination du solvant avant la colonne capillaire. Utilisation de tubes de rétention vides. Utilisation de précolonne (357). Élimination du solvant après la colonne capillaire, avant le détecteur (358). Chromatographie avec recyclage (358). Les colonnes capillaires en analyse multidimensionnelle (359).	
CHAPITRE 8. — La phase stationnaire , par A. PRÉVÔT	360
1. <i>Rôle de la phase stationnaire, propriétés</i>	360
Inertie chimique (360). Limites de température d'emploi (361). Viscosité ; distribution des poids moléculaires des polymères (364).	
2. <i>Polarité de la phase stationnaire</i>	366
Généralités et notions élémentaires (366). Tentatives de classement (368). Constantes de McReynolds (368). Autres méthodes de classification des phases stationnaires (372). Comparaison des méthodes de classification des phases stationnaires (374). Influence de la température sur la polarité et sur la sélectivité (374). Méthodes simplifiées de classification des phases stationnaires ; classements spécifiques (376). Polarité ajustable (377).	
3. <i>Les différentes phases stationnaires</i>	378
Hydrocarbures ramifiés (379). Les polysiloxanes (380). Les polyéthylène-glycols et polypropylène-glycols (397). Les polyesters (400). Sulfone de polyaryléther (402). Phases stationnaires à sélectivités spécifiques (402).	
4. <i>Stabilité de la phase stationnaire</i>	411

5. <i>Choix de la phase stationnaire. Couplage de colonnes. Colonnes à polarité ajustable</i>	412
Colonnes remplies avec des segments à différents taux d'imprégnation d'une même phase stationnaire (412). Ajustement ou réglage de la sélectivité (412).	
CHAPITRE IX. — Les adsorbants , par J. TRANCHANT	441
1. <i>Évolution de l'utilisation des adsorbants</i>	441
2. <i>Les adsorbants inorganiques</i>	442
Classification des adsorbants inorganiques (442). Les adsorbants à base de carbone (443). Les gels de silice et les verres poreux (444). Les alumines (446). Les zéolites (tamis moléculaires) (446).	
3. <i>Les adsorbants organiques (polymères poreux)</i>	446
4. <i>Les adsorbants divers</i>	448
Sels, hydroxydes et complexes métalliques (448). Argiles organiques (448).	
5. <i>Utilisation des adsorbants en colonnes capillaires</i>	449
CHAPITRE X. — Les détecteurs , par J. TRANCHANT	452
1. <i>Généralités</i>	452
Caractéristiques générales des détecteurs (453). Bruit de fond (454). Sensibilité (455). Niveau limite de détection. Quantité minimale détectable (455). Linéarité (455).	
2. <i>Détecteurs universels ou semi-universels</i>	455
Le catharomètre. Détecteur à conductibilité thermique (456). La balance de densité des gaz (464). Le détecteur à ionisation de flamme (466). Les détecteurs spectromètres de masse et infra-rouge (473).	
3. <i>Détecteurs spécifiques</i>	474
Détecteur à capture d'électrons (474). Détecteur thermo-ionique (477). Le photomètre de flamme (480). Détecteurs électrochimiques (483). Autres détecteurs à ionisation (484).	
4. <i>Le traitement du signal</i>	486
5. <i>Les montages après la colonne</i>	488
IDENTIFICATION - PRÉAMBULE, par J. TRANCHANT	493
CHAPITRE XI. — Analyse qualitative directe , par J. TRANCHANT	494
A. <i>Par les grandeurs de rétention</i>	494
1. <i>Règles fondamentales</i>	494

2. <i>Grandeurs de rétention relatives</i>	496
Le système des étalons divers (497). Le système des indices de rétention (497). Variantes au système des indices de rétention (504).	
B. <i>Par les méthodes de comparaison ou réactionnelles</i>	504
1. <i>Utilisation des détecteurs spécifiques</i>	505
2. <i>Vérification simple d'une identification</i>	505
3. <i>Méthode des « empreintes digitales »</i>	506
4. <i>Méthodes réactionnelles</i>	506
 CHAPITRE XII. — La détection par spectrométrie de masse (GC/MS), par P. ARPINO	510
1. <i>Un détecteur particulier</i>	510
Pourquoi utiliser un spectromètre de masse comme détecteur chromatographique? (510). Principales caractéristiques d'un appareil GC/MS compact (512).	
2. <i>Appareillage</i>	516
Le chromatographe (518). Les conditions de vide (525). Le système de production du vide (528). Architecture des systèmes modernes (531). Les interfaces GC/MS sans séparateurs (541). Les séparateurs moléculaires (562). L'analyseur (564).	
3. <i>Conclusion</i>	573
<i>Liste des abréviations utilisées dans le chapitre (et unités pour certaines applications)</i>	573
 CHAPITRE XIII. — Identification par couplage avec des techniques diverses , par J. TRANCHANT	577
1. <i>Couplage chromatographe en phase gazeuse/spectromètre infrarouge (GC/IRFT)</i>	577
Éléments de montage (578). Applications (579).	
2. <i>Couplage chromatographe en phase gazeuse/spectromètre d'absorption atomique (GC/AA)</i>	582
Éléments de montage (582). Applications (582).	
3. <i>Assemblage de plusieurs techniques</i>	584

CHAPITRE XIV. — Les commutations de colonnes et techniques diverses, par P. WITIER	587
1. Commutations de colonnes – Chromatographie multidimensionnelle Considérations générales (587). Commutations de colonnes avec vannes (589). Commutations de colonnes sans vannes (593).	587
2. <i>Distillation simulée par chromatographie en phase gazeuse</i>	598
CHAPITRE XV. — L'analyse quantitative, par A. VERGNOL	604
1. <i>L'analyse quantitative</i>	604
Critères de qualité d'une méthode d'analyse (605). Utilisation des statistiques (605).	
2. <i>Analyse quantitative par CPG</i>	607
Nature de l'information (607). Conditions requises pour envisager l'analyse quantitative (608). L'étalonnage (610). Le suivi des perfor- mances (613).	
3. <i>Le traitement du signal</i>	613
Aire ou hauteur? (614). Méthodes anciennes d'intégration (614). L'intégration électronique (615).	
4. <i>Les méthodes de quantification</i>	620
La relation fondamentale (620). La normalisation interne (620). La normalisation interne avec coefficients de réponse (621). L'étalonnage externe (623). L'étalonnage interne (625). Les ajouts dosés (629). Méthode de dosage avec standard différencié (630). Sélection d'une méthode de quantification (632).	
5. <i>Les différents aspects de l'analyse industrielle</i>	633
Objectifs visés (633). Les contraintes (634). Les moyens (635).	
CHAPITRE XVI. — Conseils pour la conduite d'une analyse, par J. TRANCHANT	640
1. <i>L'importance du chromatographe</i>	640
2. <i>Le choix de la colonne</i>	641
Première question : colonne capillaire ou colonne remplie? (641). Deuxième question : phase stationnaire ou adsorbant? (641). Tentative de réponse à ces deux questions (641).	
3. <i>Le choix des paramètres opératoires</i>	642

CHAPITRE XIV. — Les commutations de colonnes et techniques diverses, par P. WITIER	587
1. Commutations de colonnes – Chromatographie multidimensionnelle Considérations générales (587). Commutations de colonnes avec vannes (589). Commutations de colonnes sans vannes (593).	587
2. <i>Distillation simulée par chromatographie en phase gazeuse</i>	598
CHAPITRE XV. — L'analyse quantitative, par A. VERGNOL	604
1. <i>L'analyse quantitative</i>	604
Critères de qualité d'une méthode d'analyse (605). Utilisation des statistiques (605).	
2. <i>Analyse quantitative par CPG</i>	607
Nature de l'information (607). Conditions requises pour envisager l'analyse quantitative (608). L'étalonnage (610). Le suivi des perfor- mances (613).	
3. <i>Le traitement du signal</i>	613
Aire ou hauteur? (614). Méthodes anciennes d'intégration (614). L'intégration électronique (615).	
4. <i>Les méthodes de quantification</i>	620
La relation fondamentale (620). La normalisation interne (620). La normalisation interne avec coefficients de réponse (621). L'étalonnage externe (623). L'étalonnage interne (625). Les ajouts dosés (629). Méthode de dosage avec standard différencié (630). Sélection d'une méthode de quantification (632).	
5. <i>Les différents aspects de l'analyse industrielle</i>	633
Objectifs visés (633). Les contraintes (634). Les moyens (635).	
CHAPITRE XVI. — Conseils pour la conduite d'une analyse, par J. TRANCHANT	640
1. <i>L'importance du chromatographiste</i>	640
2. <i>Le choix de la colonne</i>	641
Première question : colonne capillaire ou colonne remplie? (641). Deuxième question : phase stationnaire ou adsorbant? (641). Tentative de réponse à ces deux questions (641).	
3. <i>Le choix des paramètres opératoires</i>	642

4. <i>Considérations sur l'appareillage</i>	643
5. <i>Considérations sur l'analyse qualitative et sur l'analyse quantitative</i>	644
6. <i>Le suivi des analyses chromatographiques</i>	644
7. <i>La présentation des résultats d'analyse</i>	645
8. <i>L'entretien du chromatographe</i>	646
Conservation des colonnes (646). Utilisation des colonnes (646). Quelques pannes élémentaires (647).	
9. <i>Bibliographie succincte</i>	647
 CHAPITRE XVII. — Les applications non analytiques de la chromatographie en phase gazeuse, par J. SERPINET	649
<i>Introduction</i>	649
1. <i>L'évaluation précise des temps et des volumes de rétention</i>	650
Aspect expérimental (650). Calculs et corrections (652).	
2. <i>Applications de la chromatographie en phase gazeuse à différents domaines de la physicochimie</i>	656
Mesure de grandeurs thermodynamiques et interfaciales (656). Applications non analytiques de la chromatographie en phase gazeuse à la chimie (668). Mesure de grandeurs cinétiques physiques (670). Mesures de propriétés du gaz porteur (670). Étude de la phase stationnaire au moyen d'un soluté auxiliaire : la « chromatographie en phase gazeuse inverse » (670).	
 INDEX DES MATIÈRES	687
1. <i>Général</i>	687
2. <i>Analyses en référence dans le Manuel</i>	699