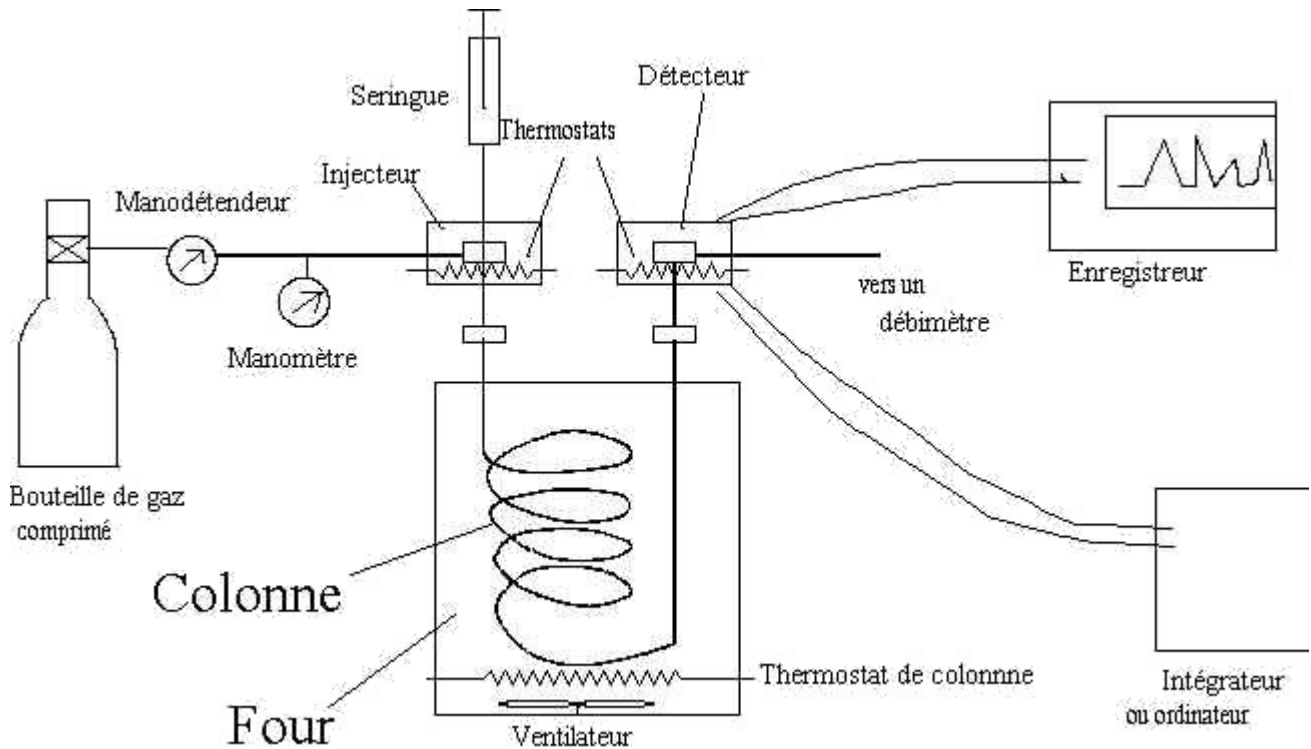


1. Description sommaire d'un chromatographe en phase gazeuse.



2. Four.

C'est un four 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 est assurée par un thermocouple, grâce auquel la variation n'excède pas $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$, pour un intervalle de fonctionnement allant de la température ambiante jusqu'à 400°C . Sa température est en général de 20°C inférieure à celle du soluté de plus bas point d'ébullition.

Au lieu de maintenir la température constante dans l'enceinte, on peut l'astreindre à suivre une loi de variation donnée, généralement linéaire, pour obtenir une *chromatographie à température programmée*. Un chromatographe comporte souvent une enceinte pour assurer la régulation de la température de l'injecteur, et quelquefois une autre pour contenir le détecteur, surtout lorsqu'il s'agit d'un catharomètre.

3. Alimentation en gaz vecteur.

Hydrogène, hélium, azote sont les gaz vecteurs les plus utilisés. Ils sont prélevés dans une bouteille sous pression. Un manodétendeur permet d'obtenir la pression d'entrée cherchée, souvent de l'ordre de quelques bars.

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

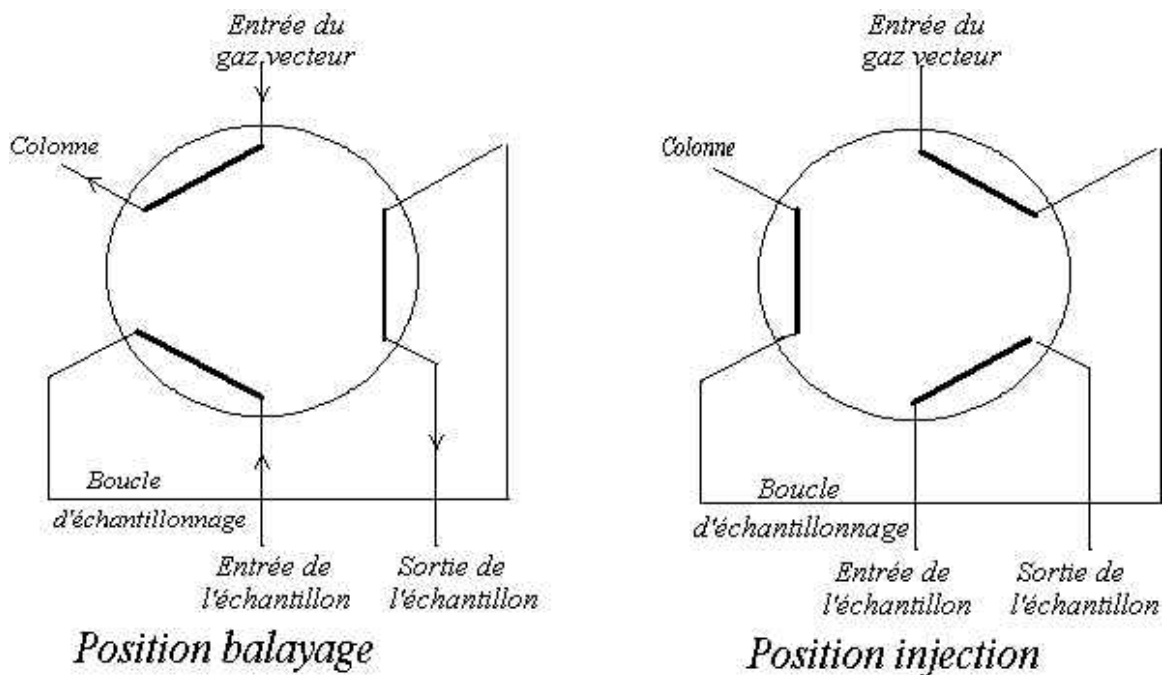
4. Systèmes d'injection.

Deux systèmes sont essentiellement utilisés: les vannes d'injection et le système utilisant une seringue.

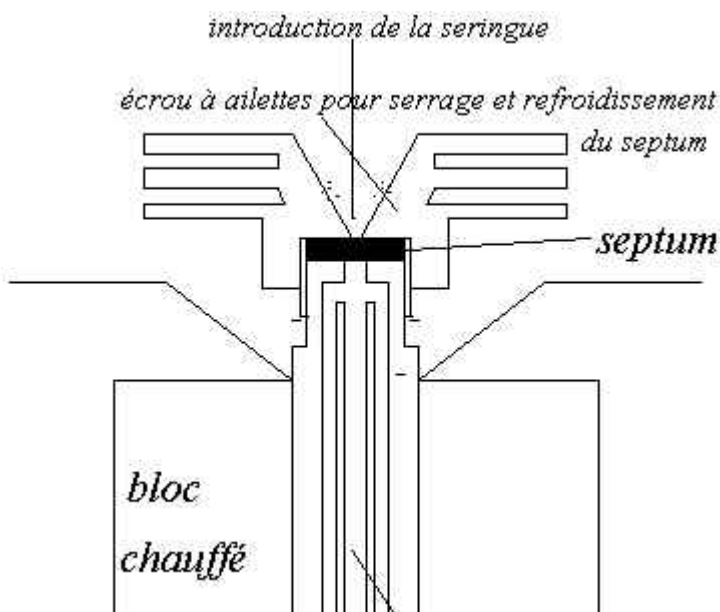
4.1. Vannes d'injection.

Ce sont des systèmes de robinets à voies multiples qui permettent, par un simple mouvement de rotation, de faire passer un échantillon de gaz, à partir d'un circuit parallèle, dans le circuit gazeux du chromatographe. Le volume de la boucle d'échantillonnage est de quelques centimètres cubes environ. Ce système est très utilisé en HPLC.

Voici le schéma d'une vanne d'injection à six voies.



4.2. Chambre d'injection pour liquides ou solutions.



C'est le système le plus utilisé. La figure ci-contre le décrit dans son principe essentiel: le gaz porteur, 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 du septum, 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.

Il faut que la chambre d'injection ait un volume aussi petit que possible, pour limiter les volumes morts du chromatographe. Pour assurer la vaporisation instantanée de l'échantillon, l'injecteur est habituellement maintenu à une température d'environ 20°C supérieure à celle du soluté de plus haut point d'ébullition. Le septum doit être capable de supporter cette température. Si l'on observe des baisses de pression dans le circuit gazeux, cela indique souvent qu'il faut changer le septum, usé par les multiples injections.

Ne pas oublier de nettoyer la seringue d'injection avec un solvant volatil (éther) après chaque injection, puis de la sécher convenablement.

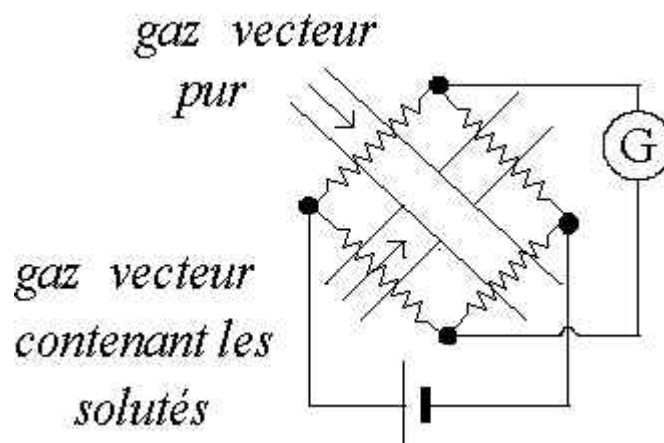
5. Détection

Pratiquement toute propriété physique, et quelquefois chimique, des solutés peut servir à constituer un système de détection. Nous n'en citerons que trois types: le catharomètre, le détecteur à ionisation de flamme et celui à capture d'électrons.

5.1. Catharomètre

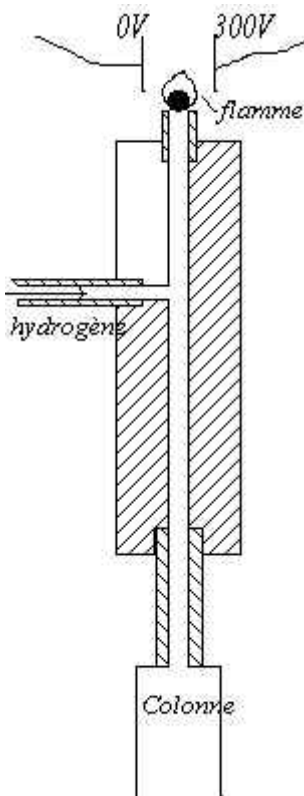
C'est un appareil simple et robuste, à réponse universelle, mais relativement peu sensible. Il est fondé sur une comparaison continue entre le flux de chaleur emporté par le gaz vecteur pur et le flux de chaleur emporté par le gaz vecteur chargé des molécules de soluté. Ces flux de chaleurs sont produits par des thermistances, parcourues par un courant continu de tension fixe, dans une enceinte thermostatée avec précision.

Les thermistances sont montées en pont de Wheatstone et celui-ci permet de suivre l'évolution du courant en fonction de la variation des résistances 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 de ce soluté et celle du gaz porteur. À cet effet, on utilise pratiquement toujours l'hydrogène (danger d'explosion) ou l'hélium comme gaz vecteur.



5.2. Détecteur à ionisation de flamme.

C'est un détecteur beaucoup plus sensible que le catharomètre, mais moins universel, car il ne donne de réponse qu'aux composés organiques.

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 (gaz vecteur). 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 par conséquent un signal proportionnel au débit - masse du 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. Par contre, il est inutile de placer ce détecteur dans une enceinte thermostatée.

5.3. Détecteur à capture d'électrons.

Une source telle que le tritium (^3H) ou le (^{63}Ni) envoie des électrons libres dans le détecteur. 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.

5.4. Performances des détecteurs

Catharomètre	Détecteur à ionisation de flamme	Détecteur à capture d'électrons
1 à 10 ng	20 à 100 pg	0,1 pg
(tous composés)	(composés organiques)	(composés halogénés)

6. Remplissage des colonnes

On distingue les colonnes à remplissage proprement dit, constituées d'une tubulure en verre, acier ou autre métal (les plus fréquentes sont en acier inoxydables), dont les dimensions varient de 2 à 6 mm pour le diamètre intérieur et de 1 à 10 m pour la longueur. Elles sont remplies d'un lit continu et homogène de granulés soit de *produit absorbant*, soit de produit inactif appelé *support* imprégné d'un film mince du liquide lourd, à faible pression de vapeur saturante, appelé *phase stationnaire*.

Par ailleurs, on utilise des *colonnes capillaires*, formées d'un tube de métal, de verre, de silice fondue ou de quartz, dont le diamètre intérieur est de l'ordre de 0,2 à 0,5 mm et la longueur de 50 à 100 m, ou davantage. L'adsorbant y est fixé sous forme d'une fine couche collée à la paroi du tube, ou bien la phase stationnaire est fixée en film mince, sans support, sur cette même paroi. Dans tous les cas, ces colonnes comportent un canal central largement ouvert, offrant peu de pertes de charge à la progression du gaz porteur.

6.1. Supports chromatographiques.

On utilise des terres d'infusoires, en silice fossile, ou des matériaux réfractaires, mais aussi des billes de métal, de verre, de Téflon, etc...

6.2. Phases stationnaires.

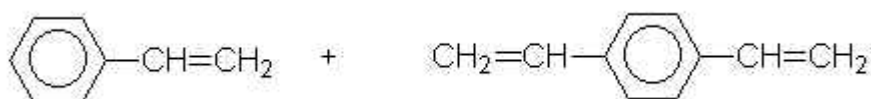
On distingue les phases apolaires et les phases polaires. Les premières sont à base d'hydrocarbures aliphatiques saturés ou de silicones (squalane, apiezon,...). Les secondes sont des polymères possédant des fonctions polaires: polyols, polyesters, polyamides.

En général, les phases polaires retiennent plus les composés polaires, alors que ceux-ci sortent plus rapidement des colonnes apolaires que les composés du même nom.

6.3. Adsorbants.

Les plus classiques sont les adsorbants minéraux, tels le charbon actif, l'alumine, les tamis moléculaires. Ils sont pratiquement indispensables pour l'analyse des gaz, car ceux-ci sont peu solubles dans les phases stationnaires, et donc mal séparés par elles. Cependant, la désorption de ces gaz sur les adsorbants est lente, ce qui provoque généralement des traînées des pics.

On utilise aussi des adsorbants organiques à haut poids moléculaire. Ce sont des copolymères (du type styrène + divinylbenzène). Ils ont l'avantage de permettre toutes sortes d'analyses



6.4. Performances des colonnes.

Une colonne à remplissage bien préparée peut atteindre une efficacité de l'ordre de 1 500 plateaux théoriques par mètre, soit HEPT = 0,66 mm. Les colonnes capillaires atteignent facilement 2 000 à 10 000 plateaux théoriques par mètre, soit HEPT compris entre 0,5 et 0,1 mm

On ne doit jamais effectuer d'analyse CPG sans avoir stabilisé l'ensemble de l'appareil en débit de gaz vecteur et en température pendant au moins deux heures.

En dehors des périodes d'utilisation, les colonnes doivent être bouchées pour éviter l'humidité pouvant se solubiliser dans la phase stationnaire, ainsi que l'oxydation de celle-ci.