

B.11

**LA CHROMATOGRAPHIE
EN PHASE LIQUIDE HAUTE PRESSION
ET SON APPLICATION
A LA SEPARATION DES HYDROCARBURES
AROMATIQUES POLYNUCLEAIRES CONTENUS
DANS LES POUSSIERES ATMOSPHERIQUES
ET LES RESIDUS DE COMBUSTION**

par

Marie-Claude LOPEZ

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble

Rapport CEA-R-4678

PLAN DE CLASSIFICATION DES RAPPORTS ET BIBLIOGRAPHIES CEA
(Classification du système international de documentation nucléaire SIDON/INIS)

A 11	Physique théorique	C 30	Utilisation des traceurs dans les sciences de la vie
A 12	Physique atomique et moléculaire	C 40	Sciences de la vie : autres études
A 13	Physique de l'état condensé	C 50	Radioprotection et environnement
A 14	Physique des plasmas et réactions thermonucléaires		
A 15	Astrophysique, cosmologie et rayonnements cosmiques	D 10	Isotopes et sources de rayonnements
A 16	Conversion directe d'énergie	D 20	Applications des isotopes et des rayonnements
A 17	Physique des basses températures		
A 20	Physique des hautes énergies	E 11	Thermodynamique et mécanique des fluides
A 30	Physique neutronique et physique nucléaire	E 12	Cryogénie
		E 13	Installations pilotes et laboratoires
B 11	Analyse chimique et isotopique	E 14	Explosions nucléaires
B 12	Chimie minérale, chimie organique et physico-chimie	E 15	Installations pour manipulation de matériaux radioactifs
B 13	Radiochimie et chimie nucléaire	E 16	Accélérateurs
B 14	Chimie sous rayonnement	E 17	Essais des matériaux
B 15	Corrosion	E 20	Réacteurs nucléaires (en général)
B 16	Traitement du combustible	E 30	Réacteurs nucléaires (types)
B 21	Métaux et alliages (production et fabrication)	E 40	Instrumentation
B 22	Métaux et alliages (structure et propriétés physiques)	E 50	Effluents et déchets radioactifs
B 23	Céramiques et cements		
B 24	Matières plastiques et autres matériaux	F 10	Economie
B 25	Effets des rayonnements sur les propriétés physiques des matériaux	F 20	Législation nucléaire
B 30	Sciences de la terre	F 30	Documentation nucléaire
		F 40	Sauvegarde et contrôle
C 10	Action de l'irradiation externe en biologie	F 50	Méthodes mathématiques et codes de calcul
C 20	Action des radioisotopes et leur cinétique	F 60	Divers

Rapport CEA-R-4678

Cote-matière de ce rapport : B.11

DESCRIPTIDN-MATIERE (mots clefs extraits du thesaurus SIDON/INIS)

en français

CHROMATOGRAPHIE
COMPOSES AROMATIQUES

en anglais

CHROMATOGRAPHY
AROMATICS

- Rapport CEA-R-4678 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble
Service de Protection et des Etudes d'Environnement
Laboratoire de Sécurité et des Etudes d'Environnement

LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE HAUTE PRESSION
ET SON APPLICATION A LA SEPARATION DES HYDROCARBURES
AROMATIQUES POLYNUCLEAIQUES CONTENUS DANS LES
POUSSIERES ATMOSPHERIQUES ET LES RESIDUS DE COMBUSTION

par

Marie-Claude LOPEZ

- Septembre 1975 -

CEA-R-4678 - LOPEZ Marie-Claude

LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE HAUTE PRESSION ET SON APPLICATION
A LA SEPARATION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYNUCLEAIRES CONTENUS
DANS LES POUSSIÈRES ATMOSPHERIQUES ET LES RESIDUS DE COMBUSTION

Sommaire. - Ce rapport traite d'une technique d'analyse relativement récente, la chromatographie en phase liquide à haute pression ou plus exactement à haute "performance", terme qui serait plus approprié actuellement en raison des progrès réalisés sur les remplissages très particuliers des colonnes. Les principaux types de chromatographie, suivant les phénomènes qui entrent en jeu, sont décrits : adsorption, partage, échange d'ions et exclusion stérique. Il est fait un bref exposé de la théorie permettant de déterminer les phases stationnaires et les phases mobiles à utiliser pour obtenir des conditions optimales de séparation. Des exemples d'application sont donnés, en particulier, l'utilisation de cette technique dans la séparation des hydrocarbures aromatiques polycycliques contenus dans les poussières atmosphériques et les résidus de combustion.

1975

44 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-R-4678 - LOPEZ Marie-Claude

THE HIGH PRESSURE LIQUID CHROMATOGRAPHY AND ITS APPLICATION TO THE SEPARATION OF
POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS IN ATMOSPHERIC DUST AND BURNING RESIDUES

Summary. - This report describes a new technique of analysis, the High speed liquid Chromatography or more exactly the High "Performance" Liquid Chromatography because of the progress achieved on the new Pack 3 of the columns. The main types of chromatography, according to the phenomena involved are described : adsorption, partition, ion-exchange and exclusion chromatography. A brief outline is given of the theory for determination of stationary and mobile phases in order to obtain the optimum conditions of separation. Some examples of possible applications are given, particularly the use of this technique for the separation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Pollution and burning residues.

1975

44 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

4.2.1 - Chromatogramme n° 1 et 2

4.2.2 - Chromatogramme n° 3

4.2.3 - Chromatogramme n° 4

4.2.4 - Chromatogramme n° 5

4.2.5 - Chromatogramme n° 6

4.2.6 - Chromatogramme n° 7

4.2.7 - Chromatogramme n° 8

4.3 - Exemples d'applications citées dans la littérature

5 - CONCLUSION

- la chromatographie de partage liquide-liquide : LLC,
- la chromatographie d'échange d'ions,
- la chromatographie d'exclusion stérique.

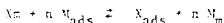
Tous ces mécanismes sont bien connus, à l'exception de l'exclusion stérique qui est la base de la chromatographie de perméation ou de filtration sur gel.

Enfin, la chromatographie en phase liquide est effectuée sur lit fermé (colonne) ou sur lit ouvert (chromatographie sur papier et sur couche mince). La chromatographie en phase liquide rapide est effectuée presque exclusivement sur colonne, cependant la chromatographie sur film mince est apparue récemment en tant que forme de chromatographie sur couche mince rapide (1).

2.2 - Les divers types de chromatographie suivant le processus de séparation(2)

2.2.1 - La chromatographie d'adsorption ou liquide-solide

L'interaction entre la molécule de soluté et la phase stationnaire apparaît sur la surface de la phase stationnaire. La compétition entre la molécule de soluté X et la molécule de phase mobile M pour une surface à site actif peut être représentée par l'équation :



- X_m et X_{ads} : molécules de soluté dans la phase mobile et dans la phase adsorbante,
 M_{ads} : phase mobile adsorbée sur la surface,
 M_m : molécule de phase mobile déplacée,
 n : nombre de molécules de solvant qui doivent être déplacées pour l'adsorption de X

$$\text{constante } K = \frac{[X_{ads}] [M_m]^n}{[X_m] [M_{ads}]^n}$$

La valeur relative de K peut être estimée à partir des valeurs des R_F de la chromatographie sur couche mince.

$$R_F = \frac{[X_m] \cdot V_m}{[X_m] V_m + [X_{ads}] w_{ads}}$$

$[X_m]$ et $[X_{ads}]$ sont les concentrations de soluté dans la phase mobile et la phase stationnaire :

- V_m = volume de phase mobile,
 w_{ads} = poids de l'adsorbant.

La chromatographie liquide-solide sur colonne est analogue à la chromatographie sur couche mince, la différence fondamentale entre ces deux méthodes est que la chromatographie sur couche mince a pour résultat un équilibre adsorbant-

L'efficacité de la colonne détermine la largeur des pics. C'est une fonction des paramètres de la colonne tels que le débit, la taille des particules de remplissage, leur diamètre.

La séparation des pics est une fonction de la sélectivité de la colonne. Cette sélectivité dépend de la nature de la phase stationnaire et mobile.

Les temps d'éluition sont déterminés par les quantités relatives de phase stationnaire et de la phase mobile et de l'utilisation effective de la phase stationnaire (facteur de capacité).

On a une mauvaise résolution lorsque les pics des composés sont voisins du pic d'un composé non retenu (ce composé non retenu étant un composé identique à la phase mobile).

2.3.2 - Efficacité de la colonne

Elle détermine la largeur des pics. Elle est exprimée par le nombre de plateaux théoriques N (ce concept de plateaux théoriques vient de la théorie de la distillation) :

$$N = \left(\frac{tR}{\sigma} \right)^2 = 16 \left(\frac{tR}{\omega} \right)^2$$

σ = écart type $\omega = 4\sigma$

Une colonne efficace donne des pics étroits. Le nombre de plateaux théoriques est proportionnel à la longueur de la colonne. En chromatographie on préfère mesurer la hauteur équivalente à un plateau théorique H , car cette donnée permet une comparaison directe de l'efficacité de colonnes de longueurs différentes.

$$H = \frac{l}{N}$$

l est la longueur de la colonne en mm. Les colonnes performantes ont des H compris entre 0,3 et 1 mm.

L'élargissement des pics dans une colonne a 3 origines :

- les chemins multiples de la phase mobile,
- la diffusion moléculaire,
- le transfert de masse.

Les chemins multiples de la phase mobile entre les particules du remplissage provoquent des vitesses différentes à l'intérieur de la colonne et sont responsables de l'élargissement des pics.

La contribution de l'inégalité des vitesses à la hauteur du plateau est donnée par :

$$H_p = 2 \lambda dp$$

dp = diamètre des particules,

λ = constante voisine de 1 qui dépend du remplissage.

La diffusion moléculaire apparaît surtout dans la phase mobile et elle provoque un élargissement des pics. La contribution de la diffusion moléculaire longitudinale à la hauteur du plateau est donnée par :

$$H_D = \gamma \frac{D_m}{v}$$

γ = facteur de tortuosité < 1 , c'est le degré auquel la diffusion est limitée par le remplissage de la colonne,

D_m = coefficient de diffusion du soluté dans la phase mobile,

v = vitesse de la phase mobile.

La diffusion moléculaire est faible en chromatographie liquide haute pression.

Le transfert de masse du soluté entre la phase mobile et la phase stationnaire doit être rapide. Il dépend à la fois de la phase mobile et de la phase stationnaire (cette dernière pouvant être un liquide en chromatographie de partage ou de petites particules en chromatographie d'exclusion, d'adsorption ou d'échange d'ions).

La contribution de la phase stationnaire à la hauteur du plateau est donnée par :

$$H_S = q r d^2 \frac{v}{D_s}$$

q = facteur de configuration qui dépend de l'allure de la phase stationnaire (film uniforme, sphère),

r = constante dépendant de la vitesse de migration relative du soluté et de la phase mobile,

d = épaisseur de la phase stationnaire,

D_s = coefficient de diffusion du soluté dans la phase stationnaire,

v = vitesse de la phase mobile.

La contribution à la hauteur du plateau par le transfert de masse dans la phase mobile est :

$$H_m = \omega d_p^2 \frac{v}{D_m}$$

ω = coefficient de la colonne déterminé par la structure du remplissage, le diamètre de la colonne et la forme de la colonne, ω diminue quand le remplissage est régulier et que la colonne est droite.

d_p = diamètre des particules du remplissage.

D_m = coefficient de diffusion du soluté dans la phase mobile.

Cette relation explique l'utilisation de particules de fines granulométrie à 10 μm en chromatographie liquide haute pression [6].

ou les liquides des phases stationnaires.
- on change la température.

2.3.4 - Facteur de capacité de la colonne

Ce facteur k' détermine la rapidité d'élution :

$$k' = k \frac{V_s}{V_m} = \frac{V_R - V_m}{V_m} = \frac{\text{quantité de soluté dans la phase stationnaire}}{\text{quantité de soluté dans la phase mobile}}$$

Si k' est trop petit, le composé est très peu retenu dans la colonne et sort trop près du pic non retenu, la colonne n'est pas efficace ; si k' est trop grand, le temps d'analyse est long et les pics sont larges, difficiles à détecter.

Les valeurs optimales pour k' sont comprises entre 1,5 et 4 [7].

La résolution dépend de trois paramètres :

- le facteur de capacité,
- l'efficacité,
- et la sélectivité suivant la relation :

$$R = \frac{1}{4} \sqrt{N} \left(\frac{a - 1}{a} \right) \left(\frac{k'}{k' + 1} \right)$$

En conclusion, sur ce bref aperçu théorique, l'analyste, pour le choix du système chromatographique, doit faire un compromis entre trois caractères, la résolution, la vitesse et la capacité.

Généralement la résolution est optimisée en sacrifiant la vitesse et la capacité d'échantillon. Les analyses de plus de 60 mm sont considérées comme longues. La capacité d'échantillon de la colonne est importante si on veut collecter les composés pour d'autres expériences ou pour des identifications ultérieures, ou seulement à cause de la sensibilité du détecteur.

Le tableau 1 résume les paramètres de la colonne et les conditions opératoires tout en respectant les 3 objectifs de séparation.

2.4 - Les supports et phases stationnaires en chromatographie liquide haute pression [8]

Les supports utilisés en chromatographie liquide rapide sont à classer principalement en 2 grandes catégories :

- les supports poreux
- les supports superficiellement poreux qui permettent un transfert de masse rapide [9].

Le choix du couple support-phase stationnaire dépend de la nature des espèces à chromatographier ainsi que du type de chromatographie liquide adopté.

2.4.1 - Supports pour chromatographie liquide d'adsorption

On trouve des supports poreux de granulométrie moyenne (20 à 50 μ) qui sont des silices ou des aluminés conventionnelles. Ces supports peuvent être de

Voir tableaux II et III donnant les différents supports poreux ou superficiellement poreux, imprégnés ou non trouvés dans le commerce.

2.3 - Sélection de la phase mobile

La phase mobile fait passer les composants de l'échantillon à travers la colonne chromatographique. Elle interagit avec la molécule de soluté et souvent avec la phase stationnaire elle-même. C'est la force de ces interactions qui influe sur la résolution chromatographique.

En chromatographie liquide-liquide normale, les phases mobiles sont non polaires, ce sont par exemple des hydrocarbures tels que l'heptane, l'hexane.

En chromatographie liquide-liquide de phase inverse, au contraire la phase mobile est polaire, alcool-eau. Pour une phase stationnaire donnée, un solvant fort entraînera rapidement le soluté (k' faible). La phase mobile ne doit pas être visqueuse, car le nombre de plateaux théoriques est inversement proportionnel à la viscosité.

La phase mobile ne doit pas altérer la phase stationnaire. En chromatographie liquide-liquide, les phases mobiles et stationnaires doivent être immiscibles.

La phase mobile doit être pure, sinon les impuretés risquent d'être détectées. Elle doit être compatible avec le type de détecteur utilisé, ainsi les solvants aromatiques ne peuvent être utilisés avec détecteurs UV.

Enfin, la phase mobile doit être un bon solvant pour l'échantillon.

Le gradient d'éluion permet de faire varier la polarité de la phase mobile et ainsi accroître la vitesse de chromatographie. Cette technique permet d'éluier en très peu de temps des mélanges contenant des composés de nature chimique très différente (voir exemple de séparations d'hydrocarbures benzéniques chlorés avec et sans gradient d'éluion) (figure 1).

Le tableau IV donne une liste de paires de solvants de force différente qui ont été utilisés en gradient d'éluion en chromatographie d'adsorption.

Le tableau V donne la liste des systèmes typiques de phases stationnaires et de phases mobiles utilisées en chromatographie liquide-liquide et en chromatographie de phase greffée.

Le tableau VI donne la série de solvants éluotropiques pour l'alumine.

3 - APPAREILLAGE

Un chromatographe en phase liquide haute pression comporte les organes suivants :

- un réservoir pour la phase mobile,
- une pompe,
- un injecteur,
- une colonne,

une pression de 175 bars sur le liquide. Les pompes pneumatiques permettent l'obtention de pressions élevées et de débits constants non pulsés.

3.4 - Colonne

L'efficacité d'une colonne dépend beaucoup du choix du tube utilisé pour la confectionner. La colonne est en acier inoxydable calibré, de longueur 25 cm, 50 cm, ou 1 mètre, de diamètre intérieur 2,1 mm. Les extrémités de la colonne sont fermées par des disques de métal poreux ne laissant pas passer les particules fines du remplissage.

La colonne est reliée à l'injecteur et au détecteur par des raccords de faibles volumes morts du type swagelok.

3.5 - Accessoire de gradient d'élution ou programmation de solvant

Voir schéma du gradient d'élution (figure 5).

Cet accessoire permet de faire varier d'une façon linéaire, logarithmique ou exponentielle le pourcentage d'un solvant B dans un solvant A.

Il permet en outre de donner des compositions constantes de B dans A.

La programmation de solvant est très couramment utilisée en chromatographie d'adsorption, d'échange d'ions et de partage avec les phases stationnaires greffées.

3.6 - Détecteurs

Les principaux détecteurs utilisés en chromatographie en phase liquide haute pression sont :

- détecteur à absorption dans l'ultra-violet [11,12]. Ce détecteur peut avoir une seule longueur d'onde, 254 nm, détecteur très sensible car PORCARD et SHUBIAK [13] ont détecté quelques ng d'hexachlorophène.

Il existe aussi des détecteurs ultra-violet à plusieurs longueurs d'onde qui offrent un plus grand choix de détection de composés dont le maximum d'absorption se situe vers les plus grandes longueurs d'onde,

- détecteur à indice de réfraction [14]
- détecteur à chaleur d'adsorption
- détecteur à ionisation de flamme [15]
- détecteur à fluorescence, très sensible puisqu'il permet de détecter 2 ppb de sulfate de quinine ($1,5 \times 10^{-11}$ g) [16]
- détecteur à capture d'électrons [17]
- détecteur à impact par pulvérisation, nouveau détecteur décrit par MOWERY et JUVET [24]

Description du détecteur de l'appareil

Le détecteur installé sur l'appareil du laboratoire est un détecteur à absorption dans l'U.V à la longueur d'onde 254 nm (figure 6).

Les éléments de base du photomètre sont les suivants :

hydrocarbures aromatiques visualisés sous lampe UV à 350 nm. Cependant, cette méthode a l'inconvénient d'être longue et de ne pas donner des résultats quantitatifs. De plus, pour avoir une séparation de tous les composés, il faut avoir recours à un autre système de chromatographie sur couche mince, ce qui ne donne pas des séparations très reproductibles, ni une bonne résolution.

Par l'utilisation de la chromatographie en phase liquide rapide, nous supprimons l'étape de la chromatographie sur couche mince préparative et nous obtenons directement une séparation des différents composés aromatiques polycycliques qui sont détectés par l'absorptiomètre à 254 nm. L'identification des pics chromatographiques se fait par la mesure des temps de rétention et après collection des fractions éluées, par couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse.

La séparation obtenue est meilleure qu'en chromatographie sur couche mince ; pour des conditions identiques de température et de débits, les résultats sont reproductibles alors qu'ils ne l'étaient pas en chromatographie sur couche mince ; d'autre part, la récupération des composés pour une analyse ultérieure est beaucoup plus facile et se fait directement puisque l'appareil est équipé d'un collecteur de fraction.

Mode opératoire

Afin de séparer les hydrocarbures aromatiques polycycliques par chromatographie liquide sous pression, nous faisons une extraction de la fraction organique des poussières avec du chlorure de méthylène sous l'action des ultrasons. Ce solvant d'extraction est soluble dans la phase mobile polaire que nous utilisons pour la chromatographie et il n'absorbe pas dans l'ultra-violet à la longueur d'onde 254 nm.

L'extrait est concentré et ajusté à 1 ml.

Le système chromatographique le plus apte à la séparation des hydrocarbures aromatiques polycycliques est le système chromatographique liquide-liquide de phase inverse avec une phase mobile polaire et une phase stationnaire apolaire. Les hydrocarbures de poids moléculaire élevé sont très apolaires, de ce fait en utilisant la chromatographie liquide-liquide normale avec une phase stationnaire polaire et une phase mobile apolaire, le facteur de capacité k' est trop faible, les hydrocarbures sortent trop vite de la colonne et ne sont pas séparés ; cela peut être un moyen d'obtenir la séparation des hydrocarbures totaux des autres composés polaires de la fraction organique (en chromatographie sur couche mince préparative, on utilise le gel de silice qui est polaire comme phase stationnaire et un solvant non polaire comme phase mobile : (les hydrocarbures saturés migrent au front du solvant et les hydrocarbures aromatiques polycycliques juste au-dessous).

Colonne et phase mobile

La colonne est constituée d'un tube d'acier inox de 1 m de long et de 2,1 mm de diamètre intérieur, remplie d'une phase pelliculaire chimiquement liée telle que la permaphase ODS (DU PONT DE NEMOURS). La phase mobile polaire est constituée par un gradient linéaire méthanol-eau. Le système de gradient d'élution

4.2.6 - Chromatogramme n° 7

Extrait au chlorure de méthylène de machefer provenant d'un incinérateur. Mise en évidence de quelques composés absorbant dans l'ultra-violet (naphtalène, Benzo 3-4 pyrène).

4.2.7 - Chromatogramme n° 8

Séparation d'un mélange synthétique de 9 hydrocarbures aromatiques :

Composés	Volume de rétention cm ³	Quantité injectée en g.
Benzène	0,77	
Naphtalène	3,45	$1,1 \times 10^{-7}$
Biphényle	5,90	$8,6 \times 10^{-8}$
Fluorène	7,55	$5,8 \times 10^{-8}$
Phénanthrène	9,08	$5,2 \times 10^{-8}$
Anthracène	9,73	$1,2 \times 10^{-8}$
Pyrène	14,54	$6,7 \times 10^{-8}$
Chrysène	15,36	$1,5 \times 10^{-8}$
Benzo 3-4 pyrène	16,13	$4,7 \times 10^{-9}$

4.3 - Exemples d'applications citées dans la littérature

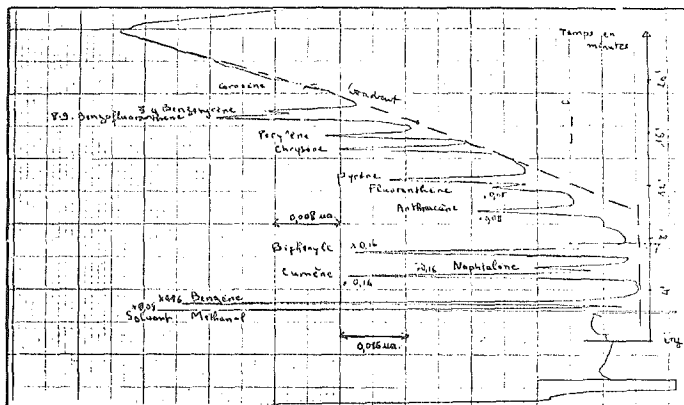
Beaucoup d'auteurs ont séparé les hydrocarbures aromatiques dans les distillats et résidus lourds de pétrole en utilisant la technique d'adsorption liquide-solide avec gradient d'élution [19] [20] [21] et détection par spectrophotométrie U.V.

Robert STENVENSON [22] sépare les hydrocarbures aromatiques et hydrocarbures saturés des fuels de pétrole en moins de 10 mn sur colonne de Biosil HA 44µm imprégnée de 10 % de carbowax 600 en utilisant comme phase mobile le 2,2,4 triméthylpentane, et comme détecteurs un réfractomètre différentiel pour la détection des hydrocarbures saturés et un spectrophotomètre UV 254 nm pour les hydrocarbures aromatiques. KARGER, MARTIN, LOHEAC et GUICHON [23] séparent 8 hydrocarbures aromatiques polynucléaires de 3 à 6 noyaux sur du Corasil I imprégné de 2,4, 7 Trinitrofluorène comme phase stationnaire et de l'heptane normal comme phase mobile.

De nombreuses applications de la chromatographie en phase liquide haute pression sont répertoriées par MARTIN et GUICHON [23], elles concernent la séparation des phénols, des acides carboxyliques, des amines aromatiques et des stéroïdes. Dans les industries alimentaires: l'huile de cuisson, les boissons carbonatées, la viande fraîche sont des produits parmi tant d'autres destinés à la conserve que l'on peut analyser par chromatographie liquide.

5 - CONCLUSION

Un des nombreux avantages de la chromatographie liquide est la façon dont elle permet de préparer les échantillons aux fins d'analyses.



Conditions opératoires :

Echantillon : Mélange synthétique

Colonne : ODS Permaphase 1 m x 2,1 mm i.d.

Température de la colonne : 50 °C

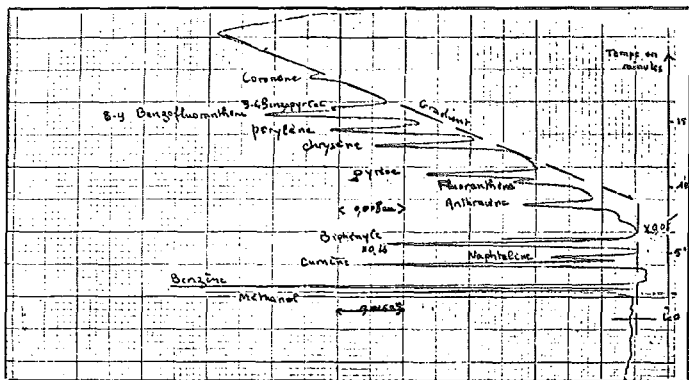
Gradient linéaire : de 50 % CH₃OH/H₂O à 95 % CH₃OH/H₂O à 2 % /mn

Pression à l'entrée de la colonne : 900 psi

Débit : 0,6 ml/mn

Détecteur : Photométrie UV à 254 mn - Sensibilité : 0,16 et 0,08 μ d'absorbance pleine échelle

Vitesse papier : 0,2 inches/mn.

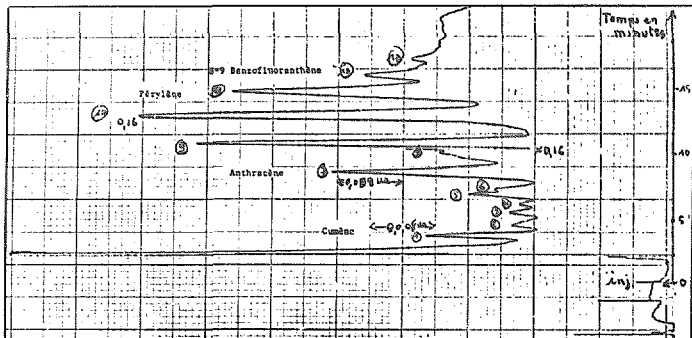


Conditions opératoires

Echantillon : 5µl mélange synthétique

Colonne ODS Permaphase 1mx2, 1mm i.d.
 Température de la colonne : 50 °C
 Gradient linéaire de 50 % CH₃OH/H₂O à 95 % CH₃OH/H₂O à 2 l/min
 Pression à l'entrée de la colonne : 900 psi
 Débit : 0,9 ml/min
 Détecteur Photomètre UV à 254 nm
 Sensibilité 0,08 et 0,16 AUFS.

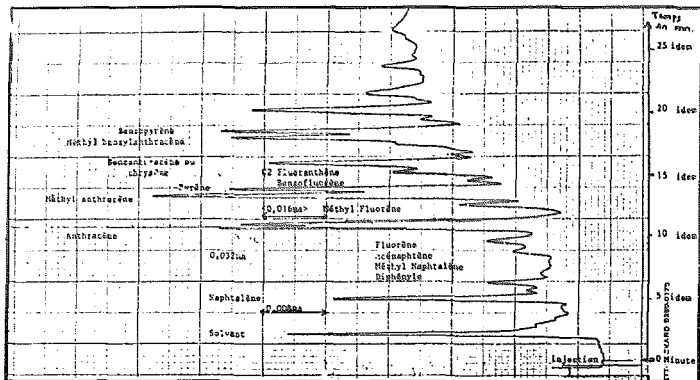
Vitesse papier 0,2 inches/mn



Conditions opératoires :

Colonne : ODS Permaphase 1mx2,1mm i.d.
 Température de la colonne 50 °C
 Gradient linéaire de 50 % CH₃OH/H₂O à 95 % CH₃OH/H₂O à 2 %/mn
 Pression à l'entrée de la colonne : 900 psi
 Débit 0,6 ml/mn
 Détecteur Photomètre UV à 254 nm
 Sensibilité 0,08 à 0,16 AUFS
 Vitesse du papier 0,2 inches/mn

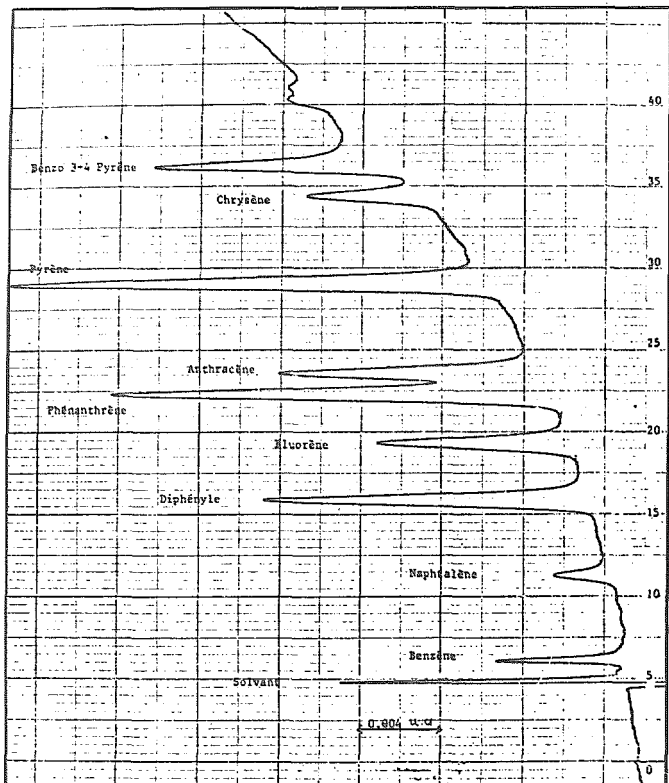
Echantillon : Sol éluat d'une bande fluorescente en chromatographie sur couche mince de mazout



Echantillon : 5µl éluat de la fraction aromatique de goudron obtenus par craking de gaz
Conditions opératoires

Colonne : ODS Permaphase 1mx2,1 mm i.d. Vitesse du papier 0,2 inches/mn
 Température de la colonne 50 °C
 Gradient linéaire de 50 % CH₃OH/H₂O à 100 % CH₃OH à 2 %/mn
 Pression à l'entrée de la colonne 1 500 psi Débit 1,15 ml/mn
 Détecteur : Photomètre UV à 254 nm
 Sensibilité 0,08.0,16 et 0,32 unités d'absorbance pleine échelle.

time : mn



Appareil DU PONT 830
Colonne Permaphase ODS 1m ϕ 2,1 mm
Echantillon : mélange synthétique
Détecteur UV à 254 nm x 0,04 AUFS
Phase mobile : Gradient linéaire 50 % CH₃OH/H₂O à 100 % CH₃OH à 1 l/mn
Pression 700 psi
Débit 0,512 ml/mn
Température 40 °C

TABLEAU II

SUPPORTS POREUX

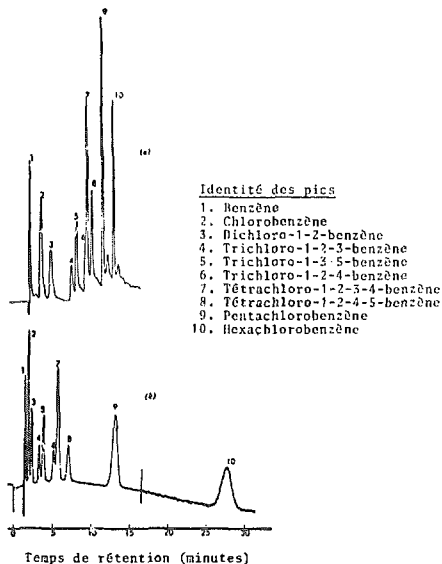
N°	NOMS DES FABRICANTS	DÉSIGNATION SÉRIELLE	TAILLE en µ	SURFACE SÉRIELLE en m ² /g	POROSIMÉTRIE			FORME	REMARQUES	
					VOL.	MOYEN	MOYEN			
SILICE	SILICE X "Fertin" "Douzart-Matignon"	L.S.C.	20-44	200	10	20	30	irrégulière	Grande capacité	
		L.I.C.	50-100	50-100	5	10	15	sphérique	Le FABASIL 1 est de forme irrégulière	
	"SILICOPOR" "SILICOPOR NEODOR"	L.S.C.	20-44	200	10	20	30	irrégulière	Particules de diamètre 40 irrégulières.	
		L.I.C.	50-100	50-100	5	10	15	sphérique		
	"SIL X 1" "Fertin Limer"	L.S.C.	10-45	300	5	10	15	irrégulière	Eviter les éluants plus polaires que le méthanol - Grande capacité	
		L.I.C.	50-100	200	10	20	30	irrégulière	Grande capacité, diamètre des pores 60 Å.	
	LIQUACHROM "S.I.L." "Douzart-Matignon"	L.S.C.	44-58	10				irrégulière		
		L.I.C.	100-150	5-17-17						
	ALUMINE	"ALUMINA" "Fertin"	L.S.C.	8-50	200	10	20	30	irrégulière	Grande capacité - Résistant en forme acide, basique et neutre.
			L.I.C.	50-100	200	10	20	30	irrégulière	Grande capacité - Résistant en forme acide, basique et neutre.
"ALUMINA" "Fertin"		L.S.C.	10-30-30	50				irrégulière		
MÉTAL	"MÉTAL" "Fertin"	L.S.C.	10	1.10	5	10-15	10	irrégulière	Grande capacité	
		L.I.C.	50-100	10	5	10	10	irrégulière	Terres diatomées de grande capacité.	
FABASIL 11111	"FABASIL 11111" "Fertin"	L.S.C.	50-100	50				sphérique	Gréffage (31 en poids) sur FABASIL 11111. Eviter éluants tels eau et alcools. Thermiquement instables - Préparé à partir de 1-hydroxy-2-naphtol, polyéthylène glycol et n-octanol.	
		L.I.C.	10-45					irrégulière	Gréffage sur SIL X 1.	

° Fabricants, ou Distributeur Mondial, ou Revendeurs Exclusifs,
 °° Fournisseurs Divers.

PAIRES DE SOLVANTS POUR LA CHROMATOGRAPHIE
D'ADSORPTION LIQUIDE-SOLIDE

Force du gradient	Solvant A	Solvant B
Faible	hexane (ou autre hydrocarbure saturé de C ₅ à C ₈)	Dichlorométhane dioxane, ou acétate de méthyle
Moyenne	dioxane Dichlorométhane acétate de méthyle	diméthylsulfoxyde Nitrométhane Isopropanol
Forte	diméthylsulfoxyde isopropanol	eau eau

TABEAU IV



Comparaison de la séparation d'hydrocarbures benzéniques chlorés, avec gradient d'éluion et composition fixe de la phase mobile.

- chromatogramme (A) : gradient linéaire avec un mélange de méthanol-eau (40/60) initial jusqu'à du méthanol pur, avec une progression de 8 % par minute.
- chromatogramme (B) : composition fixe, méthanol-eau (50/60).
- colonne calibrée en acier inoxydable
L = 1 m, d.int. = 2,1 mm.
- remplissage : 1 % ODS-Pernaphase®
- échantillon : 5 µl de la solution d'hydrocarbures benzéniques chlorés dans l'isopropanol.
- détecteur : Photomètre UV à 254 nm.
- température : 60 °C
- pression d'entrée : 84 bars

FIGURE 1

Chromatography en phase liquide - Joseph J. KIRKLAND

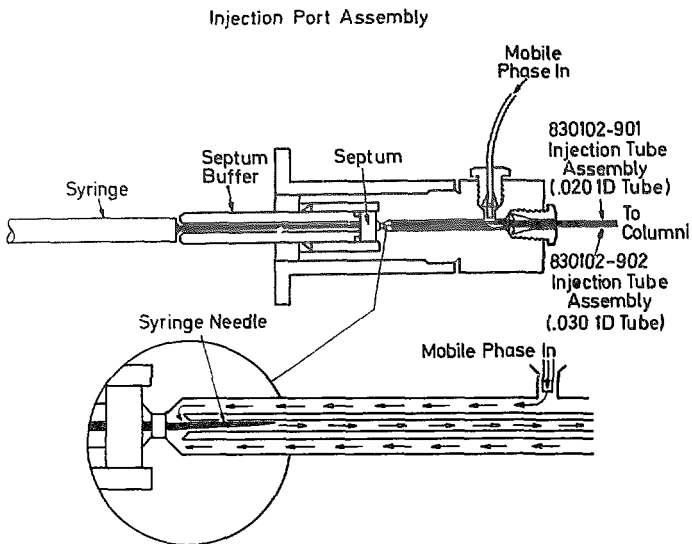


FIGURE 2

Instruction Manual 830 - Liquid Chromatograph - DU PONT INSTRUMENTS

Pneumatic Block Diagram

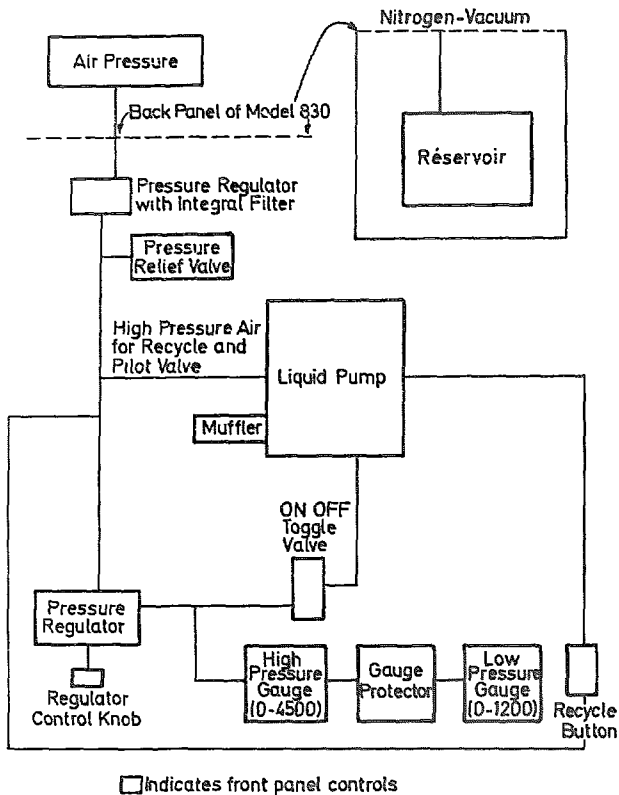


FIGURE 4

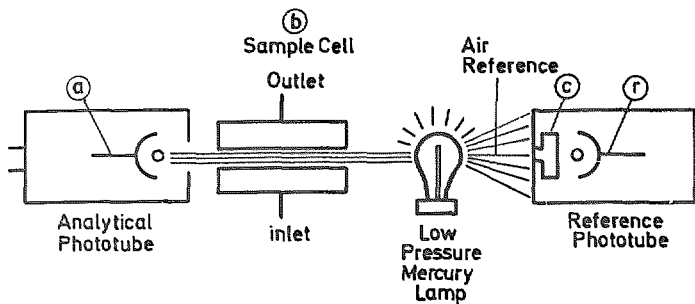


FIGURE 6

Instruction Manual 830 - Liquid Chromatograph - DU PONT INSTRUMENTS

- [21] POPL, DOLANSKY and MOSTECKY
J. Chromatog. 59, p.329-334 (1971)
- [22] Robert STEVENSCH
J. of Chromatog. Science, Vol. 9, p.257-262 - May 1971
- [23] KARGER, MARTIN, LOHEAC, GUICHON
Analytical Chemistry, Vol.45, n° 3, p.196-500 - March 1973
- [24] Richard A. MOWERY, Richard S. JUVET
J. of Chromatog. Science, Vol.12 - November 1974
- [25] L.R. SNYDER
"Principles of Adsorption Chromatography"
Marcel DEKKER, Inc. New-York (1968), p.194-5.
- [29] J.J. KIRKLAND and J.V. DE STEFANO
J. Chromatog. Sci. Vol.8, 309 (1970)

Manuscrit reçu le 29 avril 1975

La diffusion, à titre d'échange, des rapports et bibliographies du Commissariat à l'Energie Atomique est assurée par le Service de Documentation, CEN-Saclay, B.P. n° 2, 91 190 - Gif-sur-Yvette (France).

Ces rapports et bibliographies sont également en vente à l'unité auprès de la Documentation Française, 31, quai Voltaire, 75007 - PARIS.

Reports and bibliographies of the Commissariat à l'Energie Atomique are available, on an exchange basis, from the Service de Documentation, CEN-Saclay, B.P. n° 2, 91 190 - Gif-sur-Yvette (France).

Individual reports and bibliographies are sold by the Documentation Française, 31, quai Voltaire, 75007 - PARIS.

Edité par
le Service de Documentation
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Boîte Postale n° 2
91190 - Gif-sur-YVETTE (France)