

2M11.2734.9

Université de Montréal

Étude de la désorption en chromatographie à couplage et résolution temporels

par

Louise Noreau

Département de Chimie

Faculté des Arts et Sciences

Mémoire présenté à la faculté des Études Supérieures

en vue de l'obtention du grade de Maître es Sciences (M.Sc.) en Chimie

Juin, 1999



©Louise Noreau, 1999

P. 2552. 1115

8D

3

U54

1999

n. 018

Université de Montréal

Étude de la détection en chromatographie à couple de réactifs fluorescents

Louise Fortin

Département de Chimie

École des Arts et Sciences

Mention présentée à l'École des Études Postsecondaires

en vue de l'obtention du grade de maîtrise en Chimie (M. Sc.) en Chimie



1999

© Louise Fortin, 1999

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

Étude de la désorption en chromatographie à couplage et résolution temporels

Présenté par:

Louise Noreau

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Dr Karen Waldron, présidente-rapporteuse

Dr M. Michel J. Bertrand, directeur de recherche

Dr Marius D'Amboise, membre du jury

Mémoire accepté le: 99-11-11

SOMMAIRE

La chromatographie à couplage et résolution temporels (TCRC) est une technique chromatographique en phase gazeuse nouvellement développée. Cette technique bidimensionnelle améliore la séparation chromatographique des mélanges complexes par le couplage de deux colonnes chromatographiques. Ce couplage augmente grandement le pouvoir de résolution des séparations chromatographiques.

Le présent sujet de recherche porte sur l'étude du mécanisme de désorption en chromatographie à couplage et résolution temporels. Le but de ces travaux est d'approfondir nos connaissances sur la migration des composés dans la colonne garnie du chromatographe, afin de développer le plein potentiel de cette technique et son application dans les domaines de l'industrie chimique.

Pour atteindre ce but, la première étape a été la mise en place d'une méthode reproductible de remplissage des colonnes garnies de même que l'évaluation de la linéarité de la désorption sur la colonne garnie. Cette évaluation a permis de démontrer que la désorption des composés non-polaires sur les colonnes garnies de 3 % de méthylpolysiloxane déposé sur Chromosorb W HP n'est pas complètement linéaire. Le domaine de linéarité s'étend en effet de 100 à 1000 ng exclusivement, des déviations étant observées en dehors de ce domaine. La désorption de ces substances sur des colonnes garnies de 10 % de méthylpolysiloxane démontre cependant un très grand domaine de linéarité.

Par la suite, la migration des composés et l'effet des paramètres affectant celle-ci ont été étudiés, conjointement avec l'évaluation du programme informatique simulant la désorption en TCRC. Ces études ont été réalisées par l'analyse de distributions d'alcane linéaires sous différentes conditions de balayage de la zone mobile du TCRC. Les résultats obtenus permettent d'observer que la migration des composés sur la colonne garnie dépend de leur chaleur de vaporisation. De plus, les paramètres expérimentaux qui influencent la migration ainsi que la largeur et la forme des distributions obtenues sont la température de la zone mobile, le débit de phase mobile, la vitesse

de balayage et le nombre de balayages successifs. De même, l'influence des composés sur la migration des autres constituants d'un mélange ne peut être clairement démontrée. Des études plus approfondies sur ce sujet doivent être effectuées. Par ailleurs, il a été observé que l'équilibre entre les phases stationnaire et mobile n'est pas instantané.

D'autre part, l'évaluation du programme informatique simulant la désorption dans la colonne garnie du TCRC démontre que ce programme est très représentatif du phénomène de désorption expérimental. Ceci permettra son utilisation future comme outil de recherche préliminaire des conditions expérimentales d'analyse.

Enfin, l'optimisation du prototype TCRC-MS a été réalisée, ce qui a permis de connaître les similitudes entre la désorption sur le prototype TCRC-FID et le prototype TCRC-MS. Cette étape d'optimisation a de plus permis de vérifier que la combinaison chromatographie à couplage et résolution temporels / spectrométrie de masse est fonctionnelle. En outre, le développement des conditions d'opération de l'instrument a permis d'évaluer l'efficacité de la trappe cryogénique, d'améliorer la robustesse de l'instrument et de déterminer les conditions d'opération optimales. Ces conditions permettent l'analyse des composés dont la structure et la température de vaporisation sont du même ordre de grandeur que les alcanes linéaires C12 à C26. De plus, des conditions limites, moins exigeantes pour l'instrument, ont été développées. Ces conditions permettent l'analyse des composés dont la structure et la température de vaporisation sont du même ordre de grandeur que les alcanes linéaires C12 à C24. L'analyse quantitative de ces substances comporte un domaine de linéarité dont la limite supérieure est quatre nanomoles ou un microgramme injecté, d'après l'analyse quantitative de l'eicosane dans le domaine de quarante picomoles à huit nanomoles.

Ces recherches ouvrent la porte au développement d'une multitude d'applications intéressantes, que ce soit dans le domaine de l'analyse environnementale, biomédicale, de la médecine légale, de l'industrie pharmaceutique ou de l'industrie pétrochimique. De plus, des études plus approfondies du mécanisme de désorption peuvent être réalisées pour compléter les présentes recherches. Ces dernières sont des études exploratoires, vu la complexité du sujet traité.

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier le professeur Michel J. Bertrand et le Dr Daniel Carazzato. Le premier pour m'avoir accepté dans son laboratoire et pour m'avoir démontré une très grande confiance. J'aimerais aussi le remercier pour m'avoir fait partager sa philosophie de la vie. Merci beaucoup, M. Bertrand. Le deuxième, le Dr Daniel Carazzato, pour m'avoir fait partager ses connaissances autant pratiques que théoriques de même que son esprit et sa grande rigueur scientifique. Sans son soutien inconditionnel, cette expérience n'aurait pas été aussi enrichissante.

J'aimerais aussi remercier le Dr Pascal Martin, pour sa grande patience et son calme, qui ont contrebalancé mes élans d'impatience. De plus, j'aimerais remercier le Dr Olivier Peraldi pour son soutien technique sur l'instrument tout au long de mes recherches, de même que les techniciens de l'atelier de mécanique et d'électronique sans qui ce projet n'aurait pas abouti. Remerciements particuliers à M. Julien Del Testa, pour avoir été un si bel exemple d'intégrité, de respect d'autrui et de gentillesse.

J'aimerais également remercier M. Mike Evans, pour ses bons conseils et le respect qu'il démontre envers chaque individu. De plus, malgré sa légère surdité, il a été d'une oreille très attentive! Par ailleurs, je m'en voudrais d'oublier le Dr Alain Carrier, qui a toujours su trouver les mots justes pour m'encourager dans les moments de doute. Merci Alain.

De plus, j'aimerais remercier mes parents, Bruno, mes frères et s eurs, tout particulièrement Guy et Luc, pour leur soutien et leur intérêt. Merci à tous mes collègues du labo pour leur agréable compagnie et les discussions scientifiques instructives tout au long de ces trois années passées ensemble. Merci particulier à Mme  l na Braker et MM. Pascal Proulx et Patrick Bélanger. Finalement, un dernier merci particulier à celle que nous nous plaisons à appeler la "mère" du laboratoire, notre très chère Carolle, qui m'a écoulée et conseillée tout au long de ces deux dernières années. Merci d'avoir été là.

*À mon père, qui m'a fortement encouragé
à poursuivre vers les études graduées*

*À ma mère, qui, a été celle pour qui j'ai
persévéré dans certains moments plus difficiles*

*À Bruno, mon bel amour, qui a été d'une
patience et d'un amour inconditionnel*

TABLE DES MATIÈRES

Sommaire	i
Remerciements.....	iii
Liste des tableaux	ix
Liste des figures	x
Liste des abréviations	xiv
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION.....	1
1.1. Problématique	1
1.2. Objectifs de l'étude.....	6
CHAPITRE 2 : CHROMATOGRAPHIE À COUPLAGE ET RÉOLUTION TEMPORELS (TCRC)8	
2.1. Définition	8
2.2. Fondements de la TCRC.....	8
2.2.1. Résumé des travaux sur la chromathermographie	9
2.2.2. Autres travaux connexes.....	12
2.2.3. Chromatographie en phase gazeuse de zone (ZGC).....	14
2.2.4. Résumé des travaux antérieurs réalisés en TCRC.....	15
2.3. Principe et description générale du système TCRC.....	17
2.4. Théorie du mécanisme de désorption en TCRC	18
2.5. Paramètres influençant la séparation TCRC.....	20
2.6. Modes d'opération du chromatographe TCRC.....	22
2.6.1. Mode TCRC-GC	22
2.6.2. Mode TCRC-TCA.....	23
2.6.3. Mode TCRC-MAP	23
2.7. Programme de simulation chromathermographie.....	25
2.7.1. Description générale du fonctionnement du programme.....	25
2.7.2. Description des paramètres nécessaires pour l'exécution du programme.....	26
2.8. Apport de la spectrométrie de masse	27
2.9. TCRC et chromatographie de déplacement thermique	27
CHAPITRE 3 : INSTRUMENTATION ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	29

3.1. Instrumentation.....	29
3.1.1. Prototypé de première génération de chromatographe TCRC	29
3.1.2. Prototypé de deuxième génération de chromatographe TCRC.....	29
3.1.3. Type de colonnes employées	32
3.1.3.1. Colonnes garnies.....	32
3.1.3.2. Colonnes à tubulures ouvertes de types capillaires et mégabores	32
3.1.4. Types de gaz et de composés utilisés.....	33
3.2. Méthodes expérimentales.....	33
3.2.1. Conditions chromatographiques générales pour la colonne garnie	34
3.2.2. Méthodes de remplissage des colonnes garnies	34
3.2.3. Mesures de profils thermiques des zones chaudes des prototypes de première et deuxième génération de chromatographe TCRC.....	35
3.2.4. Méthode de détermination du pourcentage de désorption des composés sur le TCRC .	35
3.2.5. Méthode d'évaluation de la distribution des composés sur la colonne garnie.....	36
3.2.6. Évaluation des conditions d'opération optimales du prototype de deuxième génération de chromatographe TCRC	36
3.2.6.1. Protocole en mode évent:.....	37
3.2.6.2. Protocole en mode transfert, avec évent 2 ouvert ou fermé:	38
3.2.7. Analyses cartographiques	38
CHAPITRE 4 :ÉTUDES DE LA LINÉARITÉ DE LA DÉSORPTION EN TCRC.....	40
4.1. Évaluation des méthodes classiques de remplissage des colonnes garnies	40
4.2. Évaluation de la linéarité de désorption sur le TCRC	43
4.2.1. Étude de la linéarité du détecteur FID	44
4.2.2. Évaluation de la linéarité de désorption sur le TCRC.....	45
4.3. Conclusion	58
CHAPITRE 5 :ÉTUDES FONDAMENTALES DU MÉCANISME DE DÉSORPTION.....	59
5.1. Études de la migration de mélanges de composés sur la colonne garnie.....	59
5.1.1. Étude générale.....	59
5.1.2. Étude de l'influence du nombre de composés sur la migration de composés dans la colonne garnie	64

5.2. Étude des paramètres expérimentaux affectant la désorption des composés dans la colonne garnie	67
5.2.1. Mesures des profils thermiques de la zone mobile des prototypes de première et de deuxième génération de chromatographe TCRC sous différentes conditions expérimentales.....	67
5.2.2. Étude de l'influence de la température de la zone mobile sur la distribution de composés dans la colonne garnie	72
5.2.2.1. Résultats expérimentaux.....	72
5.2.2.2. Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux calculés par le programme de simulation.....	75
5.2.3. Étude de l'influence de la variation du débit de la phase mobile sur la désorption des composés.	78
5.2.3.1. Résultats expérimentaux.....	78
5.2.3.2. Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux calculés par le programme de simulation.....	80
5.2.4. Étude de l'influence des variations de vitesses de balayage sur la désorption d'un composé.....	82
5.2.4.1. Résultats expérimentaux.....	82
5.2.4.2. Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux calculés par le programme de simulation.....	85
5.2.5. Étude de l'influence des variations simultanées du débit de la phase mobile et des vitesses de balayage sur la désorption d'un composé.....	86
5.2.5.1. Résultats expérimentaux.....	86
5.2.6. Étude de l'effet de balayages successifs sur la désorption d'un composé	88
5.2.6.1. Résultats expérimentaux.....	88
5.2.6.2. Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux calculés par le programme de simulation.....	89
5.3. Températures centroïdes des mélanges de n-alcane.....	90
5.4. Conclusion	94
CHAPITRE 6 : OPTIMISATION DU PROTOTYPE TCRC-MS	97

6.1. Optimisation des conditions d'opération de la trappe cryogénique et évaluation de son efficacité d'opération.....	99
6.2. Évaluation du séquençage d'ouverture des valves pour le transfert complet des analytes ..	110
6.3. Évaluation des températures d'opération de la vanne quatre voies et de l'interface en té ...	116
6.4. Évaluation de l'influence du débit de la phase mobile sur l'extraction des composés	118
6.5. Évaluation de l'efficacité de transfert du système pour différents composés injectés	119
6.6. Évaluation de l'efficacité de transfert du système pour différentes quantités de composés injectés	121
6.7. Conclusion	123
CHAPITRE 7 : CONCLUSION	126
RÉFÉRENCES	129

LISTE DES TABLEAUX

Tableau V.I:	Pourcentages de désorption expérimentaux et simulés du nonadécane à trois températures.	75
Tableau V.II:	Pourcentage de désorption expérimentaux et simulés du nonadécane pour cinq débits de phase mobile	81
Tableau V.III	Pourcentage de désorption du C19 à 48, 72 et 96 mm/min. Température: 105°C; débit: 13 ml/min.	83
Tableau V.IV:	Pourcentage de désorption du nonadécane pour deux rapports débit/vitesse de balayage.....	88
Tableau VI.I:	Écarts-types relatifs du temps de rétention et de la surface sous le pic du nonadécane et nonacosane lors de l'utilisation de la trappe cryogénique.....	108
Tableau VI.II:	Réponses des n-alcanes lors d'analyses sur le TCRC-MS en mode transfert avec et sans ouverture de l'évent 2.	113
Tableau VI.III:	Réponses relatives des n-alcanes C13, C14, C19 et C20 en mode événement et en mode transfert, événement 2 fermé.	114
Tableau VI.IV:	Réponses relatives des n-alcanes C13, C14, C29 et C30 obtenues sur le TCRC-MS, sous deux débits de phase mobile.....	118
Tableau VI.V:	Comparaison des réponses relatives de tétracosane, pentacosane, hexacosane et nonacosane obtenues en TCRC-MS et en GC-MS.....	120

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1:	Diagrammes schématiques de deux GC multidimensionnels. A) Système comportant deux colonnes capillaires et une trappe cryogénique. B) Système comportant deux colonnes capillaires et cinq trappes cryogéniques.....	3
Figure 1.2:	Séparation d'alkylnaphtalènes dans le kérosène.	4
Figure 2.1:	Schéma du premier chromathermographe: 1) colonne chromatographique; 2) four; 3) four mobile; 4 et 5) trappes pour purifier le gaz porteur; 6) trappe à humidité; 7) échangeur de chaleur; 8) four servant à préchauffer le gaz vecteur; 9) rhéomètre.	10
Figure 2.2:	Chromathermogramme d'un mélange d'hydrocarbures. Axe des X: volume de gaz vecteur, axe des Y: concentration d'hydrocarbures.	10
Figure 2.3:	A) Système bidimensionnel avec modulation par désorption thermique. B) Chromatogramme 2-D.	13
Figure 2.4:	Schéma du chromatographe TCRC	17
Figure 3.1:	Schéma de principe du prototype de deuxième génération de chromatographe TCRC	31
Figure 4.1:	Distributions de 100 ng d'hexadécane après un balayage à 78°C sur quatre colonnes garnies par la méthode <i>fill and tap</i>	41
Figure 4.2:	Distributions de 100 ng d'hexadécane après un balayage à 78°C sur des colonnes remplies manuellement et compactées par l'application d'agitations mécaniques (■, ▼, ●) et de vibrations fournies par le passage d'un burin.(◆). Remplissage par ajouts de phase stationnaire (■, ▼, ◆) cm par cm, (●) pouces par pouces et (▲) en une seule étape.	42
Figure 4.3:	Aires obtenues pour des étalons de géraniole.....	44
Figure 4.4:	Courbe de désorption de l'hexadécane à 187°C.	45
Figure 4.5:	Pourcentages de désorption de tridécane et de géraniole dans la colonne garnie du TCRC après un balayage du four. Phase stationnaire: 3% diméthylpolysiloxane.	46
Figure 4.6:	Pourcentages de désorption du tridécane à 64°C sur une colonne (■)garnie par la méthode <i>fill and tap</i> et (●) <i>fill and tap</i> accompagnée de vibrations créées par le passage d'un burin, (▲)garnie dont les parois de verre sont silanisées ($T_{\text{balayage}} = 60\text{ C}$), (▼)garnie de phase greffée et (◆) garnie de support non-imprégné de	

	phase stationnaire. Phase stationnaire:3% diméthylpolysiloxane.....	49
Figure 4.7:	Courbe de désorption du tridécane et du géraniol à 85°C sur une colonne garnie de 10 % diméthylpolysiloxane greffée.....	54
Figure 4.8:	Pourcentages de désorption de l'eicosane à 130 et 148 C et du dodécanol à 140 C dans la colonne garnie de 3 % de polydiméthylsiloxane du TCRC-MS.	57
Figure 5.1:	Distribution des alcanes linéaires C12-C17 sur la colonne garnie après un balayage à 78°C. Débit: 10 ml/min; vitesse de balayage: 48 mm/min.....	60
Figure 5.2:	Distributions de (A) 5 ng, (B) 10 ng, (C) 50 ng et (D) 200 ng des n-alcanes C12 à C17 sur la colonne garnie après un balayage à 78°C. Débit: 10 ml/min; vitesse de balayage: 48 mm/min.	63
Figure 5.3:	Distribution de C12, C13, C14, C15 et C17 sur la colonne garnie après un balayage à 78°C. Débit: 10 ml/min; vitesse de balayage: 48 mm/min.....	65
Figure 5.4:	Distribution de (A) C16, (B) C16 et C17, C) C15, C16 et C17 sur la colonne garnie après un balayage à 78°C. Débit: 10 ml/min; vitesse de balayage: 48 mm/min.	66
Figure 5.5:	Profils thermiques de la zone mobile du TCRC-FID pour des températures de 100, 200 et 300°C. Débits: 4, 5, 7 et 10 ml/min; vitesse de balayage: 48 mm/min. ..	68
Figure 5.6:	Courbe d'étalonnage des températures de balayage de la zone mobile du TCRC-FID.	69
Figure 5.7:	Profils thermiques de la zone mobile du prototype de deuxième génération pour des températures de 50, 100, 150, 200 et 250 °C. Débit: 4 ml/min; vitesse de balayage: 48 mm/min.	71
Figure 5.8:	Courbe d'étalonnage des températures de balayage du TCRC-MS.	72
Figure 5.9:	Distribution du C19 sur la colonne garnie après un balayage à 105, 109 et 112°C. Débit: 10 ml/min; vitesse de balayage: 48 mm/min.	73
Figure 5.10:	Distributions des alcanes C12-C17 sur la colonne garnie après un balayage à 71°C. Débit: 10 ml/min, vitesse de balayage: 48 mm/min.....	74
Figure 5.11A:	Distribution de C19 sur la colonne garnie après un balayage à 105, 109 et 112°C. Débit: 10 ml/min; vitesse de balayage: 48 mm/min.	77
Figure 5.11B:	Distributions de C19 simulées à 104,8, 111,6 et 114,5°C. Débit: 10 ml/min, vitesse de balayage: 48 mm/min.....	77
Figure 5.12:	Distributions de C19 sur la colonne garnie après un balayage à 112°C, sous un	

	débit de 4, 5, 7, 10 et 13 ml/min. Vitesse de balayage: 48 mm/min.....	79
Figure 5.13:	Distribution des alcanes C12-C17 sur la colonne garnie après un balayage à 78°C, sous un débit de 4 ml/min. Vitesse de balayage: 48 mm/min.....	80
Figure 5.14:	Distributions simulées de C19 à 114,5 °C sous un débit de 4, 5, 7, 10 et 13 ml/min. Vitesse de balayage: 48 mm/min.....	82
Figure 5.15:	Distributions de C19 à 48, 72 et 96 mm/min. Température: 105°C, débit: 13 ml/min.	84
Figure 5.16:	Distributions de nonadécane simulées à 48, 72 et 96 mm/min. Température:113°C, débit: 13 ml/min.....	73
Figure 5.17:	Distributions de C19 à 113°C sous deux conditions de débits et de vitesses.....	87
Figure 5.18:	Distributions de C16 après un, deux et trois balayages à 78°C. Débit: 10 ml/min, vitesse de balayage: 48 mm/min.....	89
Figure 5.19:	Distributions de C16 simulées pour un, deux et trois balayages du four à 78,5 °C. Débit: 10 ml/min, vitesse de balayage: 48 mm/min.....	73
Figure 5.20:	Températures centroïdes des alcanes, obtenues lors d'analyses cartographiques d'un mélange complexe en mode PTGC et de mélanges d'alcanes en mode IGC et PTGC, courbe de températures d'ébullition des n-alcanes.....	92
Figure 5.21:	Températures centroïdes de mélanges d'alcanes linéaires de différentes quantités (10 ng/alcane, 100 ng/alcane, 1000 ng/alcane).....	93
Figure 6.1:	Schéma de la zone comprenant la vanne quatre voies, la trappe cryogénique et l'interface de type té.....	98
Figure 6.2:	Profils thermiques de la zone vanne quatre voies, trappe cryogénique et interface de type té sous trois conditions d'opération.....	102
Figure 6.3:	Réponses des n-alcanes C12, C13, C14, C15 et C17 pour des débits de gaz vecteur de 6, 8 et 10 ml/min.....	105
Figure 6.4:	Réponses corrigées des n-alcanes C13, C14, C19, et C20 sous des débits de gaz vecteur de 4, 6, 8, 10 et 15 ml/min.....	106
Figure 6.5:	Réponses des n-alcanes C12-C30 obtenues sur le TCRC-MS lorsque la vanne quatre voies est mise en position transfert au deux tiers et au trois quart du balayage par la zone mobile.....	111
Figure 6.6:	Réponses relatives des n-alcanes C12-C30 obtenues sur le TCRC-MS avec et	

	sans l'emploi d'un tube de laiton permettant un chauffage amélioré de la jonction colonne garnie-vanne quatre voies.	117
Figure 6.7:	Courbe d'étalonnage sur le TCRC-MS.	122
Figure 6.8:	Courbe d'étalonnage sur le GC-MS.	122

LISTE DES ABRÉVIATIONS

BPC	Biphényles polychlorés
Cz	Alcane «z»
FID	Détecteur à ionisation de flamme
GC	Chromatographie en phase gazeuse
IGC	Chromatographie en phase gazeuse en mode isotherme
K'	Facteur de capacité
LC	Chromatographie liquide
MAP	Mode analyse totale
MS	Spectromètre de masse
PTGC	Chromatographie en phase gazeuse en mode programmation de température (<i>Programmed Temperature Gas Chromatography</i>)
R	Coefficient de corrélation multiple
T _c	Température centroïde
TCA	Mode analyse de composé-cible
TCRC	Chromatographie à couplage et résolution temporels (<i>Time Coupled Time resolved Chromatography</i>)
TGPGC	<i>Chromatographie en phase gazeuse à gradient thermique</i>
wcot	À tubulures ouvertes
ZGC	Chromatographie en phase gazeuse de zone
μ	Vitesse linéaire de la phase mobile

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

1.1. PROBLÉMATIQUE

De nos jours, l'industrie chimique utilise plusieurs outils analytiques pour déterminer la composition d'échantillons. Pour ce faire, la séparation des échantillons en leurs composants respectifs est souvent nécessaire. Pour séparer des mélanges de faible et moyenne volatilité comme les dérivés du pétrole, les contaminants dans les eaux usées, les échantillons d'air contaminé et les pesticides, l'outil analytique le plus puissant est la chromatographie en phase gazeuse (GC). Cette technique de séparation chromatographique se base sur la différence des vitesses de migration des composés d'un mélange. Cette différence de vitesse dépend principalement de la différence entre les températures de vaporisation des composés.

Il existe deux modes de chromatographie en phase gazeuse: gaz-solide et gaz-liquide. La première est une technique dont le mécanisme de rétention est basé sur un phénomène d'adsorption sur un support solide. Ce support est habituellement constitué d'alumine, de pièges moléculaires, de carbone pyrolytique ou de gel de silice. La seconde est une technique dont le mécanisme de rétention est basé sur un phénomène de partage entre une phase liquide et une phase gazeuse.

Malgré son grand potentiel, cette technique est souvent incapable de séparer tous les constituants d'un échantillon très complexe. La séparation est limitée par le pouvoir de résolution de la colonne chromatographique qui, lorsque insuffisant, entraîne la coélution de composés. Giddings¹ a évalué le nombre de composés qui peuvent être isolés dans la plupart des procédés de séparation. D'après ses calculs, ce nombre est beaucoup plus petit que la capacité de séparation des pics, qui correspond au nombre de pics que l'on peut placer les uns à côté des autres le long d'une colonne chromatographique avec une résolution de 1. Cette différence est due à la superposition statistique des pics chromatographiques. Ce phénomène de superposition limite le nombre de composés d'un mélange très complexe séparables en une seule course chromatographique. Les chromatographistes n'ont alors d'autres choix que de faire une autre course chromatographique du

même échantillon sur une colonne possédant des propriétés de rétention différentes pour tenter de séparer les pics coéluant. Chaque coélution demande donc habituellement une course chromatographique différente, ce qui augmente considérablement le temps d'analyse.

De plus, un autre inconvénient important de la chromatographie en phase gazeuse est l'impossibilité de séparer de façon satisfaisante des composés à l'état de trace lorsque ceux-ci sont masqués par des composés majeurs éluant très près. Un exemple typique fréquemment rencontré est celui d'un composé à l'état de trace éluant dans la traînée du pic de solvant.

Pour éliminer une partie de ces inconvénients et augmenter le pouvoir de séparation des techniques, une solution intéressante est apportée par la chromatographie en phase gazeuse multidimensionnelle. Cette technique consiste en la combinaison de deux ou plusieurs processus de séparation indépendants les uns des autres^{1,2}. Ces processus peuvent être la combinaison de deux types de chromatographie, comme la combinaison de la chromatographie d'adsorption et de partage ou le couplage du même processus chromatographique, comme la chromatographie de partage, sur deux colonnes de types ou de polarités différentes. Ces deux types de couplages constituent les techniques "GC-GC" ou GC en tandem. Plusieurs analyses très complexes ont pu être réalisées par ces techniques. Quelques exemples de ces analyses sont: l'analyse de la fumée de cigarette^{3,4}, l'analyse de carburants automobiles et de mélanges d'hydrocarbures⁵, l'analyse de diluants à peinture⁶, l'analyse d'échantillons de géochimie pétrolière (GC-GC-pyrolyse)⁷, l'analyse de parfums et d'essences^{8,9}, l'analyse de BPC dans divers milieux^{10,11,12} et les analyses dans les fluides biologiques. De plus, ces techniques GC-GC sont efficaces pour l'analyse de composés-cibles telle que l'analyse de dioxines et furannes dans les échantillons environnementaux et biologiques^{13,14} et l'analyse de distillats de pétrole comme l'essence, le kérosène et les combustibles domestiques dans les résidus d'incendies criminels¹⁵.

La combinaison de la chromatographie en phase gazeuse avec la chromatographie liquide (LC-GC) est une autre technique multidimensionnelle employée. L'analyse de pesticides dans le beurre, de métabolites d'héroïne dans l'urine et de colorants dans le dentifrice¹¹ sont des exemples d'analyse réalisées à l'aide de cette technique. De même, le couplage de la chromatographie en fluide supercritique et de la chromatographie en phase gazeuse a aussi été réalisé. Ces techniques

multidimensionnelles, peu importe la combinaison employée, sont toutes très performantes pour l'analyse d'échantillons complexes car elles augmentent le pouvoir de séparation de l'analyse chromatographique.

Il existe plusieurs types de couplage multidimensionnel en chromatographie en phase gazeuse. Le couplage en série de type "coupure sélective" est un des plus importants. Ce type de couplage est une technique dans laquelle une portion de l'éluat de la colonne, où il y a coélution, est déviée vers une deuxième colonne de polarité différente pour y être séparée de façon plus adéquate. Ce type de couplage fournit un meilleur pouvoir de séparation global que l'analyse chromatographique conventionnelle. Plusieurs modèles d'instruments ont été conçus selon ce principe^{16,17,18}. Ils sont basés sur l'utilisation de différents types d'interface de couplage dont les trois plus fréquemment rencontrés sont 1) les vannes mécaniques, 2) l'interface de Deans, une interface automatisée et programmable permettant de changer la direction du gaz vecteur par des changements de pression, et 3) l'interface de couplage développée par Muller, Oréans et coll.¹⁹. La figure 1.1 illustre deux modèles d'instruments et la figure 1.2 (page 4), les séparations chromatographiques qu'ils génèrent.

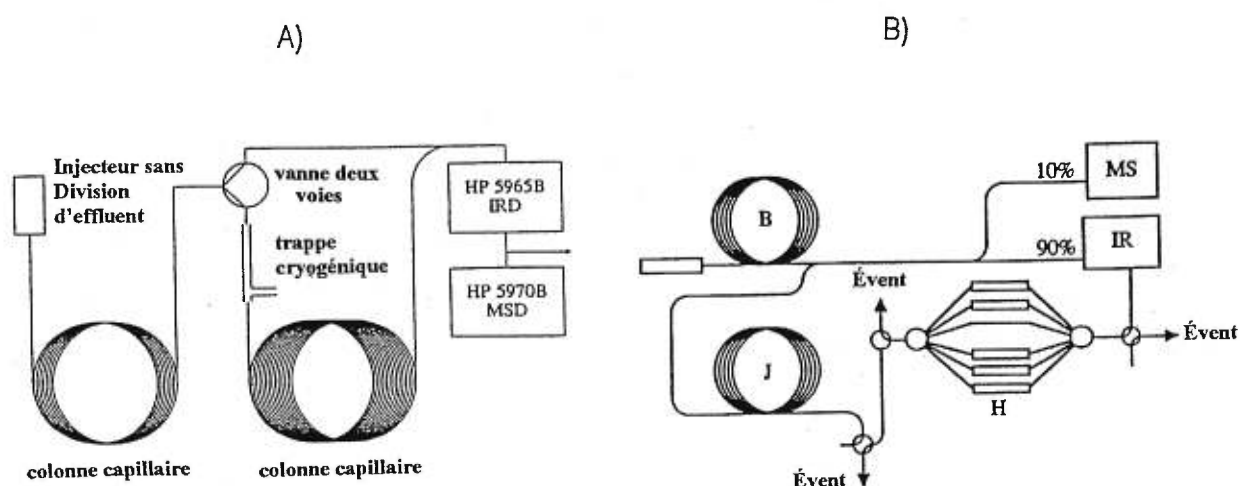


Figure 1.1: Diagrammes schématiques de deux GC multidimensionnels. A) Système comportant deux colonnes capillaires et une trappe cryogénique²⁰. B) Système comportant deux colonnes capillaires (B,J) et cinq trappes cryogéniques (H)¹².

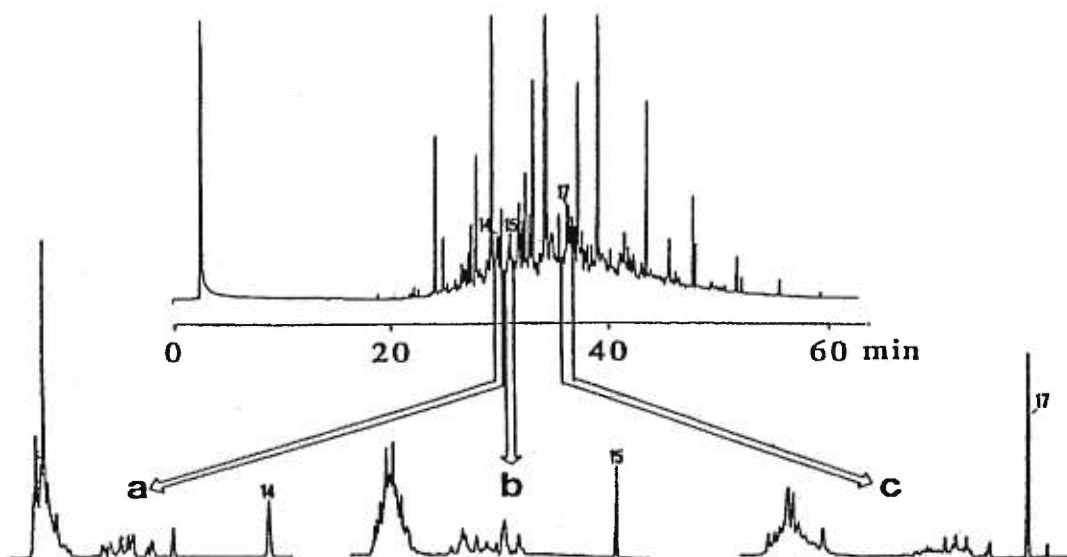


Figure 1.2: Séparation d'alkylnaphtalènes dans le kérosène¹⁵.

Le couplage de type coupure sélective possède toutefois plusieurs inconvénients dont les deux plus importants sont le temps d'analyse et la complexité d'opération de l'instrumentation. La longueur du temps d'analyse est due au nombre d'injections à effectuer²¹. Celui-ci est proportionnel aux nombres de coupures sélectives à effectuer pour séparer complètement le mélange lorsque l'instrumentation n'est pas conçue pour intégrer plus de deux colonnes chromatographiques. De plus, lorsque la conception de l'instrumentation intègre plusieurs trappes cryogéniques, le coût, le temps de conception et la complexité d'opération sont importants²¹.

Pour éliminer ce type de problème, un autre type de couplage GC-GC a été mis au point par le groupe de Phillips^{22,23}. Il s'agit de la désorption thermique par modulation. Cette technique consiste à raccorder en série deux colonnes capillaires de dimensions et de polarités différentes et à appliquer un cycle de refroidissement-chauffage à l'extrémité de la première colonne. Ce cycle de refroidissement-chauffage a comme fonction de recondenser l'éluat de la première colonne lorsqu'une séparation a lieu sur la deuxième colonne et d'injecter rapidement l'effluent de la première colonne vers la deuxième au moment opportun. Cette technique permet d'augmenter le

pouvoir de séparation de l'analyse chromatographique. Toutefois, la résolution très limitée sur la deuxième colonne par la courte durée des courses chromatographiques, la difficulté d'identifier les pics chromatographiques lorsque les composés se retrouvent sur plusieurs chromatogrammes secondaires ainsi que le traitement mathématique nécessaire à la présentation des résultats sont trois inconvénients majeurs.

Les inconvénients des couplages présentés ci-dessus sont en partie dus au fait que le couplage des colonnes est effectué à l'aide d'un montage en série. La réalisation d'un couplage dans l'espace et dans le temps, dans lequel l'effluent de la première colonne ne serait pas déversé directement dans la deuxième colonne, est une solution possible pour éliminer ces inconvénients. Cette solution a été mise en oeuvre dans notre laboratoire. La technique chromatographique ainsi développée s'appelle la Chromatographie à Couplage et Résolution Temporels (TCRC)²⁴. Cette technique est une technique de séparation multidimensionnelle spatiale et temporelle, dans lequel les deux colonnes sont couplées en série mais opérées de façon indépendante dans le temps. Ceci implique qu'il peut y avoir séparation simultanée sur la première et la deuxième colonne. De plus, le couplage ainsi obtenu est un couplage à quatre dimensions puisque le détecteur du système chromatographique TCRC construit dans notre laboratoire est un spectromètre de masse. Le principe de fonctionnement de cet instrument sera décrit plus en détails au Chapitre 2.

Les avantages de ce système sont nombreux. Tout d'abord, comme le pouvoir de séparation est augmenté, la séparation de mélanges complexes est possible sans réinjections multiples de l'échantillon. De plus, l'instrument évacue le solvant avant même que l'analyse ne commence, ce qui facilite la détermination des composés éluant dans la traînée du pic de solvant. De même, il est possible de réaliser des analyses de composés-cibles, ce qui permet de détecter et séparer un analyte qui serait masqué par un composé majeur. Le temps d'analyse de ce type de séparation peut d'ailleurs s'avérer beaucoup plus court qu'en chromatographie unidimensionnelle si les composés d'intérêt sont les plus volatils de l'échantillon. Par ailleurs, les composés non volatils d'un échantillon ne sont pas transférés systématiquement sur la colonne capillaire, ce qui prolonge la durée de vie de cette dernière. Finalement, comme l'analyse est indépendante dans le temps, il est possible d'arrêter l'analyse à tout moment et de la reprendre plus tard.

1.2. OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

Les présents travaux de recherche s'intègrent dans un projet de recherche portant sur le développement de la technologie TCRC, en collaboration avec différents partenaires académiques et commerciaux. Ce projet permettra le développement de plusieurs outils analytiques: les chromatographes TCRC-FID et TCRC-MS, permettant l'analyse de mélanges très complexes, un injecteur à compression de bande, permettant d'augmenter la résolution et la sensibilité des chromatographes conventionnels, un extracteur thermique, permettant la préparation rapide d'échantillons de toutes sortes et une source d'ionisation par bombardement d'atomes métastables (MAB), pour ioniser les analytes de façon plus sélective et plus douce, ceci dans le but d'augmenter la sensibilité du spectromètre de masse couplé au chromatographe TCRC et ainsi les performances du TCRC-MS.

Le développement des chromatographes TCRC proprement dit a comporté plusieurs étapes. La première a été la conception du TCRC-FID. Celle-ci a été réalisée dans le cadre des travaux antérieurs réalisés sur le chromatographe TCRC²⁴. Ces travaux ont par ailleurs permis l'élaboration des modes d'opération du TCRC et l'étude sommaire de quelques paramètres affectant la désorption des composés dans la colonne garnie.

La deuxième étape du développement du TCRC a porté sur la conception du TCRC-MS et de l'interface informatique permettant son contrôle informatisé, la conception des programmes informatiques pour le traitement des données chromatographiques générées par le TCRC et la conception d'un logiciel de simulation du processus chromathermographique.

Cette étape a de plus permis l'étude fondamentale du mécanisme de désorption impliqué dans le processus de séparation TCRC. C'est sur cette étude que portent les présents travaux. Les deux premiers objectifs de ceux-ci seront l'étude du phénomène de désorption et la caractérisation des paramètres qui l'affecte. Ces études permettront de déterminer de quelle façon les composés se désorbent de la colonne garnie et ce qui affecte leur déplacement. Pour atteindre cet objectif, l'étude de la linéarité de désorption et l'étude de la distribution de composés sur la colonne garnie sera réalisée.

Le troisième objectif de la présente recherche est de comparer les résultats expérimentaux concernant la désorption des composés dans la colonne garnie du TCRC avec les données calculées par le programme de simulation visant à prévoir les conditions expérimentales à utiliser en TCRC.

Enfin, l'évaluation et l'optimisation du prototype TCRC-MS constituent le dernier objectif. Cette dernière partie permettra de déterminer les conditions opératoires optimales et le domaine de composés analysables sur cette version améliorée du prototype TCRC.

En terminant, notons que plusieurs des sujets qui sont traités dans le présent mémoire le sont à titre exploratoire, dû à la complexité du sujet traité, et que des études plus approfondies du mécanisme de désorption dans la colonne garnie devraient être réalisées dans l'avenir.

CHAPITRE 2 : CHROMATOGRAPHIE À COUPLAGE ET RÉOLUTION TEMPORELS (TCRC)

La TCRC est une technique chromatographique multidimensionnelle qui en est encore à ses débuts. Cette technique découle des travaux de plusieurs chercheurs dont Zhuckovitskii^{25,26}, Nerheim²⁷, Fugerth²⁸, et quelques autres. Le présent Chapitre décrit leurs travaux, les travaux antérieurs réalisés sur la TCRC, la technique TCRC et le programme de simulation du processus de séparation. Ce dernier permet de déterminer les conditions expérimentales à employer pour réaliser les séparations désirées.

2.1. DÉFINITION

La TCRC est une technique chromatographique multidimensionnelle dans laquelle deux colonnes chromatographiques sont couplées en série. Le système ainsi obtenu est opéré selon un couplage orthogonal dans le temps, dû à l'opération indépendante des deux colonnes. Cette opération indépendante des deux colonnes est rendue possible par l'application d'un gradient thermique sur la première colonne. L'avantage d'utiliser ce couplage orthogonal est l'augmentation de la résolution de l'analyse chromatographique, dû au fait que les composés séparés sur la première colonne ne peuvent se recombinaer sur la deuxième colonne.

2.2. FONDEMENTS DE LA TCRC

L'application d'un gradient thermique a d'abord été utilisé à la fin des années 50 par le groupe de Zhukhovitskii^{25,26}. Les montages réalisés pour l'application de ce gradient thermique permettaient d'entraîner les solutés vers les régions de plus basses températures où leur coefficient de partage est plus faible. Ceci causait un phénomène de compression axiale. La technique ainsi développée se nomme chomathermographie.

2.2.1. Résumé des travaux sur la chromathermographie

Les travaux de Zhuckovitskii et ses collaborateurs ont porté sur la chromathermographie, une technique intermédiaire entre la chromatographie classique et la distillation fractionnée²⁶. Cette technique consiste en l'application simultanée d'un gradient thermique, fournit par un four mobile, et d'un gaz vecteur. Ce gradient thermique possède des dimensions temporelles et spatiales qui lui sont conférées par son déplacement (dimension temporelle) et par le gradient de température à l'intérieur même du four mobile (dimension spatiale).

Le premier chromathermographe inventé²⁵ selon cette technique est représenté à la figure 2.1 (page 10). Le montage est constitué d'une colonne de verre remplie de gel de silice entourée d'un petit four, cylindrique et mobile. Ce montage est placé dans un deuxième four, plus grand. Le four cylindrique se déplace le long de la colonne pour désorber les composés. Le gradient thermique ainsi obtenu s'étend sur une grande distance. La séparation est effectuée par le débit de la phase mobile et le chauffage de la colonne par zone, dû au déplacement du four à vitesse constante. Les composés sont séparés selon leur chaleur d'adsorption²⁵. Comme cette chaleur est proportionnelle au nombre de carbones des composés à séparer, la séparation obtenue est fonction du nombre de carbones des composés, notamment dans le cas de la séparation des hydrocarbures²⁵. Les paramètres qui influencent la séparation et qui peuvent être modifiés sont la nature de l'adsorbant et du gaz vecteur, le débit de gaz, la température de la colonne et du four, la vitesse de déplacement du four, la présence et la quantité de composés²⁹. Le type de séparation obtenue avec cette technique est illustré sur la figure 2.2 (page 10). Celle-ci représente un des premiers chromathermogrammes.

Les travaux de Zhukhovitskii ont aussi porté sur le développement de la théorie se rapportant à la chromathermographie. Il est d'ailleurs l'un des premiers à démontrer que la chromathermographie crée un rétrécissement de la bande de désorption des composés en l'absence de diffusion, dû au gradient thermique négatif employé. Ce rétrécissement de la bande est obtenu car les composés se retrouvant vers l'arrière du gradient thermique éluent à une vitesse plus grande que ceux situés à l'avant du four. Grâce à ce phénomène, ces composés rejoignent les composés situés plus à l'avant du four, ces derniers étant ralentis par les zones de basse température qu'ils rencontrent.

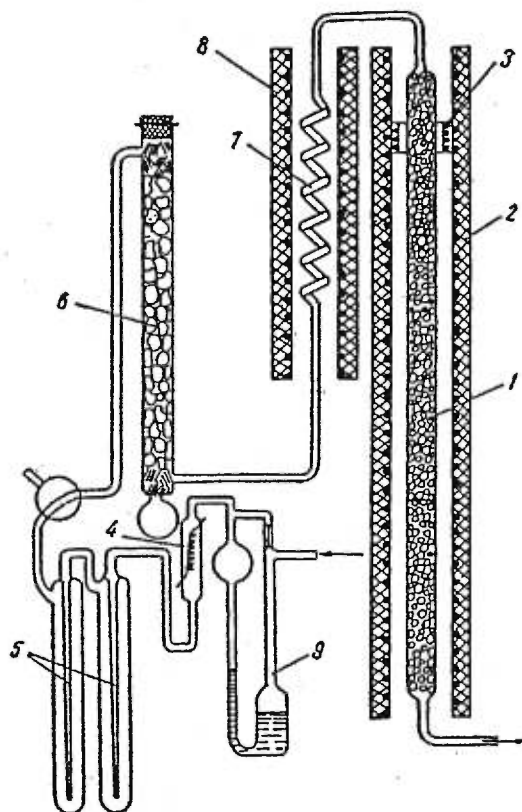


Figure 2.1: Schéma du premier chromathermographe²⁵: 1) colonne chromatographique; 2) four; 3) four mobile; 4 et 5) trappes pour purifier le gaz porteur; 6) trappe à humidité; 7) échangeur de chaleur; 8) four servant à préchauffer le gaz vecteur; 9) rhéomètre.

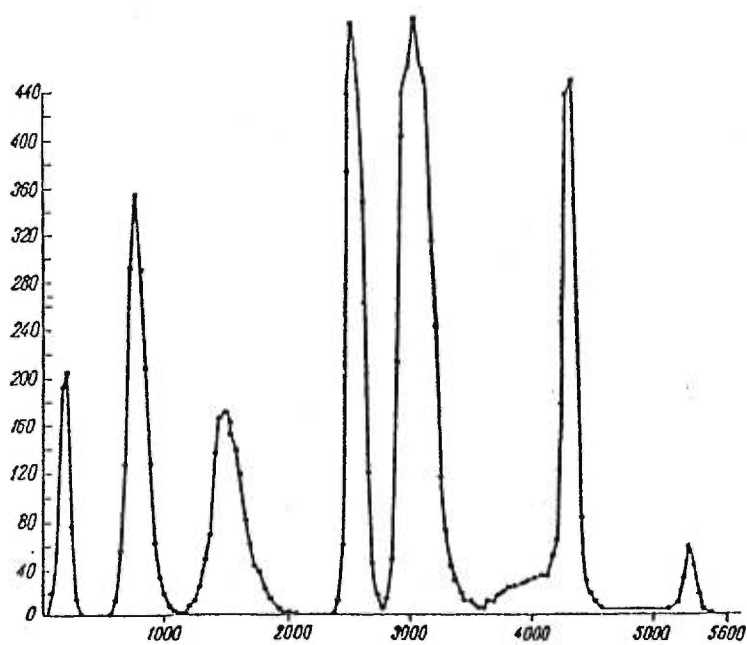


Figure 2.2: Chromathermogramme d'un mélange d'hydrocarbures²⁵. Axe des X: volume de la phase mobile, axe des Y: concentration d'hydrocarbures.

Ceci crée un rétrécissement de la bande et une concentration des analytes dans la zone centrale du four mobile. Chaque composé occupe une portion de cette zone centrale qui est fonction de sa chaleur d'adsorption. La température de cette portion est ce qu'on appelle la température caractéristique des composés. Cette température dépend de la vitesse linéaire du gaz vecteur (u), la vitesse linéaire du gradient thermique (w), le rapport des phases (φ), la chaleur d'adsorption (Q), la constante des gaz parfaits (R) et la constante d'Henry (K), tel que montré par l'équation 2-1. Cette température caractérise les composés en chromathermographie, comme la température centroïde caractérise les composés dans le mode analyse totale de la technique TCRC. C'est d'ailleurs de ce concept de température caractéristique qu'est née la notion de température centroïde en TCRC.

$$T_{\text{caractéristique}} = \frac{Q}{R \ln [(u / K w) - \varphi]} \quad (\text{Équation 2-1})$$

Enfin, Zhukhovitskii a aussi travaillé sur la chromadistillation et la chromathermodistillation. Ces procédés sont des techniques de séparation similaires à la chromathermographie. Leurs principes de séparation sont toutefois différents puisque ces techniques sont basées sur la volatilité des composés plutôt que sur leurs adsorptivité^{30,31,32}. Selon Zhukhovitskii, ce procédé de séparation serait plus efficace que la chromathermographie³⁰. Ce procédé, une technique hybride entre la distillation et la chromatographie, semble d'ailleurs avoir inspiré la chromatographie en phase gazeuse de zone (ZGC), le précurseur de la TCRC.

Durant cette même période, le groupe de Berezkin a aussi travaillé au développement de la chromathermographie. Ces chercheurs se sont intéressés au couplage chromathermographie - chromatographie de déplacement. La technique qu'ils ont développée est une combinaison des processus d'élution et de déplacement thermique³³. Dans cette technique, les composés les plus légers sont déplacés par les composés les plus lourds. Dû à ce phénomène, la méthode a l'avantage de permettre l'utilisation de températures plus basses et des temps de contact plus courts entre les analytes et la zone thermique, ce qui permet l'analyse de composés qui se décomposeraient à de plus hautes températures³².

Par la suite, Nerheim a apporté une contribution intéressante à la chromathermographie par l'introduction de la notion de balayages multiples²⁷. Cette notion est un paramètre important en TCRC puisqu'il permet l'analyse complète de mélanges complexes.

Enfin, Ohline et DeFord³⁴ ont appliqué le principe de la chromathermographie à la chromatographie de partage gaz-liquide. La technique ainsi développée est l'ancêtre direct de la ZGC et de la TCRC. Ohline et DeFord ont de plus dérivé des équations pour les paramètres volume de rétention (V_r), résolution, température caractéristique, largeurs de bande (σ) et longueur de colonne nécessaire à l'obtention de ces valeurs en chromathermographie³⁴. Leurs travaux démontrent l'influence du gradient thermique sur la résolution de l'analyse chromatographique et la similitude des largeurs de bandes d'élution pour chaque composé.

2.2.2. Autres travaux connexes

Plus récemment, Rubey a travaillé sur l'utilisation d'un gradient thermique en chromatographie en phase gazeuse à haute vitesse pour l'analyse de mélanges de composés dont le domaine de volatilité est large^{35,36}. Contrairement aux auteurs précédents, celui-ci applique un gradient thermique négatif sur toute la longueur d'une colonne chromatographique. Ce gradient thermique augmente dans le temps. La nouvelle technique ainsi obtenue s'appelle la chromatographie en phase gazeuse à gradient thermique (TGPGC)³⁵. Cette technique possède les mêmes avantages que la chromatographie en phase gazeuse en mode programmation de température (PTGC), en plus de permettre une compression des bandes d'élution et un temps d'analyse très court. De plus, si ce montage était couplé à une autre colonne, les possibilités de séparation seraient encore augmentées. Cette technique nécessite cependant l'utilisation de colonnes capillaires possédant une très grande résistance à la chaleur ainsi qu'un système permettant le chauffage de celle-ci très rapidement, ce qui entraîne des coûts et des habiletés instrumentales importants. Enfin, le contrôle du déplacement de l'onde thermique est limité.

Finalement, les travaux de Phillipps et de ses collaborateurs^{22,23,37,38} ont aussi contribué au développement de la chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle et dans une certaine mesure à la TCRC puisque les idées introduites par ses travaux ont influencé le développement de

la TCRC. La majorité des travaux du groupe de Phillips ont porté sur le couplage de la chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle et de la modulation par désorption thermique. Ces recherches ont conduit au développement d'une interface de type modulateur de désorption thermique entre deux colonnes chromatographiques. Ce système, schématisé sur la figure 2.3A, permet de découper l'échantillon provenant de la première colonne en fractions, par l'application d'un cycle très rapide de condensation-désorption de l'éluat dans un modulateur de désorption thermique. Ces fractions sont ensuite séparées sur une deuxième colonne³⁷. Ce mode d'analyse est très similaire au mode d'analyse totale de la TCRC, qui s'en est inspiré pour la présentation des données chromatographiques. En effet, Phillips présente ses résultats en un plan (figure 2.3 B), comme la carte obtenue en mode analyse totale de la TCRC.

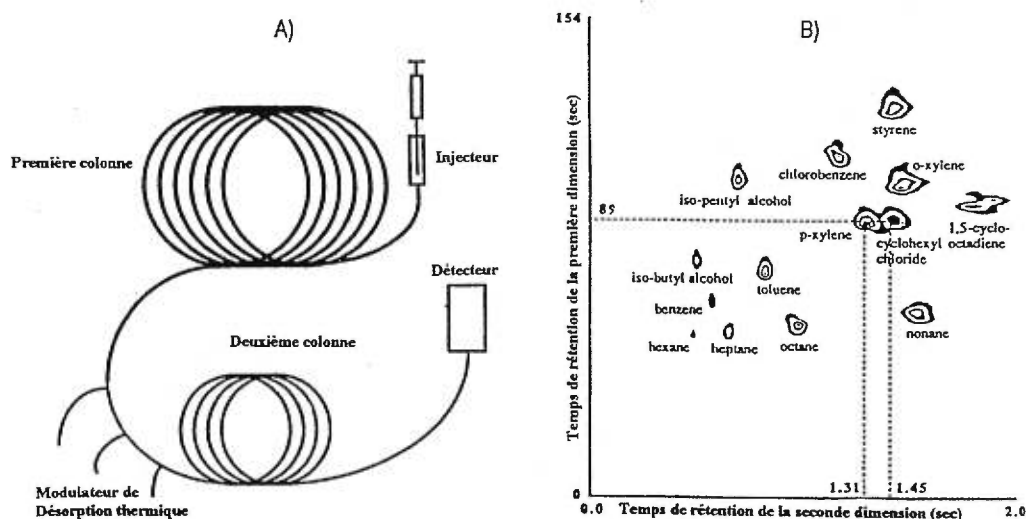


Figure 2.3: A) Système bidimensionnel avec modulation par désorption thermique²².
B) Chromatogramme 2-D²².

De plus, il a démontré de façon pratique qu'une bonne partie du plan 2D est accessible pour la séparation bidimensionnelle des composés²², ce qui augmente de beaucoup la capacité de résolution des analyses chromatographiques bidimensionnelles utilisant ce type de séparation dit

totale*. Phillips est d'ailleurs l'un des premiers à avoir développé ce type d'analyse chromatographique et à avoir démontré ses capacités de séparation (jusqu'à 6000 pics)²⁴. Cette capacité de séparation pourrait par ailleurs être encore meilleure si le pouvoir de séparation de la deuxième colonne n'était pas aussi limitée par la courte durée de la course chromatographique sur celle-ci (< 2 secondes). Cette courte durée des courses chromatographiques est un inconvénient important mais elle est un mal nécessaire pour éviter qu'il y ait recondensation simultanée de plusieurs fractions provenant de la première colonne dans le modulateur.

Plus récemment, Phillips a développé une technique d'élution par l'application d'un gradient thermique axial et temporel sur toute la longueur d'une colonne chromatographique³⁸. Cette technique est très similaire à la chromatographie en phase gazeuse à gradient thermique (TGPGC) développée par Rubey³⁵. Les différences entre les deux techniques se situent au niveau de la conception des instruments. Enfin, Phillips et coll.³⁸, comme Ohline et DeFord³⁴, ont développé des équations basées sur la théorie de la chromathermographie permettant de calculer les largeurs de bandes d'élution et la résolution obtenue par cette technique. L'application de ces équations à la TCRC permettrait de caractériser encore mieux cette technique chromatographique.

2.2.3. Chromatographie en phase gazeuse de zone (ZGC)

La chromatographie en phase gazeuse de zone est une autre technique chromatographique développée d'après la chromathermographie. Cette technique a été développée par Endre Fugerth²⁸. Elle est considérée comme le précurseur de la TCRC. Le principe de cette technique consiste à balayer une colonne remplie à l'aide d'une mince zone thermique mobile exhibant un gradient thermique élevé et une onde de chaleur idéalement carrée. Cette technique, comme la chromathermographie, a l'avantage de créer une compression des bandes, dû aux vitesses plus rapides des composés dans les zones de hautes températures, soit à l'intérieur de la zone thermique mobile, et aux vitesses plus lentes dans les zones plus froides, à l'avant de la zone mobile. De plus, cette technique est une technique bidimensionnelle puisque la courte colonne

* Le terme *totale* s'applique aux types de séparation dans lesquels tous les analytes de l'échantillon passent par les deux colonnes chromatographiques, contrairement à l'analyse par coupure sélective dans lequel seulement une partie de l'échantillon est dévié vers une deuxième colonne.

remplie est couplée à une autre colonne chromatographique. Ce couplage permet d'améliorer la préséparation de l'échantillon obtenue sur la première colonne. Les travaux de Fugert sur cette technique indiquent d'ailleurs que la préséparation complète d'analytes est possible par l'utilisation de balayages successifs ou partiels.

2.2.4. Résumé des travaux antérieurs réalisés en TCRC

Les travaux sur les différentes techniques chromatographiques décrits ci-dessus ont influencé plusieurs aspects du développement de la chromatographie à couplage et résolution temporels. Cette technique a été mise au point dans notre laboratoire par C. M. Mallet. Ses travaux ont porté principalement sur la construction de la première génération du chromatographe TCRC, l'optimisation de ses paramètres d'opération, le développement des trois modes d'opération du TCRC de même que leur évaluation²⁴. Ces modes sont le mode analyse conventionnelle (TCRC/GC), le mode analyse de composé-cible (TCRC/TCA) et le mode analyse totale (TCRC/MAP). Leur évaluation par Mallet a permis de conclure qu'ils fournissent des réponses linéaires pour des quantités de mélanges de 1 à 1000 ng et d'estimer le pouvoir de séparation du système TCRC.

De plus, Mallet a étudié quelques paramètres de désorption. Ces paramètres sont 1) la température de désorption, 2) le débit de la phase mobile, 3) la longueur de la colonne, 4) son diamètre et 5) l'épaisseur du four. Les résultats qu'il a obtenu de cette étude lui ont permis de tirer les conclusions suivantes:

- 1) la quantité d'un même composé se désorbant de la colonne garnie augmente avec l'augmentation de la température de la zone mobile. Ceci serait dû à un déplacement de l'équilibre vers la phase vapeur. De plus, il y a une augmentation du domaine des températures de désorption du composé (ΔT) avec la diminution du degré de volatilité des composés. Par exemple, le tétracosane se désorbe sur un plus grand domaine ou écart de température (40°C) que le dodécane (10°C). Enfin, lorsque la température de la zone thermique lors de l'injection est élevée (280°C), il y a augmentation de la quantité d'échantillon injecté;

- 2) la désorption augmente avec l'augmentation du débit de la phase mobile;
- 3) la désorption diminue et l'écart de température dans lequel les composés se désorbent augmente avec l'augmentation de la longueur des colonnes garnies;
- 4) la désorption augmente avec la diminution du diamètre des colonnes garnies. Comme ceci n'est pas le résultat d'une augmentation de la température au centre de la colonne due à un meilleur transfert thermique puisqu'il y a étalonnage de la température, l'auteur des recherches affirme que ceci est dû à une diminution du volume thermique. Cette diminution du volume thermique, sous un débit de phase mobile et une vitesse de balayage constante, créerait une augmentation relative du nombre d'extractions et donc une augmentation de la désorption;
- 5) il y a saturation du soluté en phase vapeur lorsque les quantités injectées sont supérieures à 1000 ng;
- 6) l'augmentation de l'épaisseur du four mobile augmente la désorption des composés sur la colonne garnie. L'auteur explique ce résultat en mentionnant que le nombre d'équilibres lors d'un déplacement du four est subi par un plus grand nombre de plateaux théoriques, ce qui augmente la désorption.

Pour donner suite à ces travaux et aux conclusions qui en ont été tirées, l'étude de la linéarité de désorption et l'étude de la distribution de composés sur la colonne garnie sera réalisée. Les données obtenues, en plus de fournir une meilleure connaissance du mécanisme de désorption impliqué en TCRC, permettront de comparer les résultats expérimentaux concernant la désorption des composés dans la colonne garnie du TCRC avec les données calculées par le programme de simulation visant à prévoir les conditions expérimentales à utiliser en TCRC. Enfin, l'évaluation et l'optimisation du prototype TCRC-MS seront réalisées. Cette dernière partie permettra de déterminer les conditions opératoires optimales et le domaine de composés analysables sur cette version améliorée du prototype TCRC.

2.3. PRINCIPE ET DESCRIPTION GÉNÉRALE DU SYSTÈME TCRC

Le système TCRC consiste au couplage de deux colonnes chromatographiques reliées par une interface. Ces deux colonnes chromatographiques constituent les deux dimensions de l'instrument. La première dimension consiste en une colonne garnie maintenue à température ambiante et balayée par une zone thermique de température variable. La deuxième dimension est une colonne tubulaire ouverte placée dans un four. La figure 2.4 montre le schéma du système.

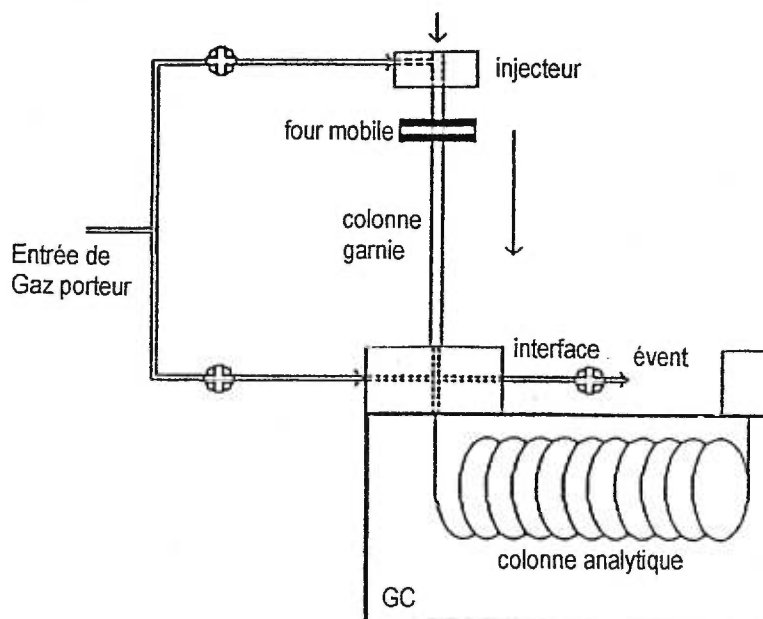


Figure 2.4: Schéma du chromatographe TCRC

Le principe de séparation est le suivant: la colonne garnie produit une première séparation (fractionnement de l'échantillon) en fonction de la température de la zone thermique mobile tandis que la deuxième colonne produit une séparation de haute résolution pour chaque fraction désorbée de la colonne garnie. Le fractionnement de l'échantillon sur la colonne garnie dépend de la température de désorption des composés et de la température de la zone thermique, que l'on peut comparer à un gradient thermique élevé. En effet, les composés ayant une température de désorption inférieure ou égale à la température de la zone seront désorbés de la phase stationnaire et ils vont migrer à l'intérieur de cette zone de chaleur. D'autre part, les composés ayant une température de désorption supérieure vont rester emprisonnés dans la phase stationnaire lors du

balayage de la zone thermique et celle-ci ne pourra les entraîner sous son passage. La colonne garnie étant maintenue à température ambiante, les composés qui ne sont pas entraînés par la zone mobile et dont la température de désorption est supérieure à la température ambiante, resteront figés sur celle-ci et ne migreront pas vers la deuxième colonne, ce qui permet d'opérer les deux colonnes selon un couplage orthogonal.

Notons que la quantité maximale injectable sur la colonne garnie, quantité de composés pouvant être déposée sur la colonne chromatographique dans un volume de phase stationnaire équivalent à un plateau théorique, est donnée par l'équation 2-2³⁹. Pour ce type de phase stationnaire, la saturation n'est atteinte que pour des quantités injectées supérieures à 2,4 µg. Cependant, comme il est possible d'injecter les composés dans les trois premiers plateaux théoriques³⁹ sans que les pics ne soient déformés, la quantité injectable en pratique sans saturer la colonne est d'environ 7 µg. Ce paramètre a été calculée pour s'assurer que les expériences ne soient pas réalisées avec des colonnes saturées d'analytes.

$$M_L = \pi \cdot r^2 \cdot h \cdot \rho \cdot t_f \cdot D / 2 \quad (\text{Équation 2-2})$$

où M_L est la quantité maximale injectable, r , le rayon interne de la colonne, h , la hauteur d'un plateau théorique, t_f , le taux d'imprégnation en phase stationnaire et D , la densité apparente de remplissage.

2.4. THÉORIE DU MÉCANISME DE DÉSORPTION EN TCRC

La théorie du mécanisme de désorption en TCRC a été développée pour le programme de simulation chromathermographie. Ce programme utilise la théorie pour simuler la désorption des composés et ainsi déterminer les températures nécessaires à l'isolation d'un composé. La théorie de la désorption en TCRC est décrite ci-dessous, de même que les paramètres affectant la séparation et le programme de simulation de la chromathermographie. Ce dernier sera évalué lors de l'étude des paramètres affectant la désorption des composés, ce qui permettra de vérifier la théorie développée.

La Théorie TCRC est basée sur la notion du plateau théorique. À l'origine, cette notion a été développée pour exprimer l'efficacité des colonnes à distillation. Martin et Synge⁴⁰ ont ensuite décrit les similitudes entre la distillation et la chromatographie, ce qui a permis d'appliquer la notion du plateau théorique à la chromatographie en phase gazeuse. Dans la théorie développée, la colonne chromatographique est considérée comme plusieurs unités distinctes de volumes égaux (les plateaux théoriques) dans lesquels la quantité de composés dans les différentes phases dépend d'une constante d'équilibre⁴¹. Pour simplifier cette théorie à l'origine assez complexe, Martin et Synge ont fait les approximations suivantes:

- 1) le coefficient de partage est constant sur toute la colonne et est indépendant de la concentration;
- 2) l'équilibre entre les phases est rapide par rapport à la vitesse de migration de la phase mobile;
- 3) la diffusion des composés est négligeable dans toutes les phases;
- 4) le débit de la phase mobile est discontinu et correspond à la somme des volumes de phase mobile correspondant au volume libre dans chaque plateau.

En effectuant ces approximations, les auteurs de la théorie du plateau ont incorporé les concepts de linéarité et d'idéalité. En effet, la première approximation mentionnée ci-dessus s'appuie sur le concept de linéarité tandis que la deuxième et la troisième s'appuient sur le concept d'idéalité. En pratique, cependant, ces concepts ne sont pas réalistes puisque la chromatographie peut être un processus linéaire mais elle ne peut être considérée comme un processus idéal puisque l'équilibre atteint entre les deux phases n'est jamais instantané. De plus, plusieurs processus de diffusion contribuent à l'élargissement des bandes⁴¹.

Ces concepts d'idéalité et de linéarité permettent la division des processus chromatographiques en phase gazeuse en deux catégories: ceux qui sont considérés non-linéaires et non-idéaux (chromatographie d'adsorption gaz-solide) et ceux qui sont considérés linéaires et non-idéaux (chromatographie de partage gaz-liquide)⁴¹. La TCRC se classe dans cette deuxième catégorie puisque cette dernière est une technique chromatographique de partage gaz-liquide, un processus chromatographique non-idéal et linéaire. La non idéalité du processus est due au fait que le transfert de masse a une valeur limite et qu'il y a diffusion. Cette diffusion est toutefois

théoriquement limitée par le volume de la zone thermique et contrebalancée par le phénomène de compression de bande créé par l'utilisation d'un gradient thermique^{22,23,37,38}. En ce qui concerne la linéarité du processus, elle doit être évaluée expérimentalement pour déterminer le domaine de linéarité obtenu en pratique.

2.5. PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA SÉPARATION TCRC

Le processus de séparation de la TCRC est influencé par de nombreux paramètres. Ces paramètres sont: 1) la température de la zone mobile, 2) le débit de la phase mobile, 3) la vitesse de balayage, 4) la longueur du four, 5) le diamètre de la colonne, 6) la longueur de la colonne, 7) la largeur de la bande d'injection et 8) le pourcentage de phase stationnaire.

1) Température de la zone mobile:

ce paramètre détermine le coefficient de partage du soluté entre la phase stationnaire et mobile. Il affecte donc directement la désorption des composés. De plus, si l'on considère que la forme de l'onde thermique de la zone mobile constitue un gradient thermique, la différence de température entre la température de balayage et la température ambiante détermine la grandeur de ce gradient thermique. D'après les travaux sur la chromathermographie, cette valeur de gradient influencerait l'espacement des largeurs de bande de désorption. Si cette théorie s'applique, les bandes à l'intérieur du four se rapprocheront avec l'augmentation du gradient³⁴.

2) Débit de la phase mobile:

ce paramètre affecte aussi directement la désorption des composés. En effet, une augmentation du débit de phase mobile crée une augmentation de la désorption des composés de la colonne garnie²⁴. De même, l'augmentation du débit de la phase mobile dans le programme de simulation fait augmenter le nombre d'extractions et la désorption simulée d'un composé.

3) Vitesse de balayage:

ce paramètre affecte directement le temps de contact entre l'onde de chaleur et la colonne

chromatographique. Une vitesse très rapide réduit le temps de contact entre la colonne et le four, ce qui risque de diminuer la désorption des composés puisque celle-ci est liée au temps de contact. De même, une vitesse très rapide peut nuire au transfert de masse des composés de la phase stationnaire vers la phase mobile, ce qui crée aussi une diminution de la désorption. De plus, cette grande vitesse signifie un temps d'extraction court dans le programme de simulation et donc une diminution de la désorption simulée. Enfin, si la vitesse est très lente, elle présente l'inconvénient d'allonger le temps d'analyse, ce qui nuit à la productivité.

4) Longueur du four:

ce paramètre influence aussi le temps de contact entre la colonne chromatographique et l'onde thermique puisque la longueur du four influence directement la largeur de l'onde. Pour une même vitesse de déplacement, si celle-ci est plus large, le temps de contact entre l'onde de chaleur et les composés dans la colonne est plus long. La désorption est donc plus importante. La longueur du four influence aussi le nombre de plateaux sur lequel l'équilibre se fait dans le programme de simulation chromatographique.

5) Diamètre de la colonne:

ce paramètre influence directement la diffusion des composés dans la colonne et donc la largeur des bandes de désorption des composés. Il influence aussi la vitesse linéaire du gaz vecteur puisque pour un même débit, l'augmentation du diamètre de la colonne crée une diminution de la vitesse linéaire du gaz. Ce phénomène affecte aussi de la même façon la désorption dans le programme de simulation.

6) Longueur de la colonne:

ce paramètre dicte le nombre de plateaux théoriques sur lesquels les équilibres thermodynamiques entre la phase stationnaire et la phase mobile se font. Elle influence donc la qualité de la séparation et la résolution puisque celle-ci augmente avec l'accroissement du nombre de plateaux théoriques.

7) Largeur de la bande d'injection:

ce paramètre détermine la largeur initiale de la bande de désorption des composés. Son influence sur la largeur des bandes de désorption en sortie de colonne est toutefois négligeable.

8) Pourcentage de phase stationnaire:

ce paramètre augmente le rapport de phase (phase stationnaire / phase mobile) donc favorise le coefficient de partage vers la phase stationnaire. Il est alors nécessaire d'employer des températures plus élevées pour obtenir la même désorption. Toutefois, son influence sur l'entraînement sélectif des fractions désorbés de la colonne garnie n'est pas encore connue.

L'influence de la plupart de ces paramètres sur l'élution des composés en GC conventionnelle est connue. Cependant, comme on ne connaît pas en détail leur influence sur la désorption en TCRC de même que leur influence sur la distribution des composés dans la colonne garnie, un des objectifs de cette étude est d'approfondir ce domaine de recherche.

2.6. MODES D'OPÉRATION DU CHROMATOGRAPHE TCRC

Trois modes d'opération ont été développés en TCRC, tel que déjà mentionné précédemment. Ces modes sont les modes analyse conventionnelle (TCRC-GC), analyse de composé-cible (TCRC-TCA) et le mode analyse totale (TCRC-MAP). Ces trois modes ont été développés à partir des modes d'opération des spectromètres de masse. Ils ont d'ailleurs des ressemblances marquées.

2.6.1. Mode TCRC-GC

Le mode TCRC-GC est un mode semblable à l'analyse chromatographique conventionnelle dont les performances sont légèrement supérieures. Ce mode a été développé d'après le mode balayage de la spectrométrie de masse dans lequel on obtient le spectre de masse d'une substance. Dans le mode TCRC-GC, la colonne garnie joue le rôle d'un injecteur split/splitless conventionnel puisqu'il y a transfert complet du mélange injecté dans la colonne garnie vers la colonne capillaire. Ce transfert se fait par un balayage de la zone mobile à une température suffisamment élevée pour entraîner tous les composés d'un échantillon vers l'interface, où ils sont transférés dans la colonne analytique. Ce mode permet donc le transfert complet des composés

injectés sur la colonne garnie vers la colonne analytique et l'évacuation du solvant vers l'extérieur de l'instrument avant de débiter l'analyse. Enfin, ce mode exerce une compression des bandes d'injection, ce qui augmente la résolution obtenue.

2.6.2. Mode TCRC-TCA

Semblable à l'analyse de composés-cibles qu'on retrouve en spectrométrie de masse, ce mode permet l'isolation d'un composé d'intérêt d'un mélange complexe ou d'un mélange dans lequel des composants majeurs masquent le composé d'intérêt. Ce mode est basé sur le mode balayage d'ions sélectionnés de la spectrométrie de masse, dans lequel l'analyseur de masse se positionne pour ne laisser passer que deux ou trois ions caractéristiques d'un composé. Ceci permet de détecter seulement ces ions, même si d'autres ions sont présents dans l'effluent provenant du chromatographe. Ce mode permet donc une meilleure détection et quantification de composés qui sont masqués par le signal de fond, par un autre composé ou par un composé majeur. Le protocole expérimental est le suivant: on détermine d'abord la température de désorption du composé-cible de la colonne garnie. On injecte ensuite l'échantillon à analyser et on balaie la zone thermique à une température légèrement inférieure à la température de désorption. Ceci entraîne vers l'interface les composés dont la température de désorption est inférieure à celle du composé-cible, où ils sont évacués dans l'atmosphère via l'évent. Cette opération permet d'éliminer rapidement les composés plus volatils que le composé d'intérêt et ainsi de réduire les interférences lors de l'analyse. On balaie ensuite la zone thermique à la température de désorption appropriée pour le composé d'intérêt en fermant l'évent de l'interface pour éviter sa perte dans l'atmosphère. Le composé d'intérêt est alors entraîné par la zone thermique dans la colonne de haute résolution où il peut être séparé rapidement car la plupart des interférences ont été éliminées lors du balayage précédent. Cette approche permet donc de raccourcir énormément les temps d'analyse tout en offrant une meilleure limite de détection par un meilleur rapport signal/bruit, dû à l'élimination des interférences.

2.6.3. Mode TCRC-MAP

Le mode analyse totale permet l'analyse et la séparation de mélanges complexes par l'entraînement sélectif de petites portions de l'échantillon de la colonne garnie vers la colonne de

haute résolution, où les conditions de séparation optimales peuvent être employées pour obtenir la meilleure séparation possible. Ce mode d'opération est basé sur le mode balayage MS-MS de la spectrométrie de masse en tandem, qui consiste à laisser passer sélectivement les ions d'un composé à travers un premier analyseur pour ensuite les fragmenter et les laisser passer dans un deuxième analyseur de masse. Cette façon de procéder permet une meilleure identification des composants d'un mélange produisant le même ion moléculaire, puisque ceux-ci sont alors refragmentés entre les deux analyseurs pour produire une empreinte de la molécule. De même, elle permet une meilleure identification des composés lorsque ces derniers ont le même patron de fragmentation.

Comme ces problèmes rencontrés en spectrométrie de masse ressemblent à ceux rencontrés dans l'analyse de mélanges complexes en chromatographie en phase gazeuse unidimensionnelle, tel les coélutions de composés sur une colonne de haute résolution, le principe de la spectrométrie de masse en tandem et son mode d'opération peuvent être appliqués à la TCRC et c'est ce qui a inspiré le développement du mode analyse totale. Dans ce mode d'opération, il y a d'abord injection du mélange à analyser. La zone thermique balaie ensuite la colonne garnie à une température relativement basse (autour de 50-60°C). Ce balayage entraîne des composés qui sont transférés sur la colonne de haute résolution pour être séparés et détectés. L'opération de balayage est répétée systématiquement en incrémentant la température de la zone de 10°C à chaque balayage, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de composés entraînés. Comme chaque portion entraînée par la zone est séparée sur la colonne de haute résolution, chaque balayage génère un chromatogramme. En portant en graphique les indices de rétention de chaque composé découlant de ces chromatogrammes en fonction des indices de rétention découlant de la température moyenne de balayage ou température centroïde* des composés, on obtient une vue globale de la composition du mélange.

* La notion de température moyenne de balayage ou température centroïde a été développée parce que les composés se désorbent la plupart du temps de la colonne garnie en plusieurs balayages. Cette température est calculée de la façon suivante:

$$T_c(i) = \frac{\sum \{x(i) \cdot T(i)\}}{\sum x(i)}$$

où $x(i)$ correspond à la quantité de composé désorbé à la température $T(i)$. Cette température est ensuite transformée en indice de rétention, basé sur les indices de rétention de Kovats.

2.7. PROGRAMME DE SIMULATION CHROMATHERMOGRAPHIE

Le programme de simulation chromathermographie a été conçu pour vérifier si le modèle mathématique du processus chromatographique impliqué en TCRC est exact et reproduit bien les données expérimentales.

2.7.1. Description générale du fonctionnement du programme

Le programme de simulation est basé sur une théorie simplifiée du plateau. Dans cette théorie, la colonne est divisée en cases de dimensions égales à un plateau théorique. Ce nombre de plateau est évalué expérimentalement pour un type donné de phase stationnaire et est calculé automatiquement par le programme pour une colonne donnée en fonction de la vitesse linéaire de la phase mobile. De plus, les approximations faites dans la théorie du plateau sont utilisées ici aussi, pour simplifier le modèle mathématique développé.

Le principe de désorption d'un composé dans le programme de simulation est basé sur l'extraction continue des plateaux de la colonne à l'aide d'une phase mobile gazeuse contenant une quantité variable du même composé. La quantité $Q_1(i)$ restante dans la colonne dans la case "i" après une seule extraction de la quantité initiale $Q_0(i)$ peut-être représentée de la façon suivante:

$$Q_1(i) = Q_0(i) - x(i)Q_0(i) + x(i-1) Q_0(i-1) \quad (\text{Équation 2-3})$$

où $x(i)$ représente la fraction gazeuse dans la case "i". Cette expression peut être écrite dans une forme plus pratique en posant $y(i) = 1 - x(i)$.

$$Q_1(i) = y(i)Q_0(i) + x(i-1)Q_0(i-1) \quad (\text{Équation 2-4})$$

où $y(i)$ représente la fraction dans la phase stationnaire. Puisque la vitesse de déplacement du four (v) est très inférieure à la vitesse linéaire de la phase mobile (μ), la notion de "temps d'extraction" d'une case est introduite et obtenue en effectuant $n = \mu/v$ extractions entre chaque déplacement du four. Pour "n" extractions on a donc:

$$Q_n(i) = y(i)Q_{n-1}(i) + x(i-1)Q_{n-1}(i-1) \quad (\text{Équation 2-5})$$

Dans cette équation, le deuxième terme à droite de l'égalité représente une quantité de composé provenant de la case précédente, ce qui fait que l'on considère que l'extraction est effectuée par une phase mobile qui contient déjà une certaine quantité de composé. De plus, la présence du terme $Q_{n-1}(i-1)$ impose dans un premier temps le calcul de tous les termes Q_n des "i" cases, donc d'effectuer d'abord la boucle des "i", et dans un deuxième temps la boucle de "n" (c'est-à-dire calculer la composition de chaque plateau de la colonne avant de passer à l'équilibre suivant). Le résultat de ces calculs est l'obtention de tous les termes $Q_n(i)$, les quantités restantes dans chaque case. Pour chaque valeur de n, une quantité représentant la fraction éluee, obtenue par différence de la quantité initialement présente et de la quantité restante après équilibre, est calculée et sommée dans un accumulateur dans la case avant du four.

2.7.2. Description des paramètres nécessaires pour l'exécution du programme

L'équation 2-4 sert à calculer les quantités restantes dans chaque plateau théorique après une extraction et par le fait même, permet le calcul des quantités désorbées. Pour utiliser cette équation, il est donc nécessaire de connaître les paramètres $x(i)$ et $y(i)$ de même que les quantités initiales Q_0 dans chaque plateau (i) et le nombre d'extractions (n). Les quantités $x(i)$ et $y(i)$ dépendent de la constante de partage d'un composé entre la phase stationnaire et la phase mobile, donc de la température. Cette constante peut être calculée pour la série des n-alcanes d'après les valeurs alpha et bêta obtenues expérimentalement et correspondants à l'enthalpie et l'entropie de rétention. Enfin, le nombre d'extraction (er) est calculé d'après la vitesse linéaire de la phase mobile et la vitesse de déplacement du four, tel que décrit par l'équation 2-6:

$$er = \frac{\mu}{v} = \frac{fr \ cte}{\varepsilon \pi r^2 v} \quad (\text{Équation 2-6})$$

Où μ est la vitesse linéaire de la phase mobile, v est la vitesse de déplacement du four, fr est le débit de la phase mobile, ε est le facteur de remplissage de la colonne, fixée à 0,38, r est le rayon interne de la colonne et cte est une constante qui sera déterminée empiriquement.

La résolution de ces équations fournit des valeurs de quantités désorbées qui seront comparées aux distributions présentées au Chapitre 5. Cette comparaison permettra de vérifier si le modèle mathématique du processus chromatographique impliqué en TCRC est exact et reproduit bien les données expérimentales.

2.8. APPORT DE LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE

Le prototype de deuxième génération du TCRC est un chromatographe en phase gazeuse bidimensionnel couplé à un spectromètre de masse de type quadropolaire. Cette combinaison chromatographie en tandem/spectrométrie de masse amène un très grand avantage par rapport à la seule combinaison de la chromatographie en tandem. En effet, ce couplage amène une troisième dimension à la TCRC, ce qui rend l'identification des composés beaucoup plus facile en général et plus particulièrement dans le mode analyse totale puisque ce mode possède alors quatre dimensions donc quatre indices pour l'identification des composés. Ces indices sont la température centroïde le temps de rétention dans la colonne de haute résolution, l'intensité et le rapport masse sur charge (m/z) des ions des spectres de masses.

2.9. TCRC ET CHROMATOGRAPHIE DE DÉPLACEMENT THERMIQUE

La chromatographie de déplacement thermique ressemble à la TCRC puisqu'elle fait appel à l'utilisation d'un four mobile pour la désorption des composés. Dans cette technique, les composés sont injectés sur une colonne circulaire garnie d'un adsorbant. Ils sont ensuite déplacés par un four cylindrique voyageant le long de la colonne. Cette dernière est connectée à une colonne analytique via une vanne mécanique. L'ensemble du montage est placé dans un four dont la température peut varier de la température de la pièce jusqu'à 130°C. De façon similaire à la TCRC, la séparation chromatographique est affectée par le débit de la phase mobile, la vitesse de déplacement du four mobile, la température de celui-ci et la température ambiante autour de la colonne. Contrairement à la TCRC, les composés se déplacent cependant les uns les autres et voyagent en avant du four plutôt qu'à l'intérieur de celui-ci. De plus, l'utilisation de catalyseurs comme adsorbant permet de réaliser des réactions chimiques et des séparations en une seule même opération. Enfin, le

montage permet l'introduction continue d'échantillons. Ceci rend son utilisation rentable en chromatographie préparative, domaine dans lequel il est utilisé.

CHAPITRE 3 :INSTRUMENTATION ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

3.1. INSTRUMENTATION

Deux prototypes TCRC ont été utilisés pour la réalisation des expériences présentées dans le présent mémoire. Le premier est le prototype de première génération, un chromatographe en phase gazeuse bidimensionnel dont le détecteur est un détecteur à ionisation de flamme (FID). Le deuxième est le prototype de deuxième génération, une version plus complexe de la première génération, dont le détecteur est un spectromètre de masse.

3.1.1. Prototype de première génération de chromatographe TCRC

Le prototype de première génération de chromatographe TCRC (aussi appelé TCRC-FID) est décrit de façon détaillée dans la thèse du Dr Claude Mallet²⁴. Rappelons brièvement qu'il s'agit d'un chromatographe en phase gazeuse bidimensionnel dont la première dimension est une colonne garnie installée en position verticale. Cette colonne est couplée à une colonne à tubulure ouverte de type mégabore via un injecteur diviseur d'effluent (*split/splitless*). Le détecteur employé est un détecteur à ionisation de flamme (FID).

3.1.2. Prototype de deuxième génération de chromatographe TCRC

La deuxième génération de chromatographe TCRC, le TCRC-MS, a été conçue pour améliorer les performances de l'instrument et faciliter son opération. Pour ces raisons, des modifications importantes ont été apportées. Les deux plus importantes modifications sont l'ajout d'une trappe cryogénique et le changement d'orientation de la colonne garnie. De plus, après l'utilisation extensive du prototype de deuxième génération, certaines modifications ont été apportées pour éliminer les problèmes rencontrés de façon répétitive lors de l'opération de l'instrument. Ceux-ci seront décrits au Chapitre 6. Le design initial du prototype TCRC-MS est illustré sur la figure 3.1 (page 31). Cette figure montre les différentes composantes du prototype.

Les composantes sont:

- 1) un système d'injection directe sur la colonne;
- 2) un four mobile constitué d'un tube de laiton pour le guidage de la colonne de verre, d'un fil résistif et d'une sonde de température de type RTD, le tout noyé dans de la céramique haute température à forte conductivité thermique. Ce four est inséré entre deux blocs de céramique isolante. Il est muni d'un système de refroidissement forcé à l'air qui passe à l'intérieur des blocs de céramique isolante pour sortir radialement à la colonne;
- 3) un système d'alignement du four, un moteur pas à pas ainsi qu'un système de poulies pour assurer le déplacement du four (non-illustrés);
- 4) une colonne garnie et une colonne capillaire;
- 5) une vanne chromatographique à quatre voies, conçue pour opérer sous des conditions de hautes températures et de hautes pressions (Valco Instruments Co.). Cette vanne est opérée électriquement et placée dans une enceinte isolée;
- 6) deux bagues chauffantes, une pour chauffer la jonction colonne garnie-vanne quatre voies et l'autre pour chauffer la jonction vanne quatre voies-trappe cryogénique (non-illustrées);
- 7) une trappe cryogénique, constituée d'un capillaire de quartz recouvert de polyimide et emboîté dans un tube d'acier à paroi mince d'une longueur de 50 mm. En mode refroidissement, ce tube métallique est refroidi par une détente de dioxyde de carbone liquide (CO_2) passant à travers un orifice de faible diamètre. En mode chauffage, le CO_2 est coupé et un circuit électrique décharge dans le tube un courant de plusieurs dizaines d'ampères, ce qui porte le tube métallique à une température élevée en quelques millisecondes;
- 8) une interface de type té (raccord Swagelok) permettant de diviser l'effluent;
- 9) un manchon chauffant l'interface, constitué d'un fil résistif enroulé autour d'un cylindre de verre et enrobé de céramique hautes températures (non-illustré);
- 10) un chromatographe en phase gazeuse (série 8000) et un spectromètre de masse de type quadrupolaire (modèle MD 800) de la compagnie Fisons.

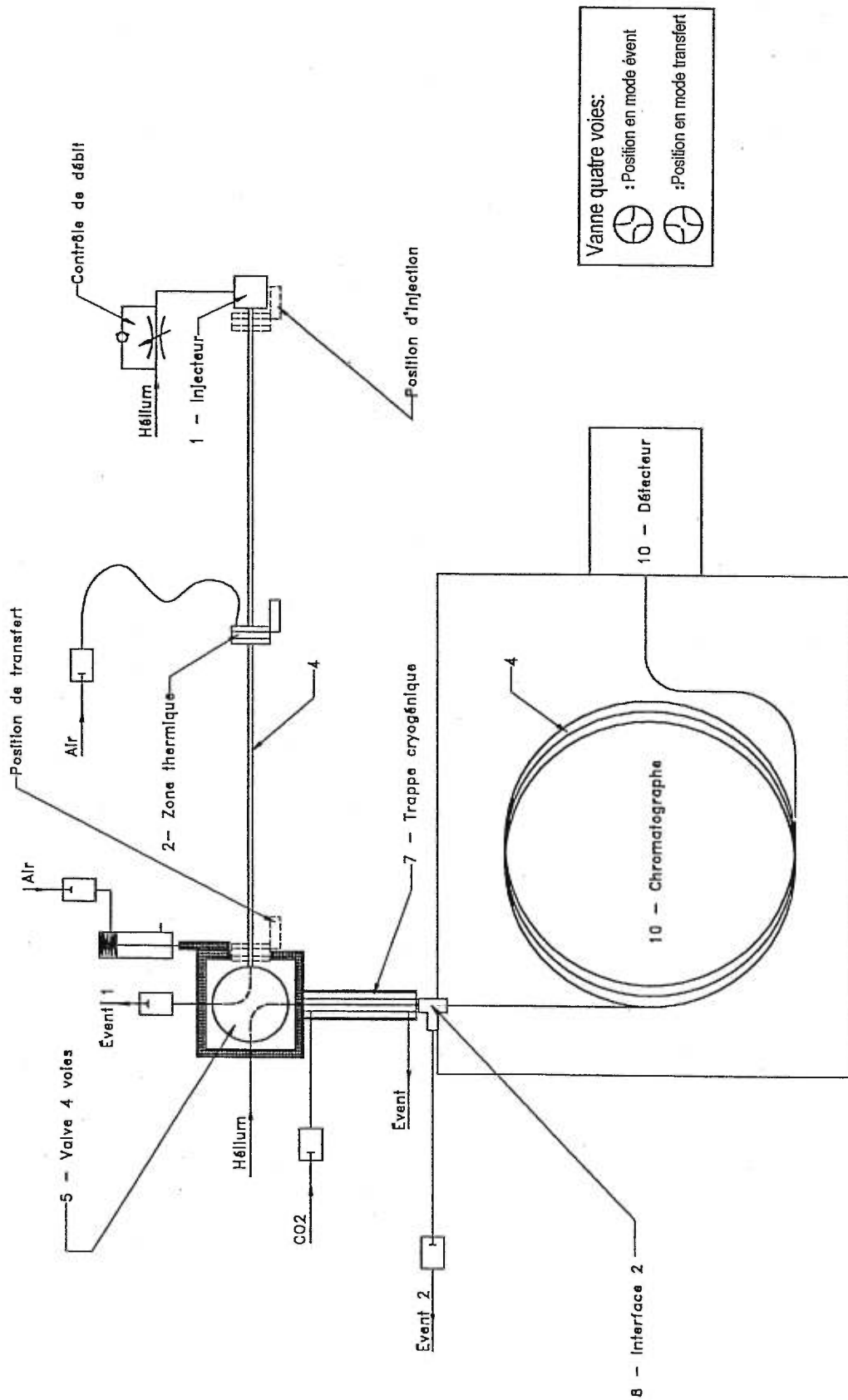


Figure 3.1: Schéma de principe du prototype de deuxième génération de chromatographe TCRC.

3.1.3. Type de colonnes employées

Trois types de colonnes ont été utilisés pour réaliser les travaux de recherche. Deux de ces types sont des colonnes à tubulures ouvertes (*wcot*), employées dans la deuxième dimension et la troisième est de type garnie. Cette dernière est employée dans la première dimension. Ces colonnes sont décrites ci-dessous.

3.1.3.1. Colonnes garnies

Les colonnes garnies utilisées sur les prototypes TCRC-FID et TCRC-MS ont été fabriquées à partir d'un tube de quartz de diamètre interne de 1,4 mm et de diamètre externe de 1,9 mm. Ces colonnes sont constituées de tubes remplis de phase stationnaire sur une longueur de 15 cm et de portions de laine de verre silanisée, placées à chaque extrémité de la portion de phase. La laine de verre a pour fonction de remplir les volumes vides du tube, afin d'empêcher la phase stationnaire de s'écouler de la colonne.

Deux types de phases stationnaires ont été employés. La première est la phase stationnaire SP-2100 de la compagnie Supelco (Oakville, Ontario). Cette phase est constituée d'un film de diméthylsiloxane, déposé sur une diatomite blanche silanisée et lavée à l'acide (Chromosorb W HP de Supelco), de grosseur 80-100 mesh. Le pourcentage de phase déposée sur le support est de 3%, ce qui correspond à 3 g de phase stationnaire / 100 g de support diatomite. La deuxième phase est une phase stationnaire RTX-1 de la compagnie Restek (Bellafonte, Pensylvanie, États-Unis). Cette phase est aussi constituée d'un film de diméthylsiloxane, celui-ci greffé sur une diatomite blanche lavée à l'acide et silanisée, de grosseur 100-120 mesh. Deux variations de ce dernier type de phase ont été utilisées, soient celles dont le pourcentage de phase stationnaire greffé sur le support est 3 et 10%.

3.1.3.2. Colonnes à tubulures ouvertes de types capillaires et mégabores

Les colonnes qui ont été utilisées pour la deuxième dimension du prototype de première génération sont les colonnes SPB-1 et SPB-20 de la compagnie Supelco. Ce sont des colonnes à tubulures

ouvertes, de type mégabore, de 30 m de longueur, de diamètre interne 0,53 mm et d'épaisseur de film de 0,5 μm . Elles contiennent les phases stationnaires diméthylsiloxane (SPB-1) et 80% diméthylsiloxane / 20% diphénylsiloxane (SPB-20). Les colonnes DB-1 et DB-17 de la compagnie Chromatographic Specialties (Brockville, Ontario) ont été utilisées sur le prototype de deuxième génération. Ce sont des colonnes capillaires de diamètre interne de 0,25 mm, de 0,25 μm d'épaisseur de film et de 30 m de longueur. Ces colonnes contiennent les phases stationnaires diméthylsiloxane (DB-1) et 50% méthylsiloxane / 50% phénylsiloxane (DB-17). Le capillaire utilisé pour la trappe a été acheté de la compagnie Polymicro Technologies Inc. (Phoenix, Arizona, États-Unis). Ses dimensions nominales sont de 700 μm de diamètre interne et de 850 μm de diamètre externe.

3.1.4. Types de gaz et de composés utilisés

Les gaz utilisés comme phase mobile et comme comburant/combustible pour le détecteur FID sont des gaz de grade zéro achetés des compagnies Cryogas (Montréal, Québec) et Praxair (Montréal, Québec). Ils ont été purifiés par passage au travers de filtres à humidité, à hydrocarbures et à oxygène. Tous les composés analysés ont été achetés chez Aldrich (Milwaukee, Wisconsin, États-Unis).

3.2. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Les quatre types d'expériences réalisées dans cette étude sont les suivantes:

- détermination du pourcentage de désorption des composés sur la colonne garnie;
- évaluation de la distribution de composés sur la colonne garnie;
- expériences d'optimisation du TCRC-MS;
- analyses cartographiques.

De plus, des mesures et manipulations complémentaires diverses ont dû être effectuées pour permettre la réalisation de ces expériences, telles des mesures de profils thermiques, des remplissages de colonnes, la détermination des conditions chromatographiques, etc. Les méthodes

expérimentales utilisées pour tous ces travaux sont décrites ci-dessous, de même que les conditions chromatographiques générales utilisées pour la colonne garnie.

3.2.1. Conditions chromatographiques générales pour la colonne garnie

Lorsque les conditions expérimentales de la colonne garnie ne sont pas spécifiées, les conditions expérimentales standards mentionnées ci-dessous ont été utilisées:

Vitesse de balayage: 48 mm/min,

quantité injectée: 100 ng,

volume injecté: 1 μ l ,

débit de la phase mobile: 10ml/min sur le TCRC-FID et 4 ml/min sur le TCRC-MS.

Le débit utilisé pour les expériences sur le TCRC-FID a été de 10 ml/min puisque cette valeur a été déterminée comme la valeur de débit optimale selon la courbe de Van Deemter réalisée lors d'études antérieures²⁶. Toutefois, après vérification des calculs mathématiques pour l'obtention de cette valeur, il a été conclu que le débit optimum avec les colonnes utilisées est plutôt de 4 ml/min. Cette valeur a été choisie comme condition standard sur le TCRC-MS. De plus, la température de balayage est la température atteinte dans le centre de la colonne garnie, sauf avis contraire.

3.2.2. Méthodes de remplissage des colonnes garnies

Trois méthodes ont été utilisées pour le remplissage des colonnes. Ces méthodes sont:

- méthode "fill and tap" avec et sans application de vide;
- méthode avec application de vibrations pour compacter pendant le remplissage;
- méthode avec compactage par agitations mécaniques pendant le remplissage.

Ces méthodes sont toutes des méthodes de remplissage par voie sèche à pression atmosphérique. Leur protocole a été tiré de la littérature^{31,42,44} sur les méthodes de remplissage des colonnes garnies en GC. Celui-ci s'établit comme suit: la première partie du remplissage consiste

en l'insertion manuelle de quantités de phase stationnaire dans le tube de quartz précoupé. Entre chaque ajout, un compactage adapté à la méthode employée est effectué. Avec la méthode "fill and tap", le compactage est effectué en tapant manuellement la colonne sur une surface solide tandis qu'avec la méthode avec application de vibrations, le compactage s'exécute à l'aide d'un burin glissant le long des parois de la colonne. Ce faisant, le burin fournit des vibrations à la phase. Enfin, dans la méthode avec compactage par agitations mécaniques, le tube de quartz est soulevé de façon répétitive par une plaque entraînée par un moteur. Ce mouvement permet de remplir la colonne de phase stationnaire de façon égale et continue. Après le remplissage, les colonnes sont conditionnées pendant six à douze heures à 250°C sous atmosphère d'azote.

3.2.3. Mesures de profils thermiques des zones chaudes des prototypes de première et deuxième génération de chromatographe TCRC

Tous les profils thermiques ont été mesurés à l'aide de thermocouples de type J. Ces thermocouples sont constitués de fils de fer et de fil de *constantan*, un alliage de nickel et de cuivre. Le diamètre des fils est de 1,3 mm, ce qui confère aux thermocouples un temps de réponse très court. Pour mesurer les profils des zones mobiles, les thermocouples sont introduits dans les colonnes garnies lors du remplissage de celles-ci et les colonnes sont balayées à différentes températures, sous des débits de phase mobile et des vitesses de balayage variables. Pour mesurer les profils thermiques des interfaces et de la trappe cryogénique du deuxième prototype, un thermocouple est inséré dans le capillaire de la trappe où il est déplacé le long de la zone d'intérêt, de l'intérieur de la vanne quatre voies jusqu'au centre de l'interface de type té, et ce, sous différentes conditions de débit de la phase mobile, de débit de CO₂ et de voltage sur la trappe.

3.2.4. Méthode de détermination du pourcentage de désorption des composés sur le TCRC

Pour déterminer le pourcentage de désorption d'un composé sur la colonne garnie du TCRC, on balaie d'abord, sous les conditions expérimentales choisies, la colonne garnie jusqu'à l'interface, où les composés sont transférés vers la colonne analytique pour y être séparés et quantifiés. On effectue ensuite un deuxième balayage, celui-ci à haute température, pour entraîner les composés non-désorbés au premier balayage. Ceux-ci sont aussi transférés et analysés sur la colonne analytique. L'aire sous le pic du chromatogramme obtenu lors du premier balayage est ensuite

divisée par la somme des aires totales obtenu pour ce pic, soit lors du premier et deuxième balayage, ce qui constitue le pourcentage d'élution.

3.2.5. Méthode d'évaluation de la distribution des composés sur la colonne garnie

Pour évaluer la distribution de composés sur la colonne garnie après un balayage aux conditions expérimentales choisies, un découpage thermique de la colonne garnie est réalisé. Ce découpage est effectué centimètre par centimètre sur la colonne garnie, pour quantifier les composés présents, donc non-désorbés, sur chaque centimètre de colonne. La méthode est la suivante:

- 1) la zone mobile est reculée avant la portion de colonne à analyser et ce, à basse température;
- 2) la zone mobile est ensuite chauffée à haute température et le balayage de cette portion de colonne jusqu'à l'interface débute, entraînant ainsi les composés vers la colonne analytique où ils sont transférés pour y être séparés et détectés. Cette étape est répétée jusqu'à ce que chaque centimètre de colonne soit balayé.

La distribution d'un composé, soit le pourcentage de composé dans chaque centimètre de la colonne, est ensuite calculée en divisant l'aire du pic correspondant à la quantité présente dans un centimètre par la somme des aires obtenues pour ce composé dans tous les balayages.

3.2.6. Évaluation des conditions d'opération optimales du prototype de deuxième génération de chromatographe TCRC

La méthode expérimentale utilisée pour évaluer les conditions d'opération optimales du prototype de deuxième génération de chromatographe TCRC a été la mesure des réponses d'alcane linéaires injectés sous les conditions étudiées. Dépendant de ces conditions, les expériences ont été effectuées selon trois protocoles d'opération du TCRC-MS: opération en mode événement, opération en mode transfert et opération en mode transfert avec événement 2 fermé (Voir figure 3.1, page 32, et la description du prototype TCRC-MS pour l'identification de l'événement 2). Pour les trois types d'opération, le spectromètre de masse a été opéré en mode balayage complet, excepté lors des mesures de données pour les courbes d'étalonnage d'eicosane où le spectromètre de masse a été

opéré en mode balayage d'ions sélectionnés. Les conditions d'opération en mode balayage complet sont les suivantes:

- domaine de masses balayé: 50 à 450 amu;
- vitesse de balayage: 3 balayages/seconde;
- délai interbalayages: 0,05 seconde.

Les conditions d'opération en mode balayage d'ions sélectionnés sont les suivantes:

- sélection des ions 57 et 71 amu;
- fenêtre de masse pour l'acquisition de chaque ion: ± 1 amu;
- temps d'acquisition pour chaque ion: 80 millisecondes;
- délai entre l'acquisition des réponses de chaque ion: 0,02 seconde.

3.2.6.1. Protocole en mode événement:

Le protocole en mode événement est le protocole d'opération standard du TCRC-MS. Ce protocole s'établit selon les étapes suivantes:

- 1) injection de l'échantillon avec la vanne quatre voies en mode événement;
- 2) chauffage de la zone mobile et début du balayage;
- 3) passage de la vanne quatre voies en mode "transfert" lorsque le four parvient au 2/3 de la colonne. Simultanément, l'événement 2 et l'alimentation en CO₂ s'ouvrent;
- 4) arrêt du four lorsque le four atteint la vanne quatre voies et attente de 15 secondes en position pour permettre le transfert des composés;
- 5) passage de la vanne quatre voies en mode événement, fermeture de l'événement 2 et de l'alimentation en CO₂;
- 6) flash de la trappe cryogénique (application du voltage permettant d'élever rapidement la température à l'intérieur de la trappe) et démarrage de la course chromatographique sur la colonne capillaire.

3.2.6.2. Protocole en mode transfert, avec événement 2 ouvert ou fermé:

Le protocole en mode transfert avec événement 2 ouvert est très similaire au mode événement. Les différences se situent aux étapes 1 et 3. Première modification: à l'étape 1, la vanne quatre voies est positionnée en mode transfert plutôt qu'en mode événement et l'événement 2 est ouvert. L'injection de l'échantillon est donc réalisée avec la vanne quatre voies en mode transfert. De plus, à l'étape 3, la position de la vanne n'est pas modifiée puisqu'elle est déjà dans la position de transfert des composés et l'événement 2 est déjà ouvert. L'étape 3 consiste donc ici à ouvrir l'alimentation de CO₂.

Le protocole en mode transfert avec événement 2 fermé se différencie des deux autres protocoles par les étapes 1, 3 et 5. Ici, l'injection se fait avec la vanne quatre voies en mode transfert mais l'événement 2 est fermé (étape 1). La vanne n'est donc pas changée de position au 2/3 du balayage (étape 3) et l'événement 2 reste fermé tout au long de l'expérience. Enfin, après le transfert des composés, la vanne quatre voies reste en position transfert (étape 5) et ce, pour toute la course chromatographique sur la colonne capillaire.

3.2.7. Analyses cartographiques

Les analyses cartographiques réalisées dans ce projet de recherche ont servi à déterminer les températures centroïdes des n-alcanes. La technique employée pour ces analyses cartographiques est un fractionnement thermique de l'échantillon. Ce fractionnement est obtenu en entraînant sélectivement les composés d'un échantillon proportionnellement à leur température de vaporisation lors de balayages de la colonne garnie. La procédure qui a été employée pour réaliser ce type d'analyse est la suivante:

- injection de l'échantillon;
- balayage de la colonne garnie sous les conditions expérimentales choisies;
- transfert des analytes entraînés par le four mobile sur la colonne analytique;
- analyse chromatographique sur celle-ci pour séparer et détecter les analytes extraits de la colonne garnie.

Un deuxième balayage est ensuite repris et la colonne est ainsi balayée avec des températures

pour la zone mobile augmentant à chaque balayage jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de composés non-désorbés sur celle-ci.

Les intervalles de température interbalayage utilisés pour ce type d'analyse sont de 10°C. Les conditions de débit qui sont utilisées sont 10 ml/min et la vitesse de balayage est 48 mm/min. Pour l'analyse chromatographique sur la colonne capillaire, deux modes d'élution sont utilisés. Ce sont les modes d'élution programmation de température et isotherme. En mode programmation de température, les conditions utilisées ont été les suivantes:

$$T_{\text{initiale}} : 50^{\circ}\text{C} \quad t_{\text{initial}} : 1 \text{ min} \quad \xrightarrow{R = 15^{\circ}\text{C}/\text{min}} \quad T_{\text{finale}} : 280^{\circ}\text{C} \quad t_{\text{final}} : 10 \text{ min}$$

En mode isotherme, les températures ont été choisies de telle sorte qu'elles étaient supérieures de 50°C à la température de balayage de la zone mobile de la colonne garnie.

CHAPITRE 4 :ÉTUDES DE LA LINÉARITÉ DE LA DÉSORPTION EN TCRC

Le présent Chapitre traite de deux sujets d'études. Le premier sujet est l'évaluation des différentes méthodes de remplissage des colonnes garnies. Cette étude a été essentielle pour vérifier la reproductibilité de rétention des colonnes remplies par les différentes méthodes et pour déterminer la meilleure méthode. Le deuxième sujet d'étude traite de l'évaluation du domaine de linéarité de désorption des composés sur le TCRC. Cette évaluation a permis de s'assurer que les conditions expérimentales choisies pour l'étude de la distribution des composés sur la colonne garnie du TCRC sont indépendantes de la concentration des composés.

4.1. ÉVALUATION DES MÉTHODES CLASSIQUES DE REMPLISSAGE DES COLONNES GARNIES

La méthode de remplissage des colonnes utilisée lors des recherches antérieures sur la TCRC est la méthode *fill and tap*²⁴. Cependant, suite à des problèmes de reproductibilité de rétention inter-colonnes avec cette méthode de remplissage au cours de la présente recherche, quelques-unes des méthodes de remplissage conventionnelles^{39,42} ont été réévaluées pour déterminer la plus efficace au niveau de la rétention et de la reproductibilité de rétention. Ces méthodes sont les suivantes:

- méthode *fill and tap*;
- méthode de remplissage manuel avec compactage à l'aide de vibrations créées par le passage d'un burin;
- méthode de remplissage manuel sous agitations mécaniques.

L'évaluation de ces méthodes de remplissage a été réalisée à l'aide des distributions d'hexadécane (C16) obtenues sur chaque colonne après un balayage à 78°C. Quelques une de ces distributions sont présentées aux figures 4.1 et 4.2 (page 41 et 42). Rappelons que ces distributions représentent la quantité d'hexadécane qui se retrouve dans chaque centimètre de la colonne, après une injection de 100 ng *on-column* et le passage de la zone thermique chauffée à 78 C. La

figure 4.1 illustre quelques distributions obtenues avec des colonnes remplies par la méthode *fill and tap*.

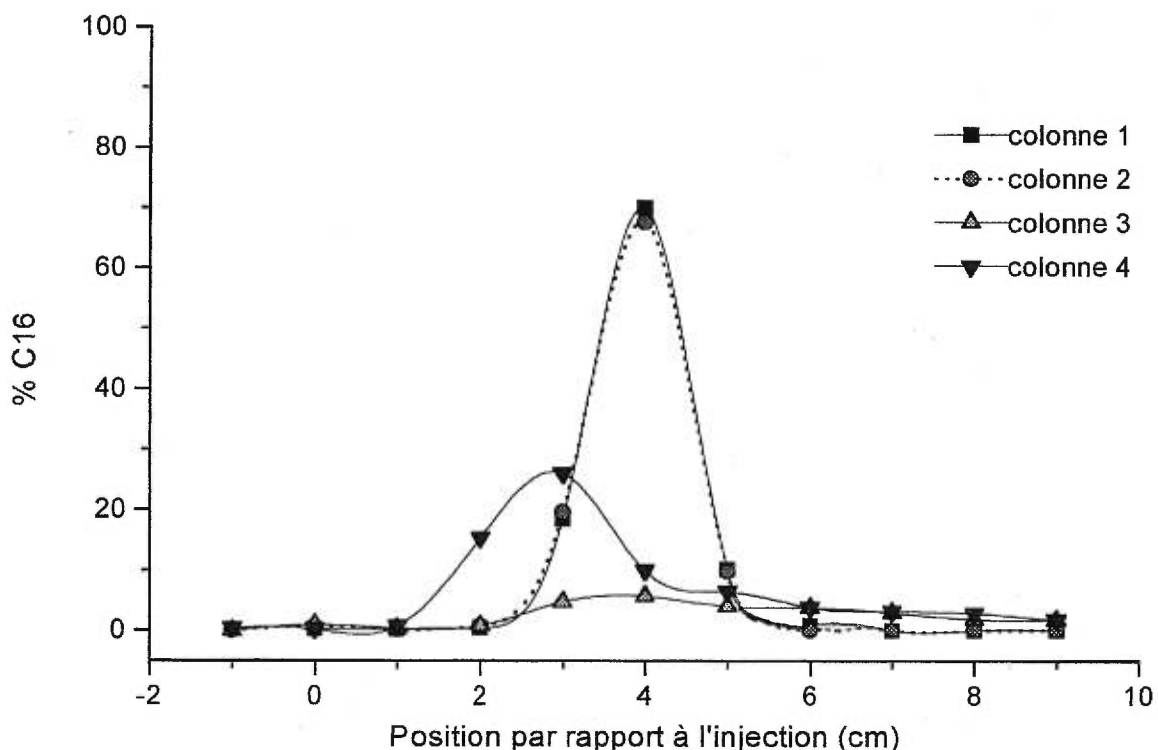


Figure 4.1: Distributions de 100 ng d'hexadécane après un balayage à 78°C sur quatre colonnes garnies par la méthode *fill and tap*.

Ces distributions, comme quelques autres, ont été évaluées entre les positions 0 et 9 cm de la colonne, plutôt que sur toute la longueur de celle-ci, cette technique étant la méthode expérimentale utilisée lorsque ces distributions ont été réalisées. La portion entre 10 et 15 cm de colonne correspond donc à la quantité d'hexadécane désorbée de la colonne garnie et transférée dans la colonne capillaire lors du premier passage du four. L'observation de ces distributions montre bien la non-reproductibilité de la rétention obtenue sur les colonnes remplies par cette méthode, les maxima variant de la position 3, 4 et 10* cm (non-illustré), et leurs intensités, le pourcentage de composés dans chaque centimètre de colonne, varie de 5 à 70 %. On remarque toutefois que deux des essais montrés donnent des résultats très similaires. L'ensemble des

* La donnée %C16 n'est pas illustrée sur la figure parce qu'il s'agit de la quantité de C16 entraînée par le four jusque dans l'interface et transférée dans la colonne de haute résolution, et non une quantité restante sur la colonne.

résultats de cette étude démontre d'ailleurs que les résultats forment deux populations de distributions; une dont les maxima se situent entre 2 et 4 cm du point d'injection, l'hexadécane ne migrant quasiment pas sur la colonne, et l'autre, dont les maxima se situent tout à l'autre bout de la colonne, entre 10 et 15 cm, l'hexadécane étant entraîné presque dans sa totalité par le passage du four.

La figure 4.2 représente les distributions obtenues sur les colonnes remplies par les méthodes de remplissage manuel complété par des compactages à l'aide de vibrations (◆) et par des agitations mécaniques (■ ▼ ● ▲). L'observation de ces distributions permet de constater que les méthodes avec compactage par l'application de vibrations, qu'elles proviennent d'un burin (◆) ou d'agitations mécaniques ((■ ▼ ● ▲), fournissent une meilleure rétention que la méthode *fill and tap*.

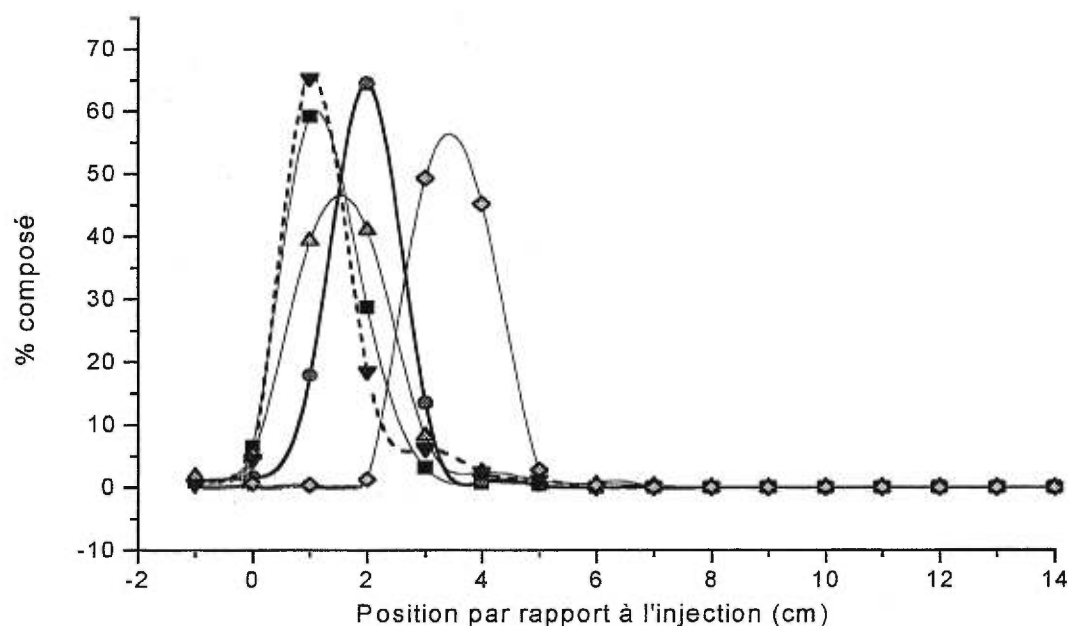


Figure 4.2: Distributions de 100 ng d'hexadécane après un balayage à 78°C sur des colonnes remplies 'manuellement et compactées par l'application d'agitations mécaniques (■, ▼, ●) et de vibrations fournies par le passage d'un burin (◆). Remplissage par ajouts de phase stationnaire (■, ▼, ◆) cm par cm, (●) pouces par pouces et (▲) en une seule étape.

La majorité des distributions obtenues montrent en effet une meilleure reproductibilité des positions et des intensités des maxima, aucune distribution n'illustrant une désorption complète de l'hexadécane comme c'est le cas de l'essai no. 3 de la figure 4.1 (page 41). Ces résultats concordent avec ceux de la littérature³⁹. Tranchant et coll. mentionnent en effet que l'utilisation de phase stationnaire déposée sur des terres diatomées blanches telle que le Chromosorb W nécessite l'application de vibrations pendant le remplissage. Ces vibrations sont nécessaires pour éviter la formation d'aggrégats et éliminer le plus possible les volumes morts créés par ceux-ci. De plus, la méthode de remplissage avec agitations mécaniques semble la plus efficace en terme de rétention puisque les maxima sont plus près du point d'injection que celui lorsque le compactage est réalisé par le passage d'un burin sur les parois de la colonne. De même, l'observation des distributions obtenues indique que le remplissage par ajouts de petites portions de phase (cm par cm) est plus efficace que le remplissage effectué en une seule étape. Pour toutes ces raisons, la méthode de remplissage sous agitation mécanique a été choisie comme méthode de remplissage standard de la colonne garnie.

Enfin, la méthode de conditionnement des colonnes a aussi été modifiée, la méthode employée dans les travaux antérieurs²⁴ (dix balayages à 250°C, conditions de débit et vitesse standards) n'étant pas assez efficace pour nettoyer la phase stationnaire de ces contaminants. La nouvelle méthode de conditionnement (6-12 heures, 250°C, atmosphère inerte) est plus efficace pour nettoyer la phase. De plus, la plus grande durée de conditionnement permet à la phase stationnaire sur le support solide d'atteindre un équilibre thermodynamique, équilibre nécessaire à la bonne stabilité de la distribution de phase stationnaire sur le support⁴⁴. Cette stabilité permet d'éviter des variations dans l'épaisseur du film de phase stationnaire et donc une meilleure reproductibilité de rétention.

4.2. ÉVALUATION DE LA LINÉARITÉ DE DÉSORPTION SUR LE TCRC

Suite à l'évaluation des méthodes de remplissage des colonnes garnies, l'évaluation de la linéarité de la désorption des composés dans le système TCRC a été déterminée. Cette étude était essentielle puisqu'elle a servi à déterminer le domaine des concentrations pour lequel la désorption

est indépendante de la quantité de composé injectée sur la colonne garnie. Cette information a ensuite été utilisée pour établir les conditions expérimentales standards des études fondamentales.

Pour déterminer cette linéarité de désorption, le pourcentage de désorption des alcanes et les alcools a été mesuré pour différentes quantités injectées. De plus, la linéarité du détecteur FID a été évaluée pour s'assurer que celui-ci est linéaire sur le domaine étudié.

4.2.1. Étude de la linéarité du détecteur FID

La linéarité du détecteur FID a été évaluée lors des expériences où l'on a mesuré le pourcentage de désorption du géraniol. Le domaine de concentration étudié s'est étalé sur cinq ordres de grandeur, de 10 ng à 100 µg. Les résultats obtenus (figure 4.3) démontrent la linéarité de la réponse du détecteur sur tout le domaine de concentration étudié.

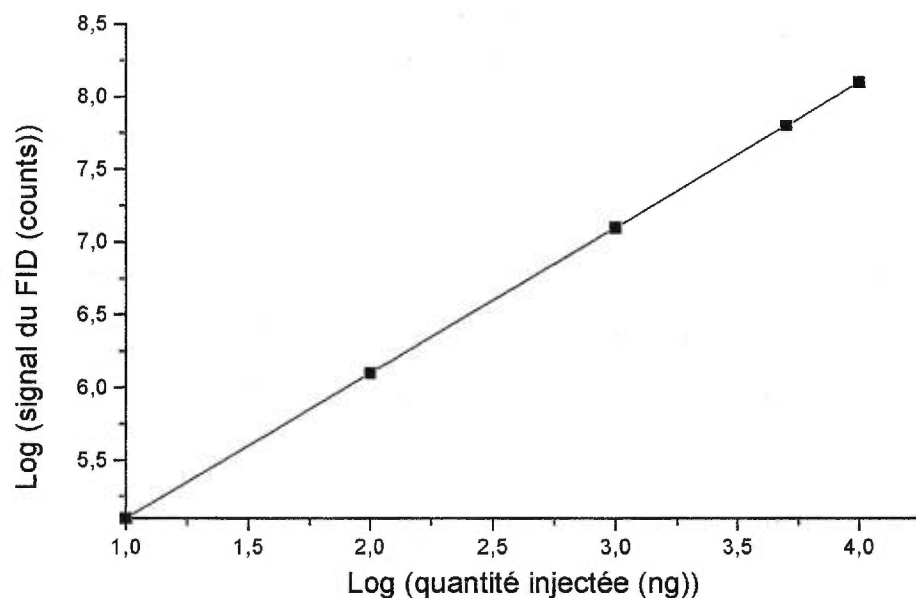


Figure 4.3: Courbe de désorption du géraniol à 187°C.

4.2.2. Évaluation de la linéarité de désorption sur le TCRC

La linéarité de désorption a d'abord été mesurée avec l'hexadécane (C16) à 187°C sur un domaine de 10 ng à 100 µg. Cette expérience avait pour but de vérifier la quantité de composé transportable par la zone mobile lors d'un balayage sous les conditions de débit et de vitesse de balayage standards. L'expérience s'est fait comme suit: après injection d'hexadécane, le four est chauffé à la température choisie et balaie toute la colonne jusqu'à l'interface. À son arrivée à l'interface, la course chromatographique de la colonne capillaire débute pour détecter la quantité d'hexadécane entraînée par le four. Par la suite, un deuxième balayage suivie d'une course chromatographique sont effectués pour désorber et évaluer la quantité d'hexadécane non-désorbée de la colonne après le premier balayage. L'expérience est recommencée pour chaque quantité injectée. Les résultats obtenus (figure 4.4) démontrent que la désorption est linéaire sur tout le domaine étudié. De plus, il ne reste pas d'hexadécane non-élué après le premier balayage. Ces deux résultats signifient que la zone mobile est capable d'entraîner jusqu'à 100 µg de composé en un seul balayage dans les conditions d'opération standards. Cette linéarité de désorption signifie aussi que le volume gazeux dynamique à l'intérieur de la zone mobile n'est pas saturé sur le domaine de quantité étudié.

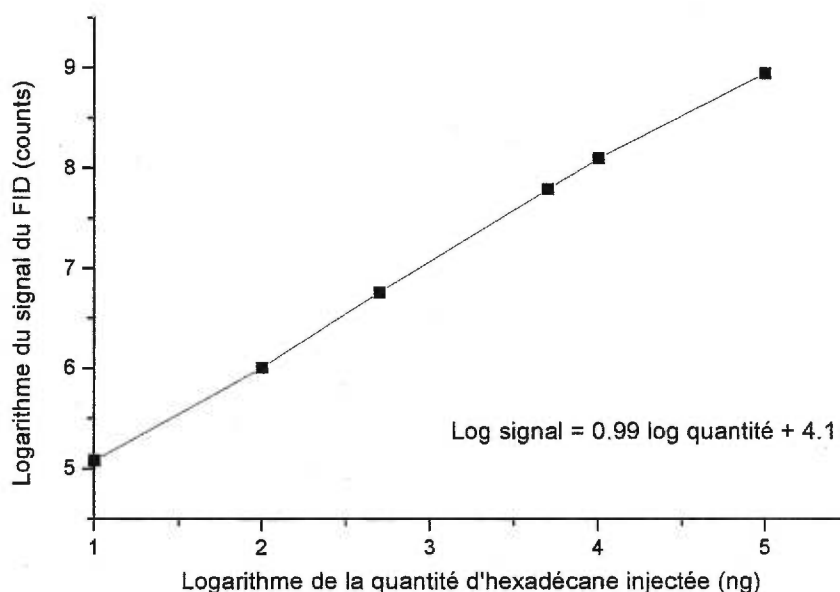


Figure 4.4: Courbe de désorption de l'hexadécane à 187°C.

La linéarité de désorption a ensuite été mesurée avec le tridécane (C13) à 60°C et le géraniol à 56°C, sur un domaine de 10 ng à 100 µg. Ces températures permettent d'obtenir un pourcentage de désorption intermédiaire en l'absence d'adsorption importante. La procédure expérimentale pour ces expériences est la même que celle de l'hexadécane décrite ci-dessus. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 4.5. Ces résultats sont représentés ici en pourcentage de désorption, plutôt qu'en signaux du détecteur comme c'est le cas des résultats des figures 4.3 et 4.4. Ce pourcentage de désorption est calculé en divisant la réponse de la quantité désorbée au premier balayage par la somme des réponses obtenues pour tous les balayages nécessaires à la désorption complète de la quantité injectée.

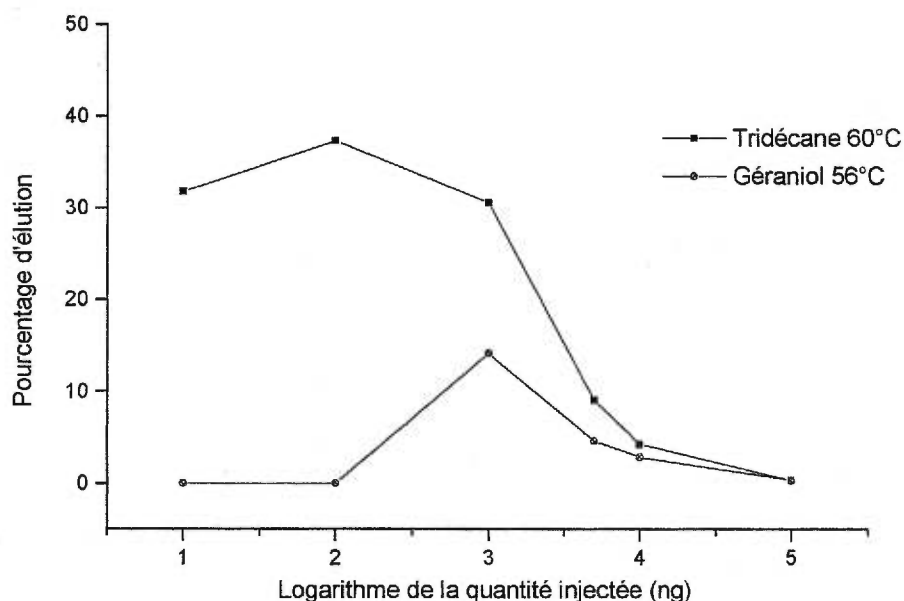


Figure 4.5: Pourcentages de désorption de tridécane et de géraniol dans la colonne garnie du TCRC après un balayage du four. Phase stationnaire: 3% diméthylpolysiloxane.

Contrairement à ce qui était attendu, les courbes ne sont pas linéaires. Elles démontrent en effet deux déviations à la linéarité. La première est une déviation à la baisse, observée lors de l'injection de 10 ng de tridécane et de 10-100 ng de géraniol. Cette diminution de la quantité désorbée est de 5% pour le tridécane et de plus de 14 % pour le géraniol. La deuxième déviation, aussi à la baisse, est observée pour les injections de 1000 ng et plus. Au premier abord, cette diminution du pourcentage de désorption pour les faibles quantités semble être causée par un phénomène d'adsorption, tel que mentionné dans la littérature concernant les analyses de composés polaires sur phase stationnaire apolaire. Celle-ci parle abondamment des problèmes d'adsorption des

composés polaires comme les alcools sur des phases stationnaires non polaires, déposées sur des supports solides comme les terres diatomées^{39,42}. Ces problèmes d'adsorption sont dus à des interactions à l'interface gaz-solide, créées par les sites actifs (silanols libres) à la surface des terres diatomées. Toutefois, dans le cas des alcanes, il est difficile d'affirmer que la déviation à la baisse est aussi due à un phénomène d'adsorption parce les opinions concernant l'adsorption des alcanes sur les phases stationnaires apolaires sont controversées. Rotzsche mentionne en effet qu'il a été observé que des phénomènes d'adsorption contribuent pour trois pour cent de la rétention des alcanes sur des colonnes capillaires enduites de phase stationnaire non polaires comme le polydiméthylsiloxane et ce, malgré la désactivation des parois des colonnes avec du polyéthylène glycol⁴⁵. De même, Guoliang et Rixiao démontrent aussi qu'il y a contribution du phénomène d'adsorption sur la rétention des alcanes dans les colonnes capillaires enduites de polydiméthylsiloxane⁴⁶. Enfin, Grob observe que les alcanes sont souvent adsorbés sur les colonnes apolaires très inertes⁴⁷. Par contre, Klein et Widdecke mentionnent que les n-alcanes n'interagissent pas avec les fonctions hydroxy du support solide⁴⁸ et le groupe de Zhang et coll. mentionnent que les alcanes ne devraient pas être adsorbés à la surface des capillaires et des supports solides⁴⁹.

Pour déterminer ce qui pouvait causer la déviation observée et vérifier s'il s'agit bien d'un phénomène d'adsorption, plusieurs expériences ont été effectuées. Tout d'abord, nous avons évalué la linéarité de désorption du tridécanes sur des colonnes remplies selon des méthodes de remplissage dites plus "douces". Le but de ces expériences a été de vérifier si la méthode de remplissage était en cause. Cette possibilité a été envisagée car lorsque la méthode de compactations employée dans la méthode de remplissage fournit de trop fortes vibrations aux particules de support solide, ces dernières peuvent se briser. Il y a alors production de très fines particules sur lesquelles l'adsorption est importante³⁹. Le pourcentage de désorption du tridécanes a donc été mesuré sur des colonnes remplies par les méthodes de remplissage suivantes:

- méthode manuelle (*fill and tap*),
- méthode de remplissage manuel avec compactage par vibrations créées par le passage d'un burin sur les parois de la colonne.

Le pourcentage de désorption du tridécane a ensuite été évalué sur des colonnes dont les parois de quartz avaient été silanisées. Cette expérience a été réalisée pour vérifier si la déviation à la linéarité observée était reliée à l'utilisation de tube de verre non-silanisé dans la fabrication des colonnes.

De plus, la linéarité de désorption du tridécane a été évaluée sur des colonnes remplies de phase stationnaire greffée. Cette expérience avait pour but de vérifier la possibilité que la déviation à la linéarité de désorption du tridécane observée soit due à un déplacement de la phase stationnaire par le tridécane, tel que mentionné dans la littérature traitant des phénomènes d'adsorption⁴². Si cela avait été le cas, la déviation à la linéarité n'aurait pas été observée sur la colonne remplie de phase stationnaire greffée puisqu'il n'est pas possible de déplacer une telle phase.

De même, le pourcentage de tridécane désorbé a été mesuré sur une colonne remplie de support solide silanisé mais non imprégné de phase stationnaire. Ceci dans le but d'évaluer si le support solide silanisé est en cause et s'il peut démontrer une réactivité envers les alcanes, tel que déjà observé dans la littérature. Schieke et Pretorius démontrent en effet que le Chromosorb W HP (Johns-Mandeville, Denver, Colorado, États-Unis), bien que considéré comme le support le moins réactif sur le marché, n'est pas complètement inerte et qu'il démontre une activité envers les alcanes⁵¹.

Les courbes de désorption obtenues lors de ces expériences sont présentées à la figure 4.6 (page 49). Ces courbes démontrent toutes une déviation à la linéarité aux environs de 10 ng de tridécane. Cette déviation, mesurée par la différence entre le pourcentage de désorption minimum et maximum, varie de 10 à 19 %, la dernière valeur étant observée avec la colonne remplie de support solide silanisé non-imprégné de phase stationnaire. De plus, la deuxième déviation dans la région des plus grandes quantités est aussi observée entre 100 et 1000 ng pour toutes les colonnes investiguées exception faite de la colonne remplie de support non-imprégné de phase où la déviation n'est pas observée sur le domaine étudié.

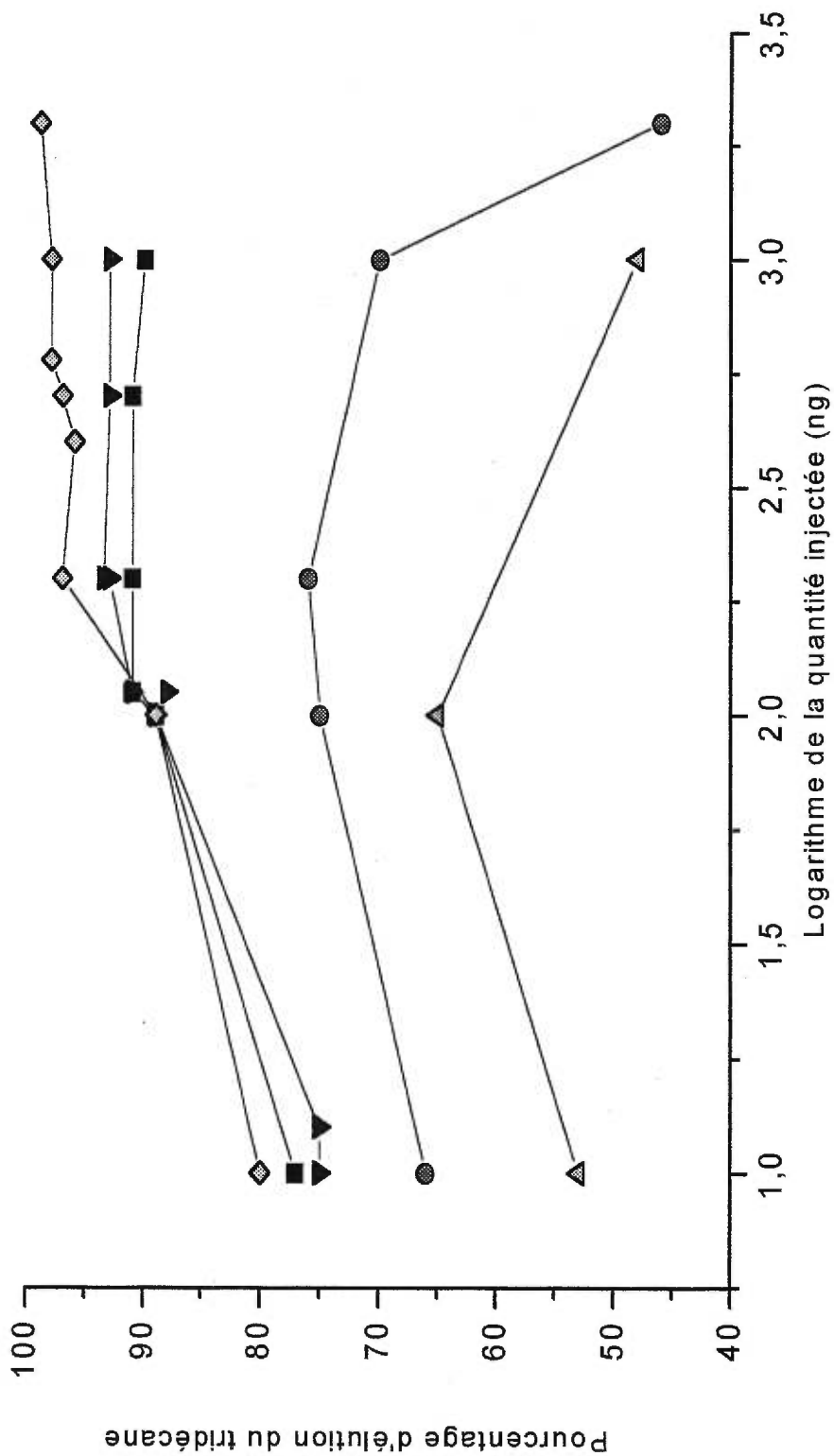


Figure 4.6: Pourcentages de désorption du tridécane à 64°C sur une colonne (■) garnie par la méthode fill and tap et (●) fill and tap accompagnée de vibrations créées par le passage d'un burin, (▲) garnie dont les parois de verre sont silanisées ($T_{\text{balayage}} = 60^{\circ}\text{C}$), (▼) garnie de phase greffée et (◆) garnie de support non-imprégné de phase stationnaire. Phase stationnaire: 3% diméthylpolysiloxane.

L'analyse plus approfondie de ces courbes permet de vérifier que:

- la méthode de remplissage n'affecte pas la déviation à la linéarité puisque celle-ci est similaire avec les colonnes remplies par les deux méthodes de remplissage employées;
- la silanisation des parois de verre de la colonne n'a pas d'effet sur la déviation à la linéarité observée;
- l'utilisation de phase stationnaire greffée ne diminue pas la déviation observée, ce qui permet de conclure que le phénomène en cause n'est pas un déplacement de phase par le tridécane;
- le support semble être impliqué dans la déviation à la linéarité puisque cette déviation est aussi observée avec la colonne remplie seulement de support.

D'après ces résultats, il semble possible que la non-linéarité de la courbe de désorption dans le domaine des faibles quantités pour les alcanes soit causée par un phénomène d'adsorption. Cette adsorption pourrait provenir d'interactions entre les composés et les groupements silanols du support de la phase stationnaire. Ces sites peuvent retenir les composés, entraînant ainsi une diminution du pourcentage de composé élué. Un phénomène d'adsorption des alcanes sur les phases stationnaires non polaires^{45,46,47} et les supports^{50,51} a d'ailleurs déjà été observé, malgré la silanisation des supports⁵², car celle-ci n'est pas efficace à 100 %^{49,50}. Le phénomène d'adsorption pourrait aussi être un phénomène physique. Quel que soit le phénomène impliqué, le support semble être en cause puisque la plus forte adsorption est observée sur le support non-imprégné de phase stationnaire.

Le phénomène d'adsorption, s'il est présent, est facile à éliminer puisque les interactions silanols-solutés peuvent être réduites en augmentant l'épaisseur du film de phase stationnaire utilisée pour fabriquer la colonne garnie. Cette épaisseur peut être augmentée en augmentant le pourcentage de phase stationnaire déposée sur le support solide. Ceci semble une bonne solution au problème puisque la quantité de phase stationnaire utilisée pour fabriquer les colonnes dans les études présentées ici est très faible (3 %). Ceci implique qu'elle peut comporter un film de phase stationnaire très mince et non uniforme. Le support peut alors être partiellement recouvert de phase stationnaire liquide⁵², ce qui favorise les interactions solutés-support.

Giddings a étudié en profondeur les propriétés des films de phase stationnaire liquide à la surface des terres de diatomées⁴⁴. Les études qu'il a réalisées dans ce domaine ont montré que le liquide à la surface des supports se distribue de façon non-uniforme. Cette non-uniformité est attribuée à l'équilibre entre les forces d'adsorption exercées par le support (attraction intermoléculaire liquide-solide) et les forces de capillarité des liquides (attraction intermoléculaire liquide-liquide). Ces forces, exercées sur la phase stationnaire, font que le liquide est divisé en deux formes: un liquide adsorbé uniformément à la surface du support et un liquide capillaire, condensé dans les pores du support solide.

Dans le cadre de son étude, Giddings a développé un modèle mathématique pour calculer l'épaisseur du film de liquide adsorbé à la surface du support lorsque les pores sont partiellement ou complètement remplis, de même que le pourcentage de phase stationnaire en surface et dans les pores. L'équation qu'il a développé pour calculer l'épaisseur du film de liquide adsorbé à la surface du support (d_s) est la suivante:

$$d_s \sim 10^{-5} r_m^{1/3} \quad (\text{Équation 4-1})$$

où d_s est en cm et r_m est le rayon des pores remplis de liquide capillaire (cm). En appliquant ce modèle au système support - phase stationnaire utilisé ici dont les pores sont de 10 μm , il est possible de calculer l'épaisseur de film liquide à la surface du Chromosorb W HP (équation 4-2).

$$d_s \sim 10^{-5} (5 \times 10^{-4} \text{ cm})^{1/3} \sim 8 \times 10^{-7} \text{ cm} \sim 8 \text{ nm} \quad (\text{Équation 4-2})$$

Le pourcentage de phase stationnaire (%a) correspondant à cette épaisseur de film peut être calculé d'après l'équation suivante:

$$\%a = 100 A_s \rho_l d_s \quad (\text{Équation 4-3})$$

où A_s correspond à la surface par gramme de support, ρ_l est la masse volumique de la phase stationnaire et d_s est l'épaisseur du film de liquide adsorbé. En appliquant cette équation, on obtient

un pourcentage de phase stationnaire en surface de 0,7 % (équation 4-4):

$$\%a = 100 (0,93 \text{ m}^2/\text{g}) (0,972 \times 10^6 \text{ g}/\text{m}^3) (80 \times 10^{-10} \text{ m}) = 0,7 \% \quad (\text{Équation 4-4})$$

Le reste de la phase stationnaire, soit 2,3 %, se retrouve par conséquent sous forme de liquide capillaire dans les pores. Ces calculs concordent avec ceux que Giddings a calculés pour des terres de diatomées dont le diamètre des pores varie de 1 à 10 μm . Ces calculs donnent une épaisseur de film de liquide adsorbé à la surface de ces supports de 0,5 à 10 nm, correspondant à des pourcentages de phase stationnaire de 0,2 à 4 %.

De plus, il est possible de calculer une épaisseur de film de phase stationnaire (d) à la surface du support lorsque les pores ne sont pas remplis (équation 4-5), d'après la quantité de phase stationnaire par 100 ml de support (Q_i), la masse volumique de la phase stationnaire (ρ_i) et la surface spécifique du support (A_s):

$$\begin{aligned} d &= Q_i / \rho_i A_s \quad (\text{Équation 4-5}) \\ &= (0,74 \text{ g}/100 \text{ ml}) / (0,972 \times 10^{-6} \text{ g}/\text{m}^3) (0,29 \text{ m}^2/\text{ml}) = 0,026 \mu\text{m} = 26 \text{ nm} \end{aligned}$$

Ces calculs permettent d'évaluer que l'épaisseur du film de liquide adsorbé à la surface du support se situe entre 8 et 26 nm, 8 nm étant une valeur plus près de la réalité puisque Giddings a déterminé que les pores d'un support comme celui utilisé dans les présentes recherches, et contenant à peu près la quantité de phase stationnaire qu'il contient, sont remplis. Avec toutes ces données d'épaisseur de film, presque de l'ordre de grandeur d'une monocouche⁵³, il n'est pas surprenant qu'il reste des sites actifs en surface.

Guoliang et Rixiao ont d'ailleurs démontré que la contribution du phénomène d'adsorption à la rétention des composés sur les surfaces dépend de l'épaisseur du film de phase stationnaire⁴⁴. D'après l'équation mathématique qu'ils ont développée, plus l'épaisseur du film de phase stationnaire est petite, plus l'adsorption est importante. Cette équation (équation 4-6) permet le calcul de la contribution du phénomène d'adsorption au volume de rétention net (ΔV_N) des

colonnes capillaires.

$$\Delta V_N (\%) = (f / d_f) 100 \% \quad (\text{Équation 4-6})$$

où $f = K_A / K_L$ est un paramètre d'adsorption calculé expérimentalement par Guoliang et Rixiao et d_f est l'épaisseur du film de phase stationnaire. D'après cette équation, il est possible de calculer la contribution d'adsorption pour le dodécane avec nos deux valeurs d'épaisseur de film de phase stationnaire calculées (équations 4-7 et 4-8). Ces calculs doivent toutefois être considérés approximatifs puisque l'équation a été développée pour les colonnes capillaires et les données de paramètre d'adsorption nécessaires aux calculs ont été obtenues sur ces colonnes. Ces calculs ne servent donc qu'à donner une idée de la contribution du phénomène d'adsorption à la rétention en TCRC. Pour une épaisseur de film de 8 nm,

$$\Delta V_N = (0,004 \mu\text{m} / 0,008 \mu\text{m}) 100 = 50 \% \quad (\text{Équation 4-7})$$

Pour une épaisseur de film de 26 nm,

$$\Delta V_N = (0,004 \mu\text{m} / 0,0260 \mu\text{m}) 100 = 15 \% \quad (\text{Équation 4-8})$$

D'après ces calculs, la contribution du phénomène d'adsorption à la rétention du dodécane en TCRC varierait entre 15 et 50 %, ce qui chevauche les déviations à la linéarité de désorption du tridécane observées expérimentalement (5-19 %).

Enfin, l'étude de la distribution du liquide à la surface du support solide nous a amené à croire en la possibilité que la déviation à la linéarité soit aussi causée par un phénomène de cinétique d'adsorption/désorption, soit un transfert de masse trop lent dans le liquide capillaire. En effet, si les molécules de soluté pénètrent dans le liquide capillaire, dont l'épaisseur de film est plus importante que celle du liquide adsorbé en surface, le temps pour en ressortir sous le passage de la zone mobile chaude est plus long. Un faible pourcentage ne passe donc pas en phase vapeur et reste sur la colonne. Ceci cause une diminution du pourcentage de désorption. Ce phénomène étant plus facilement observable pour les faibles quantités, il serait responsable de la déviation observée sur les figures 4.5 et 4.6 (page 46 et 49).

L'effet de l'adsorption sur les sites actifs et de la distribution inégale de la phase stationnaire peut être solutionné de la même façon. La solution, proposée par plusieurs auteurs^{39,42,44}, consiste à épaisir le film de phase stationnaire. Cette solution a été expérimentée. Le pourcentage désorbé de tridécane et de géraniol a été mesuré sur une colonne contenant 10 % de phase stationnaire, donc un film de phase stationnaire plus épais. Les courbes obtenues sont présentées à la figure 4.7. L'analyse de ces courbes démontre clairement que le phénomène d'adsorption est éliminé dans le cas des alcanes et qu'il est diminué dans le cas des alcools. En effet, la désorption est maintenant linéaire dans le domaine de 10 à 1000 ng de tridécane. Pour le géraniol, malgré une déviation totale (10-1000 ng) de 23 %, la déviation entre 100 et 1000 ng est de 7 %, ce qui est nettement mieux que la déviation de plus de 14 % sur les colonnes remplies de 3 % de phase (figure 4.5, page 46).

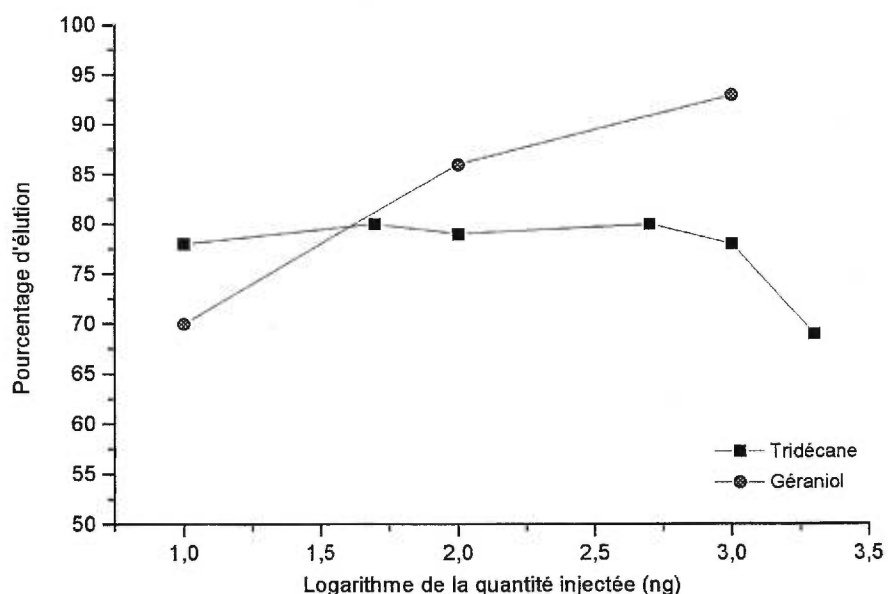


Figure 4.7: Courbe de désorption du tridécane et du géraniol à 85°C sur une colonne garnie de 10 % diméthylpolysiloxane greffée.

Deux explications peuvent justifier ces résultats. Dans un premier temps, si la déviation à la linéarité observée sur les colonnes remplies de 3 % de phase stationnaire est causée par un phénomène d'adsorption ou d'interactions diverses avec le support chromatographique, celui-ci est diminué parce que le film de phase stationnaire est suffisamment épais pour diminuer les surfaces de contact entre le support et les analytes lorsqu'on utilise 10 % de phase stationnaire. Dans un

deuxième temps, si la déviation à la linéarité observée est due à un transfert de masse trop lent des analytes situés dans les pores, ce phénomène est aussi diminué par l'augmentation de l'épaisseur du film de phase stationnaire puisque les analytes ont moins tendance à pénétrer dans les pores. Ceci est dû à la moins bonne accessibilité des pores, qui sont recouverts d'un film plus épais. De plus, la quantité de phase stationnaire en surface est suffisante pour retenir les analytes. Enfin, la deuxième déviation observée précédemment (figure 4.5, page 46) dans le domaine des quantités entre 100 et 1000 ng pour le tridécanne est encore observée ici. Cette deuxième déviation à la linéarité n'est toutefois pas observée dans le cas du géraniol puisque la désorption des quantités de géraniol supérieures à 1000 ng n'a pas été évaluée, celle-ci n'étant pas le but premier de cette expérience.

Pour expliquer cette deuxième déviation qui a été observée dans la plupart des expériences de façon plus ou moins marquée (excepté celle où la colonne ne contenait pas de phase stationnaire), deux phénomènes doivent être considérés. Dans un premier temps, Conder et Young discute la non-linéarité de l'isotherme de partage observée dans les domaines de concentrations considérées en dehors du domaine à dilution infinie^{42,49,53}. Ce domaine correspond aux concentrations telles qu'elles causent l'assymétrie des pics chromatographiques. Ce domaine de concentrations dépend du coefficient d'activité du composé. Plus celui-ci est grand, plus la concentration considérée à dilution infinie et la linéarité sera faible.

Cette non-linéarité de l'isotherme de partage favorise la rétention des composés dans la phase stationnaire et la fraction de composé dans celle-ci. Par conséquent, il y a diminution du pourcentage d'élution des analytes, tel que nous l'avons observé. Conder et Young ont fait une étude approfondie sur le sujet. Selon leurs travaux, le domaine des concentrations qui peut être considéré à dilution infinie est celui où la quantité de composés n'affecte pas la linéarité d'élution.

Ce domaine où la notion de dilution infinie est applicable dépend de la quantité de phase stationnaire. L'observation des résultats de la présente recherche démontre ce phénomène, observé par Conder et Young. La déviation à la linéarité de désorption semble en effet dépendre du pourcentage de phase stationnaire puisque la déviation n'apparaît pas avec la colonne remplie seulement de support solide (figure 4.6, page 49). Ceci est logique si la déviation dépend de la

quantité de phase stationnaire puisque s'il n'y a pas de phase stationnaire, il ne peut y avoir d'isotherme de partage. Par ailleurs, elle apparaît sur un domaine de concentration plus grand avec la colonne contenant 10 % de phase stationnaire (figure 4.7, page 54).

Enfin, notons que dans le cas du géraniol, la déviation due à ce phénomène est observée à plus haute concentration (figure 4.5, page 46) parce que le phénomène d'adsorption est plus important avec ce type de composés. Le phénomène d'adsorption étant observé sur un domaine de concentrations plus grand, ceci affecte les résultats en camouflant l'apparition de la déviation à hautes concentrations puisque les deux phénomènes (adsorption et non-linéarité de l'isotherme de partage) sont superposés.

Le deuxième phénomène qui affecte la linéarité de la désorption dans le domaine des hautes concentrations semble être la diminution de la température au centre de la colonne lorsque la quantité injectée est importante, dû à la chaleur de vaporisation des composés. En effet, si la quantité de composés sur la colonne est très importante (des dizaines de μg), la température dans la colonne risque de moins s'élever lors du passage de la zone mobile puisque la chaleur de vaporisation des composés présents est plus importante. La température de la colonne sera donc inférieure à la température mesurée lors des profils thermiques, ce qui causera une diminution de la désorption lors de l'injection d'une quantité importante de composé, telle qu'observée sur les courbes de désorption dont le domaine de quantité va jusqu'à 100 μg (figure 4.5, page 46).

Afin de vérifier cette hypothèse, des mesures de profils thermiques des colonnes de 3 et 10 % de phase stationnaire ont été prises. Ces mesures avaient pour but de comparer les températures obtenues au centre de la colonne lorsque les quantités de composés ou la quantité de phase stationnaire sur la colonne varient. Les résultats obtenus viennent confirmer l'hypothèse posée. En effet, la comparaison des profils thermiques des colonnes contenant 3 et 10 % de phase stationnaire, démontre que la température à l'intérieur de la colonne remplie de 10 % de phase stationnaire (85°C) est plus faible que celle de la colonne contenant 3 % de phase (98°C). Cette différence de température étant due à la quantité de phase stationnaire supplémentaire, il est donc très possible que l'injection de quantité d'analyte importante sur la colonne ait le même effet. Une diminution de température sera alors observée au sein de la colonne et par le fait même, une

diminution du pourcentage élué.

Enfin, il a été envisagé que cette diminution du pourcentage de désorption pour le domaine supérieur à 100 ou 1000 ng (figure 4.5, page 46) soit dû à la saturation du volume gazeux à l'intérieur du four. Toutefois, les résultats de la désorption de l'hexadécane à 187°C (figure 4.4, page 45) démontre que le volume gazeux dynamique ne sature pas dans le domaine de 10 ng à 100 µg.

Finalement, le pourcentage de désorption des composés dans la colonne garnie a aussi été mesuré sur le prototype de deuxième génération avec une colonne garnie de 3 % de phase stationnaire. Le but de ces expériences était de vérifier la reproductibilité des courbes de désorption obtenues sur les deux instruments. Celle-ci est excellente puisque les courbes de désorption obtenues sur le prototype de deuxième génération (figure 4.8) sont similaires à celles obtenus sur le prototype de première génération (figures 4.5 et 4.6, pages 46 et 49).

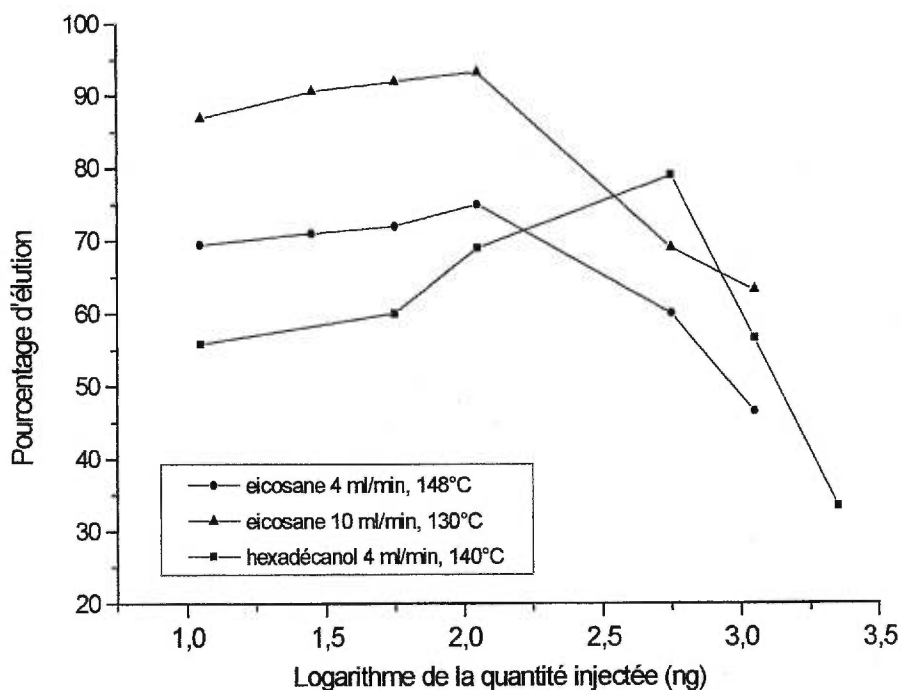


Figure 4.8: Pourcentages de désorption de l'eicosane à 130 et 148 C et du dodécanol à 140 C dans la colonne garnie de 3 % de polydiméthylsiloxane du TCRC-MS.

4.3. CONCLUSION

En conclusion, l'évaluation des méthodes de remplissage des colonnes garnies a permis de déterminer que le remplissage des colonnes garnies doit se faire par l'ajout de petites portions de phase stationnaire et qu'il doit comporter une étape de compactage mécanique entre chaque ajout. De plus, la méthode la plus reproductible est celle dont le compactage est réalisé par des agitations mécaniques.

De même, l'évaluation de la linéarité de désorption du tridécane et du géraniol a été effectuée pour s'assurer de la linéarité de désorption sur les deux prototypes TCRC. Ces expériences ont permis de vérifier que le domaine de linéarité de désorption des alcanes se situe entre 100 et 500 ng, des déviations étant observées en dehors de ce domaine. Ces déviations peuvent être dues à des phénomènes d'adsorption ou de cinétique de transfert lente et à des isothermes de partage non-linéaires à dilution non-infinie. En ce qui concerne le géraniol, aucun domaine de linéarité n'a été observé.

De plus, cette évaluation a permis de vérifier qu'il n'y a pas de saturation du volume gazeux dynamique à l'intérieur du four mobile lors d'injection de 100 μg de composés ou moins. Enfin, on a démontré que la quantité de matière présente dans la colonne, lorsque celle-ci est importante, affecte la température obtenue au centre de la colonne.

CHAPITRE 5 :ÉTUDES FONDAMENTALES DU MÉCANISME DE DÉSORPTION

Les études fondamentales du mécanisme de désorption en TCRC ont comporté plusieurs volets. Tout d'abord, ces études ont porté sur la migration de mélanges de composés dans la colonne garnie du TCRC. Par la suite, l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la migration des composés a été étudiée. Pour réaliser cette étude, la migration d'un composé et de mélanges de composés a été investiguée en fonction de la température de balayage, du débit de la phase mobile, de la vitesse de déplacement de la zone mobile et du nombre de balayages. Le but de ces études a été de mieux comprendre le mécanisme de désorption impliqué en chromatographie à couplage et résolution temporels et de le comparer au mécanisme impliqué en chromatographie de déplacement thermique, pour aider à la compréhension du mécanisme de désorption de la TCRC.

De plus, quelques-unes des expériences dont les résultats sont présentés ci-dessous ont servi un deuxième objectif, soit la comparaison entre les données expérimentales et les données générées par le programme de simulation de la désorption des composés dans la colonne garnie. Les expériences comparées ont été choisies parmi les expériences dans lesquelles la migration d'un seul composé est étudiée, puisque le programme considère la migration d'un seul composé à la fois. Le but de cette comparaison est d'améliorer le programme et d'apporter une meilleure compréhension du phénomène de désorption par un four mobile.

Enfin, le troisième et dernier volet de ces recherches fondamentales a porté sur l'étude des températures centroïdes des alcanes linéaires dans la colonne garnie du TCRC.

5.1. ÉTUDES DE LA MIGRATION DE MÉLANGES DE COMPOSÉS SUR LA COLONNE GARNIE

5.1.1. Étude générale

L'étude de la migration de mélanges de composés sur la colonne garnie a été effectuée à l'aide des distributions d'alcanes linéaires obtenues sur la colonne garnie après un balayage de la zone

mobile aux conditions expérimentales. Toutes les distributions obtenues ont été effectuées selon le protocole expérimental suivant: 1) Injection du mélange, 2) balayage complet de la colonne garnie aux conditions de température, vitesse de four et débit de phase mobile choisies, 3) démarrage d'une course chromatographique dans la colonne capillaire dans le but de séparer et de détecter les composés entraînés par le four et 4) distribution: balayage de la colonne à haute température, centimètre par centimètre en commençant par la fin de la colonne et en démarrant une course chromatographique pour chaque centimètre de colonne balayé dans le but de séparer et de détecter les composés désorbés de chaque centimètre de colonne.

La première expérience a porté sur la distribution d'un mélange composé de dodécane (C12), de tridécane (C13), de tétradécane (C14), de pentadécane (C15), d'hexadécane (C16) et d'heptadécane (C17). Celle-ci a été réalisée après un balayage à 78°C dans les conditions standards. Cette expérience avait pour but de démontrer comment les composés se déplacent sur la colonne garnie lorsqu'ils sont soumis à un balayage du four. Les distributions obtenues sont présentées à la figure 5.1.

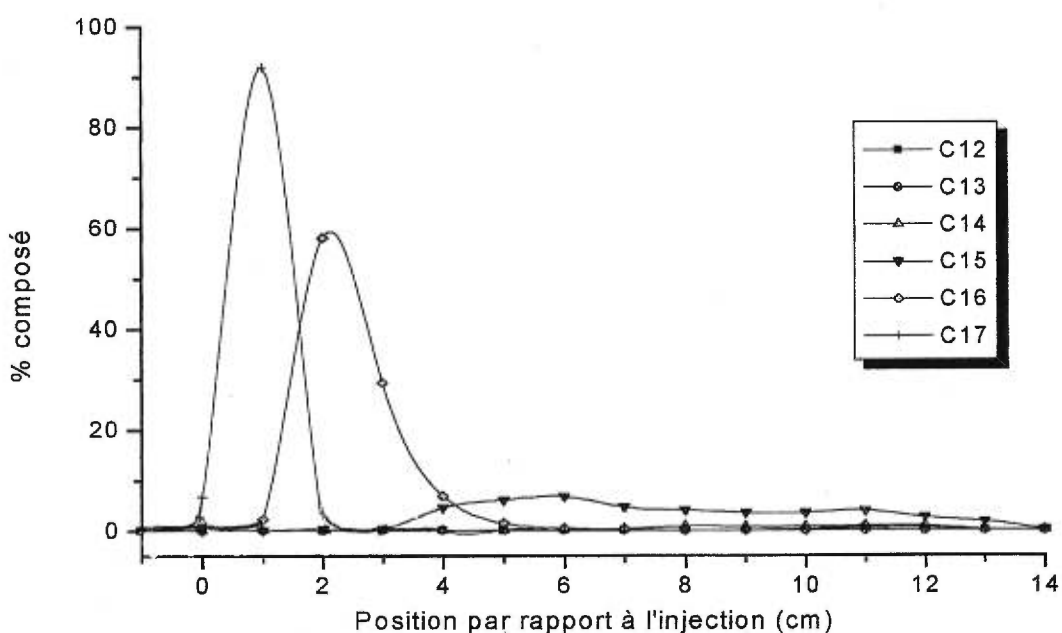


Figure 5.1: Distribution des alcanes linéaires C12-C17 sur la colonne garnie après un balayage à 78°C. Débit: 10 ml/min; vitesse de balayage: 48 mm/min.

Comme l'indique cette figure, on s'aperçoit qu'il y a migration de chacun des composés sous l'influence de la température, du débit de la phase mobile et de la vitesse de balayage du four mobile. Cette migration caractéristique des composés se fait selon un ordre décroissant, les maxima des composés les plus lourds se déplaçant moins rapidement sur la colonne par rapport aux composés les plus légers. Le déplacement du maximum de C17 est en effet de 1 cm, comparativement à 15 cm pour le C12, le C13 et le C14. Cette migration des composés dépend donc de leur température de vaporisation*. Ceci n'est pas surprenant puisque le même phénomène est observé en chromatographie de partage en phase gazeuse sur colonne apolaire. De plus, il est intéressant de remarquer que ces distributions semblent très similaires aux profils de désorption qu'on observe en chromatographie de déplacement thermique⁵⁵. Ceci démontre une certaine similitude entre les deux processus chromatographiques, malgré des différences majeures au niveau du mécanisme de rétention, qui est un mécanisme d'adsorption pure en chromatographie de déplacement thermique. Malgré ces différences, il est intéressant de faire le parallèle entre ces deux techniques chromatographiques puisque cela peut permettre de mieux comprendre le mécanisme de rétention en TCRC.

L'étude des distributions obtenues montrent aussi que celles-ci sont de deux types: gaussienne modifiée exponentiellement ou Poisson (C16 et C17) et étalée presque uniformément (C14 et C15). Ces formes de distributions, qui sont aussi observées en chromatographie de déplacement thermique⁵⁵ et en chromatographie gazeuse de zone²⁸ sont dues à la diffusion lors du processus chromatographique. En effet, deux phénomènes de diffusion sont présents dans le processus chromatographique de la colonne garnie. Le premier est la diffusion due au gradient de concentration obtenu, résultat du gradient de température généré par l'onde thermique du four. Le deuxième est un phénomène de diffusion lors du transfert de masse dans la phase stationnaire. Ce deuxième phénomène est observé parce que le transfert de masse des composés dans la phase stationnaire emprisonnée dans les pores du support chromatographique est plus lent que le transfert de masse des composés dans la phase stationnaire à la surface externe du support.

* Il est juste ici de parler de température de vaporisation puisque les composés étudiés font partie de la même série homologue. Toutefois, si les distributions étudiées étaient celles de composés de différentes familles homologues, il serait plus juste de parler de distributions selon l'énergie de rétention ou énergie de Gibbs.

Pour vérifier la reproductibilité de ces distributions en fonction de la quantité de composés, les distributions ont été déterminées avec des quantités de composés variant de 5 à 200 ng/composé. Ces expériences ont permis du même coup de valider le domaine de la linéarité du processus chromatographique pour une seconde fois. Quelques-unes des distributions obtenues sont présentées à la figure 5.2 (page 63). L'observation des courbes permet de vérifier que les mêmes profils de migration sont obtenus sur tout le domaine de quantité étudié. Cependant, des variations de 10-20 % sont observées au niveau des intensités de C16 et C17, accompagnées de variations de largeurs de profils de 1 cm. Ces variations peuvent être dues à la perte de phase stationnaire, causée par des balayages répétés de la zone mobile chauffée à 250°C. En effet, lors de balayages répétés à une telle température, la zone mobile entraîne la phase stationnaire avec elle et cette perte de phase stationnaire augmente la désorption sur la colonne, ce qui résulte en des distributions plus évasées dont l'intensité est plus faible, tel qu'observée ici sur les distributions de 5 et 10 ng de C16 et C17. Ces variations peuvent aussi être dues à des vitesses d'injection variables. Ces vitesses variables affectent le niveau de retour des composés vers l'arrière (*backflash*) lors de l'injection, ce qui affecte les distributions obtenues. Ce phénomène est d'ailleurs facilement observable lorsqu'on compare les distributions de 50 et 100 ng de C17 avec les distributions de 5, 10 et 200 ng de C17. Les distributions de 50 et 100 ng de C17 font trois centimètres de largeur tandis que les trois autres distributions en font quatre. Enfin, des variations de débit du gaz vecteur, causée par des variations de la pression du système, peuvent aussi être la cause des déviations observées. Ces variations de pression sont causées par l'utilisation de colonnes de perméabilité différente.

Malgré ces déviations, les résultats obtenus permettent de conclure que la reproductibilité des résultats obtenus est satisfaisante, de même que la linéarité de la désorption. Cette dernière constatation vient confirmer les résultats présentés précédemment sur la linéarité de désorption. Enfin, la mesure de ces distributions est d'une double utilité puisque celles-ci servent d'expérience-référence dans l'évaluation de l'effet des paramètres expérimentaux du TCRC sur la distribution des composés dans la colonne garnie.

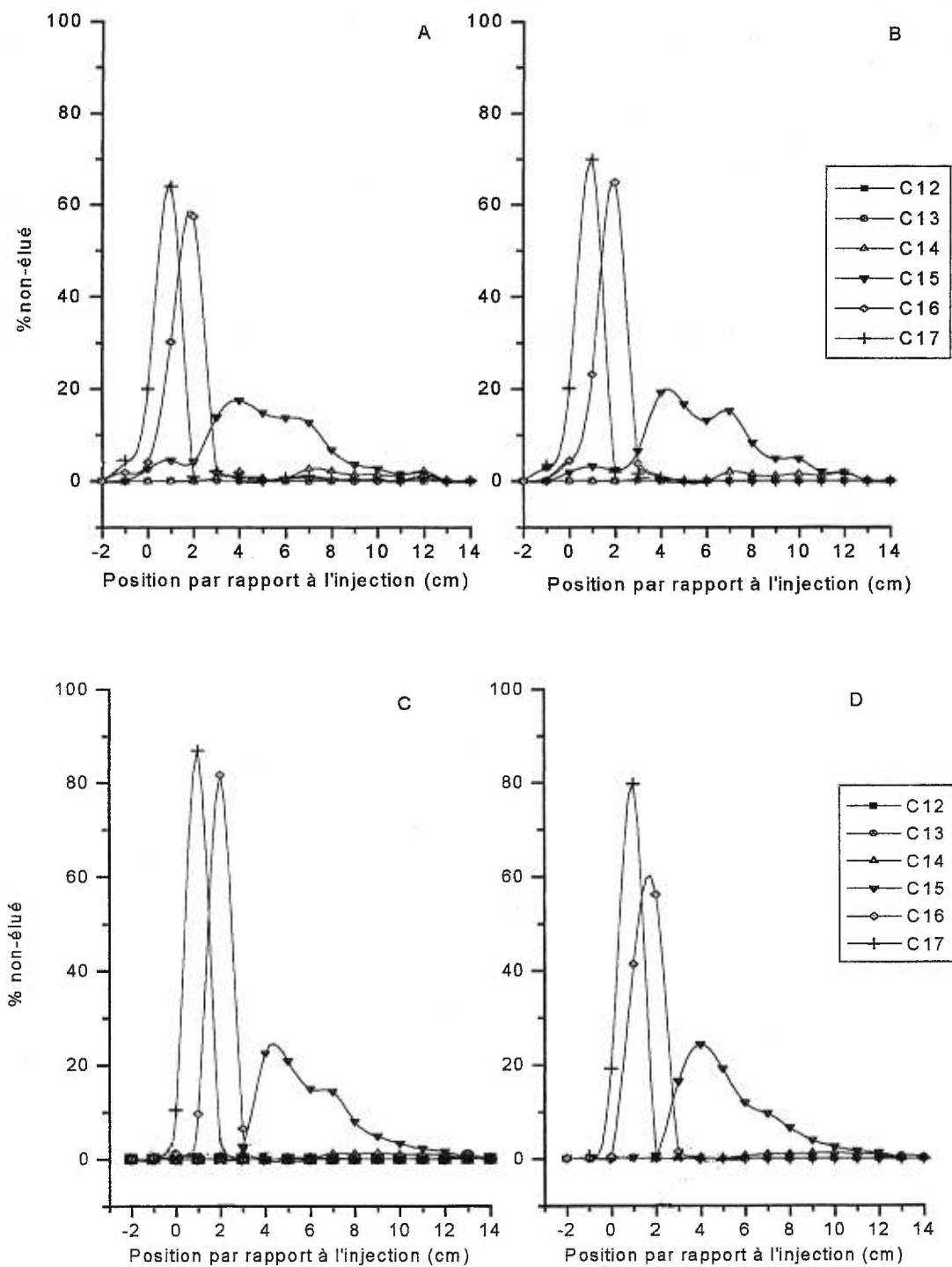


Figure 5.2: Distributions de (A) 5 ng, (B) 10 ng, (C) 50 ng et (D) 200 ng des n-alcane C12 à C17 sur la colonne garnie après un balayage à 78°C. Débit: 10 ml/min; vitesse de balayage: 48 mm/min.

5.1.2. Étude de l'influence du nombre de composés sur la migration de composés dans la colonne garnie

L'analyse des distributions obtenues avec le mélange des six alcanes linéaires a permis de vérifier qu'il y a migration caractéristique des composés selon leur température de vaporisation. Pour vérifier si ces migrations de composés s'effectuaient de façon dépendante les uns des autres comme en chromatographie de déplacement thermique, le même genre de distributions a été réalisé de nouveau mais en modifiant le nombre de composés. Des distributions ont donc été mesurées avec un mélange de 100 ng d'alcane linéaires composés de C12, C13, C14, C15 et C17, la présence de C16 ayant été omise volontairement pour vérifier si son absence allait modifier la migration des autres alcanes présents sur la colonne. Ces distributions ont ensuite été comparées avec les distributions obtenues précédemment pour vérifier si la position des maxima et la forme des pics chromatographiques avaient changé en l'absence de C16. Dans le cas contraire, cela aurait signifié que les composés migrent de façon non indépendante les uns des autres sur la colonne garnie, comme c'est le cas en chromatographie de déplacement⁵⁵ où les conditions chromatographiques sont telles que les composés migrent en se déplaçant les uns les autres.

De plus, pour confirmer les résultats obtenus avec le mélange C12 à C15 et C17, des distributions de C16 seul et en présence de deux autres alcanes (C15 et C17) ont été comparées entre elles pour vérifier si elles étaient modifiées par la présence des deux autres alcanes.

Les distributions obtenues avec le mélange des cinq alcanes C12 à C15 et C17 sont présentées à la figure 5.3 (page 65). L'observation de ces distributions montre clairement la très grande similitude entre ces distributions et celles obtenues précédemment avec le mélange des six alcanes C12-C17 (expérience-référence), tant au niveau des positions que de la hauteur des maxima. La seule différence est l'absence de pic pour le C16, celui-ci ne faisant pas parti du mélange. Les résultats de cette expérience démontrent que le nombre de composés injectés dans la colonne n'influence pas la migration des composés sur ce domaine. Cette migration peut donc être considérée indépendante pour chacun des composés, en autant que le volume gazeux compris dans la zone chauffée par le four ne soit pas saturé par un trop grand nombre de molécules en phase gazeuse à la température de balayage utilisée.

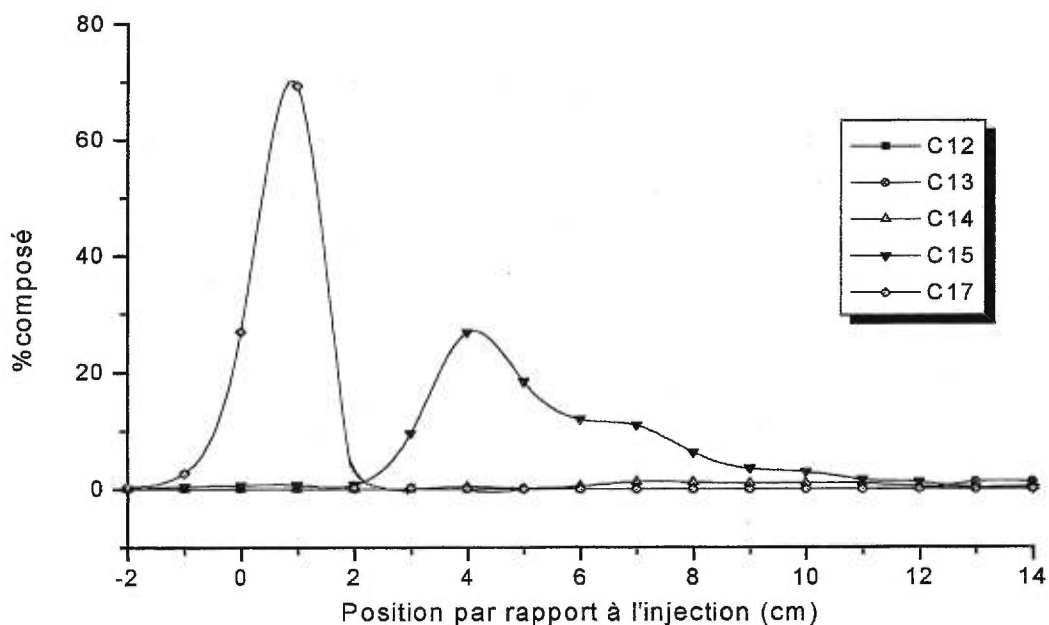


Figure 5.3: Distribution de C12, C13, C14, C15 et C17 sur la colonne garnie après un balayage à 78°C. Débit: 10 ml/min; vitesse de balayage: 48 mm/min.

L'analyse des distributions obtenues sur la colonne garnie avec les mélanges contenant les alcanes C15, C16 et C17 démontre aussi cette hypothèse. En effet, l'observation des dites distributions (figure 5.4, page 67) permet de vérifier que la distribution du C16 sur la colonne garnie est toujours la même, malgré la présence ou l'absence de C15 et C17. Toutefois, pour confirmer le fait que le processus de migration sur la colonne garnie soit un processus indépendant du nombre de composés présents sur la colonne, il est essentiel de réaliser une étude plus approfondie du sujet en augmentant le nombre et la quantité de composés injectés de même que les combinaisons de composés injectés simultanément.

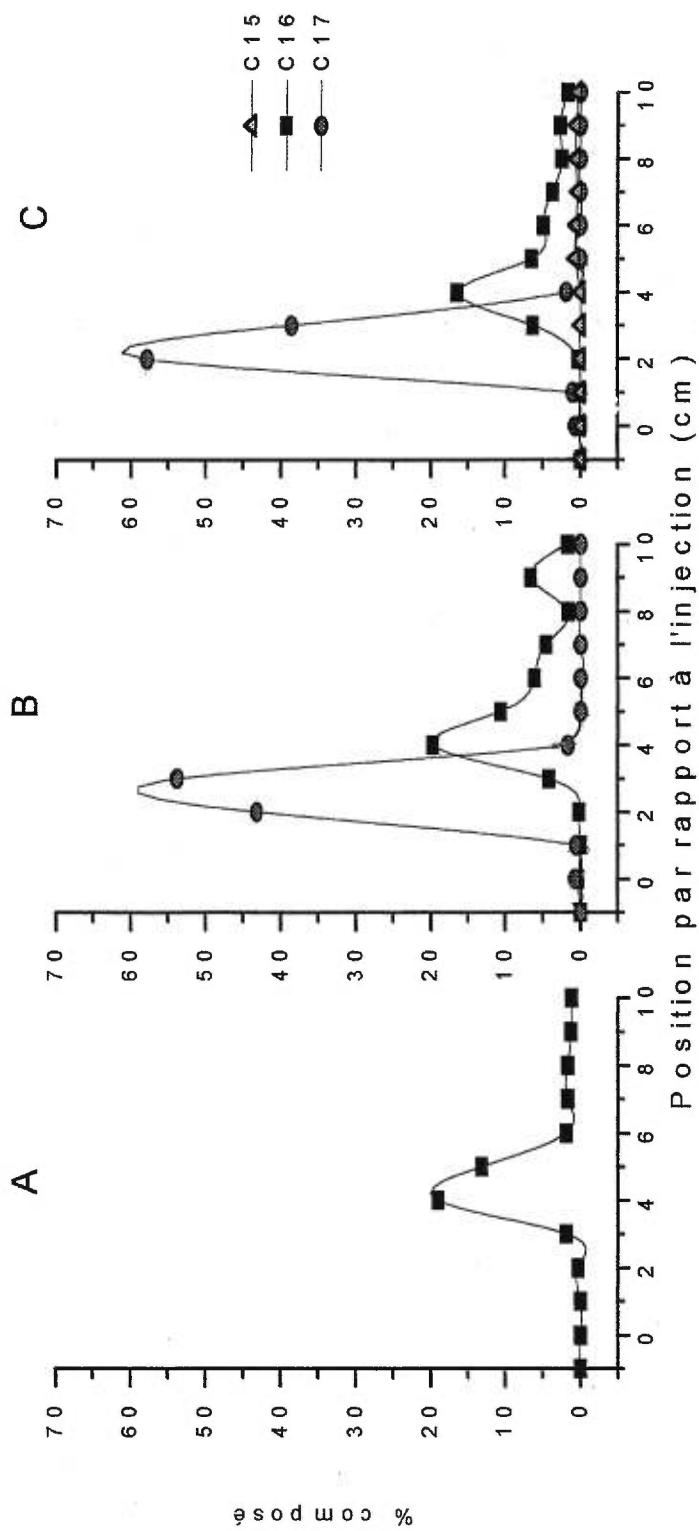


Figure 5.4: Distribution de (A) C16, (B) C16 et C17, C) C15, C16 et C17 sur la colonne garnie* après un balayage à 78°C. Débit: 10 ml/min; vitesse de balayage: 48 mm/min.

* La désorption du C16 est plus importante ici que dans les distributions présentées précédemment parce que la colonne contenait moins de phase stationnaire que les colonnes standardisées employées normalement, ce qui augmente la migration des composés sur la colonne.

5.2. ÉTUDE DES PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX AFFECTANT LA DÉSORPTION DES COMPOSÉS DANS LA COLONNE GARNIE

Les paramètres expérimentaux qui ont été étudiés sont la température, le débit de la phase mobile, la vitesse de balayage, la combinaison de ces paramètres et le nombre de balayages successifs. De plus, les profils thermiques des deux fours mobiles utilisés pour réaliser ces expériences ont été mesurés pour évaluer les températures obtenues au centre de la colonne garnie et la largeur des ondes de chaleurs correspondantes.

5.2.1. Mesures des profils thermiques de la zone mobile des prototypes de première et de deuxième génération de chromatographe TCRC sous différentes conditions expérimentales

Pour étudier l'influence des paramètres expérimentaux sur la désorption des composés et comparer la désorption expérimentale avec la simulation, il s'est avéré nécessaire de mesurer les profils thermiques de la zone mobile du TCRC de première et deuxième génération. Ceci dans le but de déterminer la température au centre des colonnes garnies de même que la forme et la largeur de l'onde thermique de la zone mobile sous les différentes conditions expérimentales, ces données étant essentielles au fonctionnement du logiciel de simulation. De plus, une courbe d'étalonnage de la température au centre des colonnes garnies sous les différentes conditions utilisées a été créée avec les données obtenues. Cette courbe permet de connaître la température de commande de la zone mobile à demander pour une température de colonne donnée.

Les profils thermiques de la zone mobile du premier prototype ont été mesurés pour quatre valeurs de débits du gaz vecteur, une vitesse de balayage et des températures de la zone mobile de 100, 200 et 300°C. La figure 5.5 (page 68) montre ces profils, réalisés sous des débits de 4, 5, 7 et 10 ml/min et une vitesse de 48 mm/min. Notons tout d'abord qu'il y a superposition presque complète des profils réalisés à la même température, sous les conditions de débit. Ceci implique que le débit de la phase mobile influence très peu la température au centre de la colonne et que le transfert de chaleur entre le four et les composés dans la colonne se fait par les parois de verre et le garnissage de la colonne plutôt que par le gaz vecteur. De plus, les profils mesurés sont presque

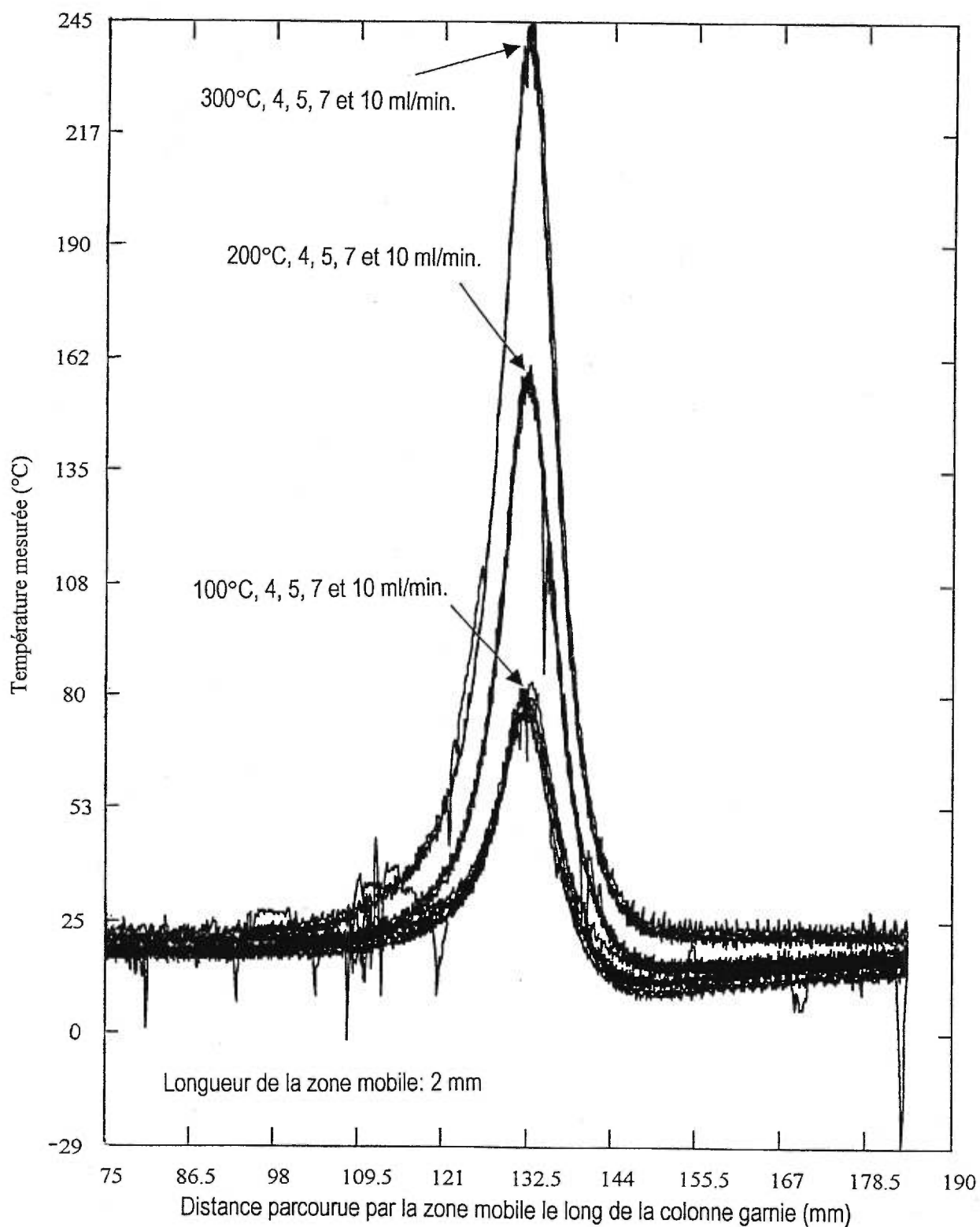


Figure 5.5: Profils thermiques de la zone mobile du TCRC-FID se déplaçant le long de la colonne garnie. Températures de four mobile: 100, 200 et 300°C. Débits de la phase mobile: 4, 5, 7 et 10 ml/min; vitesse de déplacement de la zone mobile: 48 mm/min.

symétriques, la température en arrière du four mobile étant légèrement inférieure à celle en avant du four, dû au système de refroidissement à l'eau (18°C) placé à l'arrière du four. Enfin, la largeur des profils thermiques mesurée à 10 % de leur hauteur respective est de 15 mm à 100°C, 16 mm à 200°C et 17 mm à 300°C.

La courbe d'étalonnage de la température au centre des colonnes garnies lors d'un balayage de la zone mobile du TCRC-FID à 48 mm/min sous des débits de 4, 5, 7 et 10 ml/min est présentée à la figure 5.6. Cette courbe démontre une linéarité des températures au centre de la colonne et des températures de balayage de la zone mobile du TCRC-FID. Cette linéarité doit toutefois être mise en doute puisque le nombre de mesures des températures est ici insuffisant pour démontrer une linéarité absolue. De plus, cette courbe permet d'observer que les températures obtenues au centre de la colonne lors de balayages à 48 mm/min ne font pas plus de 75 % de la température de commande de la zone mobile. Enfin, la précision des mesures est satisfaisante, les différences de température obtenues étant inférieures à 5°C, exception faite des deux données les plus éloignées de la régression linéaire. L'écart -type de la courbe obtenue est de 1,99, ce qui correspond à une erreur de 2°C.

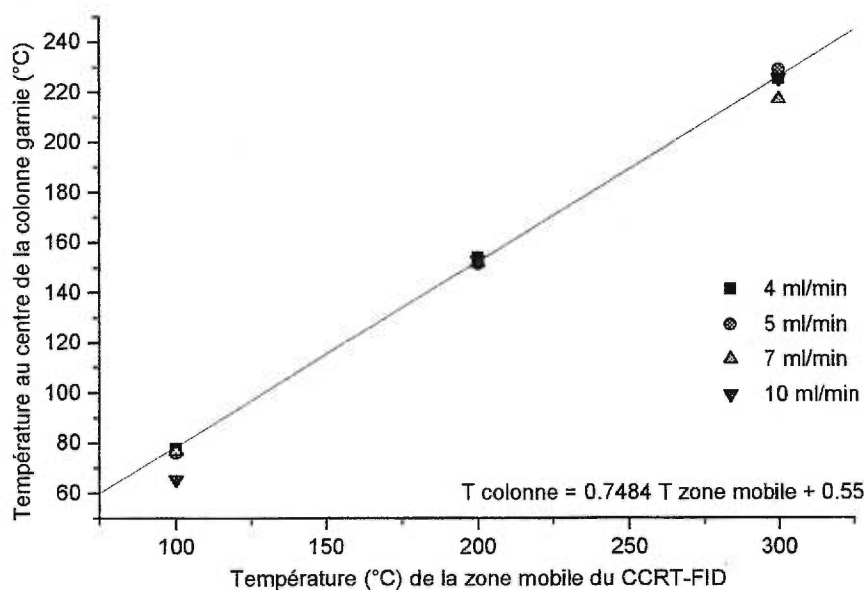


Figure 5.6: Courbe d'étalonnage des températures de balayage de la zone mobile du TCRC-FID. Débits: 4, 5, 7 et 10 ml/min; vitesse de balayage: 48 mm/min.

De même, les profils thermiques de la zone mobile du prototype de deuxième génération ont aussi été mesurés puisque certaines des expériences réalisées dans le cadre de ce projet de recherche l'ont été sur ce dernier. Il est donc essentiel de connaître les températures obtenues au centre des colonnes garnies avec ce prototype et de vérifier la forme de l'onde thermique, puisque celle-ci influence les distributions de composés sur la colonne. Les profils ont donc été mesurés, sous trois conditions de débit de phase mobile et de vitesse de balayage de la zone mobile et cinq températures différentes, allant de 50 à 250°C. Quelques-uns des profils obtenus avec cette nouvelle zone mobile sont présentés à la figure 5.7 (page 71). Cette figure permet d'observer la forme de l'onde thermique obtenue. Cette forme est moins adéquate que celle du prototype de première génération puisqu'on observe une forme binodale, dû à une zone d'air chaud à l'avant du four créé par un mauvais positionnement du système de refroidissement à l'air installé à l'avant et à l'arrière du four. La température de cette zone d'air propulsé à l'avant du four n'est pas très élevée. Ce phénomène ne devrait donc pas affecter les profils de migration des composés réalisés avec cette zone mobile. Cependant, pour éviter toute influence de ce phénomène sur les résultats futurs, la zone mobile de la version améliorée du prototype de deuxième génération sera modifiée pour éliminer ce phénomène.

D'autre part, la largeur des ondes thermiques mesurée à 10 % de leur hauteur respective est de 10 mm. Cette largeur d'onde est plus faible que celle de la zone mobile du prototype de première génération, dû à l'ajout sur le prototype de deuxième génération d'un système de refroidissement à l'avant de la zone mobile.

Les courbes d'étalonnage de la température au centre des colonnes garnies lors de balayages de la zone mobile du TCRC-MS à 48, 72 et 96 mm/min sont présentées à la figure 5.8 (page 72). Cette figure démontre la non-linéarité des températures au centre de la colonne et des températures de balayage de la zone mobile du TCRC-MS. Cependant, comme sur le prototype TCRC-FID, la précision des mesures est satisfaisante, les différences de température obtenues étant inférieures à 4°C. De plus, les courbes présentées montrent une chute de température de 9 à 29 % l'augmentation des vitesses de balayages. Enfin, la comparaison de ces courbes avec celles obtenues avec la zone mobile du TCRC-FID démontre que la température au centre des colonnes pour une température de commande de la zone mobile donnée est approximativement la même.

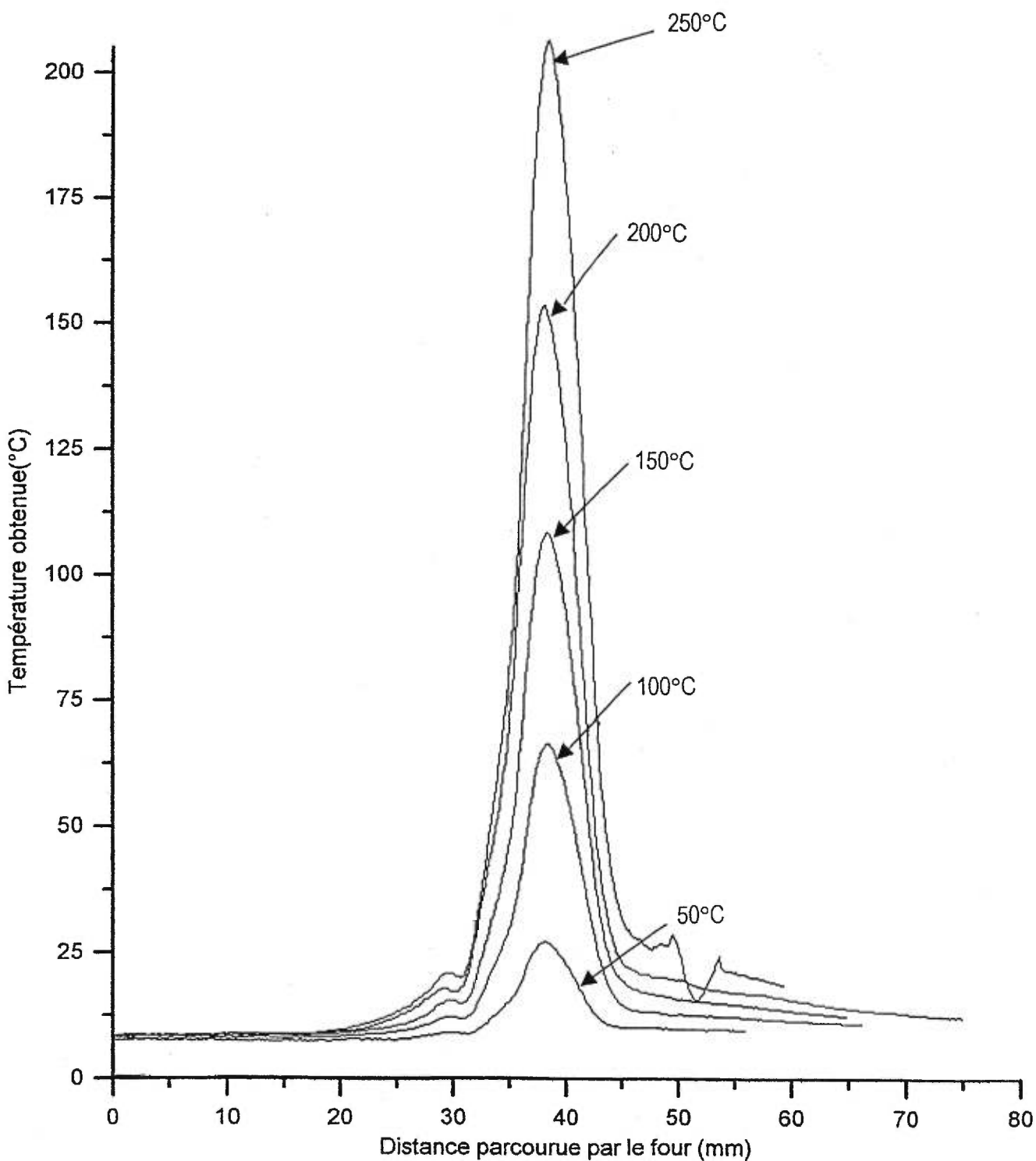


Figure 5.7: Profils thermiques de la zone mobile du prototype de deuxième génération se déplaçant le long de la colonne garnie. Températures du four mobile: 50, 100, 150, 200 et 250 °C. Débit de la phase mobile: 4 ml/min; vitesse de balayage: 48 mm/min.

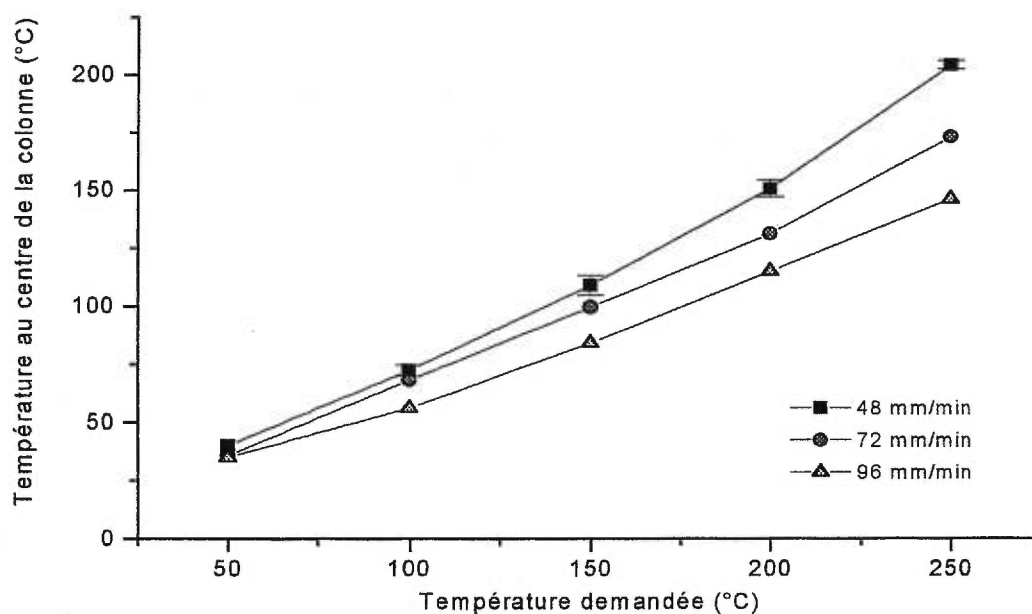


Figure 5.8: Courbe d'étalonnage des températures de balayage du TCRC-MS.

5.2.2. Étude de l'influence de la température de la zone mobile sur la distribution de composés dans la colonne garnie

5.2.2.1. Résultats expérimentaux

En chromatographie en phase gazeuse, le volume de rétention d'un composé dépend directement de la température de la colonne chromatographique. Ce principe s'applique aussi à la chromatographie à couplage et résolution temporels et on peut donc s'attendre à ce que la désorption des composés dans la colonne garnie soit aussi affectée par la température. Deux valeurs de températures sont toutefois à considérer ici puisque les composés subissent deux températures, soit la température ambiante autour de la colonne et la température de la zone mobile. La première étant à toute fin pratique la température de la pièce, son influence sur la désorption des composés peu volatils est très faible dans le cas du prototype de première génération, et ce, même lorsque le four du chromatographe est porté à haute température (280°C). Cette température crée une augmentation de la température ambiante autour de la colonne de seulement 2 à 3°C. Dans le cas du prototype de deuxième génération, la température ambiante

observée autour de la colonne peut atteindre 40°C. Cette augmentation est causée par le positionnement horizontal et plus compact de la colonne, ce qui rapproche celle-ci de la source de chaleur. De même, l'isolation insuffisante entre le four du chromatographe et l'injecteur TCRC contribue aussi à l'augmentation de la température ambiante autour de la colonne. Pour contrôler la température, tout le premier étage du TCRC-MS (aussi appelé injecteur TCRC), sera placé à l'intérieur d'une chambre ventilée dans la version améliorée du prototype de deuxième génération.

L'effet de la température du four mobile sur la désorption des composés a été vérifié par trois séries d'expériences. Dans un premier temps, la désorption d'un seul composé a été étudié à l'aide des distributions obtenues pour ce composé, après un balayage de la colonne à trois températures différentes. La figure 5.9 rapporte les distributions obtenues pour le nonadécane après des balayages à 105, 109 et 112°C.

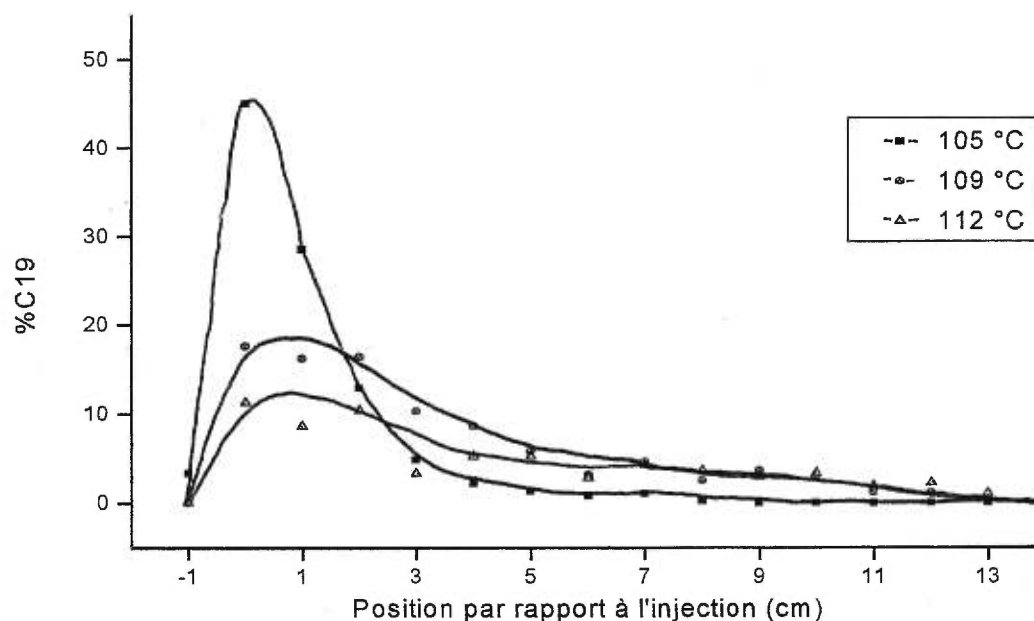


Figure 5.9: Distribution du C19 sur la colonne garnie après un balayage à 105, 109 et 112°C. Débit: 10 ml/min; vitesse de balayage: 48 mm/min.

L'observation de ces distributions de C19 permet de vérifier deux phénomènes. Tout d'abord, l'augmentation de température favorise la désorption des composés, tel qu'observé en chromatographie en phase gazeuse. D'autre part, la largeur de la bande de désorption augmente avec la température.

Dans un deuxième temps, pour vérifier si la température avait la même influence sur la migration d'un mélange de composés, un balayage de la colonne contenant le mélange d'alcane C12 à C17, soit le même mélange que celui de l'expérience-référence présentée dans la section 5.1, a été réalisé à 71°C, une température de 7°C inférieure à celle de l'expérience-référence. La figure 5.10 présente les résultats obtenus. Cette figure représente les profils de migration des six hydrocarbures du mélange, après un balayage du four à 71°C, aux conditions expérimentales de l'expérience-référence.

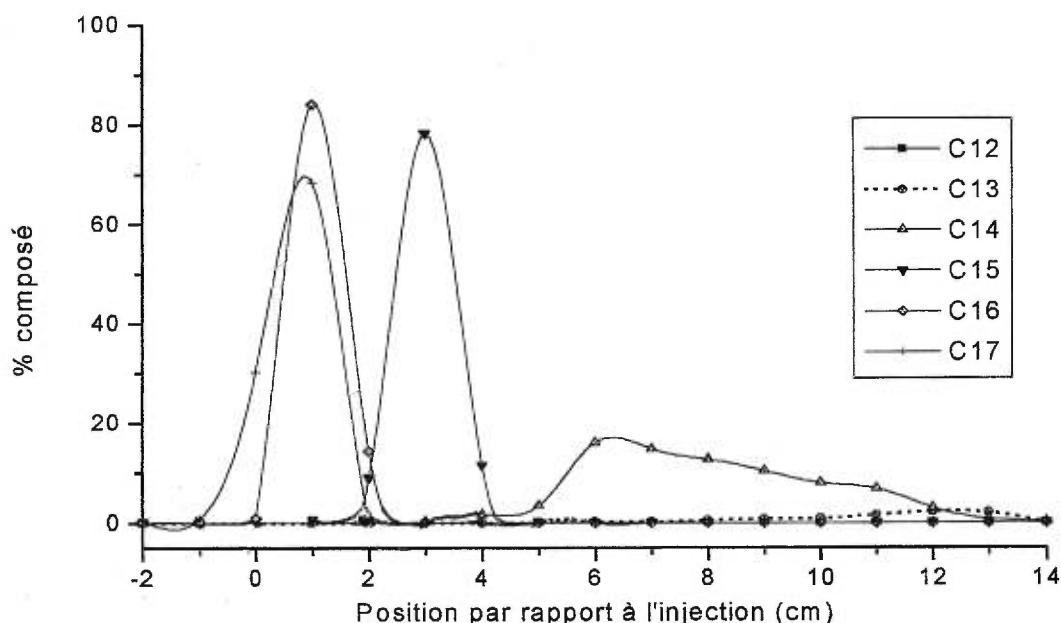


Figure 5.10: Distributions des alcanes C12-C17 sur la colonne garnie après un balayage à 71°C. Débit: 10 ml/min, vitesse de balayage: 48 mm/min.

La comparaison de ces résultats avec ceux reportés à la figure 5.1 (page 60, expérience-référence) permet d'observer que la migration des composés sur la colonne est moins importante après un balayage à 71°C qu'après un balayage à 78°C. En effet, les maxima des profils de migration du C15 et du C16 sont observés à un et trois centimètres respectivement du point d'injection, contrairement à deux et quatre centimètres dans le cas du balayage à 78°C. Les maxima se sont donc moins déplacés lors de cette expérience que dans l'expérience-référence. De plus, une partie beaucoup plus importante de C14 est restée sur la colonne. On peut donc conclure que la diminution de la température de balayage diminue la migration des composés dans la colonne et

inversement. Cette moins grande migration modifie la position des composés sur la colonne. Ce phénomène de positionnement ne semble toutefois s'appliquer qu'à l'analyse de mélanges de composés, la position des maxima de nonadécane ne se déplaçant pas avec l'augmentation de température. Ceci implique qu'il peut y avoir une relation entre la désorption des composés lorsqu'ils sont en présence les uns des autres, malgré que les expériences présentées dans la section 5.1 n'aient pu démontrer l'existence de ce phénomène.

5.2.2.2. Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux calculés par le programme de simulation

La comparaison des résultats expérimentaux présentés ci-dessus avec les données calculées par le programme de simulation pour les mêmes conditions de température a pour but de vérifier si l'influence de la température sur les données de simulation calculée par le programme est comparable à son influence sur les données expérimentales. Les distributions du nonadécane à 105°C, 109°C et 112°C obtenues expérimentalement (figure 5.9, page 74), ainsi que leur pourcentage de désorption correspondant, sont donc comparées avec les données calculées par le programme pour ce même composé, aux mêmes conditions. Les pourcentages de désorption expérimentaux et calculés par le programme sont présentés au Tableau V.I.

Tableau V.I: Pourcentages de désorption expérimentaux et simulés du nonadécane à trois températures.

Température expérimentale (°C)	Pourcentage de désorption expérimental	Pourcentage de désorption simulé	Température ajustée pour simuler le % de désorption ($\pm 0,4$ %)*
105 \pm 5	0 \pm 0,3	0	-
109 \pm 5	5,0 \pm 0,3	0	111,6
112 \pm 5	33,7 \pm 0,3	7,0	114,5

* Écart entre le pourcentage de désorption expérimental et simulé

L'observation de ces données nous permet de vérifier qu'il y a des différences entre les données simulées obtenues et les données expérimentales lorsqu'on utilise les températures expérimentales dans le programme. En effet, les pourcentages de désorption simulées du nonadécane à 109 et 112°C sont de 0 et 7 %, comparativement à 5 et 33,7 % de désorption expérimentale. Pour déterminer l'importance des variations obtenues, les valeurs de température entrées dans le programme ont été modifiées pour faire coïncider les pourcentages de désorption calculés par le programme avec les résultats expérimentaux. Les valeurs de température ainsi obtenues sont présentées dans la quatrième colonne du Tableau V.I. Comme le Tableau l'indique, la température pour obtenir une désorption de 5 % est de 111,6°C plutôt que 109°C. De même, la température pour obtenir une désorption de 33,7 % est de 114,5°C plutôt que 112°C. Ces différences de température pour obtenir la même désorption sont relativement faibles. Le paramètre température du programme de simulation est donc adéquat. De plus, l'erreur expérimentale sur les mesures de température au centre de la colonne (décrites dans la section 5.2.1.) étant d'environ 5 %, les différences de température obtenues peuvent par conséquent provenir de cette erreur. De même, les valeurs d'enthalpie et d'entropie de vaporisation utilisées dans le programme pour calculer les pourcentages de désorption ayant elles aussi été obtenues expérimentalement, elles contribuent elles aussi aux erreurs expérimentales.

Outre le pourcentage de désorption, la forme et la largeur des distributions simulées par le programme peuvent être comparées aux résultats expérimentaux. La figure 5.11A (page 77) illustre les distributions simulées. La comparaison de ces distributions avec celles obtenues expérimentalement (figure 5.11B, page 77 ou 5.9, page 73) montre que les types de distribution sont très similaires, la position des maxima et la largeur des distributions étant presque identiques.

Toutes ces observations permettent donc de conclure que le paramètre température du programme de simulation est adéquat pour l'obtention de calculs de simulation très comparables aux résultats expérimentaux lorsqu'un composé est injecté seul.

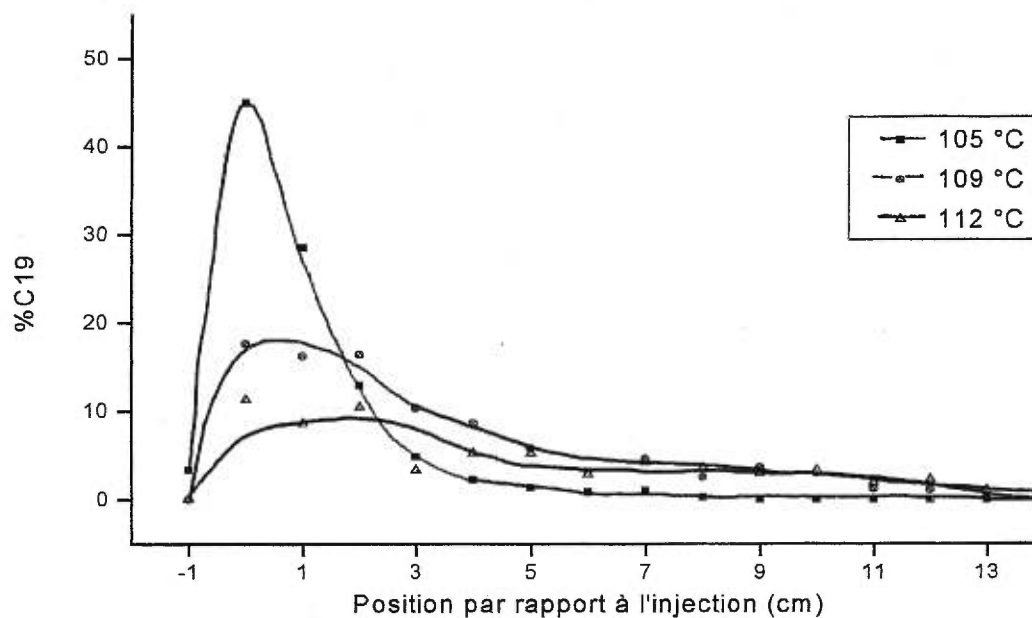


Figure 5.11A: Distribution de C19 sur la colonne gamie après un balayage à 105, 109 et 112°C. Débit: 10 ml/min; vitesse de balayage: 48 mm/min.

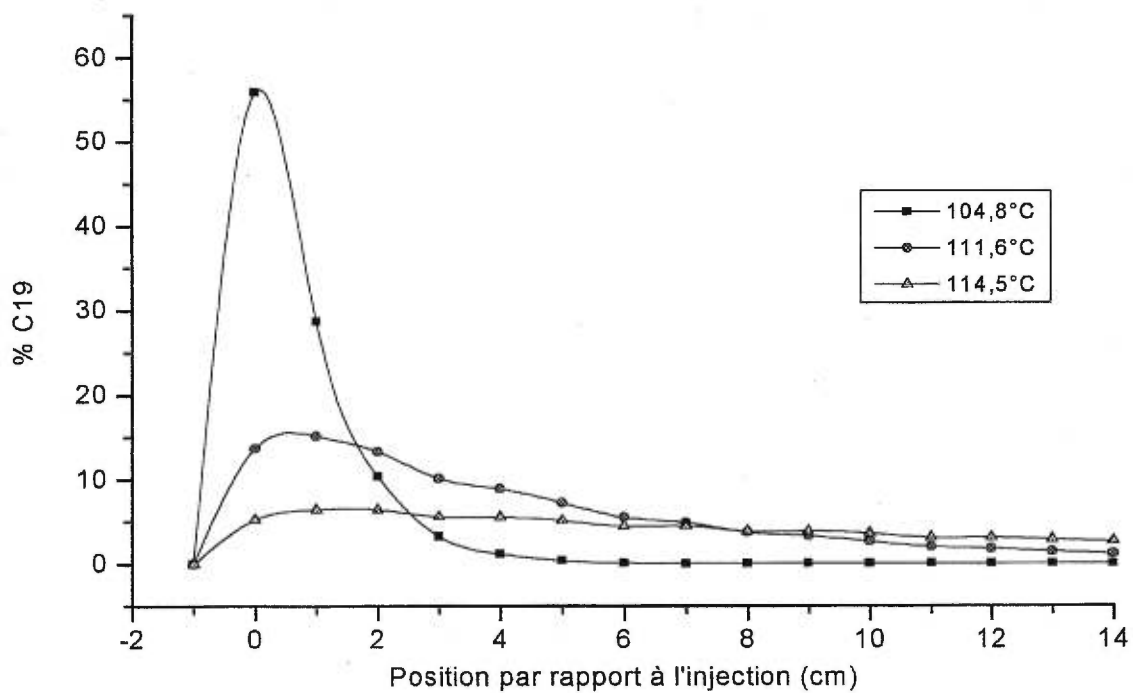


Figure 5.11B: Distributions de C19 simulées à 104,8, 111,6 et 114,5°C. Débit: 10 ml/min, vitesse de balayage: 48 mm/min.

5.2.3. Étude de l'influence de la variation du débit de la phase mobile sur la désorption des composés.

5.2.3.1. Résultats expérimentaux

Le but de cette étude a été de vérifier que la désorption des composés augmente avec l'augmentation du débit de la phase mobile, en accord avec la théorie proposée pour l'extraction des composés sur la colonne garnie. De plus, cette étude a permis de vérifier si la désorption en fonction du débit en TCRC se comporte de la même façon qu'en chromatographie de déplacement thermique, technique dans lequel le débit de la phase mobile affecte énormément l'élution des bandes de composés. Dans cette technique, lorsque le débit de la phase mobile diminue, l'élution devient moins importante et une meilleure séparation est obtenue. De même, la littérature sur le sujet⁵⁶ indique que lorsque le débit est très important, l'élution d'un composé se fait de façon non-symétrique. La bande d'élution se détériore alors en un pic dissymétrique montrant une traînée importante, dû à l'élution précoce des zones de hautes concentrations. Seules les zones de faibles concentrations sont alors déplacées par la zone thermique⁵⁶, les zones de hautes concentrations éluant en avant du four.

Pour vérifier toutes les hypothèses proposées et les observations mentionnées ci-dessus, deux séries d'expériences ont été réalisées. Tout d'abord, l'influence du débit sur la distribution d'un composé, le nonadécane (C19), a été étudiée. Les distributions de C19 après un balayage du four à 112°C sous des variations de débit de 4, 5, 7, 10 et 13 ml/min ont donc été mesurées. Les résultats présentés à la figure 5.12 (page 79) montrent que la désorption augmente avec l'augmentation du débit. De plus, la reproductibilité des résultats est démontrée par les déviations standards des deux essais réalisés sous un débit de 7 ml/min. Les coefficients de variation des quantités de nonadécane dans chaque centimètre de colonne se situent entre 0,2 et 7 %. Enfin, la figure montre que plus la désorption est importante, plus la distribution s'élargit. De plus, la dissymétrie des pics obtenus augmente avec les débits. Toutefois, il n'est pas possible d'affirmer à ce moment que la dissymétrie est causée par la désorption précoce des zones de hautes concentrations, tel qu'observé en chromatographie de déplacement. Il faudra étudier ce phénomène de façon plus approfondie pour en vérifier la provenance.

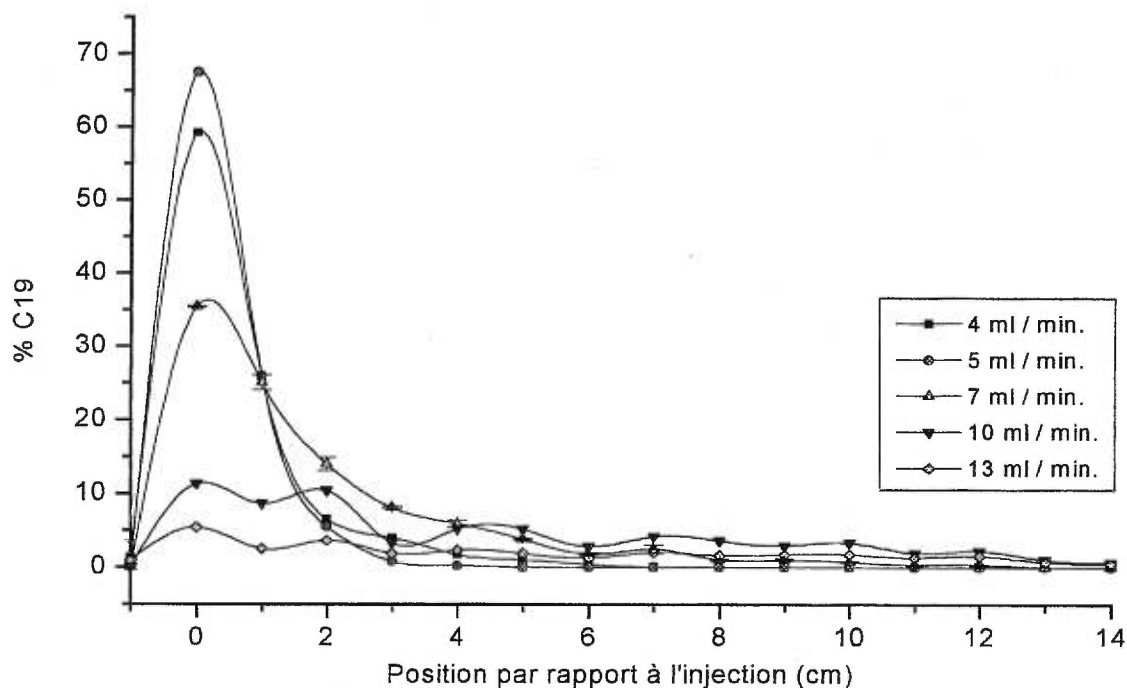


Figure 5.12: Distributions de C19 sur la colonne garnie après un balayage à 112°C, sous un débit de 4, 5, 7, 10 et 13 ml/min. Vitesse de balayage: 48 mm/min.

Pour vérifier si les mêmes observations peuvent être faites avec un mélange de composés, une deuxième série d'expériences a été réalisée, dans laquelle l'effet du débit sur la distribution du mélange d'alcane C12 à C17, présentée antérieurement aux figures 5.1 et 5.2 (pages 61 et 64) a été étudié. Les distributions obtenues sont présentées à la figure 5.13 (page 80). Ces distributions ont été réalisées sous les conditions expérimentales de l'expérience-référence (figure 5.1, page 61), exception faite du débit de la phase mobile qui est passé de 10 à 4 ml/min. La comparaison des deux figures démontre que la migration des composés est moins importante lorsqu'on diminue le débit.

De plus, la diminution du débit améliore la séparation, tel qu'observé en chromatographie de déplacement thermique, puisque la majorité du C14 ne désorbe plus de la colonne avec le C12 et le C13 et se retrouve donc séparé de ces deux composés.

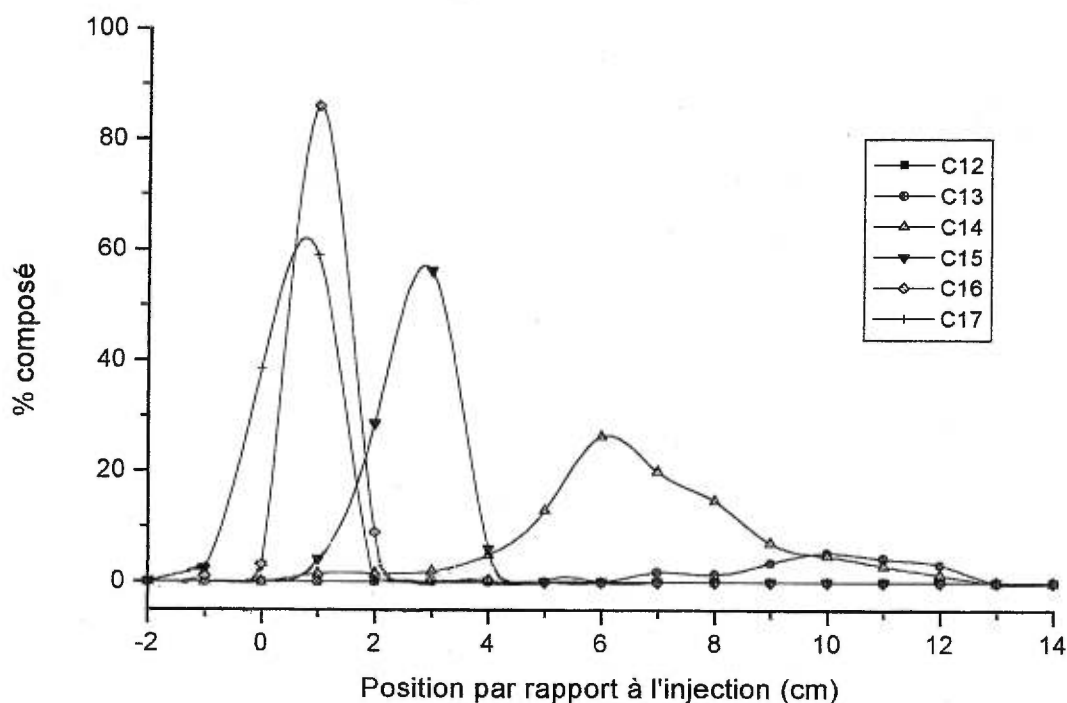


Figure 5.13: Distribution des alcanes C12-C17 sur la colonne garnie après un balayage à 78°C, sous un débit de 4 ml/min. Vitesse de balayage: 48 mm/min.

5.2.3.2. Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux calculés par le programme de simulation.

La comparaison des résultats expérimentaux avec les données calculées par le programme de simulation a pour but de valider le paramètre débit de la phase mobile du programme de simulation, qui, comme il en a été discuté au Chapitre 2, intervient dans le nombre d'extractions par plateaux effectués lors d'un balayage du four (équation 2-6).

Des simulations ont donc été effectuées pour des températures de 112°C, des débits de 4, 5, 7, 10 et 13 ml/min et une vitesse de balayage de 48 mm/min, soient les mêmes conditions expérimentales que les distributions présentées à la figure 5.12 (page 79). Les données de simulation ainsi obtenues sont présentées au Tableau V.II. Encore une fois ici, l'observation de ces données démontrent des différences avec les données expérimentales. Ces différences sont dues

en partie à l'erreur expérimentale sur la mesure de température (5°C). Pour déterminer la similitude des données expérimentales et simulées concernant le débit, il est préférable d'éliminer cette influence de l'erreur expérimentale sur la température. Des simulations ont donc été refaites avec une température de 114,5°C, température qu'on juge correspondante à une température au centre de la colonne de 112°C puisqu'elle a fourni les résultats simulés se rapprochant le plus des résultats expérimentaux lors la comparaison des résultats expérimentaux et simulés concernant l'influence de la température. Les calculs de simulation avec cette température sont présentés au Tableau V.II. D'après ces données, on observe une bonne corrélation entre les données

Tableau V.II: Pourcentage de désorption expérimentaux et simulés du nonadécane pour cinq débits de phase mobile.

Débit de la phase mobile (ml/min)	Pourcentage de désorption expérimental	Pourcentage de désorption simulé à 112°C	Pourcentage de désorption à 114,5°C
4	0	0	0
5	0	0	0
7	0	0	0
10	33,7	7,0	33,9
13	56,5	42,8	73,0

expérimentales et simulées, exception faite de la désorption sous un débit de 13 ml/min, pour lequel la désorption simulée est plus importante que la désorption obtenue expérimentalement. Cependant, ces études étant exploratoires, d'autres comparaisons expériences-simulation devront être réalisées pour vérifier si cette observation est justifiée. Il sera alors intéressant d'apporter les corrections nécessaires au programme s'il y a lieu.

En ce qui concerne la forme des distributions expérimentales et simulées obtenues ici, leur comparaison montre que celles-ci sont similaires, comme le démontre la comparaison de la figure

5.12 (page 79) avec les distributions simulées présentées à la figure 5.14. Toutefois, la largeur des distributions démontre des différences. En effet, la distribution simulée pour le débit de 4 ml/min est plus étroite que la distribution expérimentale et les distributions simulées aux débits de 10 et 13 ml/min sont plus étendues. Quant à la largeur des distributions simulées à 5 et 7 ml/min, elles sont semblables aux résultats expérimentaux. Ces observations semblent donc démontrer que le programme de simulation calcule un élargissement des profils de désorption plus important que les données expérimentales avec les débits de valeur égale ou supérieure à 10 ml/min et qu'il sous-estime l'élargissement des bandes de désorption pour des valeurs de débits égales ou inférieures à 4 ml/min. Ceci devrait toutefois aussi être appuyé par d'autres données expérimentales.

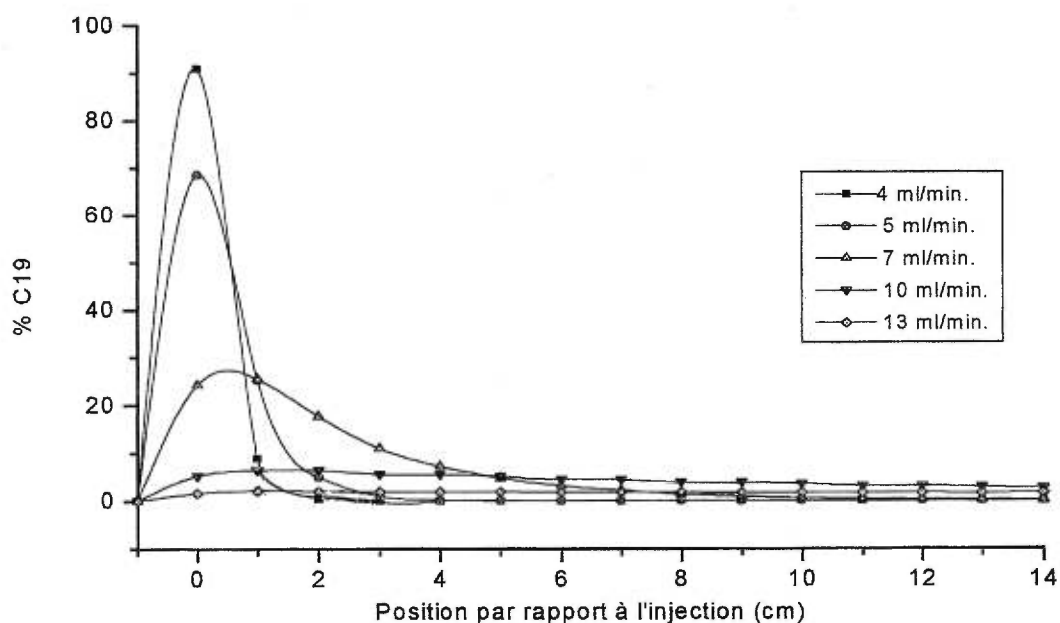


Figure 5.14: Distributions simulées de C19 à 114,5 °C sous un débit de 4, 5, 7, 10 et 13 ml/min. Vitesse de balayage: 48 mm/min.

5.2.4. Étude de l'influence des variations de vitesses de balayage sur la désorption d'un composé

5.2.4.1. Résultats expérimentaux

La théorie de la TCRC relie la désorption des composés au nombre d'extractions effectuées dans le four lors d'un balayage de la colonne. Ce nombre d'extractions dépend de plusieurs facteurs

dont le débit de la phase mobile et la vitesse de balayage. L'influence du débit de la phase mobile ayant été discuté ci-dessus, il est essentiel de discuter maintenant de celle de la vitesse de balayage.

D'après l'équation reliant la désorption au nombre d'extractions proposée au Chapitre 2 et décrite ci-dessous (équation 5-1), plus le nombre d'extractions diminue, moins le deuxième terme de l'équation 5-1 est important et plus la désorption diminue. L'augmentation de la vitesse de balayage devrait donc diminuer la désorption des composés puisque la vitesse de balayage affecte le nombre d'extractions (n ou n_r) dans la colonne garnie du TCRC de façon inversement proportionnelle (équation 2-6).

$$\text{Quantité désorbée} = Q_0(i) - Q_n(i) = Q_0(i) - \{y(i)Q_{n-1}(i) + x(i-1)Q_{n-1}(i-1)\} \quad (\text{Équation 5-1})$$

Où $Q_0(i)$ est la quantité initiale de composé, $Q_1(i)$, les quantités restantes dans chaque plateau après n extractions, n , le nombre d'extractions, $y(i)$, la fraction dans la phase stationnaire et $x(i-1)$, la fraction gazeuse dans la case "i-1".

Pour vérifier cette hypothèse et l'équation proposée, des distributions de nonadécane après un balayage du four ont été mesurées pour trois vitesses de balayage différentes. Les résultats obtenus sont présentés au Tableau V.III et à la figure 5.15 (page 84).

Tableau V.III: Pourcentage de désorption du C19 à 48, 72 et 96 mm/min. Température de la zone mobile: 105°C; débit de la phase mobile: 13 ml/min.

Vitesse de balayage (mm/min)	Pourcentage de désorption du nonadécane
48	58,7
72	0
96	0

Ces résultats semblent démontrer que la désorption diminue avec l'augmentation de la vitesse. En effet, l'analyse des données du Tableau V.III indique que la désorption est de 58,7 % à une vitesse de 48 mm/min comparativement à une désorption nulle pour les vitesses de 72 et 96 mm/min.

De plus, l'observation de la figure 5.15 permet de comparer l'intensité et la forme des maxima de la portion de C19 non-désorbée de la colonne. Ceux-ci correspondent à 12, 51 et 77 % du C19 pour des vitesses de 48, 72 et 96 mm/min respectivement. Pour ce qui est de leurs formes, on observe une augmentation de la largeur des distributions obtenues de même qu'un évatement vers l'avant lorsque la vitesse de balayage diminue.

Cette expérience permet aussi de vérifier la similitude entre les données générées sur le prototype de première et de deuxième génération de chromatographe TCRC. En effet, en comparant la distribution à 48 mm/min sous un débit de 13 ml/min ci-dessous qui a été réalisée sur le prototype de deuxième génération, avec la même expérience réalisée sur le prototype de première génération (figure 5.12, page 80), on s'aperçoit que les largeurs de bandes obtenues pour ces deux expériences sont les mêmes, de même que la valeur de leur pourcentage de désorption (Tableaux V.II, page 82, et V.III). Ces largeurs de bande sont en effet d'environ six centimètres pour les deux distributions.

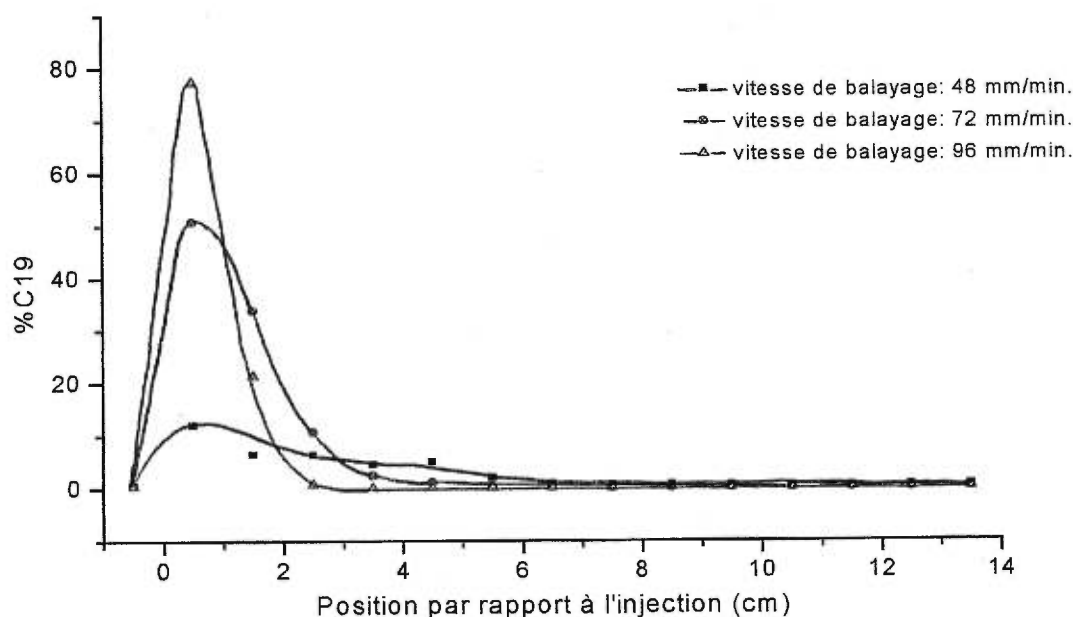


Figure 5.15: Distributions de C19 à 48, 72 et 96 mm/min. Température: 105°C, débit: 13 ml/min.

Enfin, la vitesse de balayage étant un paramètre très important en chromatographie de déplacement thermique, il est intéressant ici aussi de faire le parallèle entre ces deux techniques chromatographiques et de comparer les résultats obtenus. En chromatographie de déplacement thermique, lorsque la vitesse de balayage est lente, il y a augmentation du phénomène de diffusion longitudinale⁵⁶, ce qui affecte la qualité de la séparation et la largeur des bandes de désorption. De même, cette vitesse lente affecte la désorption des composés les plus volatils puisqu'il a été observé que ceux-ci se retrouvent éluant en aval du four⁵⁶. Enfin, si la vitesse est très rapide, c'est le phénomène de diffusion relié à la résistance au transfert de masse⁵⁶ qui augmente, ce qui cause aussi l'élargissement des bandes de désorption. En transposant ces observations en TCRC, on s'aperçoit qu'il est possible que ces phénomènes soient la cause de l'élargissement des distributions observé pour certains composés, notamment dans le cas du C15 avec le mélange C12 à C17 à 78°C et un débit de 10 ml/min (figure 5.1, page 61) et dans le cas des distributions présentées ci-dessus (figure 5.15). Pour confirmer cette hypothèse, il serait avantageux de réaliser des distributions avec le même mélange mais à des vitesses plus lentes et/ou plus rapides que celles qui ont été employées ici.

5.2.4.2. Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux calculés par le programme de simulation

La comparaison des distributions et des pourcentages de désorption expérimentaux avec les distributions de nonadécane simulées pour les trois vitesses de balayage montrent que celles-ci sont similaires. Pour obtenir cette similitude, la température entrée dans le programme a toutefois, ici aussi, dû être modifiée. Cette valeur est de 113,2°C plutôt que de 105°C. Concernant la largeur des distributions obtenues, celle-ci est amplifiée par le programme de simulation pour les trois vitesses étudiées, tel qu'illustré par la figure 5.16 (page 86). Ce phénomène a d'ailleurs déjà été observé sur les profils de migration simulés dans l'étude des débits de la phase mobile.

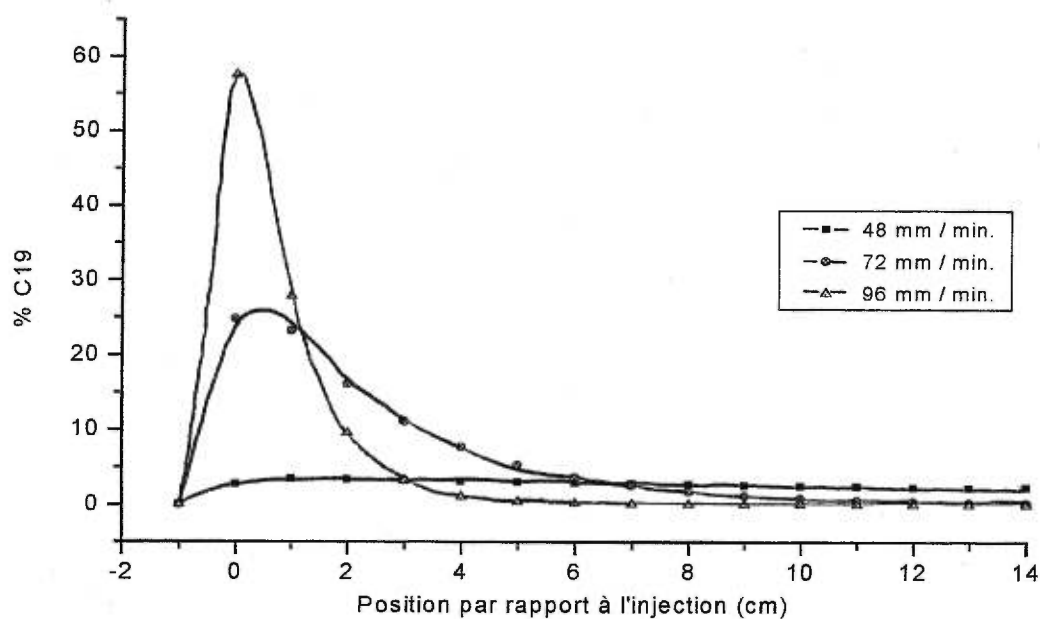


Figure 5.16: Distributions de nonadécane simulées à 48, 72 et 96 mm/min. Température: 113°C, débit: 13 ml/min.

5.2.5. Étude de l'influence des variations simultanées du débit de la phase mobile et des vitesses de balayage sur la désorption d'un composé

5.2.5.1. Résultats expérimentaux

L'étude de l'influence de la combinaison débit de la phase mobile/vitesse de balayage a été réalisée afin de vérifier l'effet de l'augmentation proportionnelle du débit de la phase mobile et de la vitesse de balayage sur la désorption des composés. Cette vérification est essentielle parce qu'elle permet d'évaluer la véracité de l'équation du nombre d'extractions qui intervient dans le calcul de désorption du programme de simulation TCRC, en fonction du mécanisme de désorption impliqué en TCRC.

Dans l'équation du nombre d'extractions, le paramètre débit de la phase mobile est un numérateur et son dénominateur est la vitesse de balayage, ce qui signifie que si le rapport entre ces deux paramètres demeure constant, le nombre d'extractions dans la colonne garnie devrait être constant et par le fait même, on devrait obtenir la même élution. Si cette hypothèse est juste, il sera alors possible d'augmenter les valeurs de débit et de vitesses de balayage lors d'analyses, ce qui va

augmenter le rendement de production des analyses.

Des expériences de distributions de C19 après un balayage du four ont donc été effectuées pour deux conditions de débit et de vitesse de balayage différentes, en gardant le rapport des deux constant. Les résultats obtenus sont présentés à la figure.5.17. L'analyse de ces résultats semble démontrer que les profils de migration obtenus pour les deux conditions expérimentales sont sensiblement les mêmes, excepté que l'intensité des maxima est différente pour chaque expérience, c'est à dire pour chaque rapport débit/vitesse. Ceci peut être causé par deux facteurs. Le premier est l'impossibilité d'appliquer l'hypothèse que, pour toutes les valeurs de débit et de vitesses de balayage pour lesquelles le rapport de ces deux paramètres est constant, le nombre d'extractions subies par un composé dans la colonne est constant. La non-idéalité du processus de transfert de masse peut expliquer cette impossibilité. De plus, les conditions expérimentales peuvent aussi être mises en cause. En effet, pour obtenir une même température de balayage à l'intérieur de la colonne lors des variations de vitesses et s'assurer ainsi que la température ne constitue pas un paramètre affectant les résultats obtenus lors de l'étude des paramètres débit/vitesse de balayage, la température devant être appliquée au four pour chaque vitesse de balayage a été évalué d'après les courbes d'étalonnage des températures de colonne.

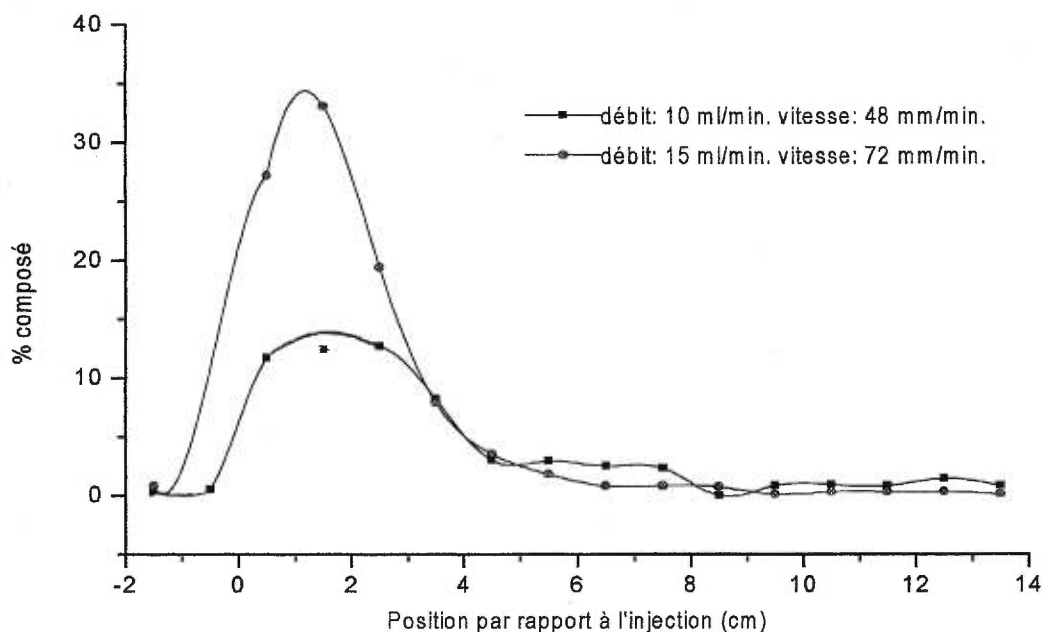


Figure 5.17: Distributions de C19 à 113°C sous deux conditions de débits et de vitesses.

Ces courbes engendrent une erreur de température expérimentale d'environ 2°C à la température de balayage utilisée, ce qui est suffisant pour influencer la désorption des composés.

Enfin, ces expériences permettent aussi de vérifier la similitude entre les résultats obtenus sur les deux prototypes puisque l'expérience sous un débit de 10 ml/min et une vitesse de 48 mm/min a aussi été effectuée sur le prototype de première génération. La comparaison de cette distribution (figure 5.12, page 80) avec la distribution de C19 ci-dessus (figure 5.17, page 89) montre que les largeurs de bande et l'intensité des maxima sont similaires. De plus, les pourcentages de désorption sont très semblables (Tableaux V.III et V.IV).

Tableau V.IV: Pourcentage de désorption du nonadécane pour deux rapports débit/vitesse de balayage.

Débit de la phase mobile/vitesse de balayage (ml/mm)	Pourcentage de désorption du nonadécane
10 / 48	36,6
15 / 72	1,8

5.2.6. Étude de l'effet de balayages successifs sur la désorption d'un composé

5.2.6.1. Résultats expérimentaux

Finalement, le dernier paramètre expérimental qui a été évalué est l'influence du nombre de balayages successifs à une même température sur la désorption d'un composé. Pour étudier ce paramètre, la migration de l'hexadécane a été évaluée après un, deux, et trois balayages successifs. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 5.18 (page 89). L'analyse des distributions illustrées par cette figure permet d'observer que les maxima d'hexadécane obtenus se sont déplacés d'une distance variant de un demi à deux centimètres par rapport au point d'injection, ce nombre dépendant du nombre de balayages successifs effectués sur la colonne. De plus, nous observons que la distribution de l'hexadécane devient plus étalée après chaque balayage, le composé se retrouvant étalé sur trois centimètres après un balayage, sur quatre centimètres après deux balayages et sur cinq centimètres après trois balayages.

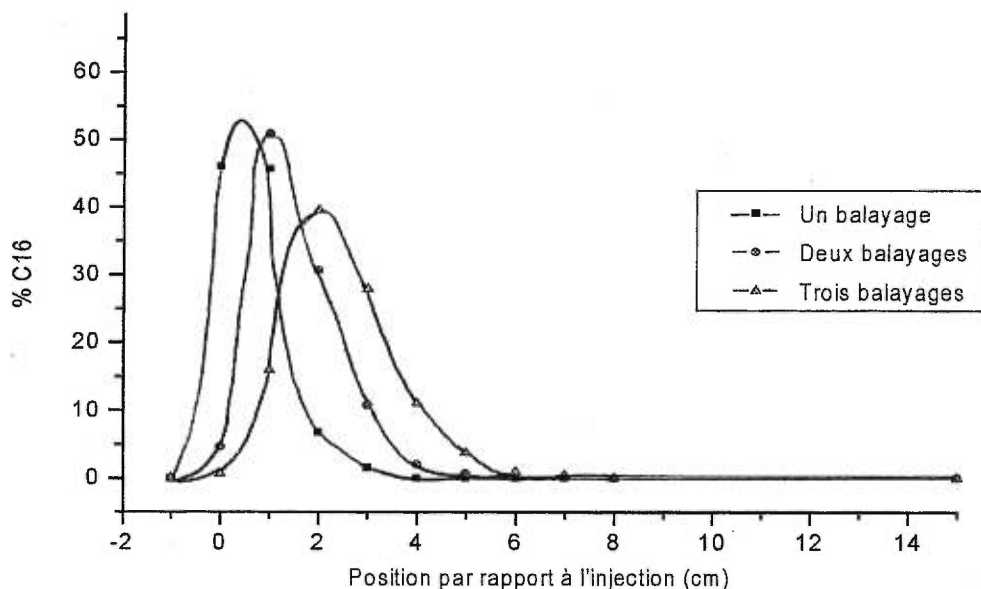


Figure 5.18: Distributions de C16 après un, deux et trois balayages à 78°C. Débit: 10 ml/min, vitesse de balayage: 48 mm/min.

Ces résultats permettent de conclure que les balayages successifs augmentent la migration des composés sur la colonne. De plus, ce phénomène est accompagné d'un étalement progressif dû aux phénomènes de diffusion qu'on retrouve en GC conventionnelle et qui cause l'étalement des composés sur les colonnes lorsque la désorption des composés est lente.

En terminant, il serait intéressant d'explorer plus en détails ce domaine en effectuant des balayages successifs à une température où la désorption est plus importante pour voir comment la désorption se comporterait. De même, il serait intéressant de vérifier si le pourcentage de désorption à chaque balayage est constant ou fonction de la quantité restante sur la colonne.

5.2.6.2. Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux calculés par le programme de simulation

La comparaison des données expérimentales concernant les balayages successifs (figure 5.18) et celles générées par le programme de simulation (figure 5.19, page 91) démontrent de très grandes similitudes. En effet, les mêmes profils de désorption et la même tendance sous l'effet des balayages successifs pour les deux types de distributions sont obtenus. Les maxima sont

positionnés aux mêmes endroits sur la colonne et ils se déplacent de la même façon sous l'effet des balayages successifs. De plus, les distributions simulées sont similaires, quoique légèrement plus larges que les distributions expérimentales, ce qui diminue l'intensité des maxima.

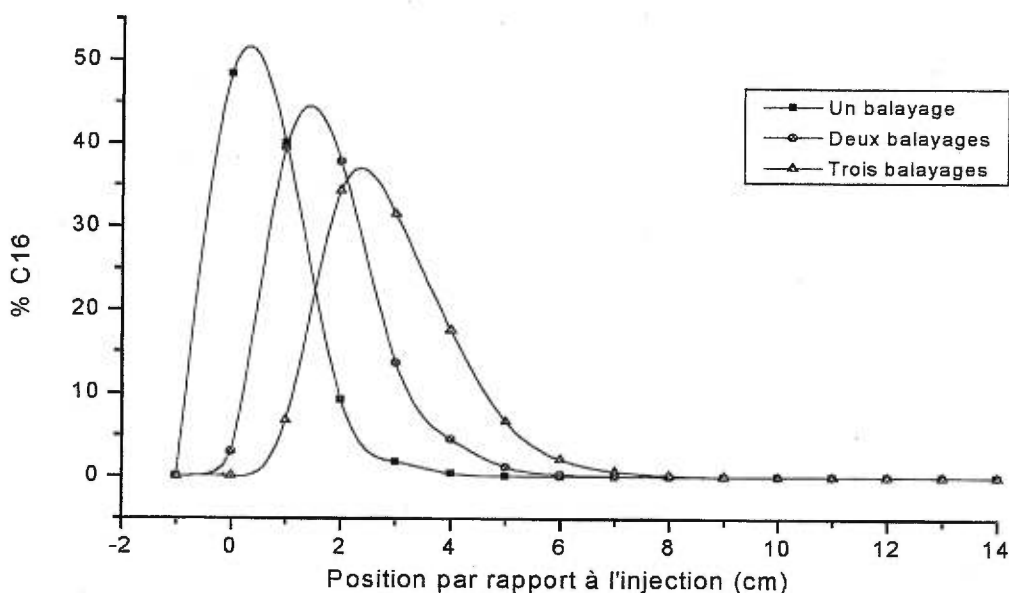


Figure 5.19: Distributions de C16 simulées pour un, deux et trois balayages du four à 78,5 °C. Débit: 10 ml/min, vitesse de balayage: 48 mm/min.

5.3. TEMPÉRATURES CENTROÏDES DES MÉLANGES DE N-ALCANES

Le troisième et dernier volet des études fondamentales a porté sur l'analyse cartographique de la famille des n-alcanes. Les analyses cartographiques servent principalement à séparer les mélanges complexes. Ces analyses, effectuées à l'aide du mode TCRC/MAP du chromatographe TCRC, peuvent par ailleurs servir à étudier la désorption de séries homologues. En effet, les analyses cartographiques permettent l'obtention des courbes de température de désorption des composés sur la colonne garnie. Ces températures de désorption ou températures centroïdes représentent la température moyenne de désorption des composés lors d'une analyse cartographique. (La notion de température moyenne est due au fait que les composés se désorbent habituellement de la colonne garnie en plusieurs balayages). La température centroïde est calculée d'après les fractions désorbées à chaque balayage selon l'équation 5-2:

$$T_{\text{centroïde}} = \frac{\sum x_i T_i}{\sum x_i} \quad (\text{Équation 5-2})$$

où x_i est la quantité désorbée dans le $i^{\text{ème}}$ balayage et T_i est la température de ce $i^{\text{ème}}$ balayage.

Quatre analyses cartographiques ont d'abord été effectuées pour l'étude de la désorption des n-alcanes présentée ici. Deux de ces analyses cartographiques sont des analyses de mélanges des n-alcanes C12 à C22 et C12 à C29 en mode programmation de température. La troisième est une analyse cartographique des n-alcanes C12 à C23 en mode isotherme et la quatrième est une analyse cartographique d'un mélange de 48 composés constitué des n-alcanes C12 à C29 et de séries homologues comme les n-alcènes, les alcools linéaires, les hydrocarbures polycycliques aromatiques, les alkylbenzènes, les alkylphénones, les esters d'acides gras méthylés, quelques amines et des terpènes.

Ces analyses procèdent comme suit. Il y a d'abord injection du mélange à analyser. La zone thermique balaie ensuite la colonne garnie à une température relativement basse (autour de 50-60°C). Ce balayage entraîne des composés, qui sont transférés sur la colonne de haute résolution pour être séparés et détectés. L'opération de balayage est répétée systématiquement en incrémentant la température de la zone de 10°C à chaque balayage, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de composés entraînés.

Les quatre courbes de températures centroïdes obtenues lors de ces analyses sont présentées à la figure 5.20 (page 92). Les deux courbes représentant la température centroïde des alcanes obtenues lors d'analyses cartographiques de mélanges d'alcanes en mode programmation de température sont identifiées par PTGC. La courbe représentant la température centroïde des alcanes obtenues lors de l'analyse cartographique d'un mélange de 48 composés est identifiée par Mélange et la courbe représentant les températures centroïdes des alcanes obtenues lors d'une analyse cartographique en mode isotherme est identifiée par IGC. La cinquième courbe, dans la partie supérieure du graphe, représente la température d'ébullition (T.é.) des alcanes linéaires C12 à C29.

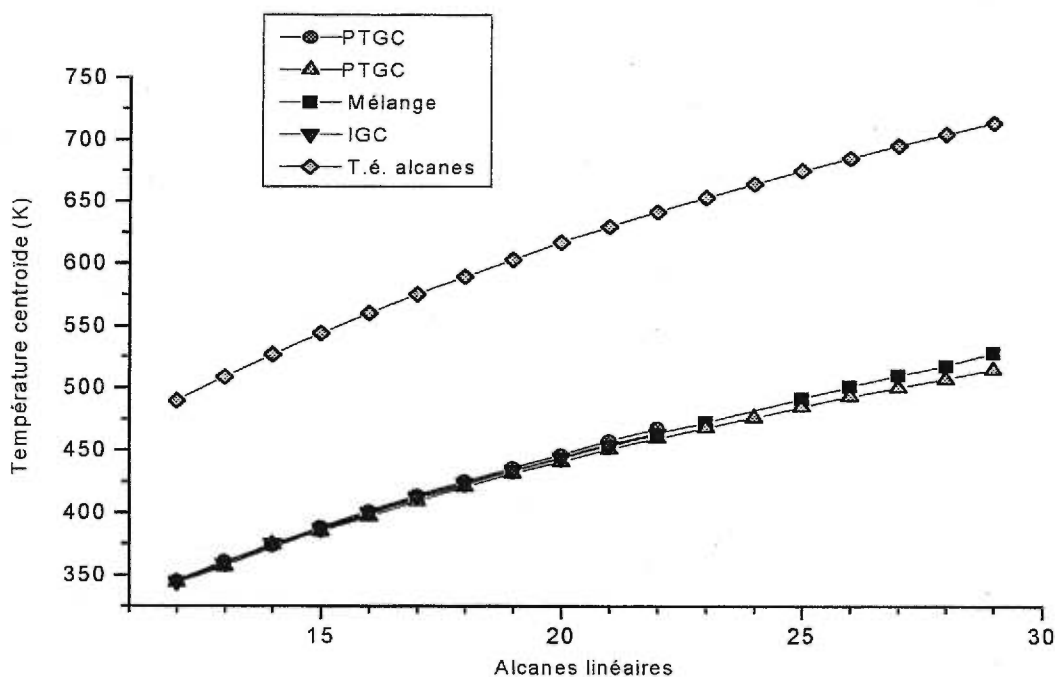


Figure 5.20: Températures centroïdes des alcanes, obtenues lors d'analyses cartographiques.

L'observation de ces courbes de températures centroïdes montre que ces dernières ont exactement la même forme que la courbe des températures d'ébullition des alcanes. Ceci signifie que le mécanisme de désorption et de séparation dans la colonne garnie est basé principalement sur les températures de vaporisation des composés, tel que mentionné précédemment. De plus, ces courbes permettent de vérifier la reproductibilité des analyses cartographiques. Celle-ci est satisfaisante compte tenu des coefficients de variation obtenus ($< 2\%$).

L'effet de la concentration sur la désorption de la famille d'alcanes a aussi été vérifié. Des analyses cartographiques de mélanges de 10, 100 et 1000 ng d'alcanes ont en effet été effectuées pour vérifier l'influence de la concentration sur les températures centroïdes des alcanes. Ces températures sont présentées à la figure 5.21 (page 93). Cette figure montre trois choses. Dans un premier temps, les courbes ont encore ici la même forme que la courbe des températures d'ébullition des alcanes. Dans un deuxième temps, la courbe des températures centroïdes pour le mélange de 10 ng est superposée à celle pour le mélange de 100 ng et la courbe des températures centroïdes pour le mélange de 1000 ng est très rapprochée des deux autres. Elle s'écarte

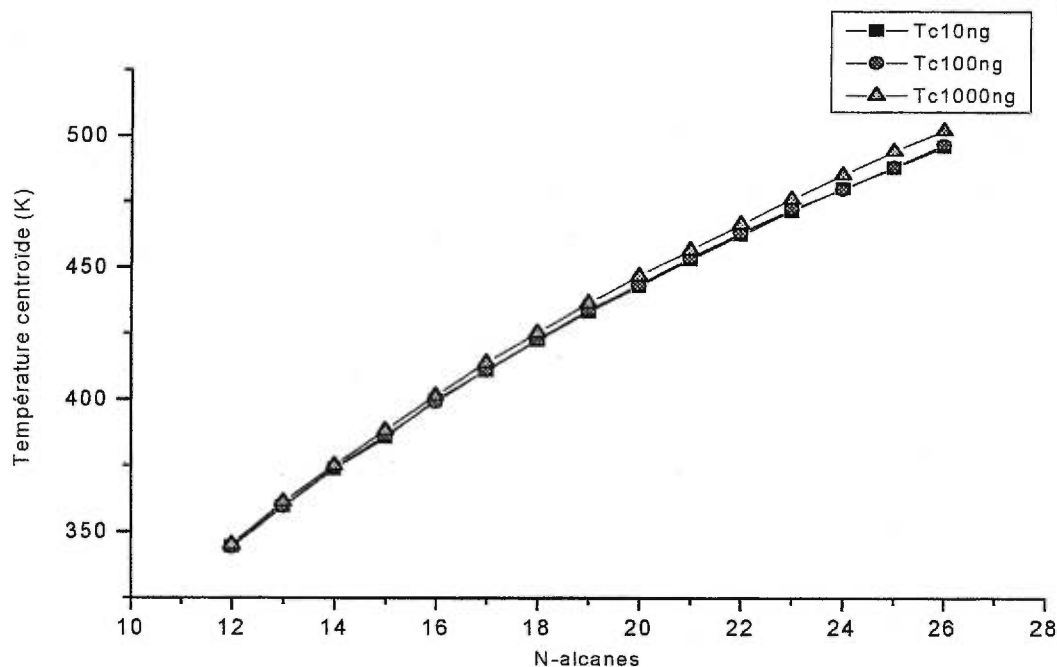


Figure 5.21: Températures centroïdes de mélanges d'alcanes linéaires de différentes quantités (10 ng/alcanes, 100 ng/alcanes, 1000 ng/alcanes).

cependant de façon significative au niveau des alcanes les plus lourds, dû à un phénomène encore inexpliqué. Ces constatations permettent de conclure que la désorption est linéaire dans le domaine des 10 à 100 ng. La faible déviation à la linéarité observée précédemment dans ce domaine de concentrations (Chapitre 4) ne peut être observée ici, dû à la différence de présentation des résultats. De même, on peut aussi conclure qu'il y a déviation à la linéarité pour le domaine entre 100 et 1000 ng. Celle-ci semble plus marquée avec les composés plus lourds que le tricosane (C23).

Enfin, les analyses cartographiques de cette étude réalisées en mode isotherme ont permis d'observer l'effet de la qualité de la colonne garnie sur la largeur des pics chromatographiques obtenus sur la colonne mégabore. En effet, il a été observé que la largeur des pics chromatographiques obtenus variait de 15 à 30 secondes d'une expérience à l'autre, pour les mêmes composés, les mêmes quantités et les mêmes conditions chromatographiques. Après plusieurs essais en prenant soin de vérifier la qualité et l'usure de la colonne à chaque essai, il a été conclu que les largeurs de pics obtenus dépendaient de la qualité de la colonne. Lorsque celle-

ci est trop usée, elle crée un élargissement des bandes de désorption et des pics chromatographiques et ce, malgré le phénomène de compression de bande prédit en TCRC. Ces observations remettent d'ailleurs en doute l'existence de ce phénomène de compression de bande ou du moins son importance sur la largeur des bandes de désorption. Une étude plus approfondie du sujet est toutefois nécessaire avant de conclure de façon définitive.

5.4. CONCLUSION

En conclusion, rappelons que le premier volet des études fondamentales, qui a consisté en l'étude des distributions de mélanges de composés, a permis de vérifier que la migration des composés sur la colonne garnie dépend de la température de vaporisation de ces composés. Ceci implique que la théorie de l'élution en chromatographie en phase gazeuse s'applique en partie à la chromatographie à couplage et résolution temporels, ce qui facilite la compréhension du mécanisme de rétention et les applications futures de l'instrument. De plus, les distributions de composés obtenus sont très reproductibles, ce qui assure une certaine fiabilité pour ce type de résultats. De même, il a été observé que la largeur des bandes obtenues varie proportionnellement avec la désorption. Enfin, des expériences visant à vérifier la migration indépendante des composés ont été réalisées mais une étude plus approfondie du phénomène est nécessaire avant de porter des conclusions.

Le deuxième volet des études fondamentales a porté sur les paramètres expérimentaux affectant la désorption dans la colonne garnie. Ces paramètres sont la température de balayage, le débit de la phase mobile, la vitesse de balayage ainsi que le nombre de balayages successifs. Les études réalisées démontrent que la désorption des composés augmente avec la température de balayage et que les distributions de composés s'élargissent avec l'augmentation de la désorption, quelle que soit la cause de cette augmentation. De plus, l'augmentation du débit de la phase mobile favorise la désorption des composés et sa diminution améliore la qualité des séparations, tel que décrit par l'équation de Van DeemTer. Ce dernier phénomène est aussi observé en chromatographie de déplacement thermique. De même, l'augmentation de la vitesse de balayage diminue la désorption des composés. Son influence ne semble toutefois pas s'appliquer uniquement à cela. En effet,

d'après les résultats obtenus et les phénomènes observés en chromatographie de déplacement thermique, il est possible que la vitesse de balayage ait une influence sur la largeur et la forme des distributions de composés obtenues sur la colonne garnie. Cette hypothèse reste toutefois à confirmer.

De plus, l'influence de la vitesse de balayage a été étudiée en combinaison avec le débit de la phase mobile. Cette étude a servi à déterminer l'influence de ces deux paramètres sur la désorption des composés lorsque le rapport des valeurs de ceux-ci reste constant. Le choix d'effectuer cette étude a été influencé par l'équation du nombre d'extractions impliquées dans le calcul de la désorption du programme de simulation et par l'interprétation de ces deux paramètres combinés sur l'élution en chromatographie de déplacement thermique. Dans cette dernière technique, l'élution est constante lorsque ces deux paramètres varient, en autant que le rapport entre les deux reste constant. Toutefois, le principe ne semble pas s'appliquer en TCRC, une diminution importante du pourcentage de désorption du nonadécane avec l'augmentation des paramètres débit et vitesse de balayage ayant été observée.

Finalement, il a été vérifié que l'augmentation du nombre de balayages successifs à une même température augmente la migration des composés sur la colonne garnie. En effet, il y a augmentation du déplacement des maxima pour les distributions de composés sur la colonne avec le nombre de balayages successifs, de même qu'un étalement progressif des composés avec l'augmentation de ce nombre. Enfin, notez que toutes les expériences qui ont été réalisées sur les deux prototypes donnent des résultats très similaires, tant au niveau des pourcentages de désorption que des formes et largeurs de bandes obtenues. Ceci est très intéressant puisque cela signifie que les conclusions tirées des expériences effectuées sur le premier prototype s'appliquent aussi au deuxième prototype.

Ce deuxième volet des études fondamentales a de plus permis la comparaison entre les données expérimentales et celles calculées par le programme de simulation. Cette comparaison démontre que les données sont très similaires, ce qui est très prometteur puisque cela signifie que le programme est au point, malgré quelques ajustements à faire au niveau des températures expérimentales et au niveau de l'étalement des profils. La qualité de ce programme permet donc

son utilisation pour déterminer approximativement les conditions expérimentales à utiliser pour obtenir les résultats recherchés.

Enfin, le troisième et dernier volet des études fondamentales a porté sur l'étude des températures centroïdes des alcanes linéaires obtenues lors d'analyses cartographiques. Cette étude a permis de vérifier une fois de plus que le mécanisme de désorption de la TCRC est un mécanisme basé sur la température de vaporisation des composés. En effet, les courbes de températures centroïdes des alcanes linéaires ont la même allure que la courbe des températures de vaporisation de ces composés. De plus, les courbes obtenues illustrent la bonne reproductibilité des données expérimentales. Enfin, le domaine de linéarité des températures centroïdes pour ces alcanes est de 10 à 100 ng, les températures centroïdes pour le mélange de 1000 ng d'alcanes étant légèrement supérieures à celles pour les mélanges de 10 et 100 ng.

CHAPITRE 6 : OPTIMISATION DU PROTOTYPE TCRC-MS

Le prototype TCRC-MS a été développé pour apporter les modifications nécessaires au développement du plein potentiel du TCRC. Ces modifications sont principalement l'ajout d'un spectromètre de masse et d'une trappe cryogénique. L'utilisation du spectromètre de masse, conjointement avec la trappe cryogénique, permet l'identification de la structure des molécules de même que l'atteinte de niveau de détection plus bas.

L'optimisation du prototype TCRC-MS a permis d'évaluer et d'effectuer les modifications nécessaires pour améliorer la robustesse du montage. La première modification apportée est la soudure de l'interface de type té (via l'ajout d'un tube métallique) au cylindre métallique entourant la trappe cryogénique (figure 6.1, page 100). Cette modification a permis de diminuer la tension exercée par le poids de l'interface sur le capillaire de la trappe, ce qui a éliminé les problèmes de bris répétés du capillaire. La deuxième modification apportée est le remplacement du connecteur de laiton servant au retour de l'alimentation électrique de la trappe par un connecteur en acier inoxydable. Cette modification a été apportée pour éviter les problèmes de dilatation inégale de la trappe et du connecteur lors du chauffage de la zone trappe-interface en té, due aux différents matériaux employés. Ces problèmes de dilatation inégale cause l'emprisonnement de la trappe à l'intérieur du connecteur et il devient alors nécessaire de casser la trappe pour démonter cette partie de l'instrument. La dernière modification est le remplacement du joint en Kalrez à la jonction colonne garnie - vanne quatre voies par une virole en graphite. Cette modification a été apportée pour éliminer les fuites de phase mobile à cet endroit. Elle nous a d'autre part permis de découvrir que le tube de laiton servant de guide à la jonction colonne garnie - vanne quatre voies est essentiel pour éviter de créer un point froid dans cette zone.

Les conditions d'opération du TCRC-MS qui ont fait l'objet d'optimisation sont 1) les températures dans la trappe cryogénique lors de son utilisation en mode condensation et en mode injection, 2) la séquence d'ouverture des vannes, 3) les températures d'opération maximales de la vanne quatre voies et de l'interface en té et 4) le débit de la phase mobile dans la colonne garnie.

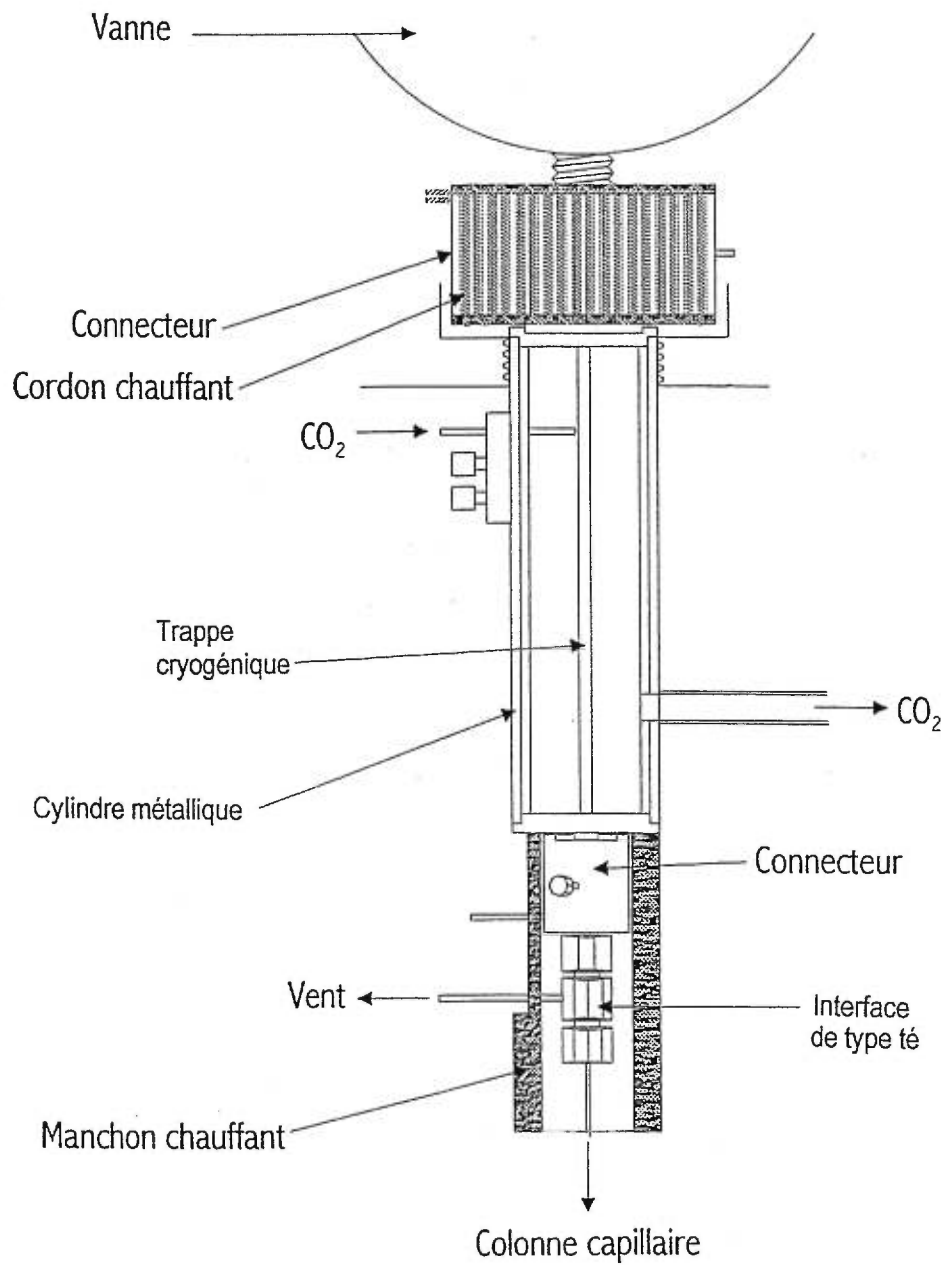


Figure 6.1: Schéma de la zone comprenant la vanne quatre voies, la trappe cryogénique et l'interface de type té.

Suite à l'évaluation des conditions d'opération, le domaine de composés pouvant être analysés par le TCRC-MS dans les conditions d'opération optimales et limites a été déterminé par la comparaison entre les réponses des n-alcanes dans ces conditions et leurs réponses lors de l'analyse par GC-MS conventionnelle. De même, la courbe d'étalonnage de l'eicosane sur le TCRC-MS a été comparée avec la courbe d'étalonnage de l'eicosane sur un GC-MS conventionnel.

6.1. OPTIMISATION DES CONDITIONS D'OPÉRATION DE LA TRAPPE CRYOGÉNIQUE ET ÉVALUATION DE SON EFFICACITÉ D'OPÉRATION

La trappe cryogénique a été ajoutée au prototype TCRC pour remplir plusieurs fonctions. Sa fonction la plus importante est de permettre un rétrécissement des bandes de désorption des composés lors de leur transfert de la colonne garnie vers la colonne capillaire. Ce rétrécissement des bandes de désorption est nécessaire pour éviter que les phénomènes de diffusion impliqués lors du processus de séparation dans la colonne garnie causent une perte de résolution dans la colonne capillaire. De même, le rétrécissement des bandes contrebalance l'élargissement de celles-ci par les volumes morts, plus nombreux dans un système bidimensionnel⁵⁷. Ce phénomène de rétrécissement des bandes de désorption peut aussi être obtenu sans trappe cryogénique, à condition de maintenir la colonne analytique à basse température lors du transfert des composés de la colonne garnie vers la colonne analytique.

La deuxième fonction de la trappe cryogénique est de faire en sorte que les composés qui se désorbent de la colonne garnie lors d'un même balayage soient injectés tous en même temps dans la colonne capillaire. On obtient alors une injection ponctuelle des composés. Ce caractère de ponctualité de l'injection est très important puisqu'il permet de s'assurer que la sélectivité de la deuxième séparation chromatographique n'est pas affectée par la sélectivité de la première séparation. Giddings mentionne d'ailleurs que cette dernière condition doit être remplie par tout système désirant porter le nom de système chromatographique multidimensionnel¹.

Enfin, la troisième fonction de la trappe est de fournir un temps d'injection très reproductible, ce qui

facilite l'emploi d'indices de rétention pour identifier les composés analysés.

L'optimisation des conditions d'opération de la trappe cryogénique a été élaborée d'après les travaux de Sunesson⁵⁸ qui a mis en évidence l'importance des paramètres opérationnels des trappes cryogéniques sur les performances des systèmes chromatographiques. Les paramètres d'opération de la trappe qui affectent les performances chromatographiques peuvent être décrits comme suit:

- 1) la température minimale de la trappe. Dans le système TCRC-MS, il s'agit de la température obtenue en mode condensation. Cette température influence le domaine de composés susceptibles d'être condensés dans la trappe;
- 2) la température maximale de la trappe. Dans le système TCRC-MS, il s'agit de la température obtenue en mode injection (aussi appelé mode flash), soit la température de transfert des composés de la trappe vers l'interface en té (constitué de la jonction "capillaire de la trappe-colonne capillaire" et d'un évent). Cette température influence le domaine de composés susceptibles d'être transférés de la trappe vers la colonne capillaire, via l'interface en té. De plus, elle affecte la dégradation thermique des composés à analyser et la dégradation du polyimide recouvrant le capillaire de quartz de la trappe. Idéalement, cette température ne doit pas dépasser 350°C. Ceci permet d'éviter que le polyimide sur le capillaire ne se dégrade et augmente les probabilités de bris du capillaire. D'autre part, la température après le transfert des composés n'a pas une grande influence sur la performance du système;
- 3) la durée de l'injection, soit la durée du transfert vers l'interface en té. La durée de ce transfert dépend du temps pris par la trappe pour atteindre sa température maximale. Cet intervalle de temps est de l'ordre des millisecondes. Ce paramètre est très important puisqu'il influence la vitesse de transfert, qui influence la largeur des pics chromatographiques donc l'efficacité de séparation de la colonne capillaire.
- 4) le débit de la phase mobile. Pour un bon transfert des composés de la colonne garnie vers la colonne capillaire, le débit de la phase mobile de la colonne garnie et le débit de la phase

mobile dans la trappe doivent être le plus élevé possible, tout en correspondant au domaine des vitesses linéaires optimales déterminées par la courbe de Van Deemter. Ceci permet de conserver l'efficacité de séparation maximale des colonnes.

Les conditions d'opération débit de gaz de refroidissement CO₂ et voltage appliqué à la trappe du TCRC-MS ont été optimisées pour obtenir les températures les plus basses possibles lorsque la trappe est utilisée en mode condensation et des températures suffisamment élevées en mode injection pour que les composés condensés dans la trappe puissent être injectés dans la colonne capillaire. Le débit de la phase mobile lorsque la trappe cryogénique est opérée en mode condensation a été fixé à 4 ml/min, cette valeur de débit étant la valeur optimale pour la colonne garnie, connectée en série avec la trappe lors de la condensation des composés. Le débit de la phase mobile dans la trappe lorsqu'elle est opérée en mode injection a été fixé à 1 ml/min, cette valeur de débit étant la valeur optimale pour la colonne capillaire, connectée en série avec la trappe lors de l'injection des analytes. Ces valeurs ont été choisies d'après les courbes de Van Deemter de la colonne garnie et de la colonne capillaire. D'autre part, l'influence du débit de la phase mobile en mode condensation a été étudiée pour vérifier s'il affecte de façon importante la condensation des composés dans la trappe cryogénique. Enfin, le temps d'injection a été fixé lors de la conception de la trappe d'après des données retrouvées dans la littérature. Ce temps d'injection est de l'ordre de quelques millisecondes.

L'optimisation de la trappe a débuté par une première mesure des températures obtenues à l'intérieur de la trappe. Ces températures ont été mesurées sur toute la longueur de la trappe, à intervalles réguliers de 1 cm, en mode condensation (avec entrée de CO₂) et en mode injection ou flash (fermeture de CO₂ et application du voltage aux extrémités de la trappe). Tel que mentionné plus haut, le mode condensation permet de mesurer la température minimale atteinte dans la trappe tandis que le mode injection permet de mesurer la température maximale atteinte dans la trappe.

Les profils thermiques obtenus sont présentés à la figure 6.2 A (page 102) qui représente les températures minimales et maximales atteintes dans la trappe, mesurées à chaque centimètre à partir de la vanne quatre voies.

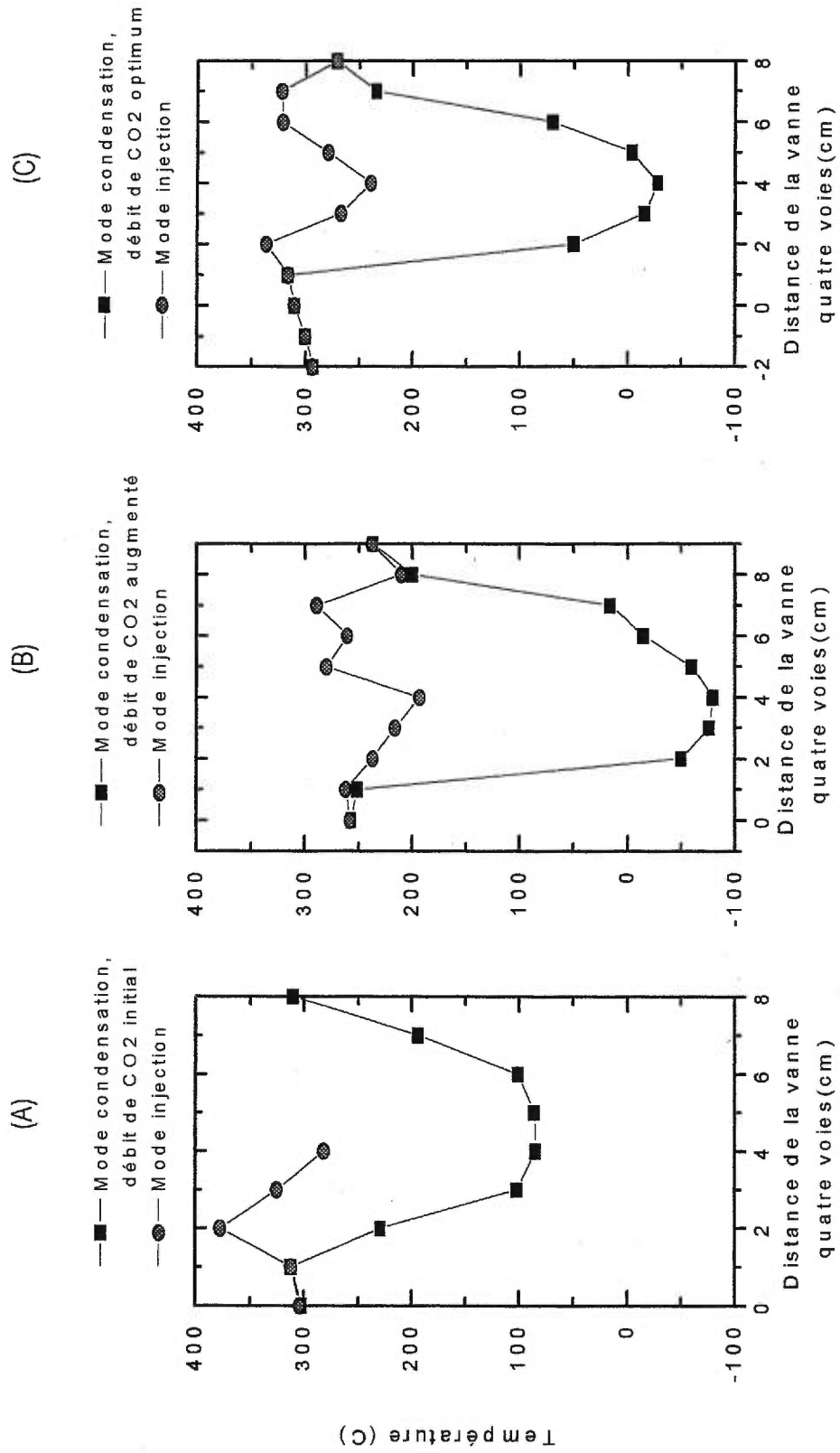


Figure 6.2: Profils thermiques de la zone vanne quatre voies-trappe cryogénique-interface de type té, sous trois conditions d'opération du débit de CO₂, A) débit initial B) débit augmenté C) débit optimum.

Ces profils illustrent que la température en mode condensation (85°C), sous les conditions de débit de CO₂ utilisées, est très élevée. Comme il est préférable qu'elle soit plus basse pour condenser efficacement les composés volatils, le débit de dioxyde de carbone a été augmenté en modifiant l'embout du tube d'alimentation en CO₂. Notez que cette température relativement élevée en mode condensation ayant comme conséquence une température en mode d'injection trop élevée pour la résistance thermique du capillaire de la trappe, les températures en mode d'injection n'ont pas été mesurées subséquemment à la mesure de 85°C en mode condensation.

Suite à l'ajustement de l'embout du tube d'alimentation en CO₂, une deuxième série de profils a été prise pour évaluer les températures obtenues. Ceux-ci sont présentés à la figure 6.2 B. L'observation de ces profils permet de constater que les températures de condensation (-80°C) sont maintenant suffisantes mais les températures d'injection (210°C) sont trop basses, malgré l'utilisation des conditions maximales de voltage de la trappe (110 V). Ces conditions doivent fournir une puissance électrique très élevée lorsque le débit de CO₂ est élevé, afin d'élever la température d'injection à des niveaux adéquats.

Un troisième ajustement a donc été réalisé, cette fois-ci en ouvrant la sortie du tube d'alimentation de CO₂ pour diminuer le débit de CO₂, ce qui permet de faciliter l'élévation de la température d'injection et crée un juste milieu entre les conditions de condensation et d'injection. Les profils mesurés (figure 6.2C) montrent que les conditions obtenues sont optimales puisque les températures de condensation et d'injection sont maintenant adéquates. Par ailleurs, la figure 6.2 C illustre que la zone où les températures mesurées sont égales ou inférieures à 0°C est d'environ trois centimètres. Ceci signifie que la zone efficace de refroidissement est d'environ trois centimètres, ce qui n'est pas très élevé.

Parallèlement à ces ajustements, trois mélanges de composés ont été analysés pour évaluer l'efficacité des conditions d'opération de la trappe sur le transfert des composés de la colonne garnie vers la colonne capillaire. Ces mélanges ont été étudiés en mode transfert, avec l'évent 2 ouvert. Ce mode d'opération s'établit comme suit.

1. injection de l'échantillon avec la vanne quatre voies en mode transfert et l'évent 2 ouvert;

2. chauffage de la zone mobile et début du balayage;
3. ouverture de l'alimentation en CO₂ lorsque le four parvient au 2/3 de la colonne;
4. arrêt du four lorsque le four atteint la vanne quatre voies et attente de 15 secondes en position pour permettre le transfert des composés;
5. passage de la vanne quatre voies en mode évent, fermeture de l'évent 2 et de l'alimentation en CO₂;
6. flash de la trappe cryogénique (application du voltage permettant d'élever rapidement la température à l'intérieur de la trappe) et démarrage de la course chromatographique sur la colonne capillaire.

Le premier mélange qui a été analysé est un mélange des n-alcanes C7-C30. D'après les résultats obtenus (non-montrés), les n-alcanes C7 à C11 ne sont pas trappés lors de leur passage dans la trappe et les n-alcanes C12-C30 sont transférés adéquatement. Ceci implique que les conditions opératoires choisies (voltage sur trappe: 110 V, débit de la phase mobile en mode condensation: 4 ml/min débit de la phase mobile en mode injection: 1 ml/min.) permettent de condenser efficacement les composés dont le point d'ébullition est supérieur ou égal à 216,3°C, la température d'ébullition du dodécane (C12).

Le deuxième mélange qui a été analysé est un mélange des cinq n-alcanes C12, C13, C14, C15 et C17. Ce mélange a été analysé sous les conditions d'opération optimales de la trappe déterminées ci-dessus et sous trois débits de phase mobile différents dans la colonne garnie. Le but de ces expériences est d'évaluer si le débit de la phase mobile influence l'efficacité de condensation des composés dans la trappe cryogénique, tel qu'observé par Ewels⁵⁹. Ce dernier a montré que le débit de la phase mobile affecte le processus de condensation des composés dans la trappe puisqu'il influence la diffusion de l'échantillon en phase vapeur vers les parois froides de la trappe. Cette influence se décrit de la façon suivante: plus le débit est lent, meilleure est la condensation des composés dans la trappe. De même, plus le diamètre de la trappe est petit, meilleure est la condensation. Les résultats de cette étude d'efficacité de la trappe à trois différents débits sont présentés à la figure 6.3 (page 105).

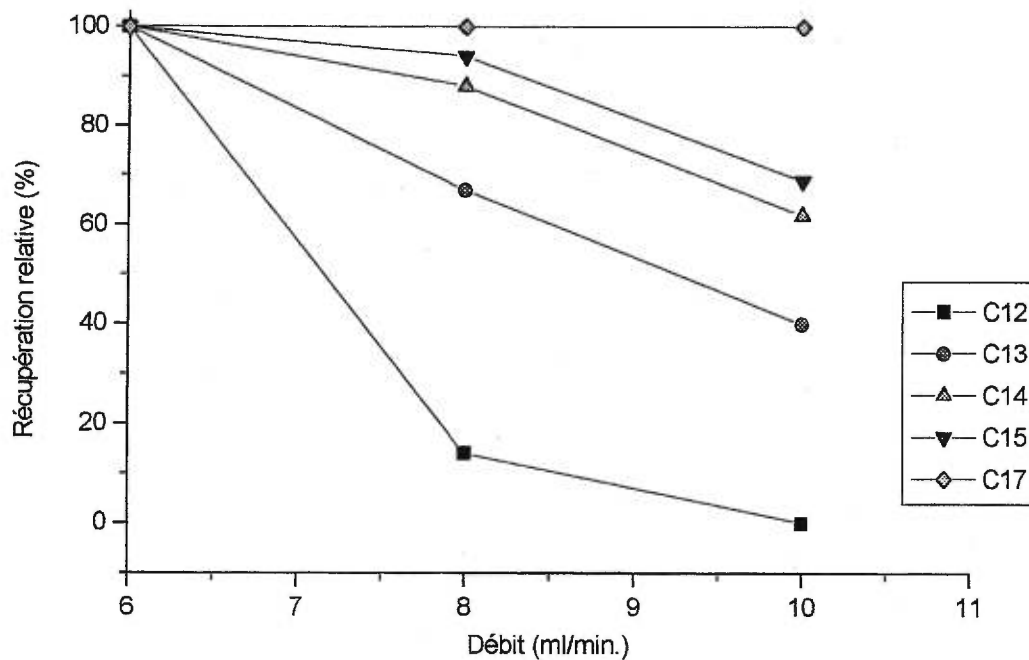


Figure 6.3: Réponses des n-alcanes C12, C13, C14, C15 et C17 pour des débits de phase mobile de 6, 8 et 10 ml/min.

Cette figure représente l'évolution des réponses des n-alcanes C12 à C17 analysés sous les débits de 6, 8 et 10 ml/min et ramenées en pourcentage de récupération par rapport à la réponse du C17. Cette correction par rapport à l'alcane C17 est apportée pour éviter l'influence de la sensibilité du spectromètre de masse et du volume d'injection sur les résultats obtenus. De plus, les valeurs des réponses des n-alcanes aux débits de 8 et 10 ml/min sont normalisées par les valeurs à 6 ml/min, pour faciliter l'évaluation des pertes de composés aux deux autres débits. L'observation des courbes de la figure 6.3 démontre que le débit a un effet important sur la condensation des composés puisqu'on observe une perte de tous les composés avec l'augmentation du débit de phase mobile. Cette perte se produit parce que l'augmentation du débit de phase mobile raccourcit le temps que prennent les composés pour traverser la trappe. Ceux-ci n'ont par conséquent pas le temps d'atteindre la température nécessaire à la condensation sur la paroi du tube. Ils sont alors évacués vers l'extérieur de l'instrument via l'évent 2 ouvert pendant le transfert des composés dans la trappe cryogénique.

Le troisième mélange qui a été analysé est un mélange des six n-alcanes C13, C14, C19, C20, C29 et C30. Ce mélange a été utilisé pour vérifier si l'influence du débit de phase mobile affecte

aussi les composés plus lourds comme le C19, C20, C29 et C30. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 6.4 qui représente l'évolution des réponses pour les couples d'alcane C13-C14 et C19-C20, corrigées par les réponses du couple C19-C20 et/ou C29-C30 à des débits de 4, 6, 8, 10 et 15 ml/min. Cette correction des réponses est apportée encore une fois ici pour éviter que la sensibilité du spectromètre de masse et le volume d'injection n'influencent les résultats.

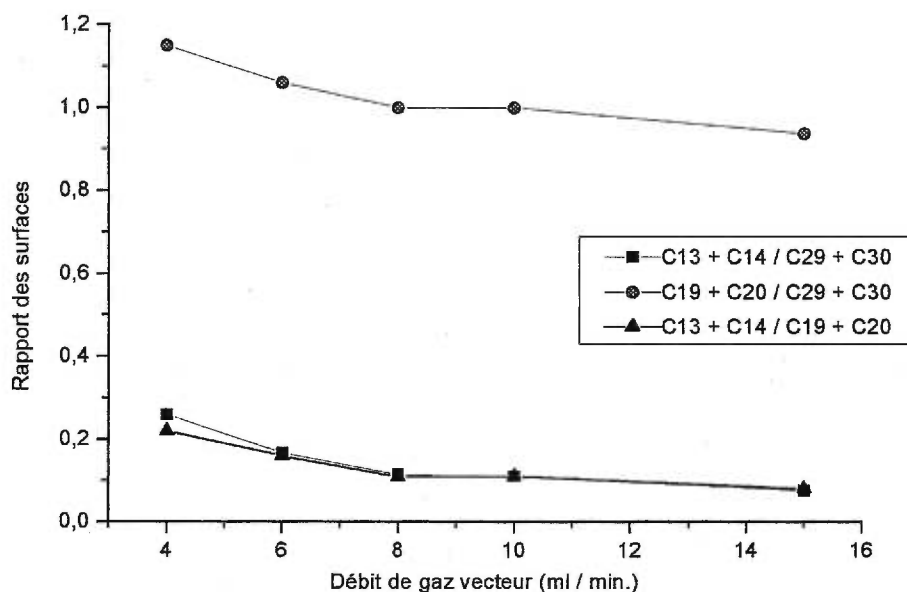


Figure 6.4: Réponses corrigées des n-alcane C13, C14, C19, et C20 sous des débits de phase mobile de 4, 6, 8, 10 et 15 ml/min.

Les courbes obtenues (figure 6.4) permettent d'observer dans un premier temps les faibles réponses des composés C13+C14 par rapport aux composés C19+C20. Ceci démontre qu'il y a perte de ces composés, les réponses de C13+C14 lorsqu'il n'y a pas de pertes devant être similaires aux réponses de C19+C20 puisque le nombre de molécules injectées est sensiblement le même. Ces pertes de C13 et C14 ont d'ailleurs été illustrées précédemment (figure 6.2 débits de 8 et 10 ml/min). D'autre part, une perte est aussi observée au débit de 4 ml/min, contrairement à ce qui a été mentionné lors de l'analyse du mélange C7-C30 où nous avons conclu à la condensation adéquate des composés C12 à C30 sous ce débit. L'utilisation intensive de l'instrument nous a permis de découvrir qu'elle était la cause de ces résultats contradictoires impliquant la perte de composés à un débit de 4 ml/min. Ces pertes sont observées parce que les conditions d'opération en mode condensation de la trappe cryogénique sont insuffisamment reproductibles, dû à une

régularisation du débit de CO₂ insuffisante. Ce problème de régularisation du débit de CO₂ cause une diminution de son débit, ce qui entraîne une remontée de la température au sein de la trappe et une perte des composés plus légers via l'évent 2 ouvert pendant le processus de condensation des composés. Ce problème de régularisation du débit semble être dû à une diminution de pression dans le réservoir de CO₂, malgré la surpression d'azote utilisée expressément pour éviter ce problème.

Dans un deuxième temps, la figure 6.4 permet d'observer que le débit a un effet sur la condensation des composés plus lourds comme le C19 et le C20 puisqu'on observe une diminution de réponse pour le C19+C20 / C29+C30 avec l'augmentation du débit de phase mobile. Cette diminution est très similaire à la diminution observée pour le couple C13+C14, corrigée par les réponses des couples C19+C20 et C29+C30.

Enfin, pour compléter l'évaluation de l'efficacité d'opération de la trappe cryogénique, la reproductibilité des données chromatographiques telles que "temps de rétention" et "surface sous le pic" a été évaluée et le nombre de plateaux théoriques a été calculé. Les calculs obtenus sont présentés au Tableau VI.1 (page 108). Dans un premier temps, précisons que la reproductibilité des données chromatographiques est déterminée par l'écart-type relatif du temps de rétention de l'eicosane et l'écart-type relatif de l'aire relative sous les pics d'eicosane et de triacontane. La collecte des données de temps de rétention a été effectuée lors d'une même journée par une série d'injections d'une solution contenant de l'eicosane et du nonadécane. La séparation chromatographique a été réalisée en mode isotherme. L'écart-type relatif calculé d'après les valeurs de temps de rétention de l'eicosane est 0,3 % pour 7 reprises (Tableau VI.1). Cette valeur de coefficient est très faible, ce qui nous permet de conclure que la reproductibilité du temps d'injection de la trappe cryogénique est excellente. Cette caractéristique est très importante puisqu'elle facilite l'identification des substances analysées et les calculs de quantification effectués par les logiciels de traitement des données. De plus, ce coefficient est du même ordre de grandeur que ceux qu'on retrouve dans la littérature sur les trappes cryogéniques (0,2 %, Tableau VI.1), ce qui démontre que notre instrument est aussi reproductible à ce niveau que les instruments conçus jusqu'à maintenant.

Tableau VI.I: Écart-types relatifs du temps de rétention et de la surface sous le pic de l'eicosane et du triacontane lors de l'utilisation de la trappe cryogénique.

	Écart-types relatifs des temps de rétention (%)	Écart-types relatifs des surfaces sous le pic (%)
Eicosane	0,3 (n=7)	2,5 (n=7)
Triacontane	-	0,9 (n=5)
Valeurs dans la littérature ⁶¹	0,2	1,5-2,4

Préalablement au calcul de l'écart-type relatif de la surface sous le pic d'eicosane, la surface a été corrigée par la surface du nonadécane pour éliminer les variations dues au volume d'injection et à la variation de sensibilité du spectromètre de masse. Les données obtenues (Tableau VI.I) démontre que l'écart-type relatif est de 2,5, ce qui est comparable aux valeurs données dans la littérature concernant l'injection par une trappe cryogénique dans un système bidimensionnel dont le détecteur est un FID. Cette similitude des coefficients de variation permet d'affirmer que la reproductibilité quantitative de l'injection par la trappe et la reproductibilité du système TCRC-MS se compare à ce qu'on retrouve dans la littérature. Enfin, la variation a aussi été calculée pour le triacontane afin de vérifier s'il y a variation de la reproductibilité de l'injection selon la pression de vapeur des composés*. Le coefficient obtenu est de 0,9 %. Cette valeur est plus faible que la valeur obtenue avec l'eicosane (2,5), ce qui signifie que la reproductibilité de la trappe est encore meilleure pour les composés moins volatils. Ce phénomène est probablement dû à l'irrégularité du refroidissement obtenu dans la trappe lors des variations de débit de CO₂. Cette irrégularité du refroidissement affectant davantage la condensation des composés plus volatils, la reproductibilité de l'injection par la trappe est plus faible et les variations obtenues sont alors plus grandes, tel qu'observé pour l'eicosane. Malgré ce problème, la reproductibilité de l'injection par la trappe pour les composés dont le point d'ébullition est du même ordre de grandeur ou plus grand que celui de l'eicosane est tout à fait adéquate.

* Les données de temps de rétention du triacontane ne sont pas présentées parce que les données surfaces sous le pic ont été obtenues lors d'injection du mélange d'alcane linéaire C12 à C30, sous des conditions de séparation en mode programmation de température. Ce mode ne permet pas de calculer un écart-type relatif des temps de rétention significatif.

Enfin, la hauteur, H, et le nombre de plateaux théoriques, N, d'une colonne de 30 m, de diamètre interne de 0,250 mm et contenant un film de méthylpolysiloxane de 0,25 μm ont été calculés sur le système TCRC-MS d'après les équations 6-1 et 6-2 et les données temps de rétention et largeur des pics de tridécane à mi-hauteur, dans des conditions isothermes de 110°C ($k' = 5$).

$$N = 5,545 (t_r / W_{1/2})^2 \quad (\text{Équation 6-1})$$

$$H = L / N \quad (\text{Équation 6-2})$$

La hauteur minimum obtenue est de 0,188 mm, ce qui donne 160 000 plateaux théoriques pour la colonne de 30 m. La comparaison de ces valeurs avec les valeurs littéraires en mode d'injection avec division d'effluent sur des systèmes GC-MS sans trappe cryogénique et calculées selon les mêmes équations démontre que le nombre de plateaux théoriques calculés sur le système TCRC-MS est de 25 % supérieur aux valeurs littéraires (100 000 - 125 000 plateaux théoriques^{60, 39}). L'obtention d'un plus grand nombre de plateaux théoriques s'explique par le fait que la bande d'injection produite lors de l'injection par la trappe cryogénique est plus petite. Ce phénomène a d'ailleurs déjà été observé par Mouradian, qui mentionne que cette petite bande d'injection améliore la performance chromatographique et augmente le nombre de plateaux théoriques⁶¹.

En conclusion, l'optimisation des conditions d'opération de la trappe a permis de déterminer que les conditions d'opération optimales sont: 1) voltage de 110 V appliqué aux extrémités de la trappe, 2) débit de phase mobile de 4 ml/min lorsque la trappe est opérée en mode condensation et 3) débit de phase mobile de 1 ml/min lorsque la trappe est opérée en mode injection. De plus, le débit de CO₂ a été optimisé pour obtenir des températures adéquates en mode condensation et en mode injection. Sa valeur optimale n'a toutefois pas été mesurée, due à la complexité de l'équipement nécessaire à la mesure d'un débit de CO₂ liquide.

L'évaluation de l'efficacité d'opération de la trappe a permis de démontrer que les conditions optimales permettent d'analyser efficacement les composés dont le point d'ébullition est supérieur ou égal à 216,3°C, la température d'ébullition du dodécane (C12). De plus, ces expériences ont permis d'observer que le débit a un effet sur la condensation des composés puisqu'on observe une

perte de tous les composés par l'évent 2 avec l'augmentation du débit de phase mobile. D'autre part, une excellente reproductibilité qualitative et quantitative de la trappe cryogénique a été observée. Enfin, le nombre de plateaux théoriques calculé avec l'injection par la trappe est supérieur au nombre calculé avec les autres techniques d'injection.

Ces expériences ont de plus démontré qu'il serait important d'éliminer le problème de régularité du débit de dioxyde de carbone sur le prochain prototype pour augmenter la robustesse des conditions d'opération de l'instrument. Par ailleurs, il serait préférable d'utiliser de l'azote liquide puisqu'il fournit des températures beaucoup plus basses et permet de condenser efficacement des composés constitués de cinq atomes de carbones et plus (n-pentane condensé à 98 %⁵⁹). Toutefois, il serait alors nécessaire d'augmenter la puissance de chauffage de la trappe pour permettre d'injecter efficacement les composés dans la colonne capillaire. Enfin, un capillaire enduit de phase stationnaire ou garni de laine de verre augmenterait l'efficacité de condensation des composés dans la trappe cryogénique, puisque le diamètre interne du capillaire s'en trouverait diminué dans le premier cas et la surface de contact entre les composés et la trappe serait augmenté dans le deuxième cas.

6.2. ÉVALUATION DU SÉQUENÇAGE D'OUVERTURE DES VALVES POUR LE TRANSFERT COMPLET DES ANALYTES

Parallèlement à l'optimisation du fonctionnement de la trappe cryogénique, la séquence d'ouverture et de fermeture des vannes permettant le transfert complet des composés de la colonne garnie vers la colonne capillaire a été optimisée. Cette optimisation a porté principalement sur les changements de position de la vanne quatre voies. L'optimisation a de plus permis d'évaluer l'influence de l'ouverture de l'évent 2 sur le transfert des composés de la trappe vers la colonne capillaire. Rappelons que cet événement est situé au niveau de l'interface en té. Enfin, cette optimisation a permis de découvrir un problème de refoulement du gaz vecteur, causé par la position de la vanne contrôlant l'entrée d'hélium dans la vanne quatre voies.

Dans un premier temps, nous avons vérifié qu'il est préférable de faire tourner la vanne quatre

voies en position transfert lorsque le balayage de la colonne garnie par la zone mobile est complété aux deux tiers, soit avant que la zone mobile ait terminé de balayer la portion de colonne contenant de la phase stationnaire. Ceci permet d'éviter la perte des composés plus volatils, comme le dodécane et le tridécane, observée lorsque la vanne quatre voies est tournée en position transfert aux trois quarts du balayage, soit au moment où le four mobile a terminé de balayer la portion de colonne contenant de la phase stationnaire et balaie la portion remplie de laine de verre. Cette perte du dodécane et du tridécane est illustrée à la figure 6.5. Cette figure représente les réponses

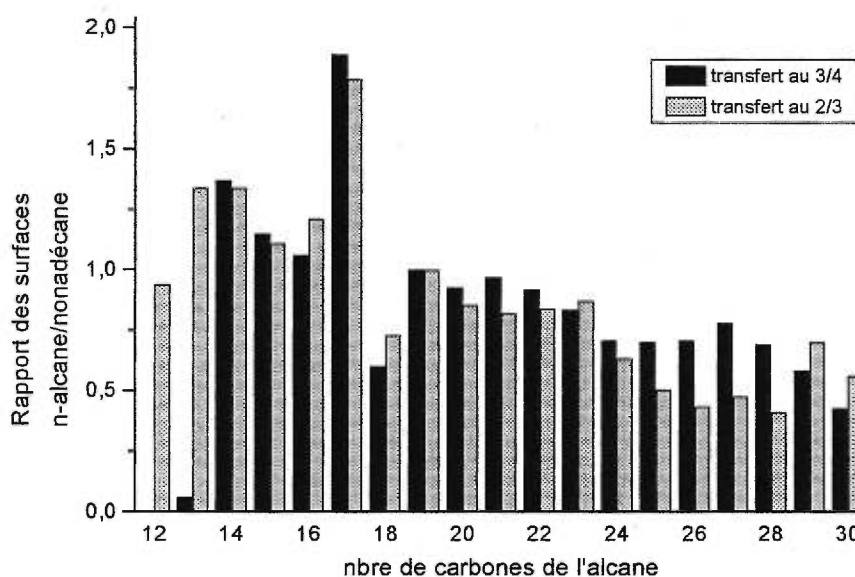


Figure 6.5: Réponses des n-alcane C12-C30 obtenues sur le TCRC-MS lorsque la vanne quatre voies est mise en position transfert au deux tiers et au trois quart du balayage par la zone mobile.

relatives des n-alcane C12 à C30 obtenues en mode évent lorsque la vanne quatre voies est tournée en position transfert aux deux tiers et aux trois quarts du balayage. La perte de dodécane et tridécane peut être observée par la différence des réponses pour ces deux composés dans les deux cas. Ces pertes sont dues au fait que les composés sont évacués vers l'extérieur par le gaz vecteur avant que la vanne quatre voies ne soit tournée en mode transfert. Ce phénomène est dû à la trop haute température de l'air ambiant autour de la colonne garnie. La température ambiante à cet endroit est en effet de plus de 50°C. Cette température élevée, causée par le dégagement de chaleur du chromatographe est suffisamment élevée pour permettre la vaporisation du dodécane et

du tridécane, facilitée par l'absence de phase stationnaire dans cette portion de colonne. Cette vaporisation cause leur perte par l'événement 1. Pour éliminer ce problème et augmenter ainsi les possibilités d'opération du four mobile sans nuire au transfert des composés, le premier étage du prochain prototype, constitué principalement de la colonne garnie et du four mobile, sera installé dans une enceinte fermée et ventilée. Ceci permettra d'obtenir une température ambiante autour de la colonne garnie plus adéquate et permettra d'éviter la perte des composés dont la température d'ébullition est inférieure à 216°C.

Nous avons ensuite évalué l'influence de l'ouverture de l'événement 2 sur le transfert des composés dans la trappe cryogénique lors du changement de position de la vanne quatre voies. Ceci a été réalisé sous un débit de 4ml/min, soit le débit d'hélium optimum pour la colonne garnie. Nous avons donc mesuré les réponses obtenues pour les n-alcanes C13, C14, C19, C20, C29 et C30 sur le système TCRC-MS lors de leur analyse en mode événement avec et sans ouverture de l'événement 2 au moment du changement de position de la vanne quatre voies. L'analyse en mode événement avec ouverture de l'événement 2 s'est déroulée comme suit:

- 1) injection de l'échantillon avec la vanne quatre voies en mode événement;
- 2) chauffage de la zone mobile et début du balayage;
- 3) passage de la vanne quatre voies en mode "transfert" lorsque le four parvient au 2/3 de la colonne. Simultanément, l'événement 2 et l'alimentation en CO₂ s'ouvrent;
- 4) arrêt du four lorsque le four atteint la vanne quatre voies et attente de 15 secondes en position pour permettre le transfert des composés;
- 5) passage de la vanne quatre voies en mode événement, fermeture de l'événement 2 et de l'alimentation en CO₂;
- 6) flash de la trappe cryogénique (application du voltage permettant d'élever rapidement la température à l'intérieur de la trappe) et démarrage de la course chromatographique sur la colonne capillaire.

L'analyse en mode événement sans ouverture de l'événement 2 s'est déroulée de la même façon excepté que l'événement 2 n'a pas été ouvert lorsque la vanne quatre voies est passée en mode transfert.

Le Tableau VI.II illustre les données obtenues lors de ces deux analyses. L'observation de ces données démontre que lorsque l'événement 2 reste fermé au moment où la vanne quatre voies passe en position transfert, nous obtenons une très faible réponse pour le C19 et le C20, correspondant à moins de 1 % de la réponse du C13 et C14, et nous n'obtenons pas de réponse pour les composés C29 et C30. Si l'événement 2 est ouvert lorsque la vanne quatre voies se met en position transfert, on obtient une très bonne réponse pour le C29 et le C30, du même ordre de grandeur que les réponses obtenues avec le C13 et C14 lorsque l'événement 2 est fermé.

Tableau VI.II: Réponses des n-alcanes lors d'analyses sur le TCRC-MS en mode transfert avec et sans ouverture de l'événement 2.

Mode	Réponses (surface (x 10 ⁶))					
	C13	C14	C19	C20	C29	C30
Transfert, événement 2 fermé	80,1	91,5	0,5	0,6	0	0
Transfert, événement 2 ouvert	0	0	40,8	95,1	103,2	139,1

Ces données permettent de conclure que l'ouverture de l'événement 2 est essentielle pour transférer adéquatement les composés plus lourds. Ceci est dû au fait qu'il se crée un phénomène de refoulement de gaz dans la colonne garnie lorsque la vanne quatre voies passe à la position transfert sans l'ouverture de cet événement. Ce phénomène de refoulement inverse le sens du débit de la phase mobile dans la colonne. Ce renversement fait reculer les composés entraînés par le four mobile et ces derniers se retrouvent alors momentanément en arrière du four sur la colonne. Presque aussitôt, il se crée un rééquilibre de la pression de la phase mobile dans le système et le sens du débit de la phase mobile se renverse de nouveau. A ce moment, les composés plus volatils, encore à l'état gazeux parce que la température dans la colonne est suffisamment élevée après le passage du four, sont entraînés vers l'avant par le gaz. Comme la vitesse linéaire du gaz est plus rapide que la vitesse du four mobile, ces composés "rattrapent" le four et sont entraînés par celui-ci pour être transférés dans la trappe cryogénique. Contrairement aux composés plus

volatils, les composés plus lourds se condensent aussitôt en arrière du four. Ces composés restent alors dans la colonne et ne sont pas transférés dans la trappe cryogénique. Ce problème n'est toutefois pas rencontré lorsqu'on utilise un débit de phase mobile supérieur ou égal à 10 ml/min dans la colonne garnie, la pression nécessaire pour fournir cette valeur étant suffisante pour empêcher le phénomène de refoulement.

D'autre part, les résultats présentés au Tableau VI.II (page 113) mettent en évidence la perte du C13 et C14 lorsque l'évent 2 est ouvert, de même qu'une réponse du C19 et du C20 plus faible que la réponse du C29 et du C30. Ces résultats démontrent la perte complète des composés plus volatils C13 et C14 et une légère perte des composés C19 et C20. Ces pertes sont dues au débit de dioxyde de carbone insuffisant lorsque le réservoir se vide, tel que mentionné dans la section précédente.

Enfin, cette évaluation de la séquence d'ouverture des vannes nous a permis d'observer des pertes des composés C19 et C20 lors de l'analyse du mélange C13, C14, C19, C20, C29 et C30 en mode événement. Ces pertes sont indiquées dans le Tableau VI.III par la comparaison des réponses relatives* du couple C19 et C20 et du couple C13 et C14. Cette comparaison démontre que la perte de C19 et C20 est de 96,5 % de la réponse du C13 et C14, la réponse du couple C19 et C20 (0,014) correspondant à 3,5 % de la réponse du couple C13 et C14(0,39). Pour identifier la raison de ces

Tableau VI.III: Réponses relatives des n-alcanes C13, C14, C19 et C20 en mode événement et en mode transfert, événement 2 fermé.

	Réponses (aires sous le pic)	
	C13+C14 / C29+C30	C19+C20 / C29+C30
Mode événement	0,39	0,014
Mode transfert, événement 2 fermé	0,42	1,03

* Ces réponses sont corrigées par le couple C29-C30 pour éviter que la sensibilité du spectromètre de masse et le volume d'injection n'affectent les réponses obtenues.

perdes, nous avons analysé le même mélange en mode transfert, événement 2 fermé, sous un débit de 15 ml/min. Ce mode permet un transfert direct et complet des composés puisque aucune perte ne peut être créée par l'ouverture de vannes, ces dernières restant toutes fermées durant l'analyse. Dans ces conditions, il est important d'utiliser un débit de phase mobile supérieur à 10 ml/min pour éviter la possibilité de réaliser un mauvais transfert des composés moins volatils, dû à l'événement 2 fermé. Les réponses de C13, C14, C19 et C20 obtenues dans ces conditions sont présentées dans le Tableau VI.III. Dans un premier temps, on peut observer que la réponse du couple C13 et C14 est semblable à celle obtenue en mode événement. L'absence de pertes pour ces composés signifie que les pertes de C19 et C20 ne se font pas par l'événement 1 ou l'événement 2, puisque si c'était le cas, on observerait aussi des pertes de C13 et C14. Dans un deuxième temps, on observe que la réponse du couple C19 et C20 est presque 100 fois plus grande en mode transfert, événement 2 fermé, qu'en mode événement.

La seule hypothèse plausible pour expliquer ces pertes est la suivante. Ces pertes sont causées par un problème de retour des composés dans la ligne d'entrée d'hélium de la vanne quatre voies, au moment où on remet la vanne quatre voies en position événement pour injecter les composés dans la colonne capillaire. Ce problème de retour est dû à une chute de la pression d'hélium dans cette ligne. Cette chute se produit lorsque la vanne alimentant la ligne est fermée, soit pendant que la vanne quatre voies est en position de transfert des composés. Après le transfert, la vanne est remise en position événement et c'est à ce moment que les composés peuvent revenir dans la ligne par le rééquilibrage des pressions.

Pour vérifier l'existence de ce phénomène, la vanne a été enlevée et placée sur l'événement 1 de la vanne quatre voies. Cette modification semble avoir réglé le problème puisque nous n'avons plus observé de pertes de C19 et C20. Par ailleurs, ce problème a toutefois été observé seulement lorsque le refroidissement de la trappe était insuffisant. Ceci confirme une fois de plus l'importance de régulariser le débit de CO₂. Notez qu'il n'y a pas de perte des composés C13 et C14, probablement parce qu'ils sont assez volatils pour revenir dans la trappe cryogénique, entraînés par le débit d'hélium lorsque la vanne sur la ligne d'entrée d'hélium est ouverte de nouveau. De même, les composés C29 et C30 ne subissent pas non plus ce phénomène, puisque le débit de CO₂ fournit des températures suffisantes pour les condenser.

6.3 ÉVALUATION DES TEMPÉRATURES D'OPÉRATION DE LA VANNE QUATRE VOIES ET DE L'INTERFACE EN TÉ

Dans une troisième étape, l'évaluation des températures maximales à imposer à la vanne quatre voies et à l'interface en té a été réalisée. La vanne quatre voies est un élément important du prototype TCRC-MS. Cette vanne rend l'opération des deux colonnes indépendante, ce qui n'est pas le cas sur le prototype de première génération. Cette indépendance des colonnes permet de réaliser un balayage de la colonne garnie pendant qu'une course chromatographique est en cours dans la colonne capillaire, sans affecter la chromatographie sur cette dernière. De plus, puisque les colonnes ne sont pas couplées en série en tout temps, il est possible d'utiliser la vitesse linéaire optimale dans la colonne garnie sans influencer le débit dans la colonne capillaire, ce qui n'est pas le cas dans le premier prototype.

L'élément qui limite le chauffage de la vanne quatre voies et de l'interface en té est la résistance du polyimide recouvrant le capillaire de verre de la trappe cryogénique. Ce matériau ne résiste pas à des températures supérieures à 350°C, et la température maximale à laquelle on recommande de l'utiliser est de 320°C. Son oxydation débute d'ailleurs à des températures supérieures à 300°C³⁹.

Les différents essais de températures que nous avons effectués ont porté presque entièrement sur la température à imposer à l'interface puisqu'une dégradation du polyimide a été observée à cet endroit, contrairement à la vanne quatre voies. Des essais ont été réalisés avec des températures d'interface variant de 260 à 310°C. Les observations démontrent que la température maximale à imposer pour limiter la dégradation du polyimide et le bris du capillaire est de 285-290°C pour l'interface de type té. D'autre part, d'après les profils thermiques présentés à la section 6.1, la température maximale à imposer à la zone chauffante entourant la vanne quatre voies est de 310°C pour obtenir une température au niveau du polyimide légèrement inférieure à 300°C.

Outre sa température d'opération, l'inertie chimique de la vanne quatre voies est un autre paramètre à considérer dans l'optimisation du système TCRC-MS. Ce paramètre a été évalué par le pourcentage de désorption des alcools sur le TCRC-MS (voir figure 4.8, page 57). Les résultats obtenus démontrent que l'adsorption des alcools (20 %) est dans l'ordre de grandeur de leur

adsorption en GC conventionnelle. On peut donc conclure que l'inertie chimique de la vanne quatre voies est comparable à celle des injecteurs employés en chromatographie en phase gazeuse. Ceci n'est d'ailleurs pas surprenant puisque la littérature sur ce sujet mentionne que les vannes ne sont pas totalement inertes face à toutes les substances mais que cela ne pose pas de problèmes majeurs⁶².

Par ailleurs, une modification apportée à la jonction colonne garnie - vanne quatre voies a mis en évidence l'importance de contrôler la température à cet endroit. En effet, du à des problèmes répétés de fuite à la jonction colonne garnie-vanne quatre voies, les joints d'étanchéité de Kalrez initialement choisis ont été remplacés par des viroles de graphite, tel que mentionné précédemment. Ce changement a entraîné le retrait d'un tube de laiton qui servait d'alignement de la colonne à cette jonction. Le retrait de ce tube a créé un point froid au niveau de la jonction, ce qui nuisait au transfert des composés de la colonne garnie vers la vanne quatre voies. Ce problème de transfert s'est manifesté par des pertes de composés, tel qu'observée sur la figure 6.6. Cette figure représente les réponses relatives des n-alcane C12 à C30 sur le TCRC-MS avec et sans tube de laiton.

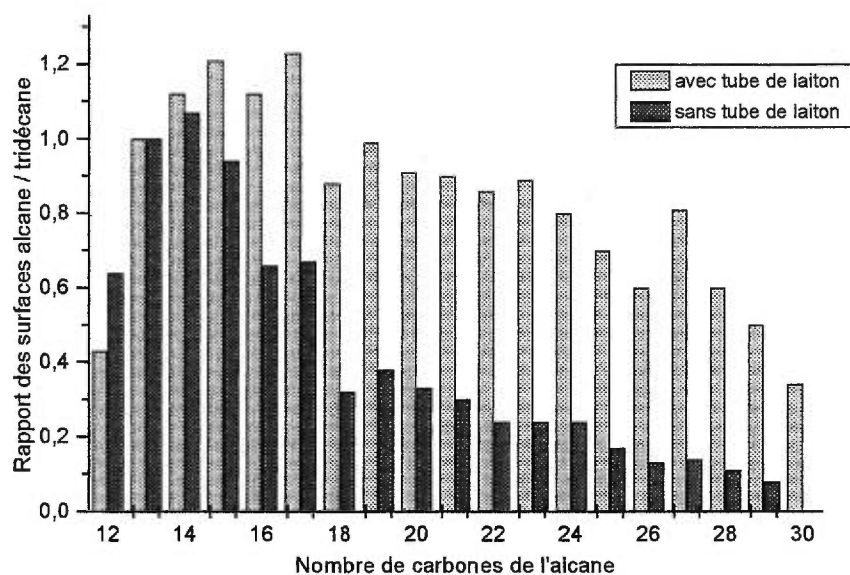


Figure 6.6: Réponses relatives des n-alcane C12-C30 obtenues sur le TCRC-MS avec et sans l'emploi d'un tube de laiton permettant un chauffage amélioré de la jonction colonne garnie-vanne quatre voies.

L'observation de cette figure permet de démontrer que le transfert des n- alcanes C15 à C30 est moins bon en l'absence du tube de laiton. Pour corriger ce problème, la pièce a simplement été remise en place et les résultats des expériences ultérieures démontrent que le problème est réglé puisque la réponse relative des n-alcanes en présence du tube de laiton est beaucoup plus grande. En conclusion, ce changement du joint d'étanchéité de Kalrez pour une virole en graphite, malgré qu'il ait engendré quelques problèmes, a permis de mettre en évidence l'importance du contrôle des températures au niveau des interfaces.

6.4 ÉVALUATION DE L'INFLUENCE DU DÉBIT DE LA PHASE MOBILE SUR L'EXTRACTION DES COMPOSÉS

Dans une quatrième étape, l'influence du débit de la phase mobile sur l'extraction des composés de la colonne garnie a été évaluée. Le but de cette évaluation est de vérifier si un débit de phase mobile de 4ml/min, débit optimum selon la courbe de Van Deemter, est suffisant pour extraire complètement les composés injectés dans la colonne garnie.

L'évaluation de l'extraction des composés de la colonne garnie a été effectuée par la comparaison des réponses obtenues lors de l'analyse du mélange d'alcanes linéaires C13, C14, C19, C20, C29 et C30 à deux débits en mode évent. Les résultats sont présentés au Tableau VI.IV. Ce Tableau décrit les réponses relatives* des alcanes les plus volatils (C13+C14) et des alcanes les plus lourds (C29 + C30), pour deux conditions de débit utilisé.

Tableau VI.IV: Réponses relatives des n-alcanes C13, C14, C29 et C30 obtenues sur le TCRC-MS, sous deux débits de phase mobile.

DÉBIT DE PHASE MOBILE (ml/min)	C13+C14/C19+C20	C29+C30/C19+C20
4	1,36	0,46
10	1,30	0,50

* Ces réponses sont corrigées par le couple C19-C20 pour éviter que la sensibilité du spectromètre de masse et le volume d'injection n'influencent les résultats obtenus.

La comparaison des signaux des composés les plus lourds aux deux valeurs de débit démontre que les signaux sont les mêmes, ce qui nous permet de conclure que l'extraction des composés de la colonne garnie et de la trappe est efficace dans ces deux conditions de débit. De plus, la comparaison des signaux obtenus pour les alcanes plus légers démontre que ceux-ci ne varient pas sous les deux conditions de débit utilisé, ce qui nous permet de conclure que leur l'extraction de la colonne garnie et leur condensation dans la trappe cryogénique est aussi efficace sous ces deux conditions de débit.

D'après ces résultats, on peut conclure que les débits de 4 ml/min et plus permettent l'extraction complète de composés dont la température d'ébullition est d'environ 450°C ou moins. De plus, cette valeur de débit étant la valeur optimale selon la courbe de Van Deemter réalisée dans les travaux antérieurs sur la TCRC²⁴, elle a été choisie comme condition standard sur le TCRC-MS. Ce choix est d'autant plus intéressant qu'il a été observé dans la section d'optimisation de la trappe cryogénique qu'en présence d'une mauvaise régulation du débit de CO₂, le processus de condensation dans la trappe cryogénique est facilité par un débit de phase mobile faible.

6.5 ÉVALUATION DE L'EFFICACITÉ DE TRANSFERT DU SYSTÈME POUR DIFFÉRENTS COMPOSÉS INJECTÉS

Dans une cinquième étape, le mélange d'alcanes linéaires C12-C30 a été analysé sur le TCRC-MS et sur un GC-MS unidimensionnel. Ces analyses ont permis de vérifier quel est le domaine de composés pouvant être transférés complètement de la colonne garnie vers la colonne capillaire dans les conditions TCRC, les données des analyses en GC-MS unidimensionnelle servant de données comparatives. Les résultats obtenus sont présentés au Tableau VI.V (p 122). Ce Tableau décrit les réponses des n-alcanes C24, C25, C26 et C29 sur les deux systèmes comparés. Deux séries de résultats sont présentés pour le TCRC-MS, une série correspondant aux réponses dans les conditions optimales et une série correspondant aux réponses dans les conditions opérationnelles, conditions dans lesquelles la température de l'interface en té est baissée de 300°C à 285°C, ces conditions étant moins nuisibles pour le capillaire de la trappe.

Tableau VI.V: Comparaison des réponses relatives de tétracosane, pentacosane, hexacosane et nonacosane obtenues en TCRC-MS et en GC-MS

Type d'instrument	C29 / C20	C25+C26 / C19+C20	C24 / C20
TCRC-MS conditions optimales	0,89	0,98	-
TCRC-MS conditions opérationnelles	0,68	0,71	0,87
GC-MS	1,22	0,94	0,98

Comme dans les sections précédentes, les réponses présentées ici sont corrigées pour éviter que la sensibilité du spectromètre de masse et le volume d'injection n'influencent les résultats obtenus. Si on compare les réponses obtenues sur le TCRC-MS dans les conditions optimales avec les réponses du GC-MS, on remarque que les réponses pour le C25 et le C26 sont les mêmes pour les deux instruments (0,94 VS 0,98). Ceci implique que les conditions optimales du TCRC-MS permettent d'obtenir des données comparables aux données du GC-MS pour les composés dont la formule empirique contient 25 et 26 atomes de carbones et dont la structure et la température d'ébullition sont similaires au C25 et C26. Par contre, les réponses obtenues pour le C29 dans ces conditions sont suffisamment différentes (0,89-1,22) pour conclure qu'il y a un moins bon transfert des composés les plus lourds en TCRC-MS, soit les composés dont la formule empirique comporte plus de 26 carbones. Ce moins bon transfert est dû à la température insuffisante dans la trappe lors de l'injection sur la colonne capillaire.

D'autre part, la comparaison des réponses obtenues sur le TCRC-MS dans les conditions opérationnelles avec les réponses obtenues sur le GC-MS permet de vérifier que les réponses de C24 sont suffisamment semblables pour conclure que les conditions opérationnelles du TCRC-MS permettent d'obtenir des données comparables à celles du GC-MS pour les composés dont la formule empirique contient 24 atomes de carbones et dont la structure et la température d'ébullition sont similaire au tétracosane (C24). Cependant, les réponses obtenues pour le C25, C26 et C29 sont suffisamment différentes pour conclure que l'analyse des composés dont la formule empirique contient 25 atomes de carbones ou plus ne permet pas un transfert complet des composés dans les conditions opérationnelles du TCRC-MS. Ce moins bon transfert des composés dans les

conditions opérationnelles par rapport au GC-MS est dû à des températures insuffisantes au niveau de l'interface en té et de la trappe cryogénique. De plus, ce moins bon transfert des composés par rapport aux conditions optimales du TCRC-MS est dû à la différence des températures appliquées à l'interface en té. Ce transfert incomplet n'empêche toutefois pas l'analyse des composés dont la formule empirique contient 25 atomes de carbones ou plus puisque l'emploi d'une courbe d'étalonnage corrige pour les pertes de composés générées.

Le transfert des composés moins volatils en TCRC-MS est en réalité sous-estimé par rapport à l'analyse par GC-MS, dû à la sous-estimation des réponses des composés moins volatils en TCRC-MS par rapport à celles obtenues par GC-MS. Ces dernières sont en effet surestimées. Cette surestimation des réponses des composés plus lourds en GC-MS est due à une sous-évaluation des signaux pour les plus légers par lesquels ils sont corrigés. Cette sous-évaluation est causée par une vitesse de balayage du rapport masse sur charge (m/z) trop lente comparée à la vitesse d'apparition des composés les plus légers dans le détecteur. Cette vitesse trop lente affecte la forme du pic et diminue sa surface puisqu'il est alors possible de ne pas détecter le signal maximum. Cette hypothèse de sous-estimation des signaux pour les composés plus légers s'appuie sur le fait que le nombre de points par pic des composés plus légers analysés en GC-MS est insuffisant, le nombre de points minimum pour bien évaluer la forme d'un pic chromatographique étant de 10 points et les pics des composés les plus légers chromatographiés sur le GC-MS ont seulement 6 points. Pour les composés les plus lourds, le problème du nombre de points ne se pose pas puisque les pics obtenus sont plus larges.

6.6 ÉVALUATION DE L'EFFICACITÉ DE TRANSFERT DU SYSTÈME POUR DIFFÉRENTES QUANTITÉS DE COMPOSÉS INJECTÉS

Pour vérifier la bonne opération de tout le système chromatographique et la qualité de l'optimisation, une courbe d'étalonnage a été réalisée avec des solutions étalons contenant de l'eicosane (étalon) et du nonadécane (étalon interne). Le domaine de concentrations investigué est de 40 picomoles/ml à 8 nanomoles/ml. Ce domaine a été choisi de manière à déterminer la capacité de transfert maximale de la trappe. La courbe d'étalonnage obtenue (figure 6.7, page 124)

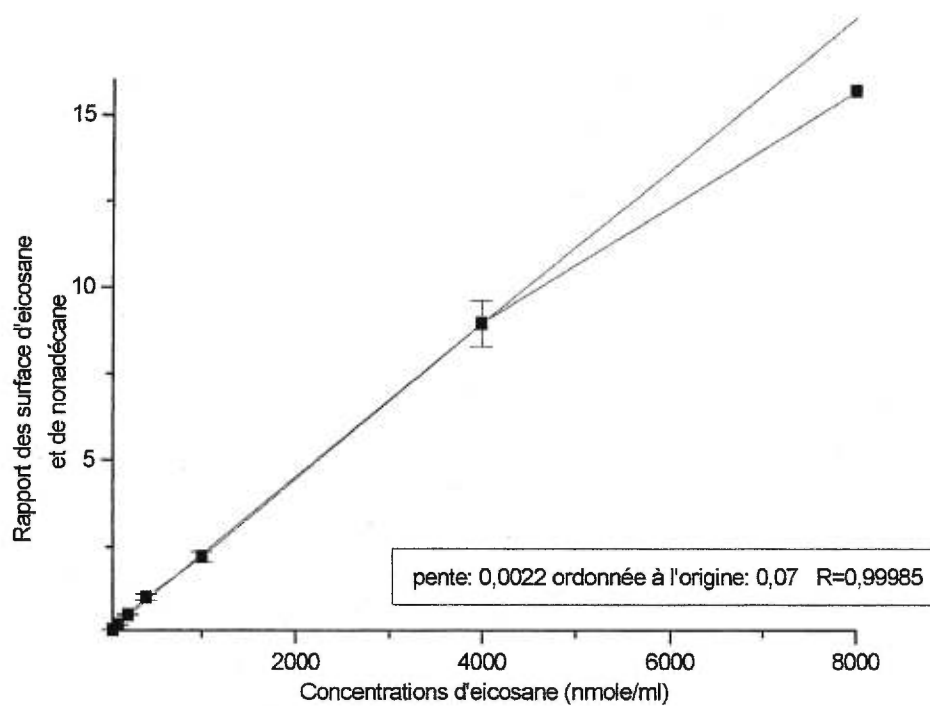


Figure 6.7: Courbe d'étalonnage sur le TCRC-MS.

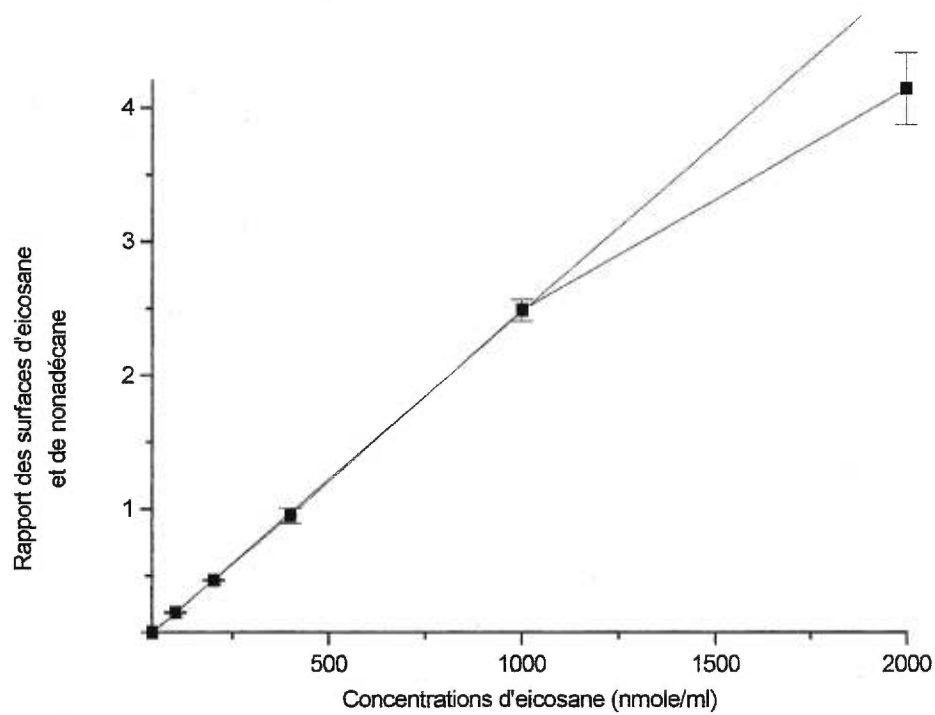


Figure 6.8: Courbe d'étalonnage sur le GC-MS.

démontre un domaine de linéarité de 40 à 4000 nanomoles/ml (environ 10 à 1100 microgrammes/ml) d'eicosane. Ce domaine de quantité correspond à des rapports C20 / C19 de 0,1 à 10,0.

Pour comparer ce résultat et tout le système chromatographique TCRC-MS avec les systèmes GC-MS existants, une deuxième courbe d'étalonnage a été effectuée (figure 6.8, page 124), cette fois-ci sur un GC-MS de même modèle que le GC-MS faisant parti du TCRC-MS. Fait intéressant, cette deuxième courbe d'étalonnage montre un domaine de linéarité plus petit, soit de 40 à 1000 nanomole/ml, correspondant à un rapport de concentrations de 0,1 à 2,5. Cette différence de taille des domaines de linéarité peut être causée par une perte de signal par saturation ionique du GC-MS. Cette saturation ionique survient parce que la charge d'espace trop élevée, causée par la présence du solvant dans le spectromètre de masse, diminue la transmission des ions.

6.7 CONCLUSION

En conclusion, ces études ont permis d'optimiser le prototype TCRC-MS et de déterminer les conditions optimales. Ces conditions sont les suivantes:

- 1) débit de CO₂ permettant d'obtenir des températures de -18°C dans la trappe cryogénique;
- 2) voltage de 110 V appliqué aux bornes de la trappe cryogénique;
- 3) débit de phase mobile de 4 ml/min dans la colonne garnie;
- 4) débit de phase mobile de 1 ml/min dans la colonne capillaire,
- 5) vanne quatre voies mise en position transfert au deux tiers du balayage de la colonne garnie par la zone mobile;
- 6) ouverture de l'évent 2 au moment où la vanne quatre voies est mise en position transfert;
- 7) température de la vanne quatre voies: 310°C et
- 8) température de l'interface en té: 300°C.

Ces conditions d'opération permettent le transfert complet des composés dont la formule empirique contient de 12 à 26 atomes de carbones et dont la structure et la température d'ébullition sont

similaires aux alcanes linéaires C12 à C26. Des composés plus lourds peuvent de plus être analysés si on prend soin d'utiliser une courbe d'étalonnage pour quantifier les échantillons.

Pour diminuer les risques de bris du capillaire de la trappe cryogénique, des conditions d'opération limites ont été établies. Ces conditions sont pratiquement les mêmes que les conditions optimales décrites ci-dessus. La seule différence est la limite de température appliquée à l'interface en té. Celle-ci est 285°C. Dans ces conditions d'opération, le domaine de composés pouvant être analysés de façon adéquate sans courbe d'étalonnage est légèrement restreint. Ce domaine contient les composés dont la formule empirique contient de 12 à 24 atomes de carbones et dont la structure et la température d'ébullition sont similaires aux alcanes linéaires C12 à C24.

De plus, la comparaison de la courbe d'étalonnage de l'eicosane réalisée sur le TCRC-MS dans les conditions d'opération limites avec la courbe réalisée sur un GC-MS démontre que le domaine de linéarité est plus grand pour le TCRC-MS. Ce domaine est en effet plus linéaire que celui sur le GC-MS pour les hautes quantités injectées. Ce résultat démontre que le TCRC-MS peut être utilisé pour l'analyse quantitative dans le domaine de 40 à 4000 nanomoles/ml lorsque les méthodes d'analyse exigent un domaine de linéarité.

Enfin, ces études ont permis de mettre en évidence l'importance de la régularisation de la température des différentes interfaces pour le bon transfert des composés à travers l'instrument. De plus, elles ont permis de mettre en lumière des modifications à apporter pour améliorer la performance du prototype. Ces modifications sont les suivantes: 1) le premier étage du prochain prototype, constitué principalement de la colonne garnie et du four mobile, doit être installé dans une enceinte fermée et ventilée. Ceci permettra d'obtenir une température ambiante autour de la colonne garnie plus adéquate et permettra d'éviter la perte des composés dont la température d'ébullition est inférieure à 216°C. 2) La régularité du débit de dioxyde de carbone doit être améliorée, ce qui fournira une plus grande robustesse des conditions d'opération de l'instrument.

En terminant, ces études nous ont permis de découvrir que le débit de phase mobile influence la condensation des composés dans la trappe cryogénique et qu'il serait préférable d'utiliser de l'azote liquide puisque celui-ci fournit des températures beaucoup plus basses. D'autre part,

l'évaluation de la reproductibilité qualitative et quantitative de la trappe cryogénique a démontré que celle-ci est excellente et que le nombre de plateaux théoriques calculé avec l'injection par la trappe est supérieur au nombre calculé avec les autres techniques d'injection.

CHAPITRE 7 : CONCLUSION

La présente recherche avait comme principaux buts l'étude du mécanisme de désorption, la caractérisation des paramètres expérimentaux affectant celui-ci, la comparaison des résultats expérimentaux avec les données calculées par un programme simulant la désorption et l'optimisation du prototype de deuxième génération de TCRC.

L'étude du mécanisme de désorption a été divisé en deux volets. Dans un premier temps, il a débuté par l'évaluation des méthodes de remplissage. Ceci nous a permis de standardiser la méthode employée. Suite à cette évaluation, la linéarité de la désorption a été déterminée pour deux familles de composés, les alcanes et les alcools. Les résultats démontrent que le domaine de linéarité des alcanes varie de 100 à 500 ng. En ce qui concerne les alcools, la linéarité n'a pas été observée dans le domaine de quantités injectées. Par ailleurs, cette étude a permis de démontrer que le domaine de linéarité de la désorption à haute température s'étend jusqu'à 100 µg de composés injectés, ce qui signifie qu'il n'y a pas de saturation du volume gazeux dynamique à l'intérieur de la zone mobile, tel que conclu précédemment lors des recherches antérieures.

Dans un deuxième temps, l'étude des distributions de composés sous l'influence des paramètres expérimentaux a été réalisée. Cette étude a permis de vérifier tout d'abord que la migration des composés dans la colonne garnie est très reproductible d'une expérience à l'autre. De plus, cette migration dépend de la température de vaporisation des composés, tel qu'observé en GC conventionnelle. Ceci facilite grandement la compréhension du mécanisme de désorption puisque cela permet de faire le parallèle entre les deux techniques. Cependant, contrairement à la GC conventionnelle, les résultats de cette étude ne permettent pas d'établir hors de tout doute que la migration des composés se fait de façon indépendante. Cet aspect de la migration des composés en TCRC devra être étudié de façon plus approfondie avant de tirer des conclusions.

Cette étude a de plus permis de vérifier que l'augmentation de la température de balayage, du débit de la phase mobile et du nombre de balayages augmente la désorption des composés sur la colonne garnie. Cette augmentation est accompagnée d'un élargissement des distributions de

composés sur la colonne, dû à des phénomènes de diffusion. De même, cette étude a permis la comparaison des résultats expérimentaux avec les données générées par le programme mathématique réalisé dans le cadre du grand projet sur la TCRC dont cette recherche fait partie. Cette comparaison démontre que le programme simule bien la désorption des composés dans la colonne garnie.

D'autre part, cette étude démontre que les expériences réalisées sur les deux prototypes TCRC donnent des résultats similaires, malgré la modification de la position de la colonne garnie et des modifications importantes au niveau du contrôle des débits de phase mobile. Cette affirmation a un impact très intéressant puisqu'elle permet de transposer la plupart des conclusions tirées des études réalisées avec le prototype de première génération sur le prototype de deuxième génération. Enfin, cette étude nous a permis de mesurer l'excellente reproductibilité des températures centroïdes obtenues. Par ailleurs, elle met en doute le phénomène de compression de bande axiale créée par la recondensation des composés à l'avant du four mobile, décrit dans les recherches antérieures en TCRC et en chromathermographie. Il serait intéressant d'étudier ce phénomène de façon plus approfondie pour vérifier s'il y a bien compression des bandes de désorption et étudier quel paramètre affecte ce phénomène. Ceci pourrait se faire par l'étude des largeurs de bandes de composés se désorbant de la colonne garnie avec la variation des paramètres vitesses de balayage, débits, quantités de phase stationnaire, etc.

Dans le même ordre d'idées, il serait intéressant d'appliquer en TCRC les théories développées par les auteurs Ohline et Deford³⁴ de même que Phillips et Jain³⁸, concernant la largeur des bandes de désorption et la résolution lors de l'application de gradient thermique. Ceci est un autre moyen de vérifier s'il y a compression des bandes de désorption. Si c'est le cas, les équations développées permettront le calcul des caractéristiques chromatographiques largeurs de bande et résolution, et de modifier les paramètres TCRC (longueur de colonnes, débit de phase mobile, vitesse de balayage de la zone mobile, largeur de four) au besoin pour augmenter la résolution de l'analyse TCRC.

Dans une dernière étape, l'optimisation du TCRC-MS, le prototype de deuxième génération, a été effectuée. Cette optimisation a permis de déterminer les conditions optimales pour l'analyse

qualitative et quantitative de mélanges complexes et d'évaluer que ces conditions permettent l'analyse quantitative des composés dont la formule empirique contient entre 12 et 24 atomes de carbone et dont la température de vaporisation est similaire aux alcanes C12 à C24. De plus, le domaine de linéarité pour l'analyse quantitative s'étend jusqu'à 4000 nanomoles/ml. Enfin, cette étape d'optimisation a aussi servi à déterminer les modifications à apporter au TCRC-MS pour augmenter ses performances. Ces modifications sont les suivantes: 1) le premier étage du prochain prototype, constitué principalement de la colonne garnie et du four mobile, doit être installé dans une enceinte fermée et ventilée. Ceci permettrait d'obtenir une température ambiante autour de la colonne garnie plus adéquate et permettrait d'éviter la perte des composés dont la température d'ébullition est inférieure à 216°C. 2) Le débit de dioxyde de carbone doit être régularisé de façon plus adéquate, ce qui fournirait une plus grande robustesse des conditions d'opération de l'instrument.

En terminant, rappelons que les principaux buts de cette étude ont été atteints. Par ailleurs, les travaux réalisés ouvrent la voie à des études plus approfondies sur certains sujets traités ici. Ces travaux serviront de fondations aux nombreuses applications qu'il est possible de réaliser avec le TCRC, que ce soit dans le domaine de l'environnement avec des mélanges complexes comme l'analyse de Toxaphène ou dans les domaines pharmaceutique et biomédical où les matrices sont très complexes et limite l'analyse des substances d'intérêt. Enfin, rappelons l'ajout de la spectrométrie de masse à la technologie TCRC. Cette combinaison gagnante permet de développer de façon considérable le potentiel de la TCRC.

RÉFÉRENCES

- 1 J. C. Giddings, *HRC CC J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, vol. 10 (1987), p 319.
- 2 J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, vol. 56 (1984), p 1258 A.
- 3 B. M. Gordon, C. E. Rix et M. F. Burgerding, *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 23 (1985), p 1.
- 4 J. F. Elder Jr, B. M. Gordon et M. S. Uhrig, *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 24 (1986), p 26.
- 5 D. R. Deans et I. Scott, *Anal. Chem.*, vol. 45 (1973), p 1137.
- 6 K. A. Krock et C. L. Wilkins, *Anal. Chim. Acta*, vol. 277 (1993), p 381.
- 7 E. L. Colling, B. H. Bruder et P. A. Kelley, *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 24 (1986), p 7.
- 8 J. V. Hinshaw Jr et L. S. Ettre, *Chromatographia*, vol. 21 (1986), p 669.
- 9 P. A. Rodriguez et C. L. Eddy, *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 24 (1986), p18.
- 10 G. P. Blanch, A. Glausch, V. Schurig, R. Serrano et M. J. Gonzalez, *J. High Resol. Chromatogr.*, vol. 19 (1996), p 392.
- 11 I. L. Davies, W. M. Raynor, J. P. Kithinji, K. D. Bartle, P. T. Williams et G. E. Andreus, *Anal. Chem.*, vol. 60 (1988), p 683A.
- 12 K.A. Krock et C. L. Wilkins, *J. Chromatogr. A*, vol. 726 (1996), p 167.
- 13 W. V. Ligon Jr et R. J. May, *J. Chromatogr.*, vol. 294 (1984), p 77.
- 14 W. V. Ligon Jr et R. J. May, *J. Chromatogr.*, vol. 294 (1984), p 87.
- 15 A. Jayatilaka et C. F. Poole, *Chromatographia*, vol. 39 (1994), p 200.
- 16 D. W. Wright, *Am. Lab.*, vol. 17 (1985), p 44.
- 17 D. E. Willis, *Advances in chromatography vol. 28*, J. C. Giddings, éditeur, éditions Marcel Dekker inc., New-York (1989).
- 18 W. V. Ligon Jr et R. J. May, *Anal. Chem.*, vol. 52 (1980), p 901.
- 19 G. Schomburg, *J. Chromatogr. A*, vol. 703 (1995), p 309.
- 20 K.A. Krock et C. L. Wilkins, *Anal. Chim. Acta*, vol. 277 (1993), p 381.
- 21 C. L. Wilkins, *Anal. Chem.*, vol. 66 (1994), p 295A.
- 22 Z. Liu et J. B. Phillips, *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 29 (1991), p 227
- 23 Z. Liu, S. R. Sirimanne, D. G. Patterson Jr., L. L. Needham et J. B. Phillips, *Anal. Chem.*, vol. 66 (1994), p 3086.

- 24 C. M. Mallet, Thèse de doctorat, *La chromatographie à couplage et résolution temporels: une nouvelle technique analytique*, Département de chimie, Université de Montréal, 1997.
- 25 A. A. Zhukhovitskii, O. V. Zolotareva, V. A. Sokolov et N. M. Turkel'taub, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, vol. 77 (1951), p 435.
- 26 A. A. Zhukhovitskii, N. M. Turkel'taub et V. A. Sokolov, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, vol. 88 (1953), p 859.
- 27 A. G. Nerheim, *Anal. Chem.*, vol. 32 (1960), p 436.
- 28 E. Fuggerth, *Anal. chem.*, vol. 61 (1989), p 1478.
- 29 A. P. Tudge, *Can. J. Phys.*, vol. 40 (1962), p 557.
- 30 A. A. Zhukhovitskii, S. M. Yanovskii, V. P. Shartsman et I. A. Revel'skii, *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 49 (1975), p 1746.
- 31 S. M. Yanovskii, G. S. Birun et A. A. Zhukhovitskii, *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 55 (1981), p 1024.
- 32 V. G. Berezkin, T. Y. Chernysheva, V. V. Buzayez et M. A. Koshevnik, *J. Chromatogr.*, vol. 373 (1986), p 21.
- 33 V. G. Berezkin et E. R. Rastyannikov, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim.*, vol. 2 (1968), p 58.
- 34 R. W. Ohline et D. D. DeFord, *Anal. Chem.*, vol. 35 (1963), p 227.
- 35 W. A. Rubey, *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, vol. 14 (1991), p 542.
- 36 W. A. Rubey, *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, vol. 15 (1992), p 795.
- 37 Z. Liu et J. B. Phillips, *J. Microcolumn Separations*, vol. 2 (1990), p 33.
- 38 J. B. Phillips et V. Jain, *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 33 (1995), p 541.
- 39 J.-F. Gardais, Ph. Gorin, A. Prévôt, J. Serpinet, J. Tranchant et G. Untz, *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, Masson, Paris (1982).
- 40 A. J. P. Martin et R. L. M. Synge, *Biochem. J.*, vol. 35 (1941), p 1358.
- 41 H. Purnell, *GAS CHROMATOGRAPHY*, John Wiley and sons, New-York (1962).
- 42 C. F. Poole et S. A. Schuette, *Contemporary practice of chromatography*, Elsevier, Amsterdam (1984).

- 43 M. Martin et G. Guiochon, *Chromatographia*, vol.10 (1977), p 194.
- 44 J. C. Giddings, *Anal. chem.*, vol. 34 (1962), p 458.
- 45 H. Rotzsche, *Stationary phases in gas chromatography*, Journal of chromatographic library, vol. 48, Elsevier, Amsterdam (1984).
- 46 Z. Guoliang et C. Rixiao, *Chromatographia*, vol. 29 (1990), p 575.
- 47 K. Grob, G. Grob et K. Grob Jr., *J. Chromatogr.*, vol. 219 (1981), p 13.
- 48 J. Klein et H. Widdecke, *J. Chromatogr.*, vol. 129 (1976), p 375.
- 49 Y. Zhang, A. J. Dallas et P.W. Carr, *J. Chromatogr.*, vol. 638 (1993), p 43.
- 50 J. Nawrocki, *J. Chromatogr.*, vol. 362 (1986), p 117.
- 51 J. D. Schieke et V. Pretorius, *J. Chromatogr.*, vol. 132 (1977), p 217.
- 52 J. A. Jonsson, L. Mathiasson et Z. Surrynowicz, *J. Chromatogr.*, vol. 207 (1981), p 69.
- 53 W. A. Aue et M. M. Danieuski, *J. Chromatogr.*, vol. 151 (1978), p 11.
- 54 J. P. Conder et C. L. Young, *Physicochemical measurements by gas chromatography*, John Wiley (1979).
- 55 C. M. A. Badger, J. A. Harris, K. F. Scott, M. J. Walker et C. S. G. Phillips, *J.Chromatogr.*, vol. 126 (1976), p 11.
- 56 J. P. Horrocks, J. A. Harris, C. S. G. Phillips et K. F. Scott, *J. Chromatogr.*, vol. 197 (1980), p 109.
- 57 W. Blass, K. Riegner et H. Hulpke, *J. Chromatogr.*, vol. 172 (1975), p 67.
- 58 A. L. Sunesson, C. A. Nielson, B. Andersson et R. Carlson, *J. Chromatogr.*, vol. 623 (1992), p 93.
- 59 B. A. Ewels et R. D. Sacks, *Anal. Chem.*, vol. 57 (1985), p 2774.
- 60 J. De Graeve, F. Berthou et M. Prost, *Méthodes chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse*, Masson, New York (1986).
- 61 R. F. Mouradian, S. P. Levine et R. D. Sacks, *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 28 (1990), p 643.
- 62 W. Jennings, *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 22 (1984), p 129.