



L'apport de la FAST GC en analyses de routine et en recherche.

Contact : DANI France – Richard Gillard 06 73 48 45 25 - richard.gillard@danifrance.fr

La chromatographie en phase gazeuse rapide ou **FAST GC** n'est pas à proprement parler une technique nouvelle. Un an avant que Golay, en 1958, ne publie l'acte de naissance officiel de la colonne capillaire en chromatographie en phase gazeuse, Scott sortait un article relatant ce que l'on peut considérer comme l'une des premières séparations par chromatographie en phase gazeuse rapide. Il s'agissait de la séparation d'un mélange d'hydrocarbures incluant les isomères de l'heptane en 26 secondes sur une colonne courte de Nylon™ ayant un diamètre intérieur de 0,5 mm et un film de phase apolaire déposée. A l'époque, le but n'était pas la recherche d'une séparation rapide mais plutôt la quête de l'efficacité maximale. Il est en effet possible d'obtenir des tubes fins de Nylon™ de plusieurs centaines de mètres avec, il est vrai, un léger inconvénient : La colonne fond au-delà de 120°C !

En 1979 la société MTI sortait ce que l'on appellerait aujourd'hui le premier « GC on Chip », où l'injecteur, la colonne et le détecteur étaient gravés sur une plaque de silicium. Là encore, le but n'était pas la recherche d'une analyse rapide, mais plutôt la miniaturisation requise par les projets spatiaux. Cela a donné naissance dans le milieu des années 90 aux séries M200 et M400 de micro GC utilisant des colonnes capillaires de silice fondue enrobée conventionnelles. La véritable FAST GC était née avec, quand même, une restriction de taille : la limitation aux analyses de gaz car l'injecteur, par conception, est incompatible avec les liquides ou les vapeurs condensables. C'est par le « cœur » de la chaîne chromatographique, la **colonne**, que la généralisation de la FAST GC à tous les domaines d'applications a pu se développer. L'avènement des colonnes de 0,1 mm, voire 0,05 mm de diamètre interne, a permis le passage de la FAST GC dans le domaine des techniques de routine.

Comparaison des diverses techniques de chromatographie en phase gazeuse.

On admet généralement que l'on peut diviser la chromatographie en phase gazeuse en quatre secteurs dépendant du type de colonnes utilisées : La CPG **colonnes remplies**, la CPG **capillaire**, la **FAST GC** et l'**Ultra Fast GC**.

Malgré son grand âge, la bonne vieille **colonne remplie** de 1/8 de pouce n'est pas encore à mettre au rebut. Elle a encore son utilité pour les analyses de gaz permanents. Son gros avantage par rapport aux tubes ouverts est sa grande capacité. Il est tout à fait possible d'injecter plusieurs millilitres d'échantillon dans une colonne remplie sans affecter sa résolution. De plus, si on s'intéresse un tant soit peu aux performances des récentes colonnes **Micropacked**, il y a fort à parier que les développements à venir de la chromatographie en phase gazeuse soient issus de la chromatographie capillaire, certes, mais remplie de supports granuleux greffés de très faible diamètre. L'avenir nous le dira !

Entre la colonne remplie et la colonne capillaire il faut évoquer les colonnes **Megabore** ou, indépendamment des dénominations commerciales, des colonnes 530µm. Elles offrent les avantages des colonnes capillaires, de par leur procédé de fabrication, et presque ceux des colonnes remplies de par leur capacité. Cela dit, elles en cumulent aussi les inconvénients. Faut-il pour autant les rejeter ? Certainement pas ; leur plus gros atout est la disponibilité de films de phase très épais garantissant une grande inertie aux analytes actifs comme les composés soufrés.

Passons très vite sur la chromatographie en phase gazeuse sur **colonnes capillaires** (0,18 – 0,25 et 0,32 mm de diamètre intérieur) qui est devenue au cours du temps la technique de référence. Probablement 90% (certainement plus en Europe) des utilisateurs de GC travaillent en colonnes capillaires. La technique est maintenant passée dans les mœurs depuis plusieurs décennies et hormis peut-être quelques résidus de la pharmacopée, toutes les méthodes normalisées prônent cette technologie.

La **FAST GC** n'est qu'une amélioration de la GC capillaire plus conventionnelle. Les procédés de fabrication des colonnes sont identiques à ceux des colonnes capillaires classiques mais avec un diamètre intérieur plus faible. Rappelons que le pouvoir de séparation d'une colonne capillaire, son nombre de plateaux théoriques si on préfère, est inversement proportionnel au carré du diamètre intérieur de la colonne. Plus le diamètre intérieur est faible, plus la colonne est résolutive. Cela signifie qu'avec une colonne capillaire de faible diamètre intérieur (0,1 mm et moins) il est possible, à longueur de colonne égale, d'obtenir de très hautes résolutions. Inversement, à résolution égale, il est possible d'obtenir des temps d'analyse fortement réduits en diminuant la longueur de la colonne.

Ce raccourci n'est bien entendu valable que si l'on fixe tous les autres paramètres chromatographiques (vitesse linéaire du gaz vecteur, conditions de températures etc.).

Même s'il n'est pas possible de généraliser, on admet qu'en principe la FAST GC permet d'aller **QUATRE FOIS PLUS VITE** que la GC capillaire conventionnelle. Encore une fois ce chiffre n'a rien de rigoureux et chaque cas est un cas particulier, mais cela permet de fixer les idées.

L' **Ultra Fast GC** quant à elle n'a plus rien à voir avec une évolution de la technique capillaire classique. C'est une technologie différente. Si la FAST GC permet de gagner un facteur quatre en temps d'analyse, c'est un facteur dix qui est visé avec l'Ultra Fast GC. Cela est très séduisant, mais à quel prix ?! Plus que sur le diamètre intérieur de la colonne, c'est sur la pente de programmation en température que l'Ultra Fast GC joue pour raccourcir le temps d'analyse. Cette pente peut dépasser les 1000°C/mn. Pour atteindre de telles rampes, les colonnes sont soit gainées d'un élément chauffant

(par effet Joule), soit enrobées d'un matériau conducteur excité par micro-ondes. Cela nécessite un équipement dédié et sophistiqué. Il faut également que les phases et l'enrobage des colonnes supportent de tels chocs thermiques sur le long terme.

Il faudrait ajouter à ces catégories la **GCxGC** qui, notons-le, n'a pu se développer que grâce à la FAST GC. En effet la seconde dimension a pour rôle convenu de pouvoir séparer une dizaine de pics en 6 à 20 secondes selon le temps de modulation.

Besoins en matériel.

Pour faire de la FAST GC avec un chromatographe en phase gazeuse conventionnel, il faut tout d'abord s'assurer que ce GC est compatible avec la technique ou, au pire, que l'on ait la possibilité de le faire évoluer. Les colonnes de très faible diamètre intérieur ont une forte perte de charge et plus la colonne est longue, plus cette perte de charge est importante. Il est donc indispensable de disposer d'éléments de régulation électronique du gaz vecteur permettant de travailler à plus de 100 psi. L'hélium, traditionnellement utilisé comme gaz vecteur en chromatographie capillaire est devenu rare et donc cher. Les utilisateurs de FAST GC se rabattent de plus en plus sur l'hydrogène qui est probablement le moins onéreux des gaz de haute pureté et qui offre l'avantage non négligeable d'être le meilleur des gaz vecteurs à vitesse linéaire élevée (cf. les fameuses courbes de Van Demter qui, pour une fois, servent à quelque chose de concret). Un autre avantage de l'hydrogène est que, comme la viscosité des gaz augmente avec la température, à haute température l'hydrogène sera moins visqueux que l'hélium. Donc, pour une température donnée et une pression (max) donnée, l'hydrogène permettra d'atteindre une vitesse linéaire supérieure à celle que permettrait l'hélium.

Lorsque l'on s'équipe en FAST GC il faut être conscient que, même si on démarre en vecteur hélium, on risque de vite prendre goût à l'analyse rapide, et souhaiter passer en vecteur H2 un jour ou l'autre. Il faut donc s'assurer que le GC choisi accepte l'hydrogène comme gaz vecteur.

La vitesse du gaz vecteur dans la colonne a une action linéaire (ou à peu près). Cela signifie que si l'on double la pression en tête de colonne, on ira, grosso modo deux fois plus vite. La température a une action exponentielle. En d'autres termes, en analyse isotherme, si on ajoute 20°C on divise les temps de rétention par deux. Là encore ces données sont plus qu'approximatives mais permettent de fixer les idées. La température est donc un facteur essentiel en FAST GC. On ne va pas essayer de travailler en isotherme à haute température mais plutôt de gagner du temps dans les phases de programmation thermique, un peu comme en Ultra Fast GC, mais avec des pentes plus « raisonnables » mais dépassant quand même la centaine de degrés par minute. Là encore il faut que le four du GC puisse suivre !

Les injecteurs capillaires usuels (PTV ou Split/Splitless) sont maintenant pratiquement tous compatibles avec les hautes pressions requises en FAST GC. Même si les problèmes sont différents, il n'en va pas de même pour les détecteurs. Un inconvénient de la FAST GC est la faible quantité de phase contenue dans la colonne donc sa faible capacité. On



injecte moins dans une colonne de FAST GC que dans une colonne de 530 µm. De ce fait les détecteurs peu sensibles risquent de se retrouver sous leur seuil de détection, surtout s'ils ont des cellules de détection de grand volume entraînant, en plus, une dilution des composés sortant de la colonne. C'est le cas par exemple du TCD conventionnel et de tous les détecteurs travaillant selon le mode de détection de la concentration dans un volume de cellule donné. Sur un équipement neuf il suffit, pour cet exemple, de prévoir un µTCD, mais l'adaptation d'un équipement ancien imposera un changement de détecteur. Pour les autres détecteurs on pourrait supposer que, comme on injecte une quantité beaucoup moins importante, la sensibilité de la méthode en sera gravement affectée. Il n'en est rien ; au contraire ! L'analyse étant beaucoup plus rapide, les pics sont plus fins et donc la concentration instantanée beaucoup plus forte. La sensibilité en FAST GC est supérieure à ce que l'on peut espérer en GC capillaire conventionnelle. Pour les mêmes raisons le rapport signal sur bruit est fortement augmenté permettant de meilleures LOD et LOQ pour une analyse et une matrice donnée. Malheureusement, chaque médaille a son revers. Ces pics extrêmement fins doivent pouvoir être détectés et reconstitués par le logiciel d'acquisition de façon fiable et représentative. Pour cela il est indispensable d'avoir des détecteurs travaillant à fréquence élevée (plusieurs centaines d'Hz dans certains cas d'analyses bien optimisées). Cela élimine d'office l'utilisation de certains détecteurs comme le PFPD qui travaille à une fréquence de 5 Hz (cinq allumages par seconde). D'autres détecteurs sont à optimiser, quand c'est possible, dans le cadre d'un fonctionnement en FAST GC. C'est le cas par exemple du simple quadripôle lorsque la spectrométrie de masse est utilisée pour identifier les pics en sortie de colonne chromatographique. Ce type de spectromètre doit balayer sa plage de masse pour « aller chercher » les fragments caractéristiques de la molécule à identifier. Chaque scan requiert un certain temps (incompressible) et on risque fort, sur des pics très rapides, de se retrouver avec trop peu de points pour reconstituer de manière fiable le pic d'origine. C'est pour cette raison évidente que la technique du Temps De Vol (TOF), s'est imposée d'emblée comme LA technique d'identification en GCxGC, donc en FAST GC.

Apport de la FAST GC en analyse de routine.

Dans l'industrie ou les laboratoires prestataires de services, ►►►



la réponse tient en seul mot : La **productivité**. Si l'analyse est quatre fois plus rapide (encore une fois ce facteur n'est pas une donnée absolue), cela signifie que la machine sortira quatre fois plus d'analyses, ou que le poste en charge de ces analyses économisera les trois quarts de son temps d'occupation.

En contrôle de fabrication, là encore l'intérêt est évident. La chromatographie est une technique séparative et, par définition, ne sera jamais instantanée. Lorsqu'on lance un nouveau lot de fabrication il est souvent impératif de contrôler au plus vite la conformité du produit fini. Il arrive que la minute de production coûte cher, voire très cher. Obtenir le résultat en un quart d'heure plutôt qu'une heure ou en cinq minutes plutôt que vingt, permet parfois de faire des économies substantielles.

Sans parler de Process vrai (matériel anti déflagrant en zone contrôlée), la chromatographie en phase gazeuse « On Line » est parfois incontournable. Là encore, le temps de réponse est un facteur primordial. C'est d'ailleurs le domaine de l'analyse en ligne qui s'est le premier converti à la FAST GC.

Apport de la FAST GC en recherche.

On pourrait croire que les besoins en analyses rapides en recherche universitaire sont moins évidents et pourtant il n'en est rien. Le temps où il était courant d'attribuer du matériel spécifique à chaque sujet de thèse est révolu depuis longtemps. Le matériel est maintenant centralisé et partagé

entre les différents acteurs. Le parc est ce qu'il est et il faut se débrouiller avec ce qui existe. Quel que soit le degré d'organisation et la rigueur du planning, il arrive toujours un moment où un thésard débarque avec un plateau de cinquante échantillons précieux et dégradables à passer tout suite mais sans que cela dérange les collègues ! La réflexion est la même quant au personnel technique. Ils sont de moins en moins nombreux, restrictions budgétaires obligent et, même si on les sélectionne d'origine Indoue, ils n'ont pas six bras et leurs journées ne font pas vingt cinq heures. Des analyses plus courtes leur permettent d'apporter leur savoir-faire à plus de personnes pour qui la chromatographie n'est qu'un outil, mais un outil pas aussi simple qu'il y paraît.

Pour le privé, les chercheurs cumulent en général les inconvénients des deux casquettes (industrielle et recherche) : C'est toujours trop long, trop cher, mais il n'y a jamais assez d'essais. Au moins pour la chromatographie en phase gazeuse il existe maintenant un outil, la FAST GC, permettant de fournir plus d'analyses, plus vite et au même prix que la GC conventionnelle. Le suivi en ligne des pilotes est également un domaine où la FAST GC trouve sa juste place.

L'approche DANI.

Dani n'est pas une société récente. Elle a été créée en 1975 et est à l'origine de quelques avancées en chromatographie en phase gazeuse :

Le premier Head Space à vanne et boucle d'échantillonnage, c'est DANI, l'injecteur PTV, c'est DANI etc. C'est dans cet esprit pionnier qu'a été pensé le chromatographe DANI MASTER GC, en intégrant d'office les derniers développements utiles de la chromatographie en phase gazeuse.

Le MASTER GC DANI a été conçu pour la FAST GC.

Cela signifie que, d'origine, les régulateurs électroniques de débit/pression travaillent à **120 psi**, que tous les détecteurs (FID, μ TCD, ECD, FPD, PID et NPD) sont cadencés à **300 Hz**. La température maximale du four est de **500°C**. La descente (sans cryogénie) de **300°C à 50°C se fait en 4 minutes**.

La pente maximale de programmation de température est de **140°C/mn** avec une résolution de 0,1°C/mn.

Pour compléter sa gamme de détecteurs, DANI a réalisé le **MASTER TOF**, spectromètre de masse à temps de vol travaillant sur une plage de 5 à 1024 unités de masse par incrément de 1 uma. Là encore, le choix de la technologie TOF a été dicté par la nécessité d'acquisitions rapides (**1000 spectres par secondes**) compatibles avec la FAST GC et la GCxGC. Le couplage MASTER GC/MS-TOF est vraiment l'outil idéal de screening rapide d'échantillons mal définis. Autre particularité du MASTER TOF, il est extrêmement compact. Il ne mesure que

24cm de large et les trois pompes, dont deux turbo- moléculaires, sont intégrées. Le mètre linéaire de paillasse est cher et toute réduction de l'encombrement est la bienvenue.

Pour DANI, la FAST GC n'est pas une option. Elle est incluse dans la configuration de base.

Conclusion.

A quelques rares exceptions près, la FAST GC peut immédiatement remplacer la CPG capillaire conventionnelle et ne présente **que des avantages**. Pourquoi dans ces conditions, la FAST GC ne représente-t-elle pas 99% des équipements actuels ? Mystère ! Si on passe outre les poncifs habituels du genre, « c'est comme ça », « la peur de l'innovation », « ne surtout pas être les premiers à bousculer la force de l'habitude » etc. il est vrai que l'on n'a pas toujours ni l'envie, ni le temps de réécrire des protocoles analytiques internes entérinés depuis des années, que la normalisation, derrière laquelle on se réfugie de plus en plus, n'a pas la réputation de s'adapter au plus vite aux évolutions technologiques, que jusqu'à l'avènement des dernières générations de chromatographes en phase gazeuse, la FAST GC était une option, donc un coût et que nous, constructeurs, n'avons peut-être pas assez, ou mal communiqué sur le sujet....

NOUVEAU : Granulomètre Laser ANALYSETTE 22 NanoTec plus

FRITSCH GmbH • Broyage et Granulométrie

Walter de Oliveira - Tél./Fax : +33 (0)1 69 09 72 27

• Portable : +33 (0)6 60 23 89 94

deoliveira@fritsch-france.fr • www.fritsch-france.fr

Mesure de particules dans la plage nanométrique sur une échelle extrêmement étendue 0,01 – 2000 μ m!

Avec une plage de mesure globale de 0,01 à 2000 μ m dans un seul appareil, le **granulomètre laser ANALYSETTE 22 NanoTec plus** constitue un outil puissant et universel pour les analyses granulométriques, la détermination des distributions granulométriques dans les laboratoires de recherche ou dans les services de contrôle qualité en fabrication. La technologie laser innovante de FRITSCH offre 5 plages de mesure au choix. Un outil d'analyse puissant, une résolution inégalée, des seuils de détection extraordinairement bas – et des résultats impressionnants jusque dans la plage nanométrique.

- 5 plages de mesure sans changement de banc optique

Il suffit de choisir sur votre ANALYSETTE 22 NanoTec plus entre trois positions de la cellule de mesure offrant 5 plages de mesure sans aucune opération à faire sur l'appareillage optique. **Avantage** : adaptation optimale de l'appareil aux caractéristiques de l'échantillon.

- Précision de mesure très élevée avec tous les détecteurs

Quelle que soit la position de mesure choisie – l'ANALYSETTE 22 NanoTec

plus utilise toujours les 57 canaux de mesure du détecteur. En conjuguant différentes positions sur le banc optique, jusqu'à 165 canaux de mesure sont exploitables. **Avantage** : une résolution et une sensibilité particulièrement élevée.

- Un troisième laser pour la mesure des particules Nano

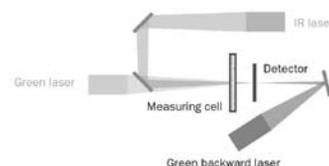
La mesure de la lumière réfléchie vers l'arrière est indispensable pour une analyse des distributions granulométriques jusque dans les plages nanométriques. La solution FRITSCH est simple, mais vraiment inédite : un troisième faisceau laser permettant d'exploiter la lumière réfléchie pour les mesures. Ce faisceau illumine par

l'arrière l'échantillon déplacé devant le détecteur, le faisceau passant par un micro-perçage au centre du détecteur.

Avantage : la plage de mesure unique de l'ANALYSETTE 22 NanoTec plus, avec une limite inférieure d'env. 0,01 μ m. Et un véritable laser, intense pour la lumière réfléchie et non pas une faible diode.

- Dispersion : opérabilité optimale des unités de dispersion

Un principe : toute mesure granulométrique ne vaut que ce que vaut la dispersion. L'ANALYSETTE 22 NanoTec plus a été développée avec l'idée de modularité, de souplesse d'utilisation optimale des unités de dispersion par voie sèche et liquide. Lors de l'échange, d'un mode de dispersion à un autre, voie liquide ou voie sèche, la cellule de mesure, qui est située dans une cassette pratique, est remplacée simplement – sans manipulation avec des tubulures souples ou autres ! La cassette non utilisée restera stationnée dans l'unité de dispersion. **Avantage** : Tout reste net.



Dispositif de mesure pour les classes granulométriques dans la plage nanométrique

Les points forts de l'ANALYSETTE 22 NanoTec plus :

- mesure de particules dans la plage nanométrique sur une échelle extrêmement étendue 0,01 – 2000 μ m
- technologie triple laser pour mesure par diffraction et réflexion
- précision de mesure très élevée par traitement sur 165 canaux de mesure
- analyse granulométrique rapide, automatique
- système modulaire, souplesse opératoire
- changement rapide entre mode opératoire par voie sèche ou liquide
- nettoyage aisé et rapide

Testez les granulomètres laser FRITSCH !

Envoyez nous votre échantillon pour une **analyse granulométrique gratuite** – Nous vous enverrons alors une procédure de mesure parfaitement documentée. Les résultats vont vous impressionner.



Une affaire bien conçue : système de changement rapide entre les modules de dispersion