

Conférence Eurocopter

1^{er} Juin 2006



Les Techniques Chromatographiques :

ORIENTÉES SUR LES MATÉRIAUX COMPOSITES

Lionel PANAIVA

Responsable Analytique - CATALYSE



CATALYSE, Master Park Lot 25, 116 Boulevard de la Pomme 13011 Marseille ¹



RAPPELS THÉORIQUES

✓ Principe de la CHROMATOGRAPHIE

Technique d'analyse pour **séparer** les constituants d'un mélange en phase liquide ou gazeuse.

Les molécules à séparer sont entraînées par un **fluide** (liquide ou gaz) = **phase mobile**.

Elles interagissent (ou pas) avec un **support fixe** (solide ou liquide fixé) = **phase stationnaire**.

Il y a donc **distribution** ou **partition** des composants entre ces deux phases.

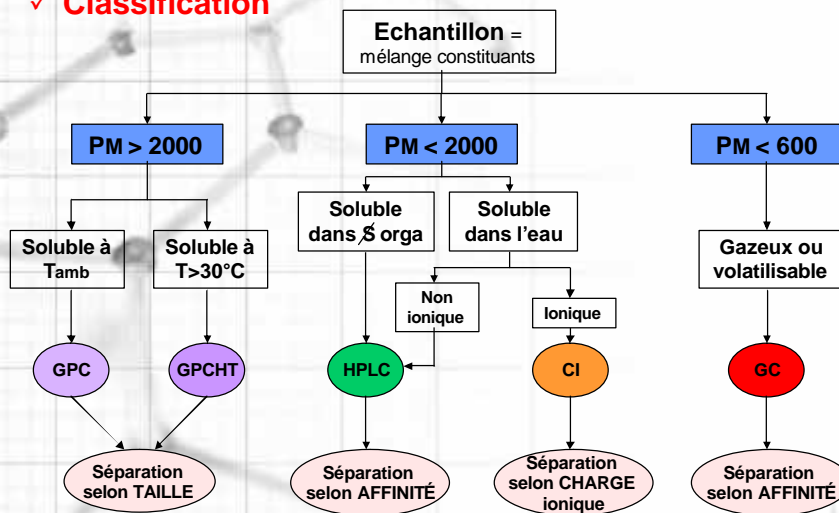
Séparation = rétention des différentes molécules sur le support fixe lié à leurs affinités envers celui-ci.

2



RAPPELS THÉORIQUES

✓ Classification



3

RAPPELS THÉORIQUES

✓ Résultats

Chromatogramme :

tracé représentatif de la concentration de chaque constituant (pic) en fonction du temps de rétention.

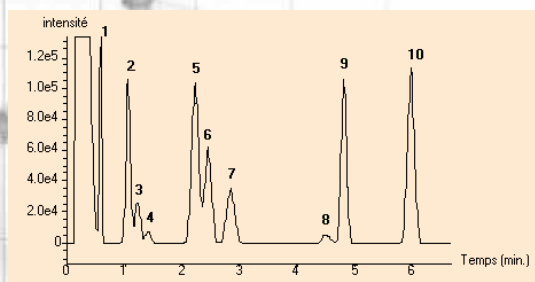


Fig.1 - Exemple de chromatogramme GC

- ☞ Chaque constituant (pic) peut être identifié (suivant détecteur).
- ☞ L'aire de chaque constituant (pic) est fonction de sa concentration (et de son coefficient de réponse chromatographique).

4

RAPPELS THÉORIQUES

✓ Instrumentation

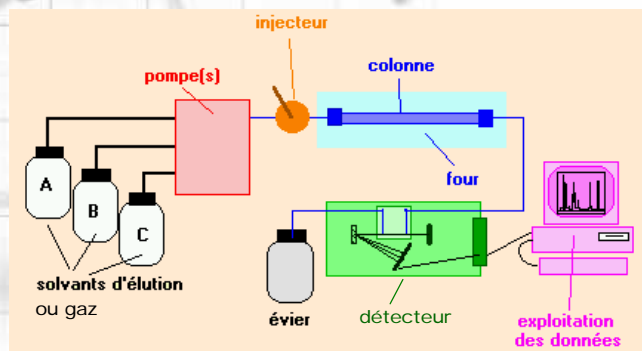


Fig.2 - Schéma de principe d'un système chromatographique

5

RAPPELS THÉORIQUES

✓ Instrumentation

Détecteurs disponibles

Détecteur	Système	Limite détection
Spectrométrie de masse (MS)	GC	< 0.1 ppb
Ionisation flamme (FID)	GC	< 1 ppm
Absorbance (DAD)	HPLC, GPC	1 ppb
Indice de réfraction (RID)	HPLC, GPC	1 ppm
IRTF	HPLC, GPC	> 10 ppm
Diffusion de la lumière (LALLS)	HPLC, GPC	> 10 ppm
Viscosimétrie	HPLC, GPC	
Conductivité		
Electrochimique		
Fluorescence		
Résonance magnétique nucléaire		

6

CHROMATOGRAPHIE PERMEATION GEL (GPC)

✓ Principe

Séparer les macromolécules en fonction de leur taille (masse molaire)

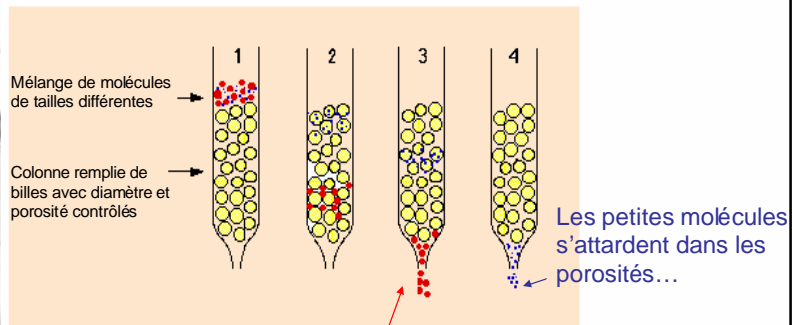


Fig.3 - Schéma du principe de rétention

Les grosses molécules
sortent en premier...

7



CHROMATOGRAPHIE PERMEATION GEL (GPC)

✓ Principe

Enregistrer un chromatogramme des composés à étudier...

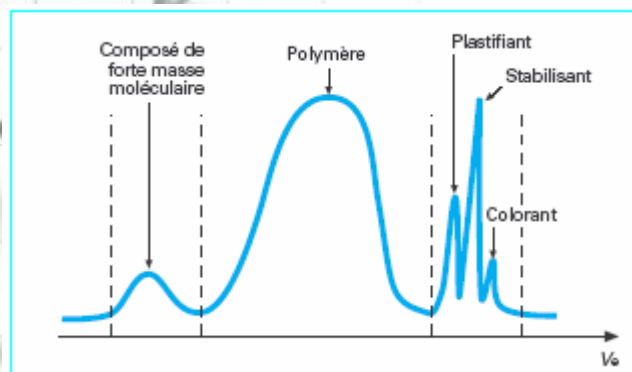


Fig.4 - Chromatogramme GPC/RID

8



CHROMATOGRAPHIE PERMEATION GEL (GPC)

✓ Principe

...le comparer à la courbe de calibration obtenue avec des étalons standards.

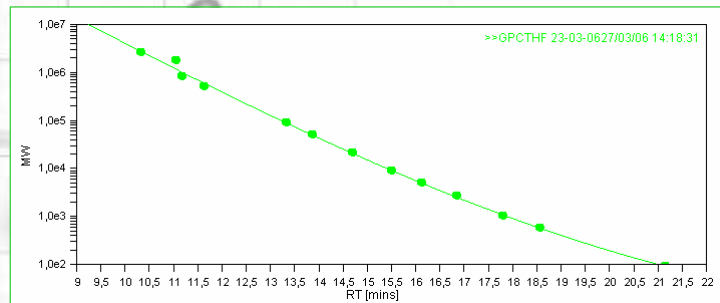


Fig.5 – Courbe de calibration GPC/RID avec PS standards.

...Calculs des masses molaires moyennes : Mn, Mw...

9



CHROMATOGRAPHIE PERMEATION GEL (GPC)

✓ Matériel chez CATALYSE

Chromatographe : HP 1050 Serie

Colonnes THF, Toluène... : calibration PS
PL Gel mixed C (5 μ)

Colonnes H₂O : calibration PEG

Shodex SB-803 HQ (<10⁵ Å)
Shodex SB-802.5 HQ (<10⁴ Å)
Shodex SB-803 HQ (<4.10³ Å)

Détecteurs :

RID : Agilent 1100 Serie.

DAD (190 – 600 nm) HP 1050 Serie.

IRTF : via LabConnections – LC Transform 310.  Répartition co-monomérique..

Conductimètre : Waters 431.



10



CHROMATOGRAPHIE PERMEATION GEL (GPC)

✓ Applications

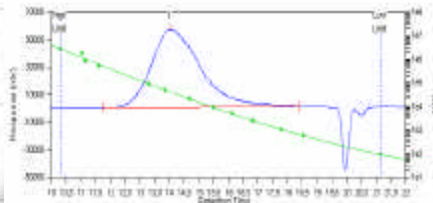
Données caractéristiques (calculs)

$$M_n = \frac{\sum C_i}{\sum C_i / M_i} \quad M_v = \left[\frac{\sum C_i M_i^2}{\sum C_i} \right]^{1/2}$$

$$M_w = \frac{\sum C_i M_i}{\sum C_i} \quad M_z = \frac{\sum C_i M_i^2}{\sum C_i M_i}$$

Détermination des masses molaires moyennes (M_n , M_w , I_p ...)

Analyses Quantitatives



Détermination des ratios entre polymère, oligomère et solvant...

11



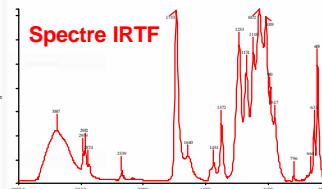
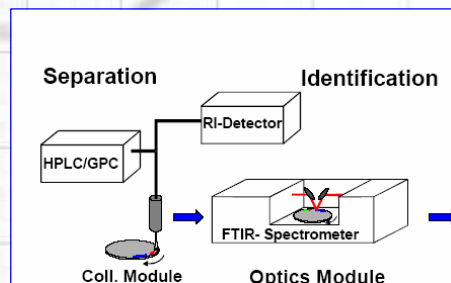
CHROMATOGRAPHIE PERMEATION GEL (GPC)

✓ Application

Analyses Qualitatives : identification par IRTF (LabConnections)

Principe :

Vaporisation de la phase mobile sous vide ultrasonique



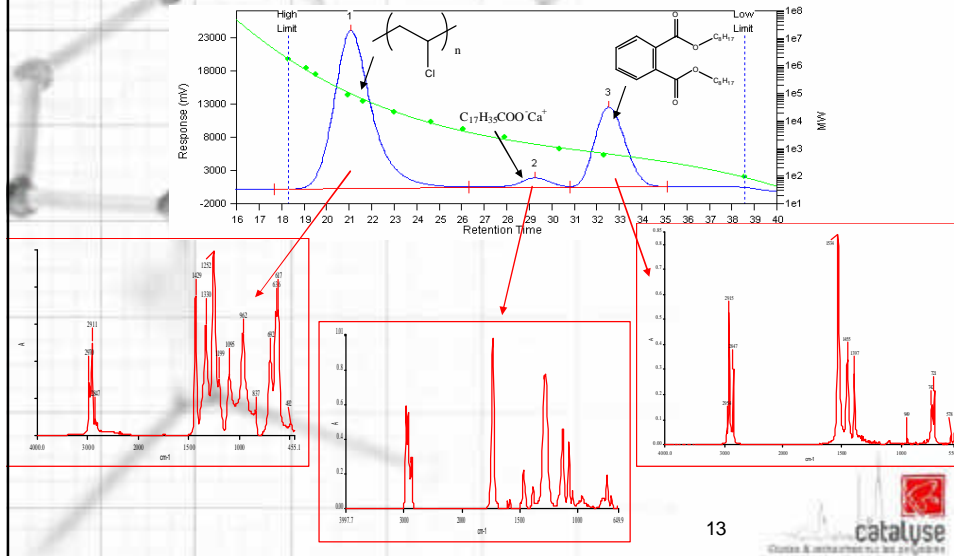
12



CHROMATOGRAPHIE PERMEATION GEL (GPC)

✓ Applications

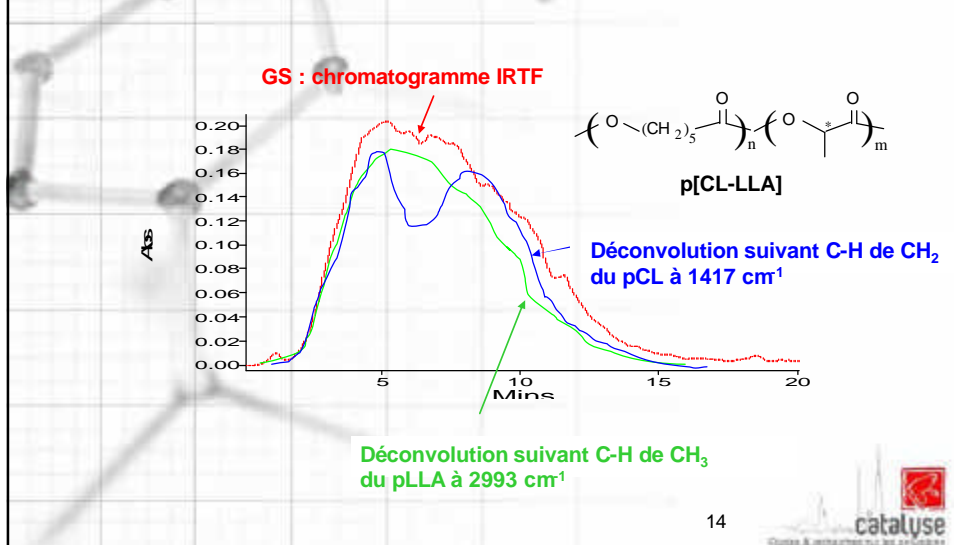
Analyses Qualitatives : identification par IRTF (LabConnections)



CHROMATOGRAPHIE PERMEATION GEL (GPC)

✓ Applications

Analyses Qualitatives : Déconvolution co-monomérique par IRTF (LabConnections)



CHROMATOGRAPHIE PERMEATION GEL (GPCHT)

✓ Matériel chez CATALYSE

Chromatographe : Waters 150C

Colonnes o-Crésol, TCB... : calibration PS
PL Gel – (10 μ - 10³, 10⁴, 10⁵ Å)

Détecteurs :

RID : Waters 150C .

IRTF : via LabConnections – LC Transform 310.



✓ Polymères concernés

Polyamides (PA...),
Polyoléfines (PE, PP...),
Polyester (PET, PBT...)



Taux SCB (Schort Chain Branching)

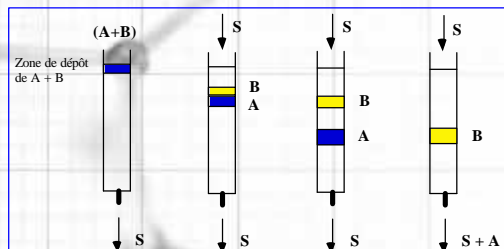
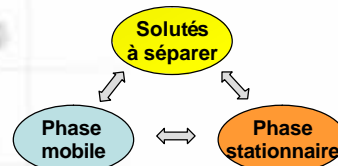
15



CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE (HPLC)

✓ Principe

Exploiter les **interactions** entre les
solutés et les 2 phases...



... pour séparer les solutés
en fonction de leurs **affinités**...

... et ainsi les **identifier** et/ou
les **doser**.

16



CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE (HPLC)

✓ Matériel chez CATALYSE

Chromatographe : HP 1050 Serie

Colonnes : phase inverse

C18 : SGE GL Wakosil II 5C18RS 150x4 mm - 5µm.

CN : Waters µBondapack CN.

Détecteurs :

RID : Waters 150C .

IRTF : via LabConnections – LC Transform 310.

DAD (190 – 600 nm) HP 1050 Serie



✓ Composés concernés

Mélanges complexes et Composés peu volatils :

Adjuvants polymériques (*anti-oxydants, anti-UV, plastifiants...*),

Molécules actives (*biocides...*)...

17



CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE (HPLC)

✓ Exemple d'Application

Séparation et identification de plastifiants organiques (phtalates)

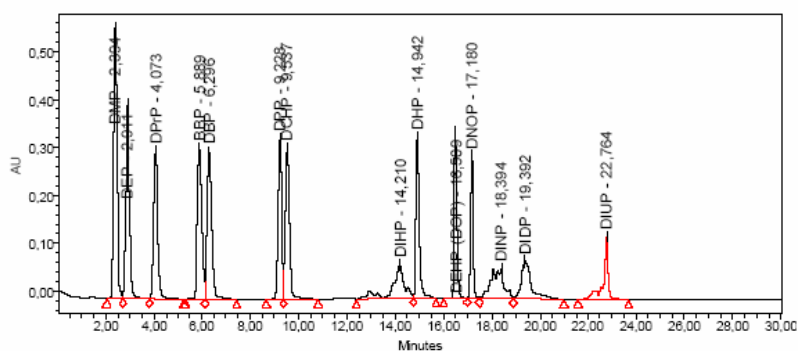


Fig.6 – Chromatogramme HPLC/DAD

18



CHROMATOGRAPHIE GAZ (GC)

✓ Principe

Technique de séparation basée sur **interactions** composés gazeux et phase stationnaire

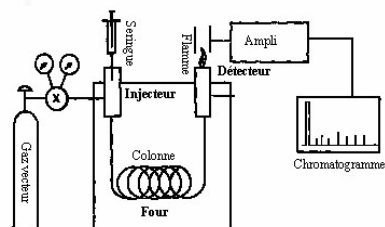


Fig.7 – Schéma système GC

Phase Stationnaire polaire



Bonne séparation des composés polaires

Phase Stationnaire apolaire



Bonne séparation des composés apolaires (gradient point ébullition)

19



CHROMATOGRAPHIE GAZ (GC)

✓ Matériel chez CATALYSE

Chromatographe : Hewlett Packard 6890

Colonnes : phases moyennement polaires

HP-5MS (méthyl-silicone greffée 5% PH ME siloxane),
30 m x 0,25 mm x 0,25µm.

RTX-200 (méthyl-silicone greffée x% TFP ME siloxane),
60 m x 0,32 mm x 1,25µm.

Détecteurs :

Hewlett Packard 5973N quadripôle à impact électronique (EI)

Injecteurs :

Split/Splitless

Pyrojecteur SGE

✓ Composés concernés

Mélanges complexes et Composés volatils :

Adjuvants organiques (*anti-oxydants, anti-UV, plastifiants...*),

Polluants organiques,

Monomères résiduels.



20

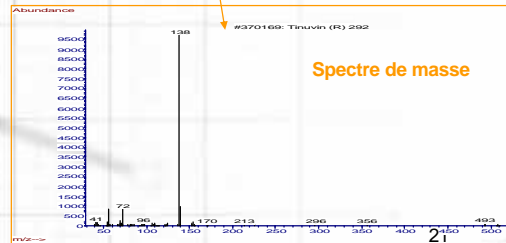
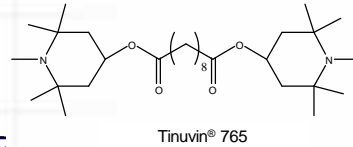
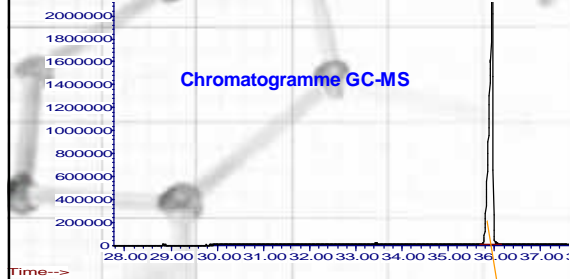


CHROMATOGRAPHIE GAZ (GC)

✓ Applications

Analyses Qualitatives et Quantitatives :

Identification et dosage
par couplage GC-MS



catalyse
Classe à distance tu es en ligne

CHROMATOGRAPHIE GAZ (GC)

✓ Applications

Analyses Qualitatives : Identification de polymères par Pyrolyse/GCMS

Principe :

- 1/ Fragmentation des macromolécules à haute tp° ,
- 2/ Séparation fragments dans colonne GC,
- 3/ Identification fragments types par MS,
- 4/ Reconstitution du « puzzle fragmentaire »
- 5/ Identification de la macromolécule



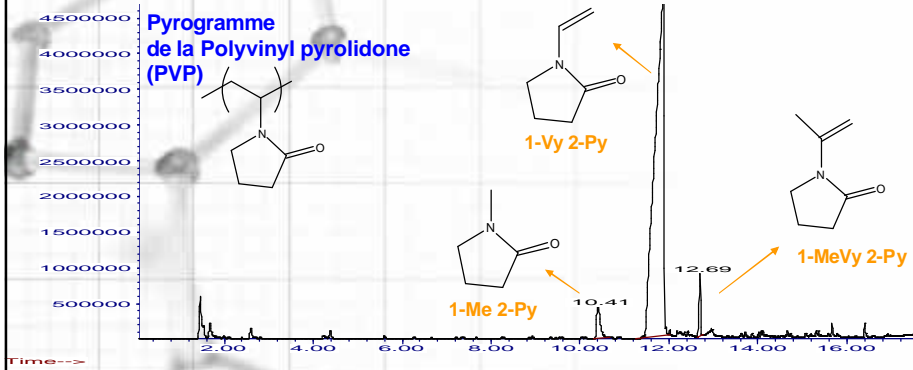
22

catalyse
Classe à distance tu es en ligne

CHROMATOGRAPHIE GAZ (GC)

✓ Applications

Analyses Qualitatives : Identification de polymères par Pyrolyse/GCMS



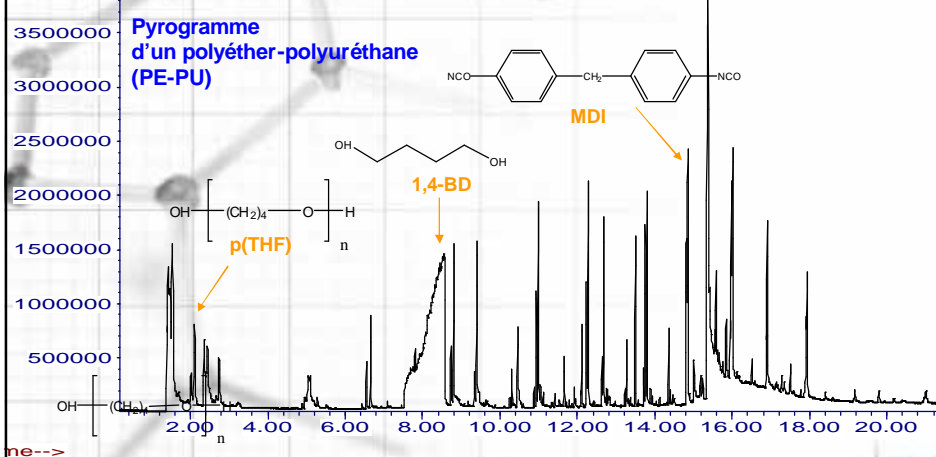
23



CHROMATOGRAPHIE GAZ (GC)

✓ Applications

Analyses Qualitatives : Identification de polymères par Pyrolyse/GCMS



24



NOUS CONTACTER ?

CATALYSE

Master Park Lot 25
116, Boulevard de la Pomme
13011 MARSEILLE

Tél : 04 91 87 93 60

Fax : 04 91 87 93 61

E-mail : contact@catalyse-fr.com

Site web : <http://www.catalyse-fr.com>



25

