

Folco Laverdière  
Anja Holstein  
Laurent Thiebaut  
Robert Mallee  
Guillaume Gravejat  
Benjamin Desclozeaux

# **Dossier Couplage**

**Année 1999**

# SOMMAIRE

## LES PRINCIPALES METHODES D'ANALYSE :

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Méthodes spectrophotométriques :</b> .....   | <b>5</b>  |
| <b>1.1.Spectrophotométrie d'absorption atomique SAA</b> .....  | <b>5</b>  |
| 1.1.1.principe général.....  | 5         |
| 1.1.3.avantages et limites de la méthode .....   | 6         |
| <b>1.2.Spectrométrie d'émission atomique ICP( Induced Coupled Plasma)</b> .....  | <b>7</b>  |
| <b>1.3. Spectroscopie IRTF( infrarouge à transformée de Fourier)</b> .....   | <b>7</b>  |
| <b>1.4. Fluorescence X</b> .....   | <b>8</b>  |
| 1.4.1 principe.....  | 8         |
| 1.4.2. Intérêt de la méthode .....   | 10        |
| <b>2. Méthodes séparatives</b> .....   | <b>10</b> |
| <b>2.1. Spectrométrie de masse</b> .....   | <b>10</b> |
| 2.1.1. Principe.....   | 10        |
| 2.1.2. Intérêts de la méthode .....  | 11        |
| <b>2.2. Chromatographie</b> .....  | <b>11</b> |
| 2.2.1. Classification des méthodes chromatographiques .....  | 12        |
| 2.2.2. Chromatographie en phase gazeuse .....  | 12        |
| 2.2.3. Appareillage de chromatographie gaz liquide.....  | 13        |
| 2.2.4. Chromatographie liquide à haute performance.....  | 14        |
| 2.2.5. Applications de la chromatographie (CGL, CLHP).....   | 15        |
| <b>3. Méthodes Thermiques</b> .....  | <b>15</b> |
| <b>3.1. Calorimétrie</b> .....   | <b>16</b> |
| <b>3.2. Analyse thermique différentielle (ATD)</b> .....   | <b>16</b> |
| <b>3.3. Analyse Thermogravimétrique</b> .....  | <b>17</b> |
| <b>I) Introduction :</b> .....   | <b>20</b> |
| a)La séparation grâce à la CPG ? .....   | 20        |
| b)Inconvénients et problèmes !! .....  | 20        |
| c)Comment utiliser au mieux cette séparation ?.....  | 20        |
| d)Inconvénients : .....  | 21        |
| <b>II)L'Analyse des arômes et des parfums par couplage CPG/SM</b> .....  | <b>21</b> |
| a) Méthode de reconnaissance automatique des mélanges .....  | 21        |
| b)Détermination d'une carte d'identité : huile essentielle de coriandre .....  | 22        |
| c)Couplage CPG/SM/SM.....  | 24        |
| <b>III) Le Couplage entre la Chromatographie en Phase gazeuse (CPG) et la Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)</b> ..... | <b>26</b> |
| <b>I L'analyse thermique et ses limites :</b> .....  | <b>32</b> |
| a. L'analyse thermogravimétrique :.....  | 32        |

|   |    |
|---|----|
| b. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) :.....                   | 32 |
| c. Les limites de cette analyse : .....                                   | 32 |
| <i>II Principe et intérêts de l'IRTF</i> :.....                           | 33 |
| a. Principe :.....  | 33 |
| b.Intérêts du couplage avec l'analyse thermique :.....                    | 33 |
| <i>III Application à la décomposition de l'oxalate de calcium</i> : ..... | 33 |
| a. Le contexte expérimental :.....  | 33 |
| b.Expérience et résultats : .....   | 34 |
| b.1 Conditions expérimentales :.....                                      | 34 |
| b.2 Les résultats : .....   | 35 |
| <i>I. Fonctionnement</i> .....  | 41 |
| <i>II. Performances</i> .....   | 43 |
| <i>III. Applications</i> .....  | 47 |
| <i>IV. Application de l'ICP-MS aux semi-conducteurs</i> .....             | 48 |

# **INTRODUCTION**

Les techniques d'analyse ont pour but de déterminer la composition d'un échantillon et de doser les éléments le constituant. Elles existent depuis longtemps mais ont considérablement progressé depuis le développement de l'informatique et de l'électronique. Aujourd'hui les méthodes d'analyse sont beaucoup plus accessibles grâce à des logiciels fonctionnels donnant des informations directement exploitables par des personnes non spécialistes. L'analyse n'est plus uniquement le fait des laboratoires de recherche et de développement et est à l'heure actuelle largement utilisée dans l'industrie des procédés. En entreprise, l'analyse permet de contrôler l'efficacité des procédés du début à la fin du process de fabrication.

Les techniques d'analyse devant être maîtrisées par les ingénieurs en génie des procédés, nous avons choisi de les étudier notamment leur couplage. Dans une première partie, nous avons décrit les principales méthodes d'analyse actuellement utilisées ; Ensuite nous avons étudié quelques couplages possibles de ces méthodes réalisés pour améliorer l'efficacité de l'analyse. Quelques applications industrielles seront également évoquées.

# PRINCIPALES METHODES D'ANALYSE

## 1. Méthodes spectrophotométriques :

### 1.1.Spectrophotométrie d'absorption atomique SAA

#### 1.1.1.principe général

Cette méthode d'analyse dite élémentaire permet de doser des éléments chimiques à l'état de traces ( en très faible quantité : quelques ppm) contenus dans une solution. Ainsi est on capable à partir d'un échantillon de connaître les concentrations des espèces présentes. Cette méthode est quantitative notamment dans le domaine UV-visible.

La spectrométrie d'absorption est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie des atomes. En effet un atome qui passe de son état ( d'énergie) fondamental à un état excité quelconque absorbe un ou plusieurs photons . La fréquence  $\nu$  du photon dépend de l'énergie  $\Delta E$  acquise par l'atome par la relation :

$$\Delta E = h\nu$$

où  $h$  est la constante de Planck.

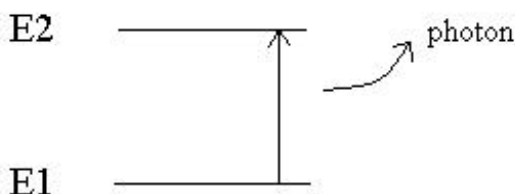


schéma d'une transition électronique

On associe au phénomène d'absorption un spectre d'absorption.

Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments que l'on a décidé de doser.

#### 1.1.2.mise en œuvre

L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer- Lambert :

$$ABS = \epsilon \lambda \cdot l \cdot c$$

avec :  $\epsilon$  constante qui dépend de l'atome absorbant.

$l$  longueur de la flamme.

$c$  concentration de la solution en élément absorbant.

Il existe donc une relation entre l'absorbance et la concentration de l'élément absorbant. Pour une longueur d'onde correspondant à un élément absorbant de l'échantillon, on peut mesurer l'absorbance associée traduisant le nombre de photons absorbés et ainsi à partir de la loi de Beer-Lambert est-on capable de connaître la quantité de l'absorbant considéré.

La manipulation est la suivante :

- ⇒ on mesure d'abord le profil ou la bande d'absorption pour déterminer le ou les maxima de  $\epsilon$  (avec une solution de concentration donnée permettant une absorption suffisante). Dans le domaine infrarouge, on est plus en mesure de distinguer des maximums et donc de rendre la méthode plus qualitative.
- ⇒ on choisit alors la longueur d'onde  $\lambda$  pour laquelle  $\epsilon$  est maximum c'est-à-dire la longueur d'onde associée à un élément de l'échantillon.
- ⇒ on mesure l'absorbance pour cette longueur d'onde
- ⇒ comme pour toutes les méthodes quantitatives, on établit une courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration connue des solutions étalons. On doit obtenir une droite  $ABS=f(c)$  passant par l'origine
- ⇒ enfin à partir de l'absorbance de l'échantillon pour la longueur d'onde associée à un élément absorbant et la courbe d'étalonnage, on calcule sa concentration.

On réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter.

### *1.1.3. avantages et limites de la méthode*

Cette méthode est peu chère car elle ne demande pas une technique complexe . Cependant elle reste très quantitative et ne permet pas toujours de connaître les éléments contenus dans l'échantillon. De plus elle nécessite un étalonnage à chaque nouvelle manipulation et demande ainsi beaucoup de temps.

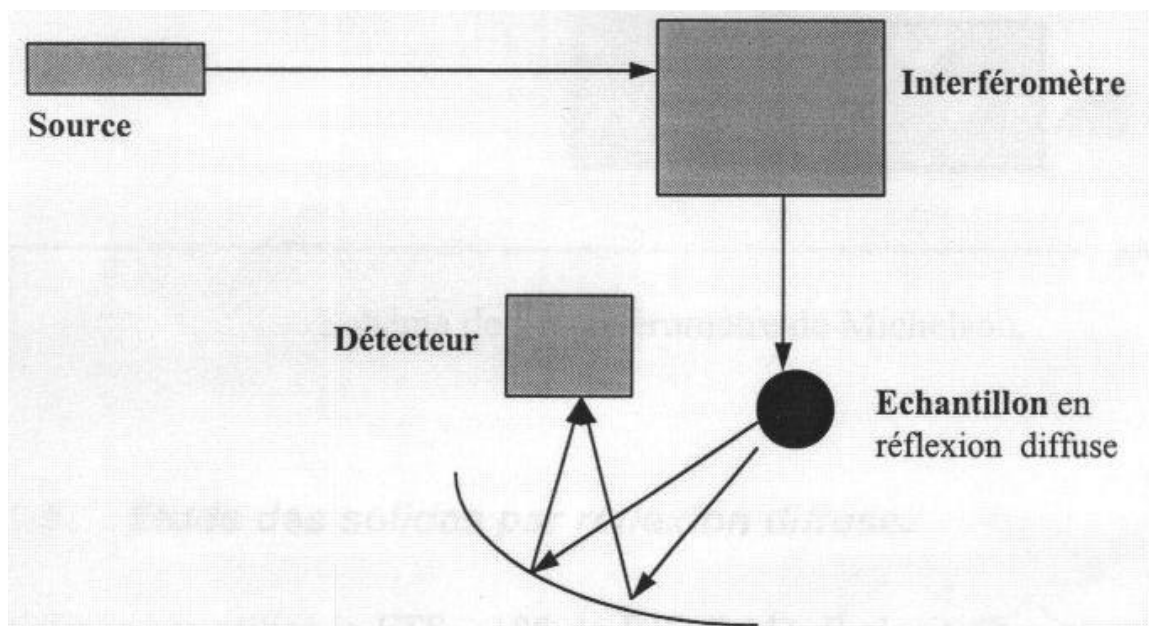
## 1.2. Spectrométrie d'émission atomique ICP( Induced Coupled Plasma)

La spectrométrie d'émission fonctionne sur le même principe que la spectrométrie d'absorption mais cette fois-ci l'échantillon joue le rôle de source de lumière. En effet, en excitant thermiquement la solution par plasma, les atomes émettent des photons et on peut obtenir le spectre de raies des atomes présents dans l'échantillon.

Cette méthode est beaucoup plus qualitative car à partir des spectres détectés, on peut voir quels éléments constituent l'échantillon (à condition d'avoir une température suffisamment élevée pour exciter tous les atomes), et évaluer leur quantité grâce à l'intensité des raies.

De plus contrairement à l'absorption une seule manipulation est nécessaire pour obtenir tous les constituants de l'échantillon et leur concentration.

## 1.3. Spectroscopie IRTF( infrarouge à transformée de Fourier)



Spectromètre IRTF

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'utilisation d'un interféromètre , dans la plupart des cas l'interféromètre de Michelson. Celui-ci est constitué d'une séparatrice semi-réfléchissante ,d'un miroir fixe et d'un miroir mobile.

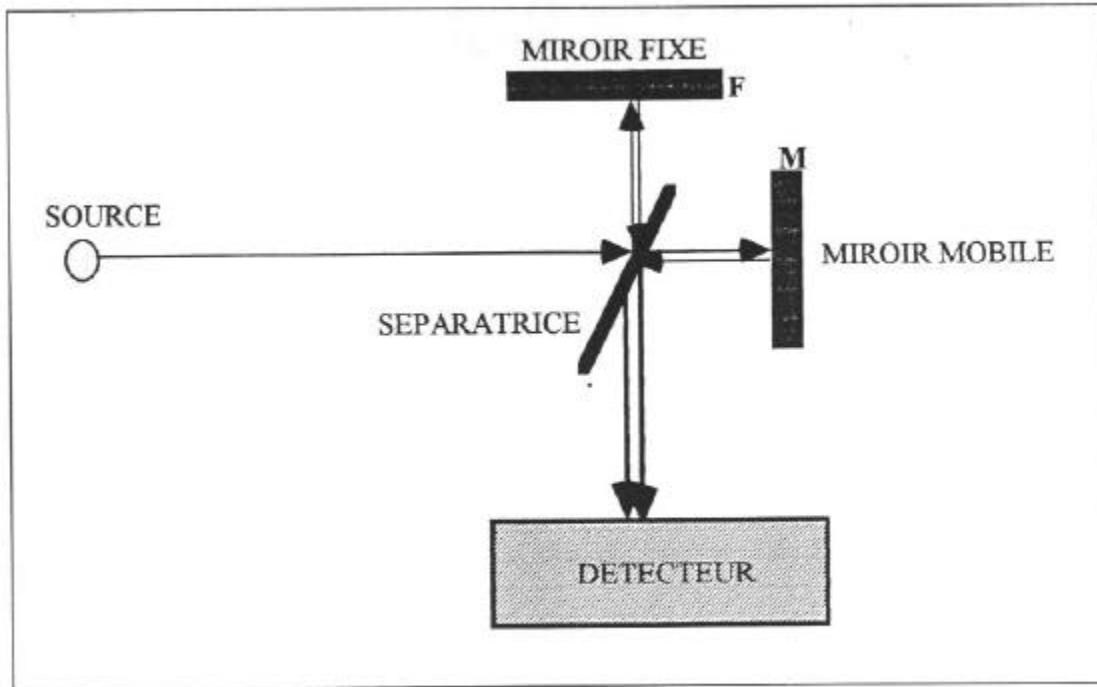


Schéma de l'interféromètre de Michelson.

Deux faisceaux provenant d'une source polychromatique, l'un réfléchi vers le miroir fixe ,l'autre vers le miroir mobile peuvent interférer et donner des franges d'interférence dont la forme dépend de la différence de marche entre les deux faisceaux. Ces interférences donnent des informations sur l'absorption à toutes les fréquences de la source.

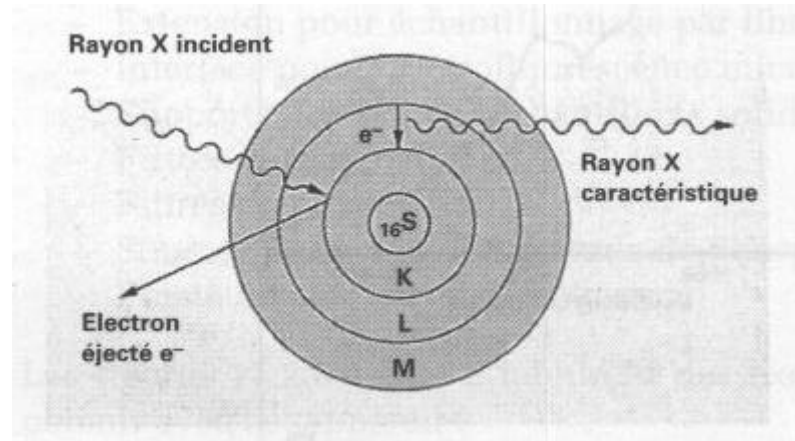
En fait, le signal enregistré représente la somme des intensités des franges pour chaque fréquence ce qui aboutit à une courbe appelée interférogramme. Le spectre d'absorption se déduit de l'interférogramme au moyen de la transformée de Fourier.

## 1.4. Fluorescence X

### 1.4.1 principe

La fluorescence X repose sur la théorie de la quantification des niveaux d'énergie comme les autres méthodes précédemment décrites. Elle résulte directement de l'effet d'un rayonnement X émis par un tube à rayons X ou une source radioactive sur un échantillon.

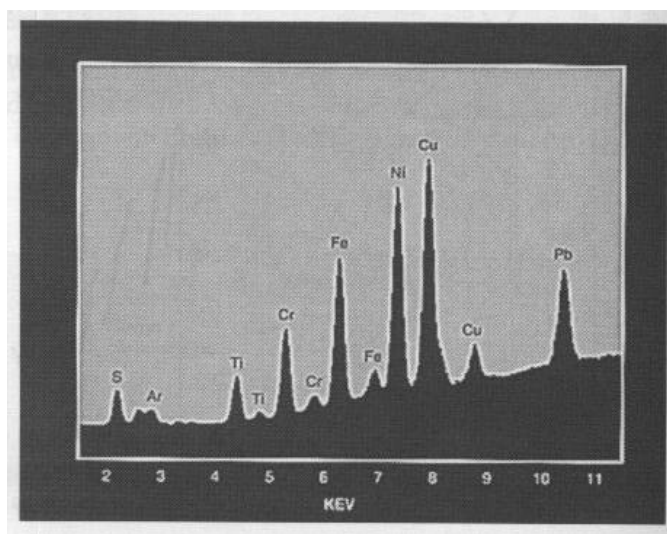
Lorsqu'un photon X (de haute énergie) rencontre un atome, il est susceptible de lui arracher un électron des couches électroniques profondes aboutissant à l'ionisation de l'atome. Ce dernier, devenu instable, se « réorganise » c'est-à-dire que des électrons des couches plus externes vont se substituer à l'électron manquant en émettant un photon X. L'énergie de ce photon est caractéristique de l'atome soumis au rayonnement X créée par la source et permet ainsi de le détecter dans un mélange.



**Fluorescence de l'atome de soufre**

Ainsi le spectre analysé permet de détecter de manière très sélective et de doser (en mesurant l'intensité du rayonnement X réémis par l'atome) les éléments contenus dans l'échantillon.

Nous pouvons observer ci-dessous un spectre obtenu avec un spectromètre fluorescence X :



**Spectre de fluorescence X**

### 1.4.2. Intérêt de la méthode

La méthode de fluorescence X est :

- très rapide à mettre en place
- peu chère
- et surtout très sélective

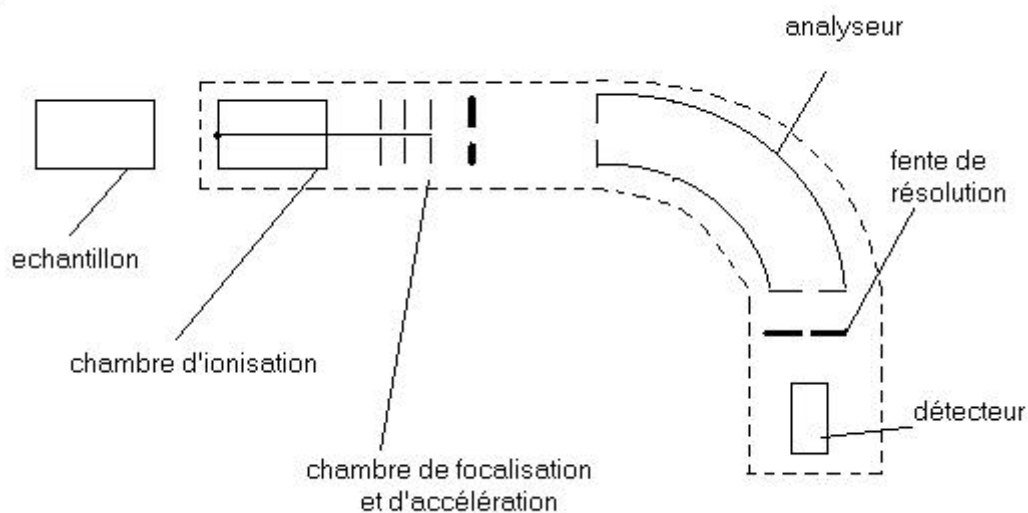
## 2. Méthodes séparatives

### 2.1. Spectrométrie de masse

#### 2.1.1. Principe

La spectrométrie de masse est une méthode d'analyse à la fois quantitative et qualitative. En effet, après ionisation elle donne des renseignements sur la présence et la quantité relative des éléments (molécules, atomes, radicaux...) présents dans l'échantillon à analyser. La méthode permet de séparer les différents ions et d'évaluer leur abondance respective .

Comme nous pouvons l'observer sur la figure ci-après, le spectromètre de masse est composé de 4 parties principales :



#### Schéma d'un spectromètre de masse

- une chambre d'ionisation :

Elle transforme les espèces neutres de l'échantillon en espèces chargées positives ou négatives capables d'être accélérées par un champ électrique et déviées par un champ

magnétique. L'ionisation est généralement obtenue par bombardement électronique : des électrons émis par un filament chauffé sont accélérés par un champ électrique et entrent en collision avec les molécules de l'échantillon donnant alors naissance à des ions.

- une chambre de focalisation et d'accélération

Les ions sont focalisés par une lentille électronique puis accélérés par un champ électrique . En effet, pour être dévié par le champ magnétique de l'analyseur, les ions doivent avoir de l'énergie cinétique.

- un analyseur

C'est la partie du spectromètre qui permet la séparation des ions. Il est soumis à un champ magnétique B uniforme et constant. Les ions pénétrants dans l'analyseur avec une vitesse v, une masse m et de charge q sont déviés en suivant une trajectoire circulaire de rayon

$$r = \frac{mv}{qB}$$

Ainsi les ions ayant leur rapport m/q différent auront une trajectoire différente ce qui permet de les séparer.

- un détecteur .

Le détecteur transforme le faisceau d'ions émergent de l'analyseur en informations directement exploitables qui permettront de réaliser le spectre de masse de l'échantillon. Plus précisément, le détecteur appelé aussi collecteur reçoit les ions d'une même masse et évalue leur quantité. Ainsi sur un spectre de masse, on peut observer la présence d'ions dans l'échantillon grâce à des pics centrés sur leurs rapports m/z respectifs et dont l'amplitude traduit leur quantité. Dans une dernière étape, on identifie les éléments présents dans l'échantillon à l'aide d'une banque de spectres (300000 spectres) non exhaustive mais suffisante pour la majorité des caractérisations.

### 2.1.2. Intérêts de la méthode

La spectrométrie de masse permet de réaliser:

- des caractérisations rapides de tout type d'échantillon (liquide, solide ou gazeux) en modifiant pour certains produits uniquement la technique d'ionisation .
- des détections d'une extrême sensibilité ( le spectromètre de masse est capable de travailler sur des quantités d'échantillon de l'ordre du picogramme)

## 2.2. Chromatographie

La chromatographie est une méthode analytique qui est largement utilisée pour la séparation, l'identification et le dosage des constituants chimiques dans des mélanges complexes.

Il s'agit d'une technique dans laquelle les constituants d'un mélange se séparent en fonction des vitesses auxquelles ils sont entraînés à travers une phase stationnaire par une phase mobile gazeuse ou liquide.

Le principe général de la chromatographie est représenté dans la figure 1, qui montre comment deux espèces A et B se séparent dans une colonne par le processus d'éluion. (L'éluion est l'entraînement d'un soluté à travers une colonne par addition continue de solvant frais.) A l'instant initial, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue dans la phase mobile qui l'entraîne à travers celle-ci. Dans la traversée de la colonne, les constituants A et B (les solutés) sont inégalement retenus par la phase stationnaire. Ce phénomène s'appelle „ rétention“ ce qui signifie que les constituants du mélange injecté se déplacent tous moins vite que la phase mobile et que leurs vitesses de déplacement sont en outre inégales. Ceci les conduit à sortir de la colonne les uns après les autres au sein de la phase mobile.

Si un détecteur qui répond à la concentration en soluté est placé à la sortie de la colonne et si son signal est enregistré en fonction du temps, on obtient une série de pics symétriques (figure 1). Ce graphique, qu'on appelle un chromatogramme, est utilisé à la fois en analyse qualitative et quantitative. Les positions des pics sur l'axe du temps permettent d'identifier les constituants de l'échantillon tandis que les aires sous les pics mesurent leur quantité.

### 2.2.1. Classification des méthodes chromatographiques

On distingue deux types de méthodes chromatographiques. En *chromatographie sur colonne*, la phase stationnaire est maintenue dans un tube étroit et la phase mobile y progresse par gravité ou sous l'action d'une différence de pression. En *chromatographie planaire*, la phase stationnaire est présente à la surface d'un support plat (chromatographie sur couche mince) ou immobilisée à l'intérieur des pores d'une feuille de cellulose (chromatographie sur papier). Dans ce cas, la phase mobile se déplace à travers la phase stationnaire par capillarité ou sous l'effet de la gravité.

En outre, les méthodes se classent en trois catégories selon la nature de la phase mobile: liquide, gaz ou fluide supercritique. La chromatographie en phase gazeuse (CPG) de même que la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) sont expliquées ci-dessous.

### 2.2.2. Chromatographie en phase gazeuse

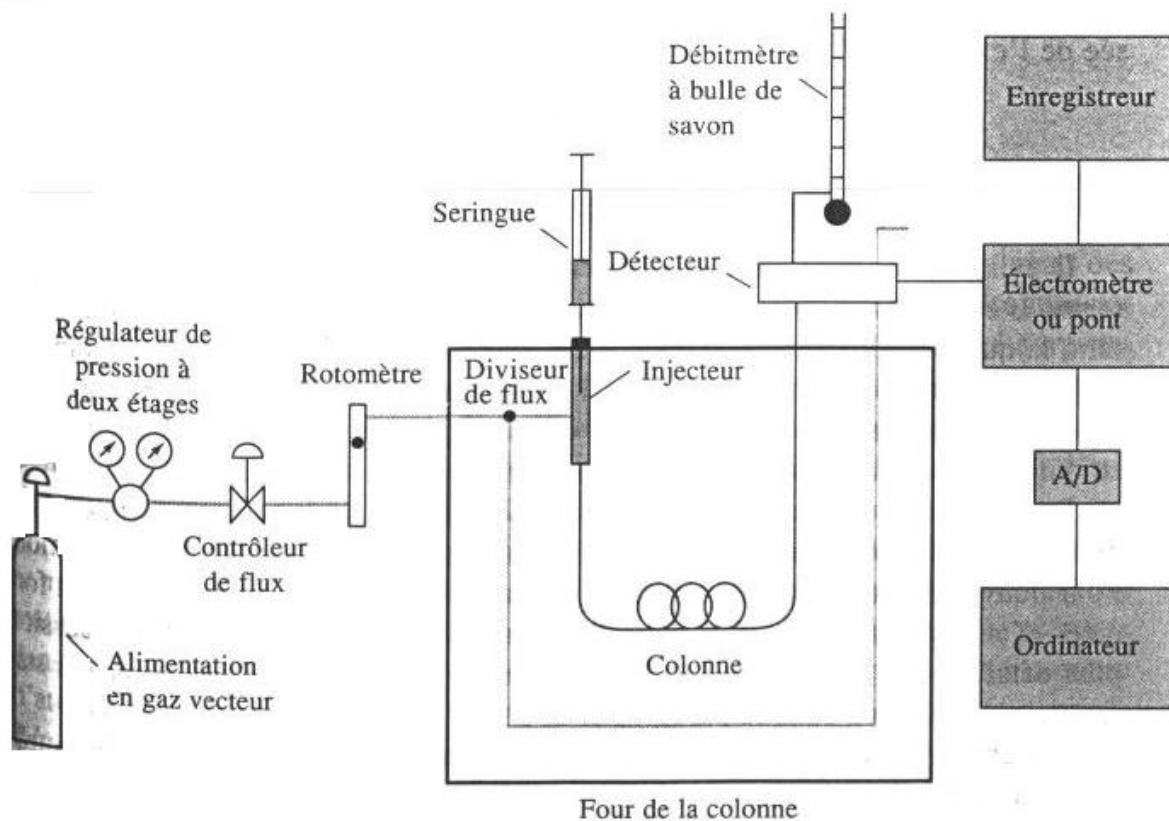
En chromatographie en phase gazeuse (CPG), l'échantillon est vaporisé et injecté au sommet de la colonne. L'éluion est assurée par un flux de gaz inerte qui sert de phase mobile. Contrairement à la plupart des autres types de chromatographie, il n'y a pas d'interaction entre les molécules d'analyte et la phase mobile; sa seule fonction est de transporter l'analyte dans la colonne. Il existe deux types de chromatographie gazeuse: la *chromatographie gaz-solide* (CGS) et la *chromatographie gaz-liquide* (CGL). La chromatographie gaz-liquide est encore la méthode la plus utilisée aujourd'hui.

La *chromatographie gaz-solide* utilise une phase stationnaire solide sur laquelle la rétention des analytes résulte d'une adsorption physique. Cette méthode n'a que des applications limitées à cause de la trop forte rétention des molécules polaires. Il s'ensuit que cette technique se limite à la seule séparation de quelques espèces gazeuses de faible masse molaire, telles que les constituants de l'air, le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote.

En *chromatographie gaz-liquide*, la phase mobile est un gaz et la phase stationnaire est un liquide qui est immobilisé sur la surface d'un support inerte par adhésion ou par liaison chimique. La chromatographie gaz-liquide est largement employée dans de nombreux domaines et c'est pour ça, qu'il existe aujourd'hui une grande variété d'appareils de chromatographie gaz-liquide

### 2.2.3. Appareillage de chromatographie gaz liquide

La figure 2 représente les composantes de base d'un appareil de chromatographie gazeuse.



**Figure 2**

Le chromatographe est alimenté avec des gaz vecteurs (ou gaz porteurs), qui doivent être chimiquement inertes, comme c'est le cas pour l'hélium, l'argon, l'azote, le dioxyde de carbone et l'hydrogène. L'hélium est la phase mobile la plus couramment employée.

Le débit est contrôlé par le régulateur de pression à deux étages qui équipe le cylindre à gaz et l'une ou l'autre sorte de régulateur de pression ou de flux qui fait partie intégrante du chromatographe. Les pressions d'admission sont usuellement comprises entre 10 et 50 psi (1 psi = 6894,76 Pa) avec des débits de l'ordre de 25 à 150 ml/min. pour les colonnes remplies et de 1 à 25 ml/min. pour les colonnes capillaires.

Le débit peut être mesuré par un rotamètre placé en amont de la colonne. Les colonnes remplies sont des tubes en verre, en métal ou en téflon qui ont généralement 2 à 3 m de long et 2 à 4 mm de diamètre intérieure. Les colonnes capillaires en silice les plus utilisées ont des diamètres intérieurs de 0,32 et 0,25 mm. Pour pouvoir placer ces colonnes dans un four thermostatique, elles sont usuellement formées d'enroulements de 10 à 30 cm de diamètre.

A l'entrée de la colonne, on trouve le système d'injection de l'échantillon. Pour introduire l'échantillon dans la colonne, la méthode la plus courante consiste à utiliser une microseringue avec laquelle on injecte l'échantillon liquide ou gazeux à travers un diaphragme ou un septum en élastomère dans une chambre à vaporisation instantanée située au sommet de la colonne.

La chambre d'injection est habituellement maintenue à environ 50°C au-dessus du point d'ébullition du constituant le moins volatil de l'échantillon. L'injecteur et la colonne même sont placés dans four car la température de la colonne est un paramètre important qui doit être contrôlé à quelques dixièmes de degré. La température optimale de la colonne dépend du point d'ébullition de l'échantillon et du degré de séparation requis.

En général, une température égale ou légèrement supérieure au point d'ébullition moyen de l'échantillon conduit à un temps d'élution raisonnable (de 2 à 30 min.).

Ce qui concerne l'utilisation du détecteur, il y a une diversité des modèles avec différents propriétés. Le détecteur idéal doit présenter les caractéristiques suivantes: (1) sensibilité appropriée; (2) bonne stabilité et bonne reproductibilité; (3) réponse linéaire qui s'étende sur plusieurs puissances de dix; (4) domaine de température de fonctionnement compris entre la température ambiante et au moins 400°C; (5) temps de réponse rapide qui soit indépendant de la vitesse d'écoulement; (6) grande fiabilité et facilité d'emploi; (7) préservation de l'intégrité de l'échantillon. Comme aucun détecteur remplit à la fois toutes ces conditions, la choix du détecteur est toujours un compromis et dépend de la nature de l'échantillon.

#### *2.2.4. Chromatographie liquide à haute performance*

La chromatographie liquide à haute performance est un type de chromatographie qui utilise une phase mobile liquide et une phase stationnaire très finement divisée. Pour obtenir un débit satisfaisant, il faut injecter l'éluant sous des pressions de plusieurs centaines de bars. Un chromatographe pour la CLHP se compose des éléments principaux suivants: des réservoirs de phase mobile, des dispositifs de pompage, des dispositifs d'injection de l'échantillon, des colonnes et des détecteurs.

Les appareils modernes sont équipés d'un ou plusieurs réservoirs en verre ou en acier inoxydable, contenant chacun au moins 500 ml de solvant. On y adjoint souvent des dispositifs qui permettent d'en éliminer les poussières et les gaz dissous. En effet, ces derniers peuvent former des bulles au sein de la colonne, ce qui cause un élargissement des pics; en outre, bulles et poussières perturbent le fonctionnement du détecteur. Le dégazage peut s'effectuer par pompage sous vide, par distillation, par chauffage ou par agitation.

Comme dispositifs de pompage, deux types de pompes mécaniques sont utilisées: une seringue commandée par vis et une pompe alternative. Ces pompes doivent répondre à des exigences

rigoureuses: (1) obtention de pressions allant jusqu'à 420 bars, (2) absence de pulsations, (3) débit compris entre 0,1 ml et 10 ml/min., (4) contrôle du débit meilleur que 0,5%, (5) résistance à la corrosion quel que soit le solvant.

En CLHP, l'échantillon est souvent injecté à l'aide d'une seringue à travers un septum en élastomère. Toutefois, cette procédure n'est pas très reproductible et reste limitée aux pressions intérieures à environ 100 bars.

Les colonnes utilisées sont usuellement en acier inoxydables, quoiqu'on utilise parfois des tubes de verre à paroi épaisse dans le domaine des basses pressions (<40 bars). La plupart des colonnes ont une longueur de 10 à 30 cm et un diamètre intérieure de 4 à 10 mm, avec des tailles particulières de 5 à 10 µm. Le matériau de remplissage le plus courant employé est de la silice, préparée en agglomérant des particules submicroniques de silice sous la forme d'agrégats plus gros, de diamètre extrêmement uniforme. Ces micrograins sont souvent recouverts d'un mince film organique qui est physiquement ou chimiquement lié à la surface.

En ce qui concerne les détecteurs en CLHP, il n'existe pas de détecteurs universels aussi sensibles que ceux qui sont utilisés en chromatographie gazeuse. Dès lors, le dispositif utilisé dépend de la nature de l'échantillon. Les détecteurs les plus utilisés sont basés sur l'adsorption du rayonnement ultraviolet ou visible.

En raison des pressions élevées qui sont forcément nécessaire pour la CLHP, l'appareillage requis est considérablement plus élaboré et coûteux que celui qu'utilisent les autres types de chromatographie.

#### *2.2.5. Applications de la chromatographie (CGL, CLHP)*

La chromatographie est un outil puissant et polyvalent pour séparer des espèces chimiques très voisines. Elle peut également être utilisée tant pour l'identification qualitative que pour l'analyse quantitative d'espèces individuelles. Dans le cas de l'analyse, les temps de rétention sont utilisés pour l'identification qualitative et les aires ou les hauteurs des pics fournissent l'information quantitative. Au point de vue qualitatif, la chromatographie gaz-liquide est beaucoup plus limitée que la plupart des méthodes spectroscopiques.

Si on compare la chromatographie gaz-liquide et la chromatographie liquide à haute performance, on voit que la CGL offre l'avantage de la rapidité et de la simplicité d'appareillage. Par contre, la CLHP s'applique aux substances non volatiles et aux matériaux thermiquement instables, à l'inverse de la CGL. Les deux méthodes sont souvent complémentaires.

### **3. Méthodes Thermiques**

L'Analyse Thermique a pour objet la caractérisation des produits et matériaux par l'étude de leurs propriétés ou changement d'état en fonction de la température et du temps. Le principe de toute analyse thermique est donné par la figure 3 dans laquelle on distingue les éléments suivants:

- l'enceinte et son programmeur qui permettent de chauffer l'échantillon selon une loi requise
- le capteur mesurant la propriété recherchée
- les auxiliaires, capteur de température, acquisition, traitement et stockage de l'information

### *Principe de l'analyse thermique*

Les différentes techniques d'analyse thermique sont la calorimétrie et la méthode plus simple d'analyse thermique différentielle (A.T.D. ou D.T.A. en anglais) ainsi que la thermogravimétrie.

## **3.1. Calorimétrie**

La calorimétrie réalise la mesure directe de la chaleur et donne accès aux énergies de transformation et de combinaison des corps. Les grandeurs thermodynamiques obtenues par mesure directe sont l'enthalpie, la chaleur spécifique et la capacité calorifique qui permettent d'accéder à autres valeurs comme l'entropie et l'énergie interne.

Un calorimètre est essentiellement constitué par une enceinte expérimentale dans laquelle se produisent les phénomènes thermiques à mesurer. En général, cette enceinte est placée dans une cavité dont la paroi est à température constante ou réglable à volonté. La paroi du récipient calorimétrique constitue l'enceinte interne et la paroi de la cavité dans laquelle il est logé, l'enceinte externe.

Suivant la quantité de chaleur échangée entre les deux enceintes, on distingue principalement trois types d'appareils: les calorimètres adiabatique, les calorimètres isothermes et les calorimètres à conduction ou fluxmétriques du type Tian-Calvet.

Les applications de la calorimétrie sont extrêmement variées. Voici quelques exemples:

- la détermination des constantes d'équilibre, des chaleurs d'hydratation, de dilution, de réaction, de combustion
- étude des changements de phase bidimensionnels, caractérisation des micropores, évaluation des aires spécifiques
- mesure des capacités calorifiques, des enthalpies de fusion, de vaporisation
- étude des interactions liquide-solide, gaz-solide, interactions donnant lieu à une transformation de l'échantillon, études d'adsorption

## **3.2. Analyse thermique différentielle (ATD)**

De même que dans le cas de la calorimétrie, la méthode d'analyse thermique différentielle permet d'étudier les transformations internes des échantillons ou les réactions de l'échantillon avec l'extérieur, le transfert de masse étant associés à une libération ou une absorption d'énergie.

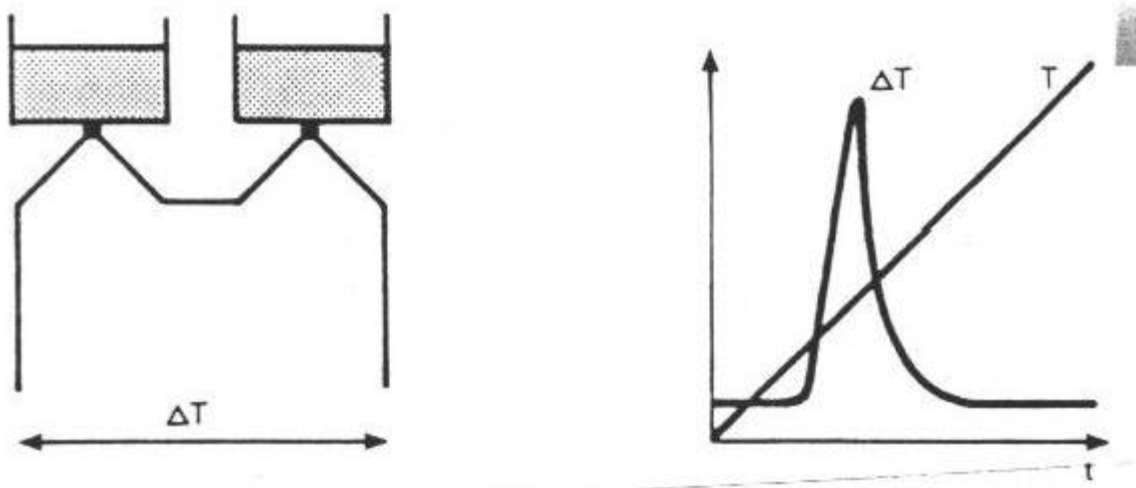
La méthode ATD est une technique dans laquelle la différence de température entre une substance et un matériau de référence est mesurée comme une fonction de la température.

La substance et le matériau référence sont soumis à un même programme de température contrôlé. Comme résultat, on reçoit une information énergétique sur l'échantillon qui renseigne sur les réactions de l'échantillon avec le milieu environnant mais aussi sur ses transformations structurales internes.

Le principe de la méthode ATD consiste à chauffer dans une enceinte de température programmée un échantillon actif et un échantillon témoin, en général inerte, disposés symétriquement.

Un dispositif à thermocouples mesure la différence de température entre les deux échantillons. En l'absence de réaction ou de transformation, l'écart de température est faible et régulier: c'est la ligne de base.

Lorsqu'une transformation de l'échantillon actif intervient, elle met en jeu une quantité d'énergie et sa température s'écarte alors de celle du témoin. La température différentielle  $\Delta T$  est enregistrée sous forme d'un pic ou d'une succession de pics en fonction du temps  $t$ . La température de l'échantillon  $T$  est enregistrée simultanément (figure 3).



**Figure 3**

Quelques exemples d'application sont: étude de polymérisation, contrôle de pureté, établissement d'un diagramme de phase, étude des changements de structure ou d'état dans un solide et études de thermodésorption.

### **3.3. Analyse Thermogravimétrique**

La plupart des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques se caractérisent par des variations de masse des échantillons réactifs lorsque ces échantillons sont soumis à des conditions d'environnement diverses, tel que, par exemple, un changement de la température. La thermogravimétrie est donc basée sur un pesage de la masse-échantillon.

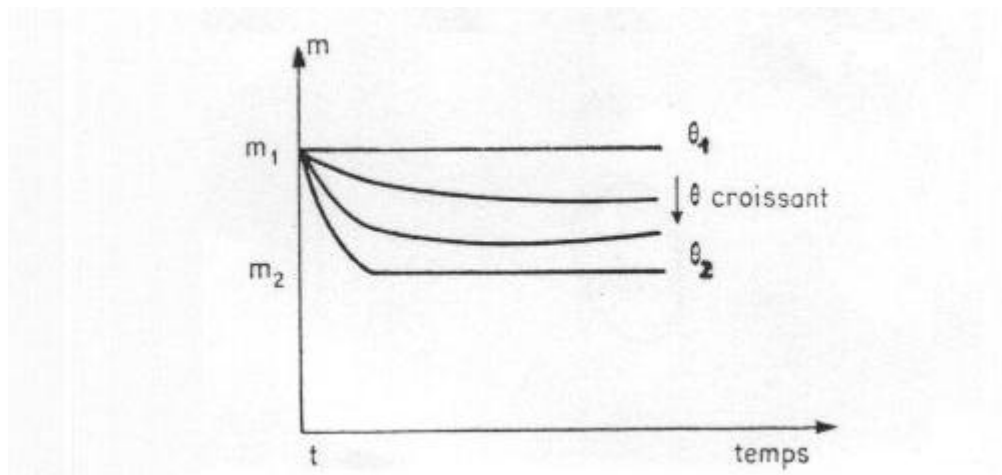
La thermobalance permet de porter un solide à des températures déterminées, en enregistrant les variations de masse en fonction du temps. On dispose de 3 variables, la masse  $m$ , le temps  $t$  et la température  $\theta$ . Habituellement, on trace des courbes soit à température constante, soit en faisant varier la température linéairement en fonction du temps. Dans le cas le plus simple, on étudie les transformations d'un composé donné en fonction de la

température. Mais on peut aussi opérer sur un mélange et étudier les réactions qui se produisent en fonction de la température.

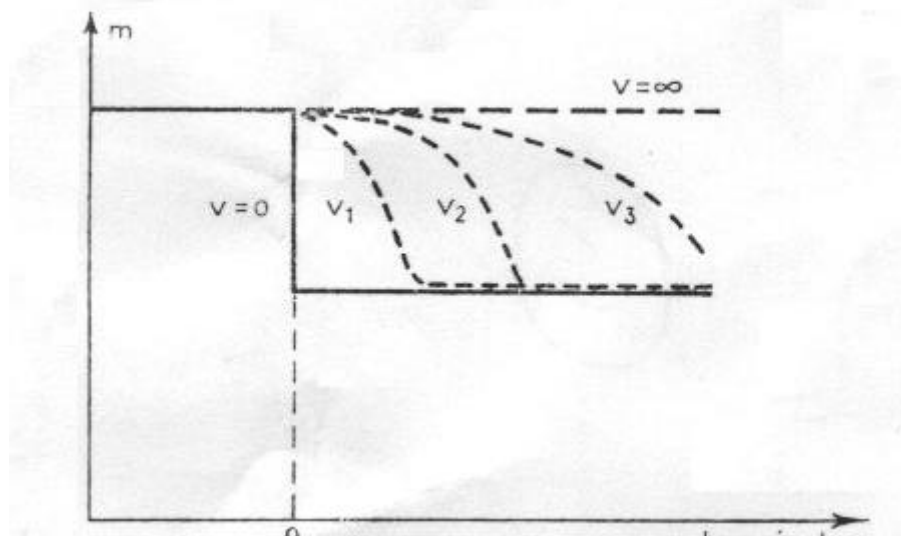
Deux exemples choisis:

- *Courbes à température constante* - On obtient des courbes représentées sur la figure 4 , lorsqu'on chauffe un composant ou un mélange à diverses températures. A la température  $\theta_1$  un premier équilibre est atteint. Un second équilibre se trouve à la température  $\theta_2$  après un certain temps  $t$  qui est nécessaire pour que l'équilibre soit atteint. On peut ainsi déterminer dans quelles conditions un précipité doit être séché ou calciné pour que l'on obtienne un produit de composition définie.

**Figure 4**



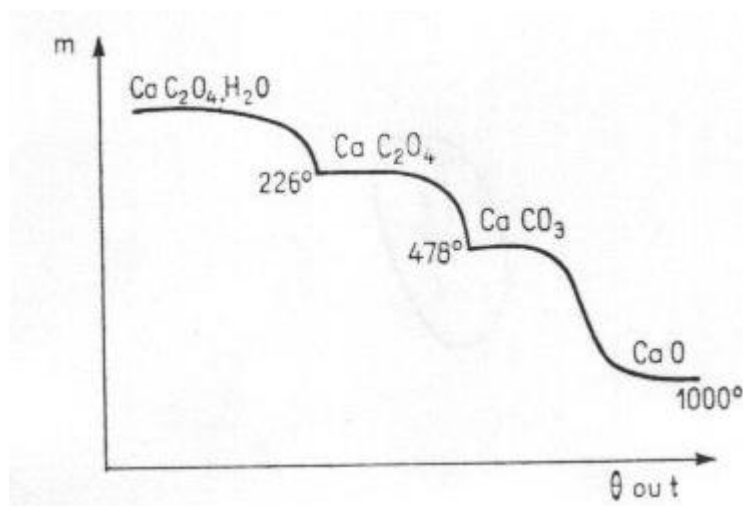
- *Courbes à température variable* - Si l'on fait varier linéairement la température avec le temps, on obtient alors des courbes  $m = f(\theta)$ . La figure 5 montre les diagrammes obtenue dans le cas où un équilibre est stable à température  $\theta < \theta_1$  et un second équilibre stable à température  $\theta > \theta_1$ . En trait plein, on voit la courbe qui se produisait, si on attendait à chaque température un temps telle que l'équilibre soit atteint. Les courbes en traits pointillés sont des courbes réellement obtenues si on élève la température avec des vitesses  $v_1, v_2, v_3$  croissantes. On voit que pour ces diverses courbes, si l'équilibre 2 est mis en évidence par un palier, la longueur, la position, et l'existence même de ce palier dépendent de la vitesse  $v$ .



**Figure 5**

Cette dernière procédure est appliquée dans la gravimétrie automatique. La courbe  $m = f(\theta)$  peut être utilisée directement pour un dosage, en mesurant la hauteur d'un palier horizontal convenablement choisi. Il est nécessaire que l'étalonnage soit fait dans des conditions identiques.

L'exemple de l'oxalate de calcium est représenté dans la figure 6 :



**Figure 6**

D'autres applications remarquables sont:

- *La catalyse*: préparation des catalyseurs, mesure de leur surface spécifique, changement de phase, tracé des isothermes d'adsorption de différents gaz ou vapeurs et calcul des chaleurs isostériques correspondantes
- *La chimie*: décomposition thermique ou par réaction solide-solide, gaz-solide
- *La mesure des surfaces spécifiques des poudres*: adsorption des gaz, détermination du taux d'humidité, vitesse d'évaporation, de vaporisation, de séchage
- *Les métaux et alliages*: calcination, oxydation, réduction, corrosion

# LES COUPLAGES CPG/SM ET CPG/IRTF

## I) Introduction :

Pour quoi un couplage ? L'addition de deux techniques complémentaires n'est pas une addition linéaire :  $1+1$  ne vaut pas toujours 2, parfois moins si on ne sait pas interpréter correctement les données, mais souvent bien plus si l'association est judicieuse. Voici plus en détail le couplage CPG/SM ?

### **a)La séparation grâce à la CPG ?**

La CPG ( chromatographie en phase gazeuse) sert normalement à identifier des produits grâce à une banque de données. Considérons un produit X à analyser. On le volatilise et on le fait passer dans une colonne contenant une paroi de rétention et sous la pression d'un gaz vecteur. Il faut bien choisir la paroi sur laquelle vont se fixer les produits : le temps de rétention des différentes composantes du produit définit le temps total de l'analyse : Il faut que celle-ci ne dure pas trop longtemps (10 à 15 minutes). On obtient déjà un profil donnant un temps de rétention différent suivant les différentes composantes. On voit donc la puissance de séparation de cette méthode. Dans un CPG, la séparation des composés étant élués de manière séquentielle selon des critères chimiques de polarité et de solubilité dans la phase stationnaire de la colonne On voit donc qu'il serait judicieux de la coupler avec une méthode d'analyse quantitative .pour cela il y a deux façons, le couplage avec le spectromètre de masse et l'analyse infrarouge.

### **b)Inconvénients et problèmes !!**

Dans le cas de mélange de substances suffisamment volatiles, ou facilement volatilisables, la chromatographie en phase gazeuse capillaire à haute résolution résout la plupart des problèmes de séparation.

La diversité des phases stationnaires et des colonnes disponibles commercialement, ainsi que les progrès récents de CPG haute température et le contrôle électronique de pression permettant de travailler en programmation de pression ou à débit de gaz vecteur constant ont considérablement élargi le champ d'application de cette technique. Maintenant on sait séparer des molécules peu volatiles du type acide gras à longue chaîne.

### **c)Comment utiliser au mieux cette séparation ?**

Si on ne sépare pas les différents composants, on s'aperçoit que l'ionisation du produit entier va fournir un résultat complexe impossible à analyser, contenant des informations relatives aux différents composés.

A près la séparation chromatographique, on a tout intérêt à analyser composé par composé. Grâce au gaz vecteur, et suivant le temps de rétention des différents composés, ceux-ci vont passer un par un dans un spectromètre de masse où ils vont subir une ionisation électronique (énergie de l'ordre de 70eV) et chimique ( on brise la molécule avec une énergie

plus grande de l'ordre de 90 eV). Le spectre obtenu permettra de définir un graphe donnant l'importance des différents fragments en fonction de leur rapport m/Z (rapport masse sur la charge). L'étude du spectre à l'aide d'une banque de données permet de définir le composé en jeu et son importance dans le produit final. Cette méthode est très sensible et est capable d'identifier la plupart des composés présents malgré leur gamme de concentration qui peut être très étendue. De plus cette méthode sensible, est spécifique et nécessite un minimum de prélèvement de l'échantillon : ceci se révèle très utile lorsque l'on veut faire des analyses dans le domaine de l'archéologie où il est très souvent délicat d'utiliser un gros échantillon.

#### **d) Inconvénients :**

La spectrométrie ne permet pas de résoudre tous les problèmes : elle différencie très mal certains isomères.

On peut utiliser aussi la spectroscopie infrarouge qui fournit quant à elle l'empreinte digitale des composés, que l'on peut comparer avec des spectres de référence. Même en l'absence de tels spectres de références, cette technique renseigne sur les fonctions chimiques présentes dans les molécules, différencie les isomères et valide ou infirme leur structure supposée d'après la seule

Enfin chacune de ces deux méthodes ont leurs propres avantages respectifs. Si on veut utiliser au mieux les atouts donnés par ces deux techniques, il faut les utiliser de manière complémentaire.

## **II) L'Analyse des arômes et des parfums par couplage CPG/SM**

A cause de l'importance des huiles essentielles dans le marché des cosmétiques et des parfums, les besoins de l'industrie de luxe ont conduit les chimistes à analyser les composants de diverses huiles essentielles qui sont des produits de base pour la fabrication de matières premières odorantes. Le développement de la technique dans notre monde industriel, ainsi que les exigences d'une législation de plus en plus complexe et sévère quant à la qualité et à la limitation des nuisances des produits industriels, confrontent le chimiste au double problème toujours croissant de la demande d'analyse et de leur complexité.

#### **a) Méthode de reconnaissance automatique des mélanges**

De nombreuses activités industrielles (hydrocarbure, pharmacie ...) sont basées sur des associations de mélange et de substances bien définies et complexes. Dans une première étape, il s'est avéré nécessaire de reconnaître les mélanges par comparaison automatique.

Pour déterminer la nature des constituants d'un mélange complexe, on soumet habituellement cette matrice à une première étape d'analyse par CPG/SM. Si on dispose de banques de données de spectres de masse et d'indice de rétention, on obtient alors une liste de propositions de composition de mélange. Pour cela on constitue ce qui s'appelle les chromatogrammes en bâtonnets : chacun des bâtonnets est caractérisé par son indice de rétention (abscisse) et son intensité relative par (ordonnée). De plus chaque bâtonnet possède son propre spectre de masse.

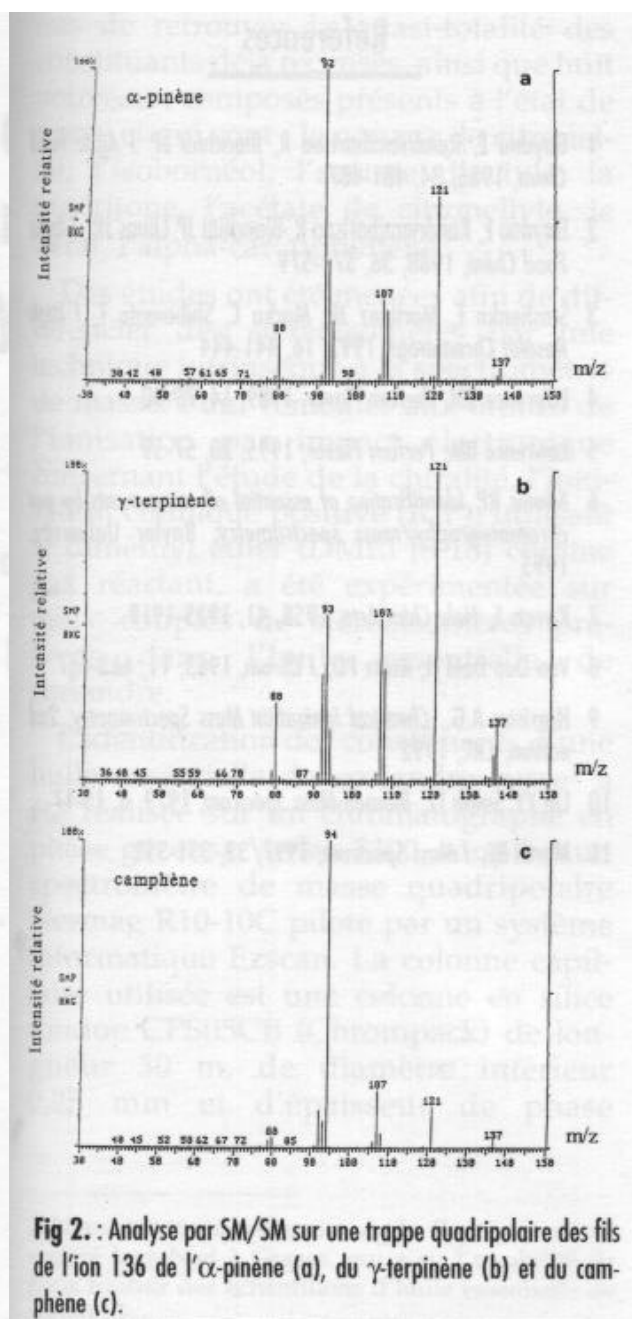
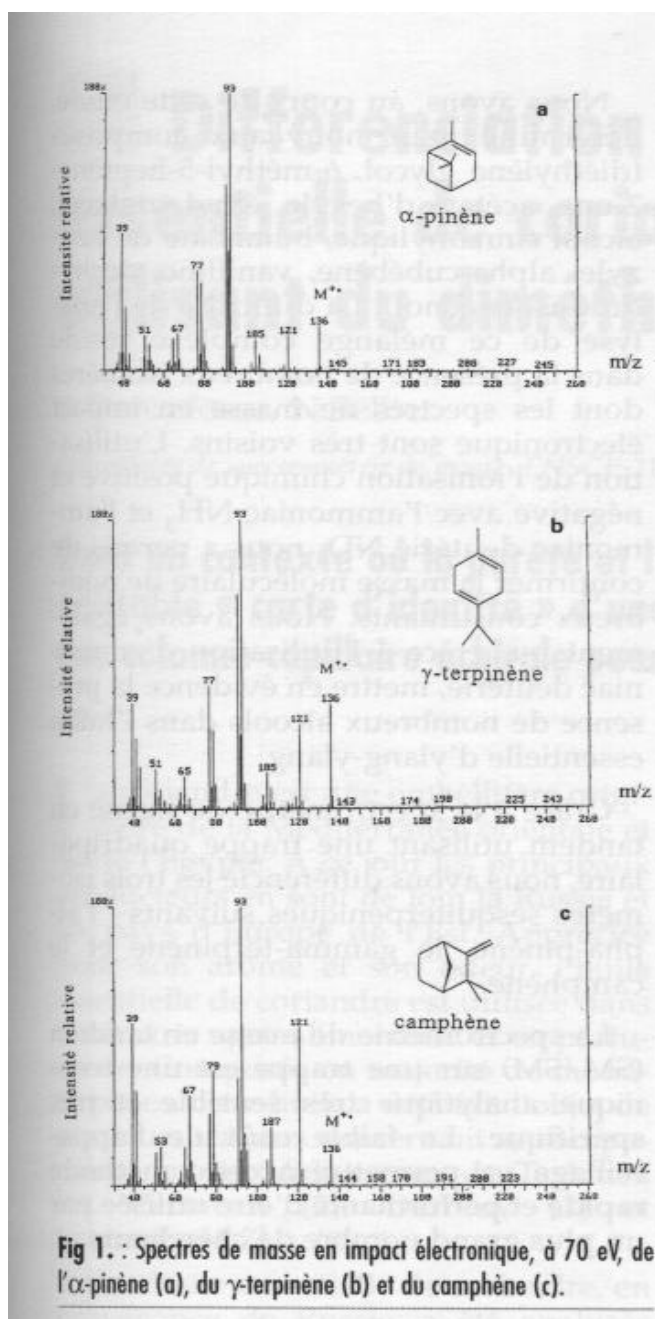
Par cette méthode il est donc facile de faire des banques de données. Elle se révèle fortement intéressante car **l'apport du couplage CPG/SM n'a pas supprimé l'utilisation des indices de rétention bien au contraire , l'emploi de ces indices permet de conforter l'identification en masse, notamment dans le cas d'isomères qui possèdent des spectres de masse quasi-identiques mais qui ont des indices de rétention différents**

## **b)Détermination d'une carte d'identité : huile essentielle de coriandre**

L'huile essentielle de coriandre a été analysée par le couplage CPG/SM. L'étude a permis de retrouver la quasi-totalité des constituants déjà recensés ainsi que d'autres à l'état de trace. Des études ont été menées afin de différencier des stéréoisomères par une technique intrinsèque à la spectrométrie. Plusieurs techniques d'ionisations ont été utilisées :l'impact électronique IE, l'ionisation chimique positive ICP utilisant différents gaz réactants, NH<sub>3</sub> et ND<sub>3</sub> Cette dernière permet de remédier aux limites de l'ionisation classique pour l'étude de la chiralité.

Une soixantaine de constituants ont été déjà séparés. La difficulté d'amélioration d'analyse de cette huile réside dans le fait que les autres constituants sont à l'état de trace et que les isomères ayant un spectre de masse identique sont en grand nombre.

Pour différencier les diastéréoisomères, on utilise un gaz réactant ( dans l'exemple de cette huile, c'est le DME, le diméthyl éther protoné) qui réagit de manière différente suivant les isomères. Ici, parmi les nouveaux constituants trouvés, on a le géranol et le nérol qui sont des diastéréoisomères de configuration. Leurs spectres IE sont quasi-identiques. Grâce à l'utilisation du DME, leurs spectres deviennent distincts car ces deux diastéréoisomères réagissent différemment avec le DME et donc les produits de l'ionisation sont différents. (Cf. spectre suivant)

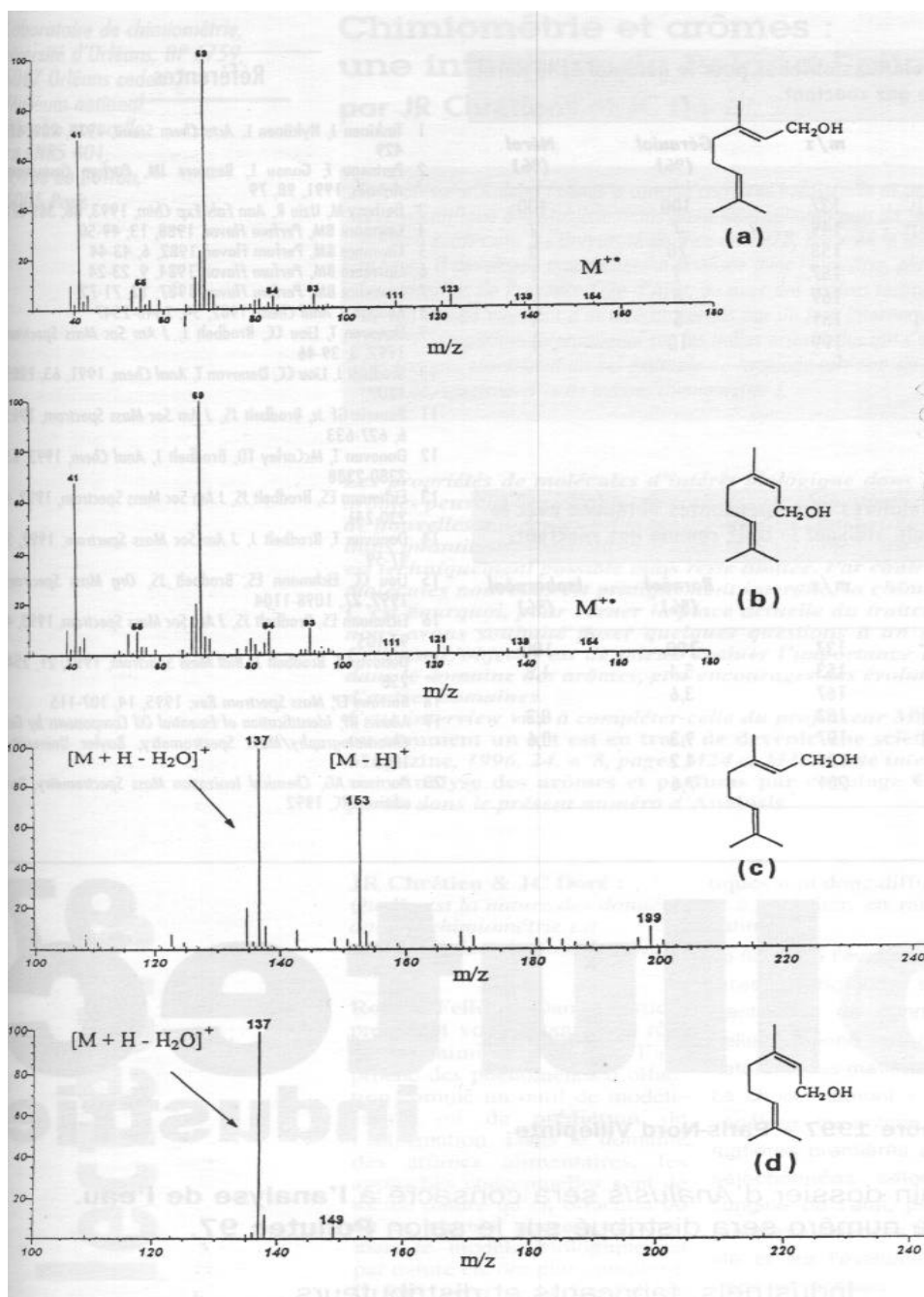


On observe une importante différence sur les intensités relatives du signal des ions (M-H)<sup>+</sup>, soit 70% pour le géranol et 2% pour le nérol.

### c) Couplage CPG/SM/SM

Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse en tandem CPG/SM/SM ( explication au-dessous) est un des plus puissants outils d'identification de l'instrumentation analytique.

Un SM/SM consiste en une source d'ionisation, deux analyseurs de masse séparés par une cellule de fragmentation (cellule de collision), et un détecteur d'ions. On utilise cette appareil en analysant les ions fils, c'est des ions créés par l'ionisation et la fragmentations des ions parents issus de la molécule de départ et formés par le premier analyseur de masse. L'ion parent est fragemnté par collision avec les molécules du gaz contenu dans la cellule de collision (dissociation induite par collision). Les ions fils sont séparés dans le second analyseur de masse. Le spectre bidimensionnel obtenu correspond au spectre d'un ion parent.

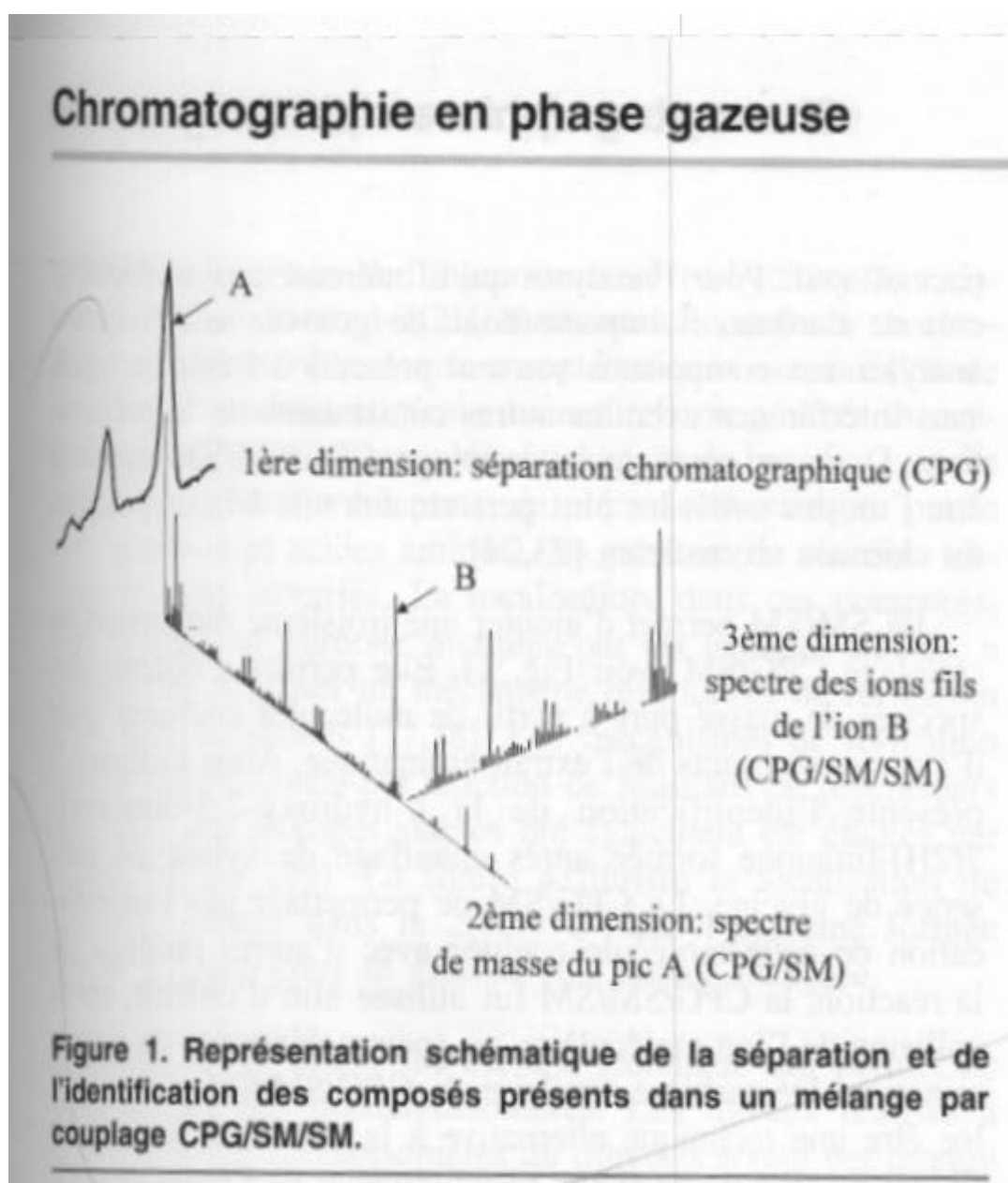


Si la SM/SM offre à elle seule des capacités analytiques remarquables, son couplage avec une

technique chromatographique (CPG) permet de décupler ses possibilités en terme de sélectivité et de sensibilité. En effet bien que les intensités absolues du signal et du bruit diminue lorsque le nombre d'étapes analytiques augmente, la technique additionnelle accroît la sélectivité, l'intensité du bruit chimique diminuant plus rapidement que celle du signal. Ainsi une augmentation du nombre d'étapes analytiques résulte en une augmentation du rapport signal sur bruit et donc de la sensibilité.

Voici l'exemple de l'analyse d'ylang-ylang par couplage CPG/SM en utilisant différents modes d'ionisation. De plus pour déterminer des isomères terpéniques de masse 136 ( $C_6H_{16}$ ) dont les spectres de masse en impact électronique sont très semblables, nous avons analysé ces terpènes par spectrométrie de masse en tandem SM/SM.

On a pu déterminer la présence de l' $\gamma$ -terpinène, l' $\alpha$ -pinène et du camphrène qui sont à l'état de trace dans cette huile grâce à l'étude de leur ions fils dans le deuxième spectrographe.



### III) Le Couplage entre la Chromatographie en Phase gazeuse (CPG) et la Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations sur les fonctions chimiques dans les molécules et permet ainsi de différencier les isomères. Elle est la technologie le plus souvent choisie pour la différenciation entre les configurations cis (Z) et trans (Z) des substances oléfiniques comme p.e. les acides gras insaturés. Grâce au progrès sur le plan du développement des interféromètres on a pu combiner la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier avec la chromatographie en phase gazeuse. Cela a permis d'analyser directement les mélanges complexes tels que les arômes et les mélanges d'isomères d'acides gras, qui sont souvent étudiés sous forme de dérivés, p.e. comme esters méthyliques.

On peut distinguer trois types d'interfaces qui rendent possible le couplage d'un chromatographe en phase gazeuse avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. La première entre elles consiste en une cellule thermostatée appelée light-pipe qui est placée entre le chromatographe et l'interféromètre, rendant possible d'enregistrer des spectres en phase vapeur directement en ligne dans l'effluent chromatographique (Figure 1).

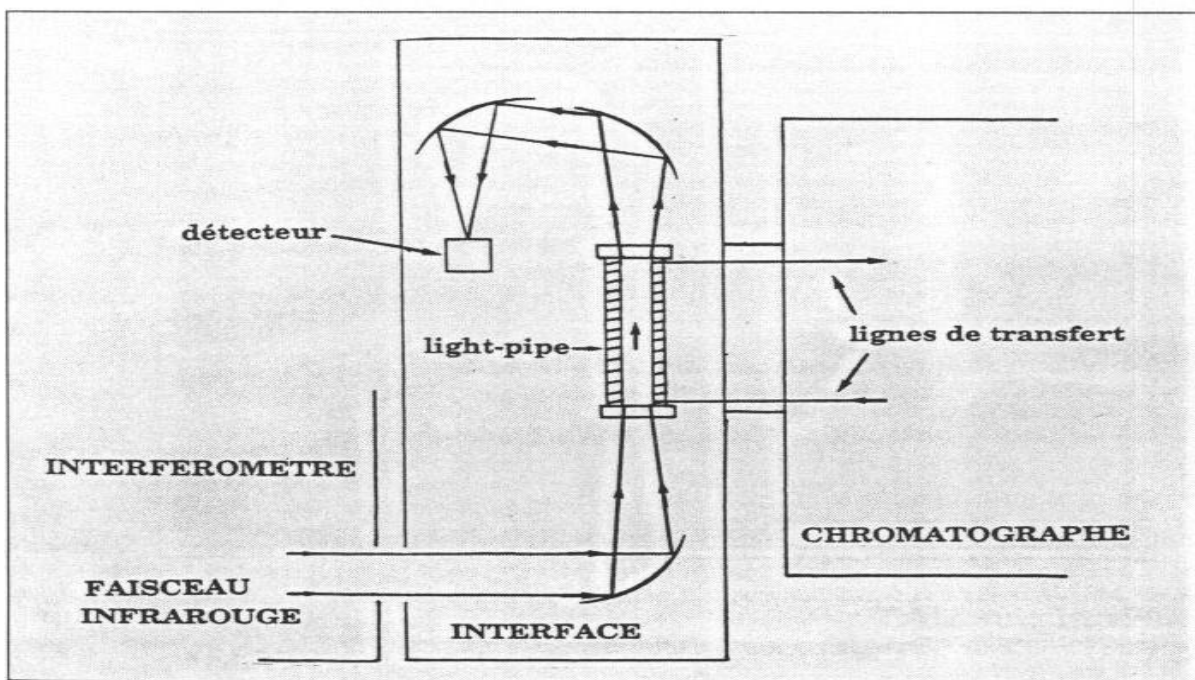


Fig 1. Schéma de principe du couplage CPG/IRTF utilisant une cellule « light-pipe ».

#### **Figure 1 : Schéma du couplage CPG/IRTF utilisant une cellule light-pipe.**

Le light-pipe est un tube capillaire d'un diamètre de 0,7 à 2 mm de longueur variable. Pour obtenir des réflexions multiples du faisceau infrarouge ce tube est recouvert d'or à l'intérieur. L'effluent de la colonne capillaire du chromatographe est directement amené à l'entrée du light-pipe par une ligne de transfert en silice fondue chauffée. Un autre tube de transfert qui est également en silice fondue ramène l'effluent vers le détecteur à ionisation de flamme du chromatographe. Ce dispositif est scellé par des fenêtres transparentes à l'infrarouge et

chauffé.

Comme on voit dans la figure 1, le faisceau infrarouge qui sort de l'interféromètre est dirigé au travers du light-pipe vers le détecteur infrarouge et les données infrarouges sont acquises pendant le passage des composés élués. En fonction du volume du light-pipe on obtient une transmission, et en conséquence une focalisation différente du faisceau infrarouge sur l'élément sensible en sortie du light-pipe. Les données infrarouges brutes sont constituées d'un ensemble de plusieurs interférogrammes qui servent à construire un chromatogramme infrarouge reconstitué.

Un inconvénient de cette interface est son manque de sensibilité. On distingue entre la limite d'identification et la limite de détection. La limite d'identification est la quantité nécessaire pour obtenir une identification formelle d'une molécule par son seul spectre IR, la limite de détection est la quantité minimale de produit à injecter pour observer les bandes d'absorption caractéristique de ce composé. La limite d'identification de l'interface décrite ci-dessus se situe entre quelques dizaines et quelques centaines de nanogrammes ; par contre la limite de détection se situe entre quelques nanogrammes et quelques dizaines de nanogrammes. La sensibilité dépend pour la plus grande part de l'absorbance de la molécule en question ainsi que de sa volatilité. Les meilleurs résultats de détermination ont été obtenus avec des composés carbonylés très volatiles, les plus mauvaises avec des molécules non polaires, par exemple les hydrocarbures polyaromatiques.

De plus le light-pipe possède un grand volume qui, introduit dans l'appareil analytique, est la cause d'une dégradation de résolution chromatographique. Il arrive souvent que les échantillons consistent en des composés de mélanges complexes qui ont pour caractéristique une grande différence et dynamique de concentration entre par exemple les isomères cis et trans. Il n'est pas facile de déceler les composés mineurs sans une concentration préliminaire de l'échantillon qui peut avoir comme conséquence la saturation de la colonne chromatographique.

Afin d'éviter cet inconvénient, on a développé deux autres types d'interfaces.

L'une de ces interfaces possède un disque rotatif qui est maintenu à la température de l'hélium liquide (11 K) et qui permet ainsi de piéger les solutés, ces derniers ayant avant été élués du chromatographe dans une matrice d'argon. Les spectres obtenus sont donc des spectres de réflexion en matrice d'argon et le seuil de détermination est de quelques picogrammes.

Les limites et désavantages de cette interface sont les coûts initiaux et de fonctionnement qui sont liés à l'ultra-vide, à l'utilisation de l'hélium liquide et à la particularité des spectres en matrice d'argon. La troisième interface fonctionne à la température de l'azote liquide (77 K) qui est techniquement plus facile à réaliser.

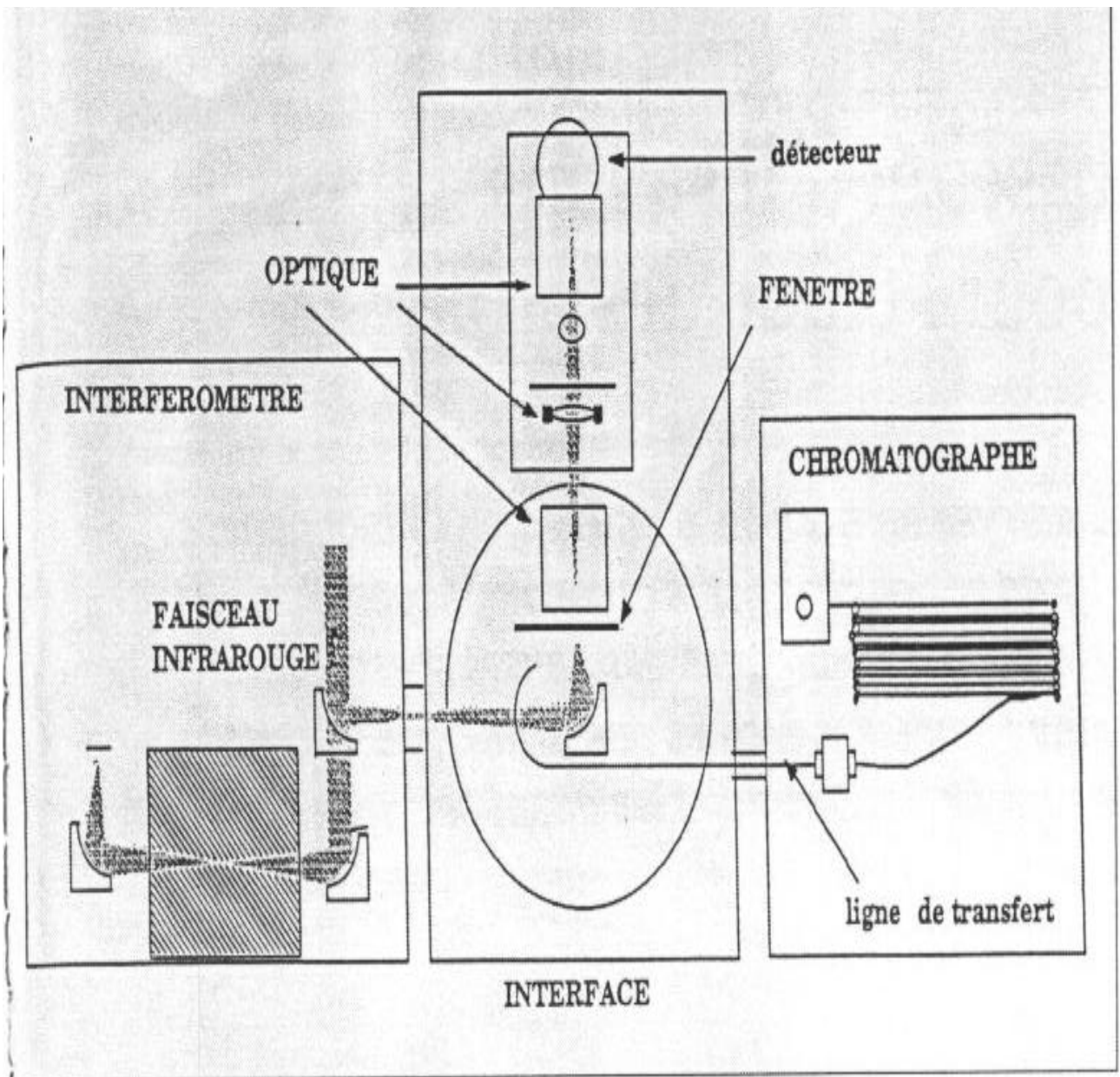


Fig 6. Schéma de principe du couplage CPG/IRTF à condensation sur fenêtre transparente à l'infrarouge (avec l'aimable autorisation de Bio-Rad SA).

**Figure 2 : Schéma du couplage CPG/IRTF utilisant une fenêtre transparente à l'infrarouge.**

Dans ce cas, l'effluent chromatographique est directement déposé sur une fenêtre en séléniure de zinc (ZnSe) qui est refroidie par de l'azote liquide. Les solutés condensent sur cette fenêtre qui est mue par un moteur pas-à-pas et se déplace continûment pendant la chromatographie.

Ainsi les composés séparés sont condensés sous forme de petites taches d'environ 100 micromètres de diamètre. Les spectres infrarouges sont obtenus en temps réel par transmission à travers la fenêtre de ZnSe, immédiatement après le dépôt sur la fenêtre ou en temps différé avec une accumulation du signal pour améliorer le rapport signal/bruit.

Application à l'analyse des acides gras à l'aide du couplage CPG/IRTF :

La spectroscopie infrarouge est un moyen très efficace pour distinguer les isomères cis et trans, par exemple ceux des huiles végétales. Les traitements technologiques des huiles végétales produisent également des composés cycliques dont certains peuvent s'accumuler après ingestion dans les tissus tels que le foie et le cœur et présenter une certaine toxicité. Les figures 3 et 4 présentent les spectres en phase vapeur ainsi que la structure correspondante des deux esters méthyliques.

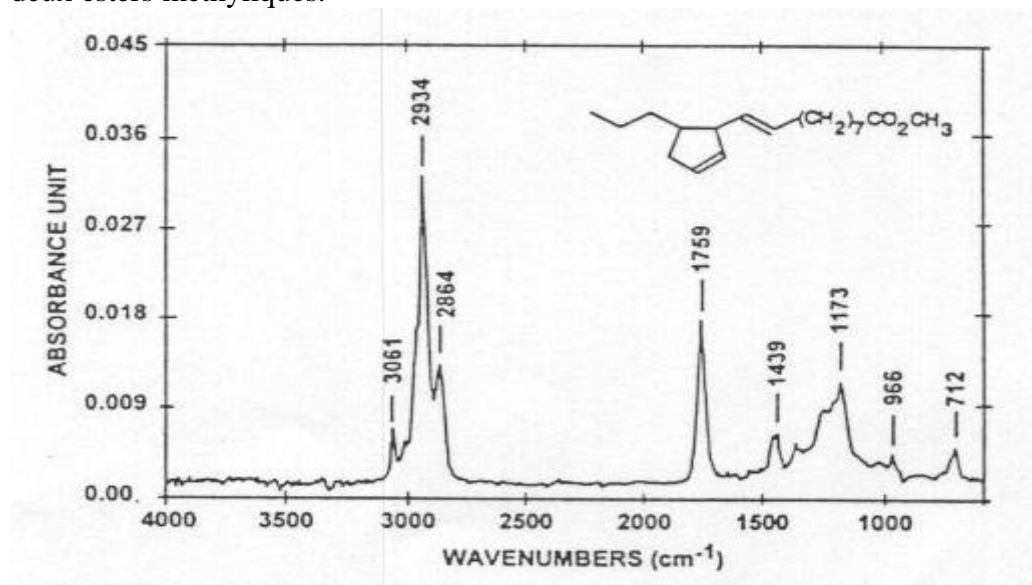


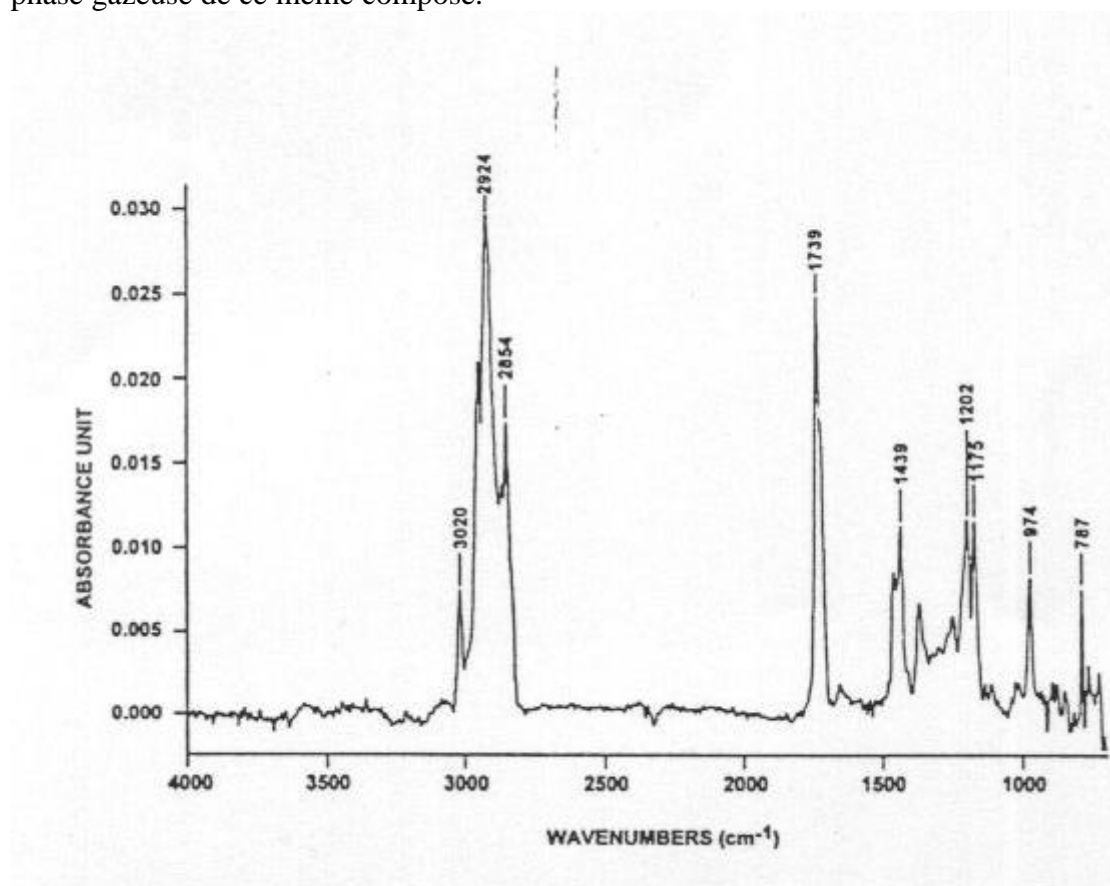
Figure 3 : Spectre CPG/IRTF (phase vapeur) de monomère cyclique d'acide gras isolé d'huile de lin chauffée (10-(2-propyl-cyclopent-4-ényl)-déc-9-énoate de méthyle).

Figure 4 : Spectre CPG/IRTF (phase vapeur) de monomère cyclique d'acide gras isolé d'huile de lin chauffée (9-(2'-propyl-cyclopent-4'-éthyl)-non-B-énoate de méthyle).

Les deux produits renferment chacun deux liaisons éthyléniques, la première sur la chaîne carbonée linéaire et la seconde dans le cycle cyclopentényl et cyclohexényl. Les bandes d'absorption situées à 966 cm<sup>-1</sup> (fig. 3) et 968 cm<sup>-1</sup> (fig. 4) correspondent à la bande d'absorption de déformation hors-du-plan  $\delta_{C-H}$  de la double liaison de configuration trans située sur les chaînes latérales. Ces spectres présentent aussi deux autres bandes caractéristiques de l'insaturation cis intracyclique. Sur la figure 3 les bandes d'intensité moyenne situées à 712 cm<sup>-1</sup> et à 3061 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribuées respectivement à une

élongation de la double liaison du cycle cyclopentényl. Ces bandes d'absorption se déplacent vers de nombres d'onde plus faibles pour le cycle cyclohexényl (fig. 4). La bande  $\delta_{C-H}$  est observée à  $662\text{ cm}^{-1}$  et la bande de la double liaison du cycle cyclohexényl à  $3032\text{ cm}^{-1}$ . Des tensions de liaisons plus faibles dans un cycle comptant six atomes de carbone justifient ces déplacements par rapport aux valeurs observées dans le cycle dénombrant cinq atomes de carbone.

La figure 5 présente le spectre de l'ester méthylique cyclique obtenu en phase condensée à l'aide d'une interface à dépôt direct qui peut être comparé avec le spectre en phase gazeuse de ce même composé.



**Figure 5 : Spectre CPG/IRTF (phase condensée) de monomère cyclique d'acide gras isolé d'huile de lin chauffée (9-(2-propyl-cyclohex-4-ényl)-non-8-énoate de méthyle).**

Bien que l'on voie que les spectres se ressemblent globalement on peut trouver certaines différences dues à l'interface IRTF utilisée. Pour le spectre de phase condensée on constate un déplacement de certaines bandes vers des valeurs de fréquences plus faibles, en particulier pour les bandes d'élongation de liaisons C-H dans la région  $2850 - 3020\text{ cm}^{-1}$  ainsi que la bande d'élongation de la fonction carbonyle située à  $1739\text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière est plus intense dans le spectre de phase condensée. Les bandes d'absorption observées y sont également plus fines que dans le spectre de phase vapeur, cela se voit par exemple si on regarde le dédoublement des bandes d'élongation de la fonction ester à  $1175\text{ cm}^{-1}$ . La caractérisation structurale de la molécule est dans ce cas encore possible grâce à la présence de deux bandes situées à  $3020\text{ cm}^{-1}$  et  $974\text{ cm}^{-1}$  trans. La bande observée à  $662\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre en phase gazeuse et caractéristique de la liaison cis intracyclique n'est pas présente dans ce spectre en phase condensée, la bande passante du détecteur ( $4000-700\text{ cm}^{-1}$ ) utilisée

dans ce cas ne permettant pas sa détection.

Le couplage CPG/IRTF s'est avéré également très utile dans l'étude d'extraits de vin où on a par exemple pu caractériser un composé-clef de l'arôme du vin jaune du Jura. Un autre exemple est l'étude de l'assimilation des acides gras polyinsaturés trans par des nourrissons lors de leur allaitement et l'analyse des laits maternels. Dans l'industrie alimentaire on hydrogène partiellement des huiles végétales pour leur donner une certaine plasticité adaptée à leur utilisation ultérieure telle que les margarines. Le processus d'hydrogénation est à l'origine d'une isomérisation des acides gras insaturés cis, d'où le besoin de pouvoir distinguer les isomères.

# **LE COUPLAGE ANALYSE THERMIQUE/IRTF**

## **I L'analyse thermique et ses limites :**

On regroupe sous le terme « analyse thermique » toutes les méthodes d'analyse qui ont pour objet l'étude de l'évolution d'un paramètre physique ou d'une propriété d'un matériau en fonction du temps. Ici, nous parlerons essentiellement de thermogravimétrie et d'analyse calorimétrique différentielle (DSC en notation anglaise).

### **a. L'analyse thermogravimétrique :**

L'analyse thermogravimétrique donne comme indication sur un échantillon la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température. On sait ainsi que à chaque perte de masse il y a eu une réaction au sein de l'échantillon. On a donc un suivi précis de la masse de l'échantillon en fonction de la température. On obtient alors une courbe de la masse en fonction de la température qui se présente sous forme de paliers. A chaque saut, on sait qu'il y a eu transformation de l'échantillon.

### **b. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) :**

Pour analyser l'évolution d'un échantillon en fonction de la température, il faut bien évidemment placer cet échantillon dans un four. Avec l'analyse calorimétrique différentielle, on cherche à mesurer le flux de chaleur entre l'échantillon et le four. Pour se faire, un ensemble de thermocouples montés en série tapisse la paroi externe de la cellule contenant l'échantillon. Le signal électrique fourni par cet ensemble de thermocouples est alors proportionnel aux flux de chaleur total échangé entre l'échantillon et le four. Concrètement, on obtient ici la courbe de la puissance échangée en fonction de la température. Cette courbe comportera des pics, à chaque pic correspond une réaction. De plus, de l'aire du pic on peut déduire directement la chaleur consommée ou dégagée par la transformation.

### **c. Les limites de cette analyse :**

Comme on vient de le remarquer, l'analyse thermogravimétrique et l'analyse calorimétrique différentielle nous donnent une bonne approche de l'évolution de l'échantillon en fonction de la température. En effet, grâce à ces analyses, on sait lorsque l'échantillon subit une transformation (ceci se traduisant par une perte de masse), et quelle est la chaleur dégagée ou consommée lors de cette transformation.

Néanmoins, on ne sait rien sur les gaz rejetés lors de chaque perte de masse. Comment identifier ces gaz ? C'est ici qu'intervient l'IRTF (Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier).

## **II Principe et intérêts de l'IRTF :**

### **a. Principe :**

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'utilisation d'un interféromètre. Cette technique permet d'obtenir le spectre d'un corps. En comparant ce spectre aux tables de spectres, on peut déterminer le corps en question.

### **b. Intérêts du couplage avec l'analyse thermique :**

Comme nous l'avons indiqué plus haut, l'analyse thermique ne donne pas la nature des gaz rejetés lors de chaque perte de masse. C'est la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier qui permettra cette détermination. En effet, en balayant le four avec un gaz, on emmène les gaz rejetés dans un conduit chauffé qui les guidera jusqu'au spectromètre. Ils seront alors analysés et nous pourrions connaître la nature de ces gaz.

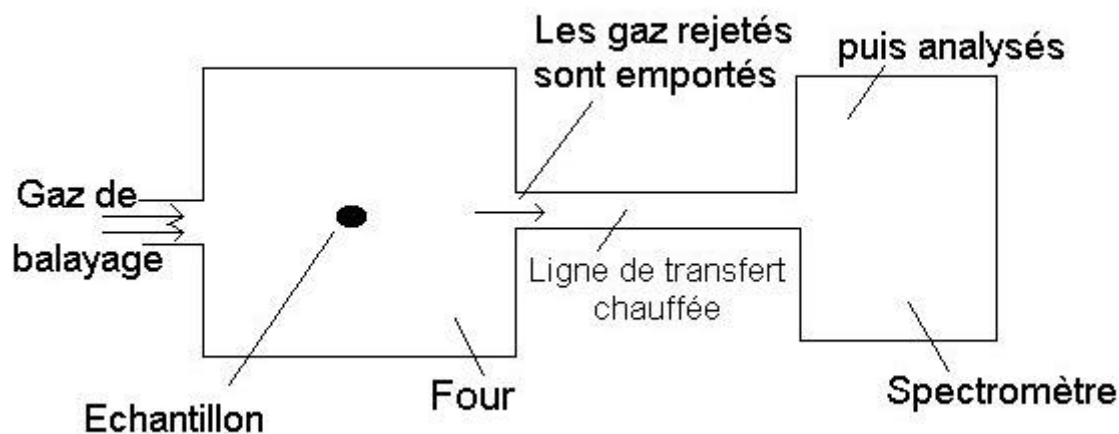
Nous découvrons ici toute la beauté du couplage analyse thermique/IRTF. L'analyse thermique permet une notion d'évolution en fonction du temps (ou de la température), et la méthode IRTF permet l'analyse des gaz émis lors de chaque transformation. On couple donc ici une méthode basée sur l'évolution temporelle et une méthode qui à priori est statique dans le temps.

## **III Application à la décomposition de l'oxalate de calcium :**

### **a. Le contexte expérimental :**

L'application du couplage Analyse thermique/IRTF que nous présentons ici est le suivi de la décomposition de l'oxalate de calcium. L'oxalate de calcium fait partie des oxydes métalliques souvent utilisés comme catalyseur. Le but de l'étude est de suivre les étapes d'une décomposition complexe, de déterminer les phases intermédiaires et la nature des produits finaux.

L'échantillon d'oxalate de calcium est bien évidemment placé dans un four. Ce four monte en température tout en étant balayé par un gaz qui emporte les gaz issus de la transformation de l'oxalate de calcium. Ces gaz sont ensuite analysés par le spectromètre infrarouge.



Le rôle du spectromètre est donc d'identifier les gaz rejetés lors des transformations. Il faut alors savoir que dans le cadre de gaz, il est aisé de travailler en transmission sans avoir besoin de recourir à une préparation délicate comme dans le cas de solides. Cela présente de plus l'avantage de fournir des résultats quantitatifs.

En effet, rappelons brièvement que la loi de Beer-Lambert s'écrit :

$$A = K \cdot C \cdot L = \log(T) = \log(I^{\circ}/I)$$

Avec :

A : absorbance

C : concentration

K : coefficient d'absorbance  
(obtenu par étalonnage préalable)

L : épaisseur de la cuve

T : transmittance

$I^{\circ}$  : radiation incidente  
I : radiation transmise

Ainsi, après étalonnage de la cellule, on peut déduire C de A ou de T.

## **b. Expérience et résultats :**

### *b.1 Conditions expérimentales :*

L'expérience envisagée est donc le chauffage de l'oxalate de calcium. Deux expériences sont en fait réalisées. Ce qui différencie ces deux expériences, c'est le gaz de balayage utilisé. Dans la première expérience, on utilise l'argon, dans la deuxième, l'oxygène. L'analyseur thermique utilisé permet des mesures d'enthalpie (DSC) et des analyses thermogravimétriques. Le spectromètre utilisé est équipé d'un compartiment comprenant une cellule à gaz chauffée et d'une ligne de transfert chauffée permettant le couplage avec l'analyse thermique.

Ainsi, deux analyses thermiques couplées à l'IRTF ont été réalisées. Dans le premier cas, le four est balayé par de l'argon (atmosphère neutre) et dans le second cas par de l'oxygène (milieu oxydant). Pour chaque expérience, la nacelle « échantillon » est remplie par 10.5g de poudre d'oxalate de calcium. La vitesse de montée en température est de  $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{mn}^{-1}$ ,

depuis la température ambiante ( 23°C) jusqu'à 700°C. On laisse ensuite la température redescendre.

Il reste à noter que lorsque l'on travaille en couplage avec la spectrométrie infrarouge, le gaz sortant de l'analyseur thermique balaie en permanence la cellule de gaz du spectromètre IR. Le paramètre d'acquisition a été choisi pour obtenir un spectre par seconde environ.

### *b.2 Les résultats :*

Les différents résultats se trouvent dans les pages suivantes. On trouvera les thermogrammes ainsi que les spectres qui ont pu être mesurés lors des deux expériences.

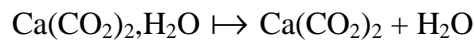
➤ Sous atmosphère d'argon :

◆ **Par analyse thermogravimétrique :** On peut constater une première perte de masse à 226°C.

**Par l'analyse calorimétrique différentielle :** On voit que c'est une réaction endothermique, l'enthalpie de réaction étant de 467.5mJ/mg.

**Grâce à la spectrométrie infrarouge,** le gaz dégagé peut être facilement caractérisé : Il s'agit de l'eau.

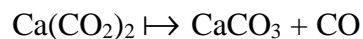
La première transformation observable est donc la déshydratation de l'oxalate :



◆ **Par analyse thermique :** A 516°C, une deuxième perte de masse est observée. La réaction est endothermique (enthalpie de réaction de 204mJ/mg).

**Grâce à l'IRTF,** on sait que les gaz dégagés sont le CO et le CO<sub>2</sub>.

La principale réaction en jeu est :



Le CO<sub>2</sub> provient de l'oxydation d'une partie du CO. Etant sous atmosphère d'argon, une partie du monoxyde de carbone n'est pas transformée. Sa présence est identifiable sur les spectres infrarouges (bande vers 2100 cm<sup>-1</sup>, proche de celle du CO<sub>2</sub>).

➤ Sous atmosphère d'oxygène :

◆ A 221°C, on a de nouveau la déshydratation de l'oxalate. Les observations sont les mêmes que pour la première expérience.

◆ A 496°C, **l'analyse thermique** met en évidence une deuxième réaction (perte de masse identique à celle observée dans la première expérience), mais cette fois-ci, la transformation est exothermique (enthalpie de réaction de -1360 mJ/mg).

**L'IRTF** nous révèle qu'il n'y a plus de monoxyde de carbone mais par contre une forte présence de CO<sub>2</sub>.

Le monoxyde de carbone s'est donc oxydé en CO<sub>2</sub> :

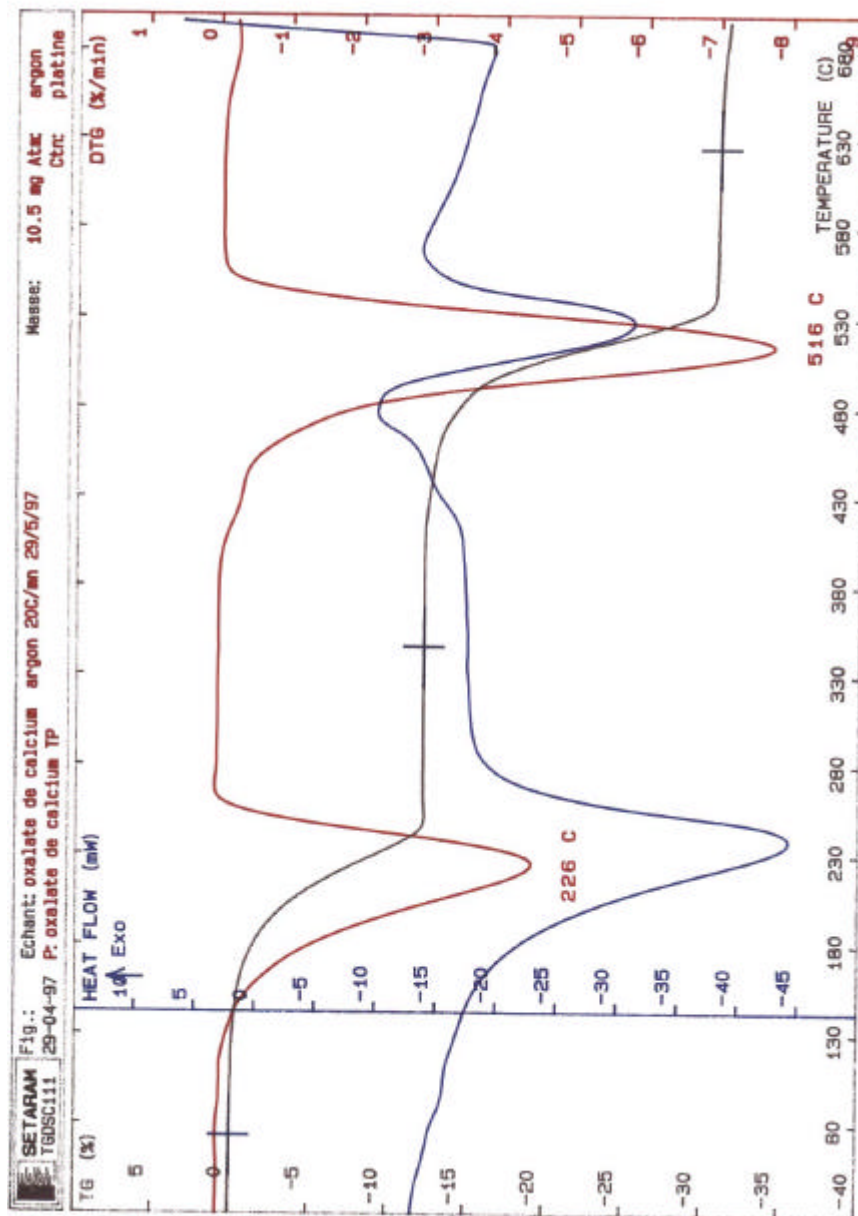


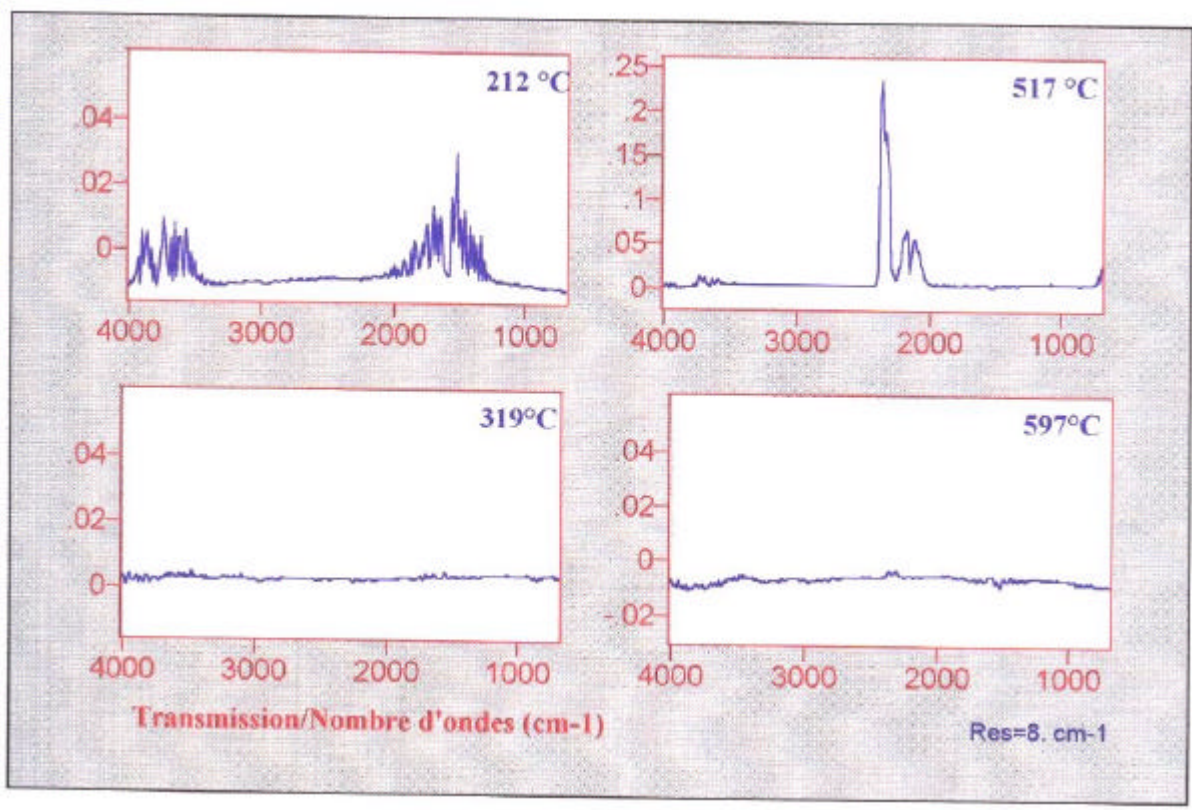
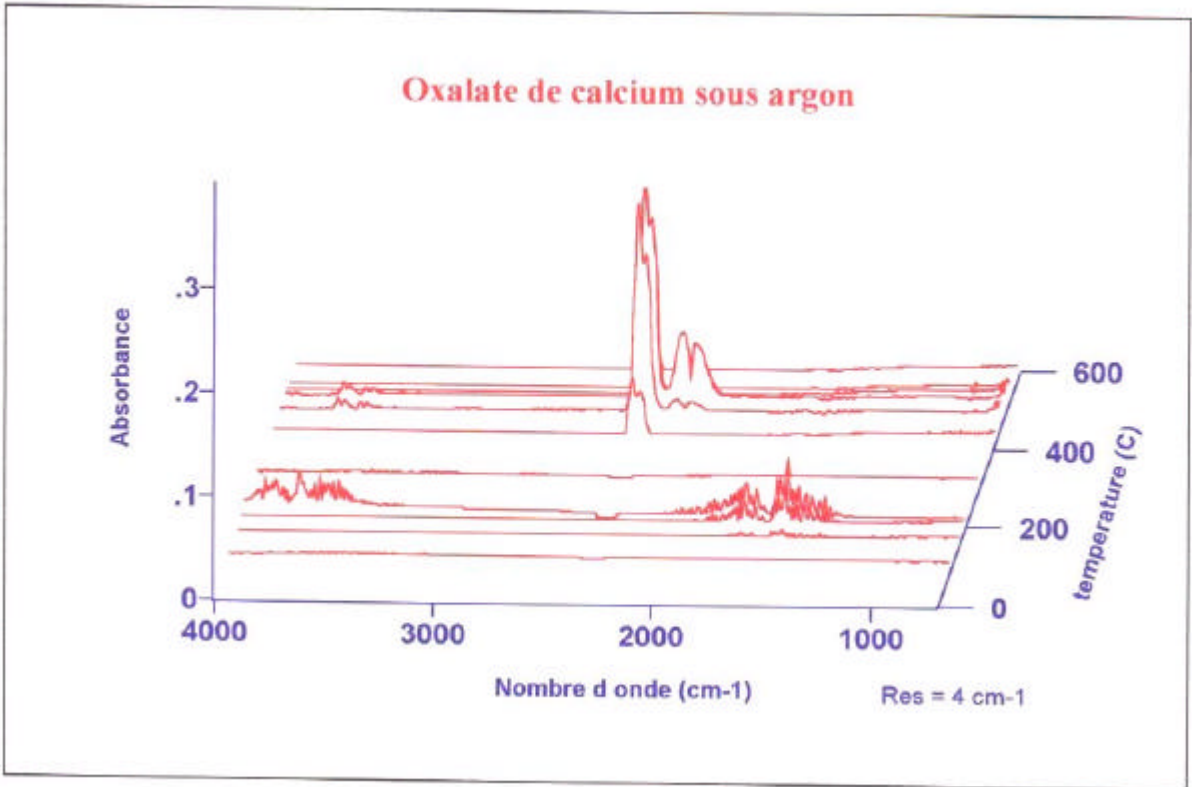
Cette réaction est fortement exothermique et était nettement moins importante avec l'argon (à cause de la rareté de l'oxygène). Cela explique donc l'inversion du deuxième pic de la courbe du flux de chaleur.

Les richesses apportées à l'étude de la décomposition de l'oxalate de calcium par le couplage Analyse thermique/IRTF, apparaissent donc ici comme une évidence. En effet, l'analyse thermique offre un suivi de la décomposition et nous indique quand ont lieu les transformations. Elle nous renseigne aussi sur les enthalpies des réactions ayant lieu. Mais cette analyse est vite dépassée :

- Quelles réactions ont lieu ?
- Pourquoi d'une expérience à l'autre passe-t-on d'une réaction endothermique à une réaction exothermique ?

Autant de question auxquelles l'analyse thermique est incapable de répondre . C'est l'IRTF qui permet alors de préciser ces points rester flous. Non seulement elle identifie les gaz rejetés (et ceci de manière rapide et sûre), mais elle permet aussi d'expliquer ce qui à priori apparaît comme un erreur de manipulation ou d'observation, à savoir l'impressionnante différence des allures des courbes d'enthalpie.

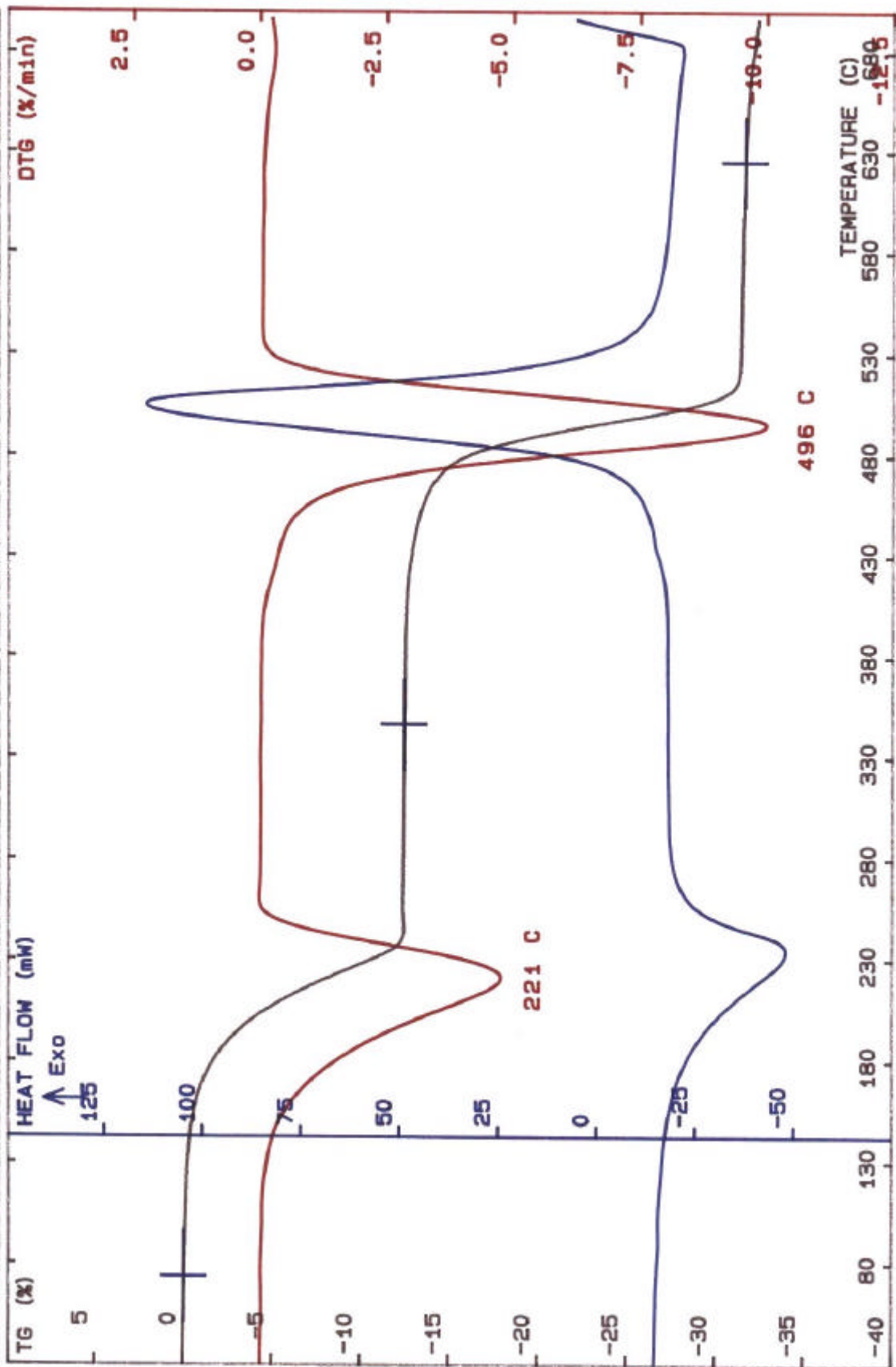


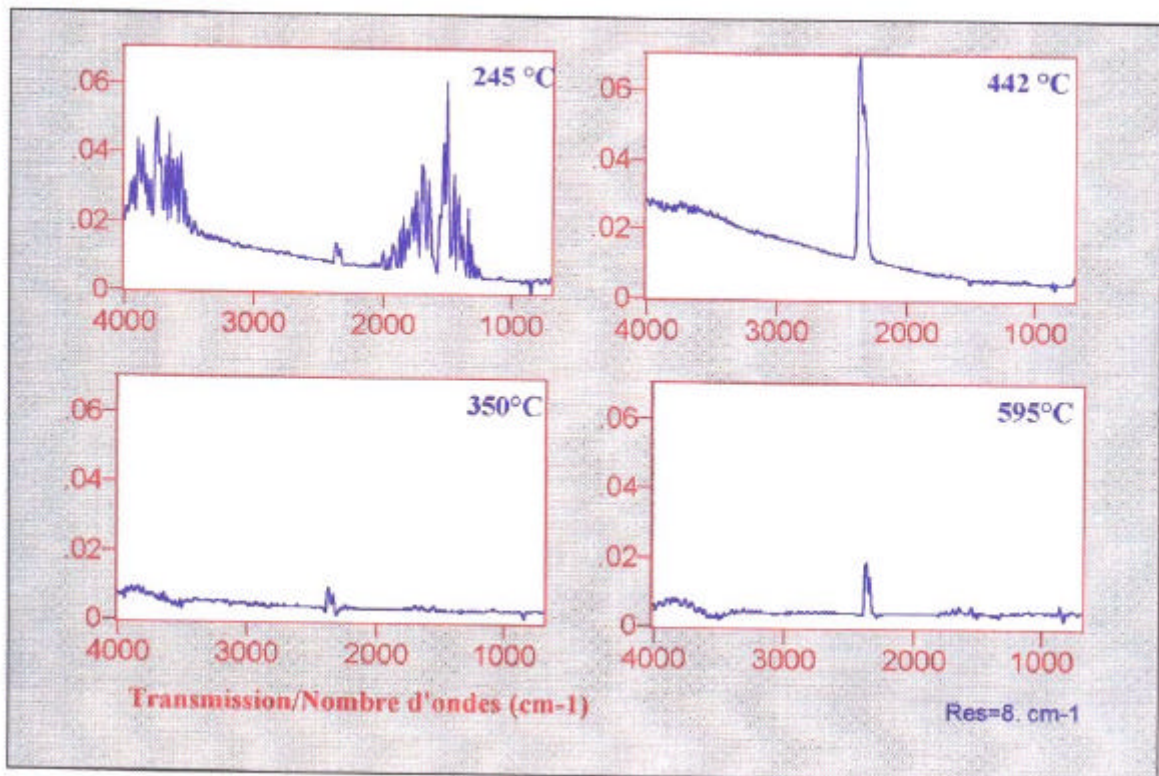
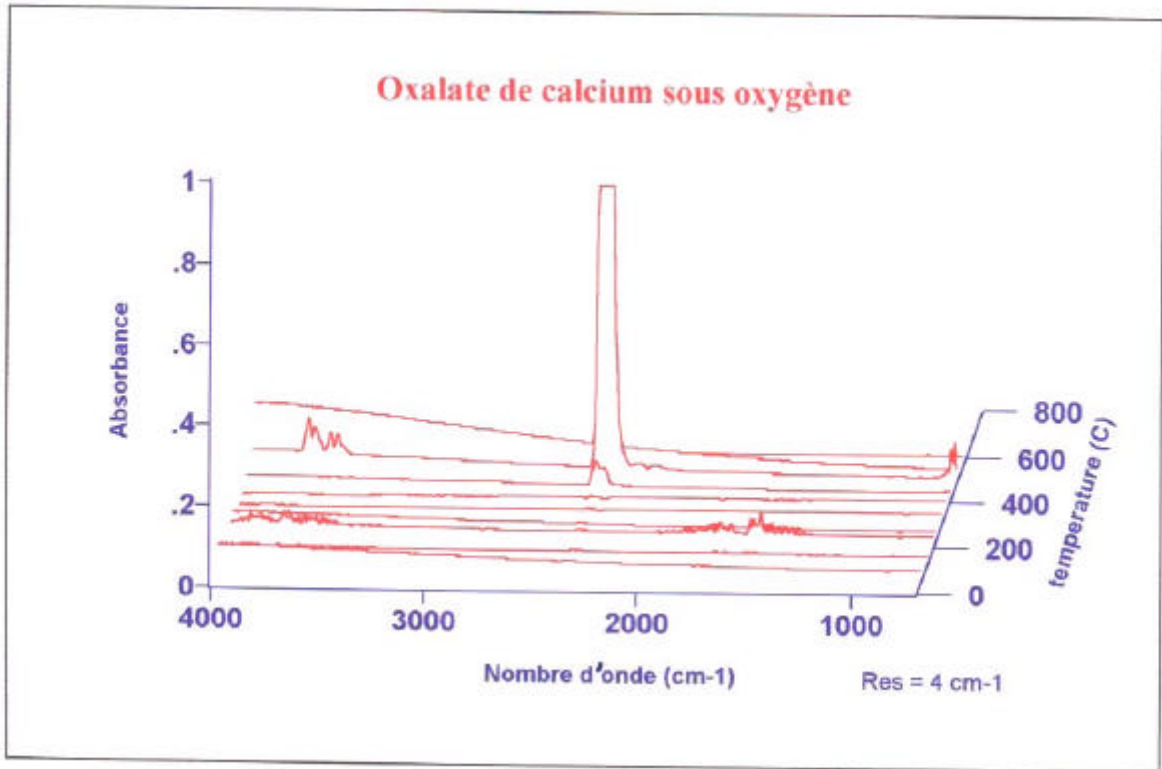


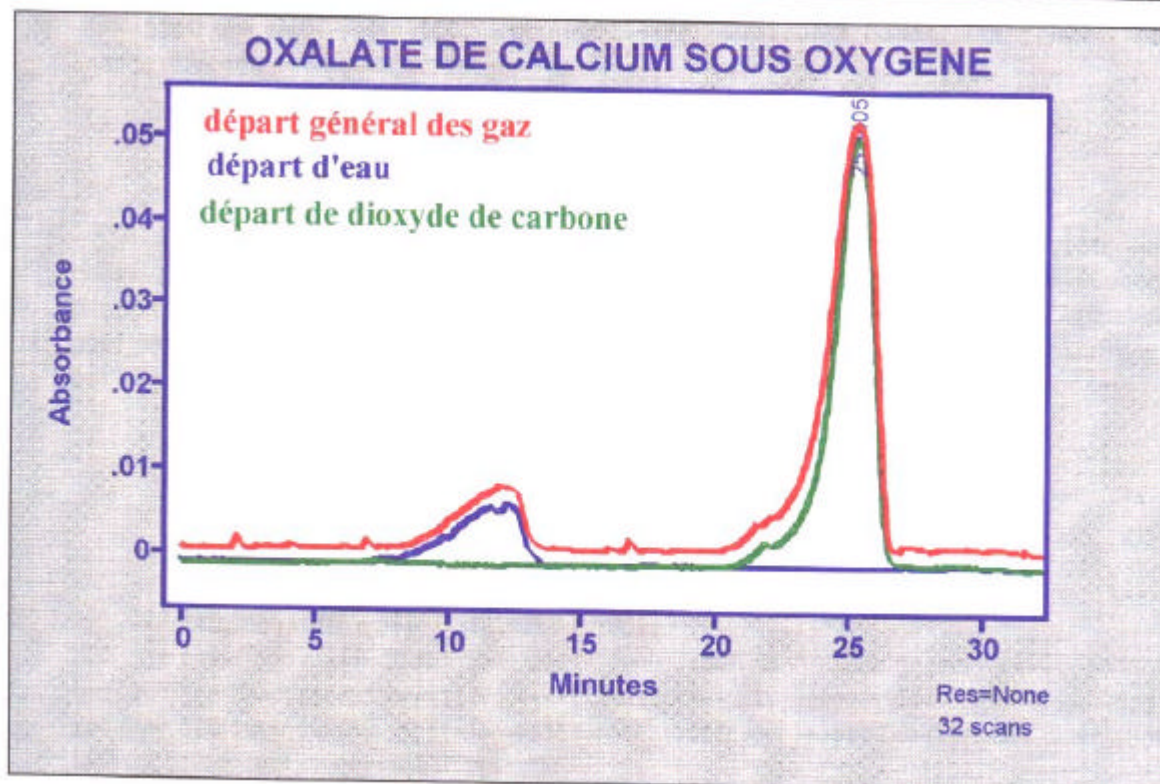
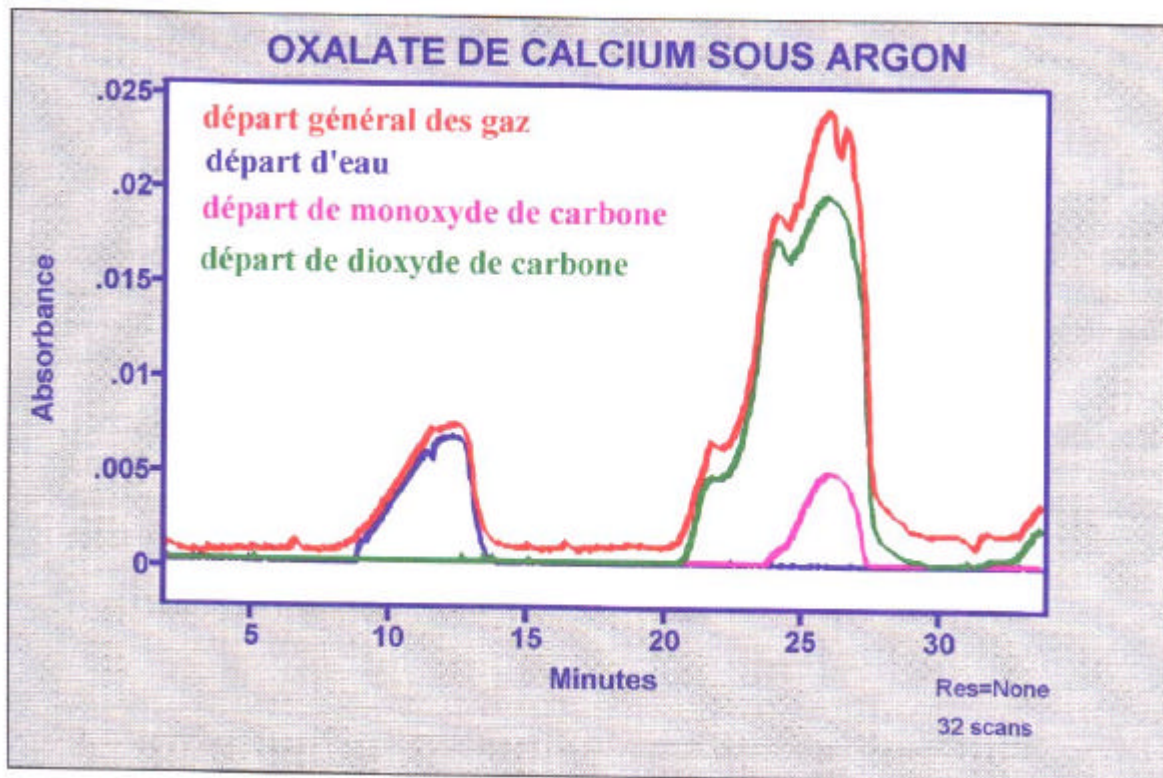
SETARAM  
TG/SC111

Fig.: Echant: oxalate de calcium oxygene 20C/mn 29/5/97  
29-04-97 P: oxalate de calcium TP

Masse: 10.5 mg Atk: oxygene  
Ctn: platine







# **LE COUPLAGE ICP/MS**

Le principe du couplage est de disposer deux analyseurs en série, le premier servant à filtrer et à séparer les composants à étudier et le deuxième faisant office de capteur. Le détecteur ICP (plasma à courant induit) constitue une méthode séparative, alors que la spectrométrie de masse est une méthode qui permet de trier les ions selon leur masse. Ainsi le couplage ICP-MS semble-t-il permettre une analyse très correcte des constituants d'une matrice.

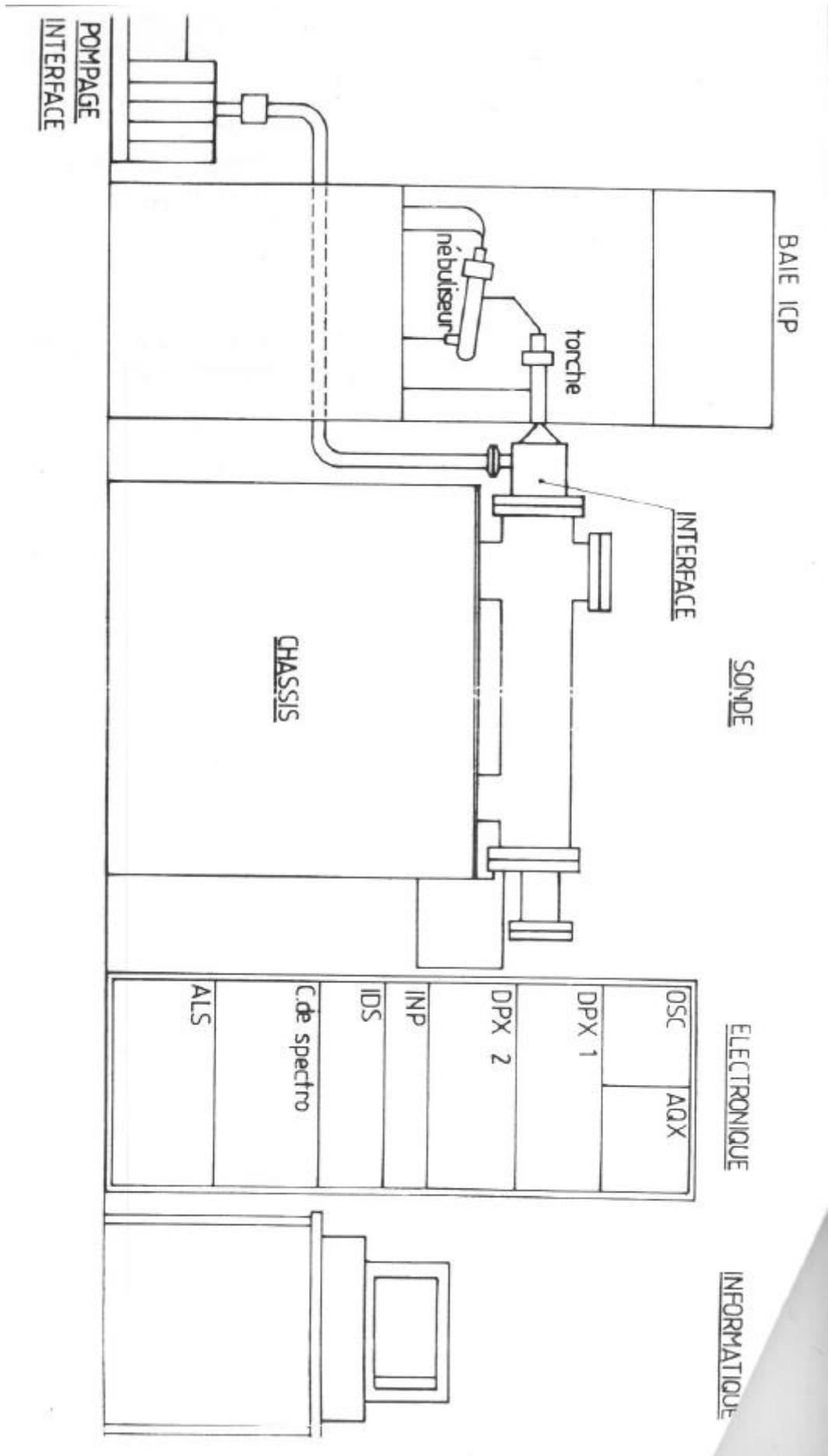
Cependant, le problème à considérer est l'interface entre les deux appareils du couplage. Il faut notamment gérer lors du passage du produit d'un analyseur à l'autre, la cohérence entre les milieux, les phases, et les conditions de températures et de pressions. Nous allons donc voir ici comment s'organise un analyseur ICP-MS.

## **I. Fonctionnement**

Après introduction de l'échantillon à analyser, celui-ci est transmis à la chambre de nébulisation, où il est transformé en aérosol. En général le nébuliseur utilisé est un nébuliseur microconcentrique en quartz de type « Meinhart ». mais il peut être remplacé par d'autres types de nébuliseurs dans certaines situations. C'est le cas avec les solutions particulièrement agressives (matrices HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>...) ou lors d'applications spécifiques (faibles volumes d'échantillons, effets mémoire...).

Une fois l'aérosol obtenu, il est introduit au sein du plasma où les éléments sont dans un premier temps vaporisés, puis atomisés et finalement ionisés. A partir de ces ions le spectromètre de masse va donner la quantité des éléments en fonction du rapport m/z.

(ci-joint un appareil utilisant le couplage ICP-MS)



## II. Performances

Après deux générations d'appareils utilisant la technique ICP-MS, certaines améliorations techniques au niveau de l'introduction des échantillons, du compartiment plasma/torche et de l'automatisation ont permis de trouver à ce couplage de nouveaux champs d'applications.

- Diminution de la durée d'analyse

De plus en plus d'appareils de type ICP-MS sont utilisés dans les laboratoires d'analyses assurant des impératifs de contrôle et productivité sans cesse croissants. Pour cela on peut limiter par exemple le temps de rinçage et de décontamination du système. En plaçant le système d'introduction des échantillons hors de l'appareil, il reste accessible et autorise le changement des accessoires, sans que cela nous oblige à éteindre le plasma.

Cela permet également de réduire le temps de rinçage de l'échantillon et d'empêcher toute dérive du signal due à la différence de température entre le plasma et la chambre d'introduction, qui seraient trop proches sinon.

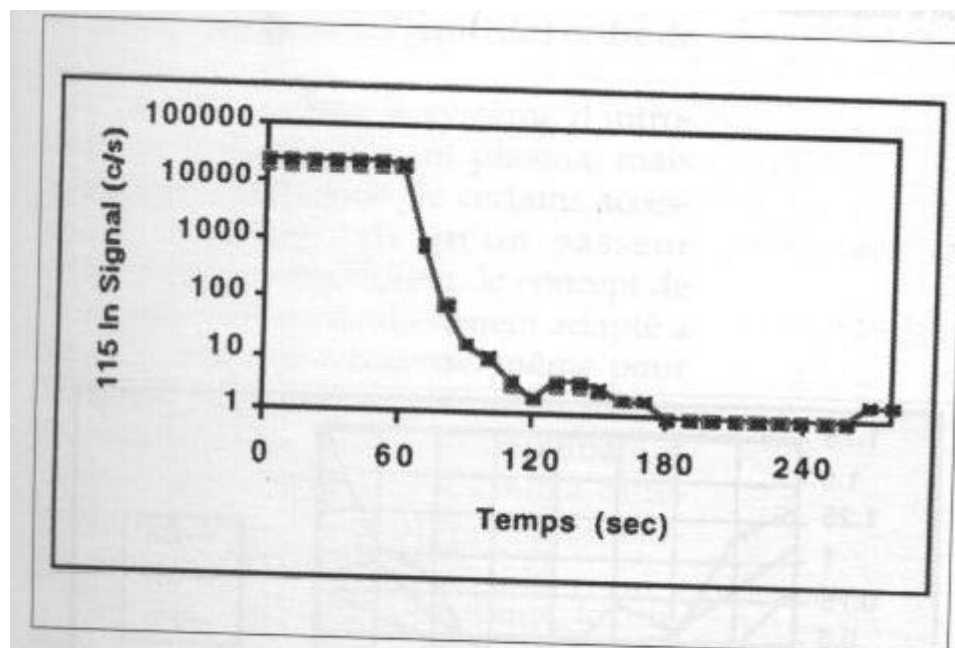
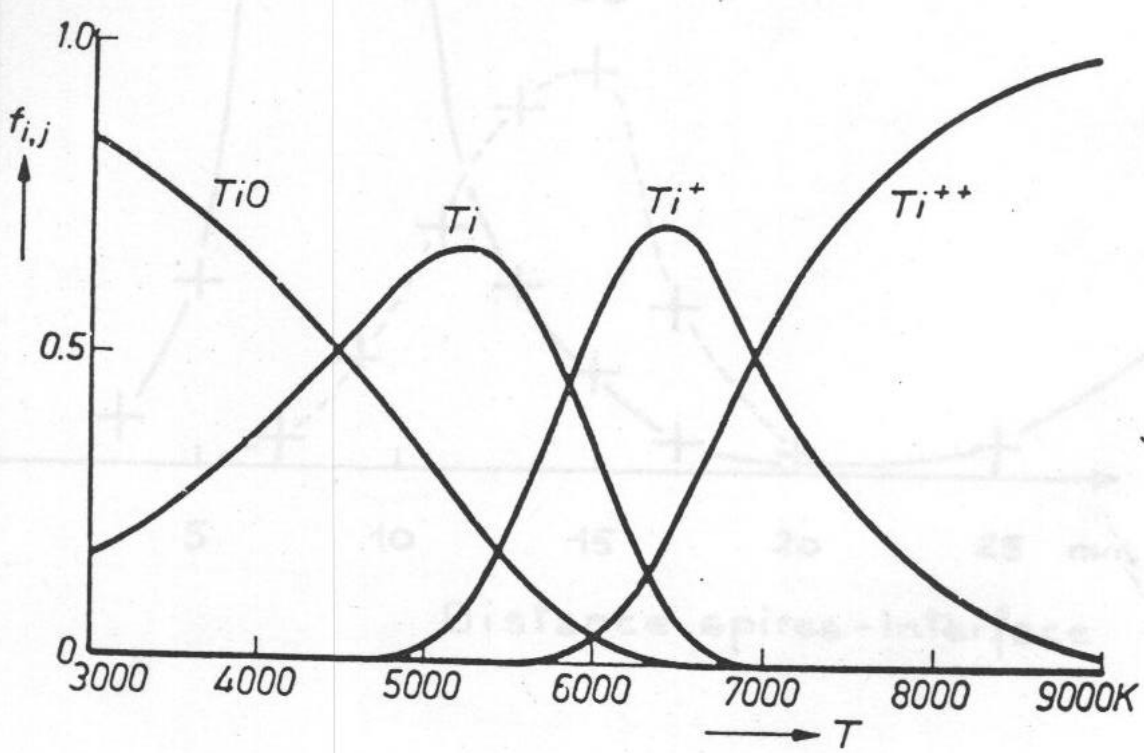
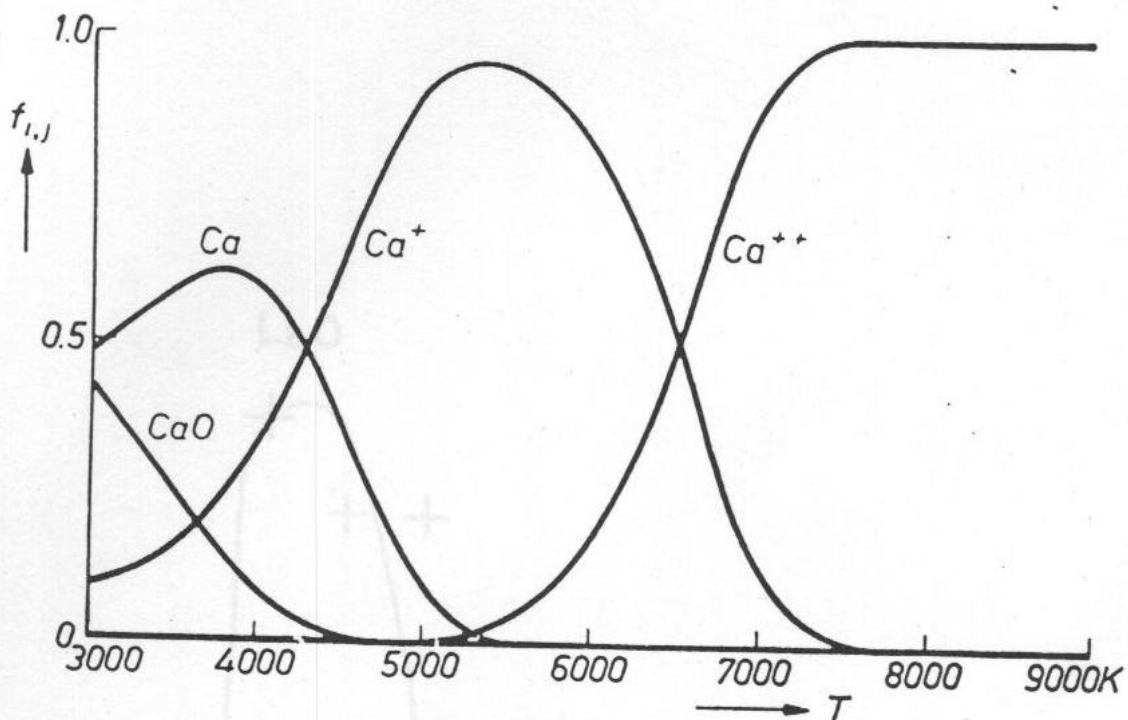


Fig 3. Optimisation du temps de rinçage du système d'introduction après passage d'une solution d'indium à 1 ppb.

- Puissance RF requise pour l'analyse

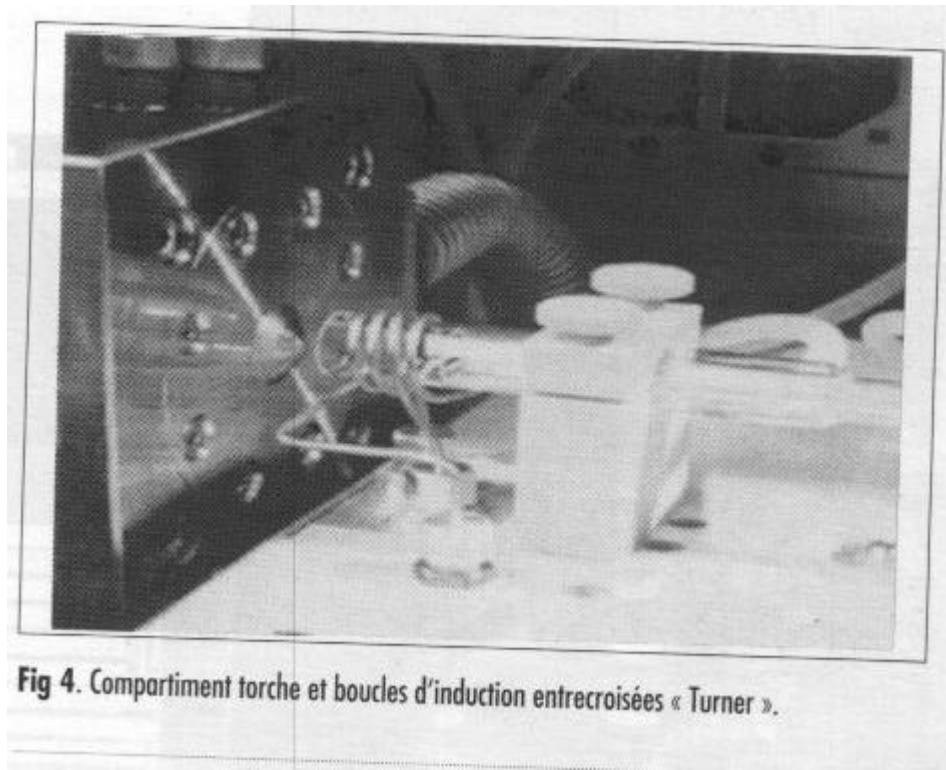
La puissance RF fournie à la torche va être à l'origine de la stabilité et de la température du plasma. Il est donc nécessaire de pouvoir la contrôler. En effet, selon les éléments et la température la distribution en oxydes, atomes et ions ne sera pas la même (comme nous le montre la figure A). Il sera parfois donc judicieux de travailler à une température de plasma, où pour deux éléments en interférence l'un est à l'état d'atomique et l'autre ionisé.

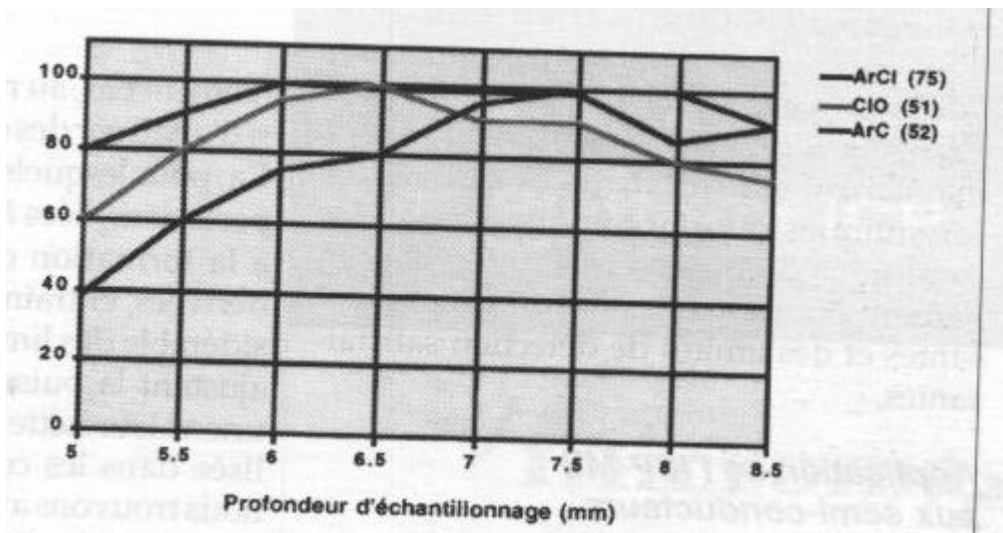
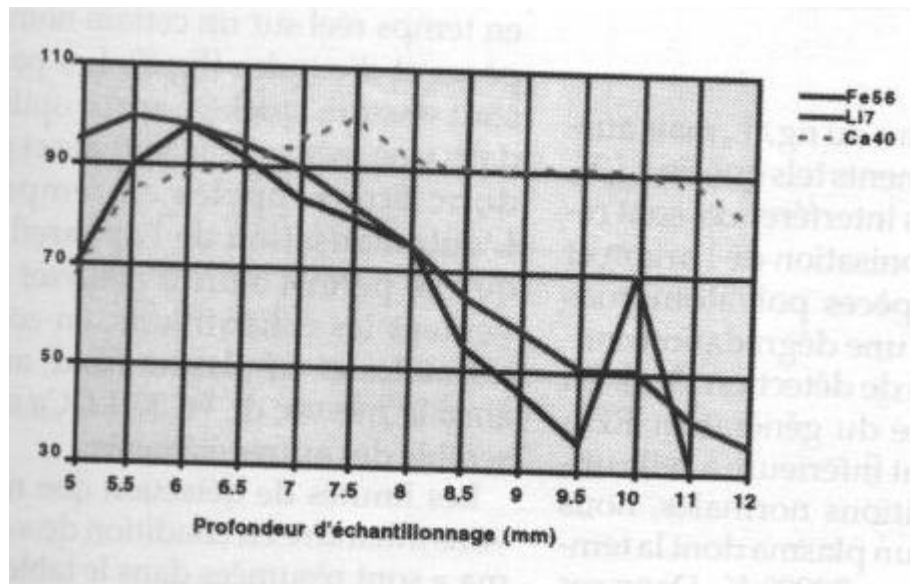


Distribution des oxydes, des atomes et des ions en fonction de la température pour Ca et Ti.

- Echantillonnage optimal des ions

Pour éviter les problèmes d'interférences atomiques citées ci-dessus, on peut également jouer sur la profondeur d'échantillonnage de la torche, comme nous le montre la figure ci-dessous. Cette caractéristique peut s'avérer très utile pour de nombreuses matrices génératrices d'interférences sur certains éléments (Ar, Cl, ArC, Cr...). Ce même concept va par la même occasion nous permettre d'optimiser la sensibilité de tel ou tel élément pour notre système ICP-MS.





### III. Applications

L'ICP-MS subissait déjà un important essor dans des domaines tels que la géologie, la chimie, l'environnement (écotoxicologie)...etc. Mais suite aux récents développements de logiciels de plus en plus performants, ainsi que sur les conditions d'introduction et d'ionisation, il est désormais possible de travailler sur des matrices très variées (organiques et inorganiques).

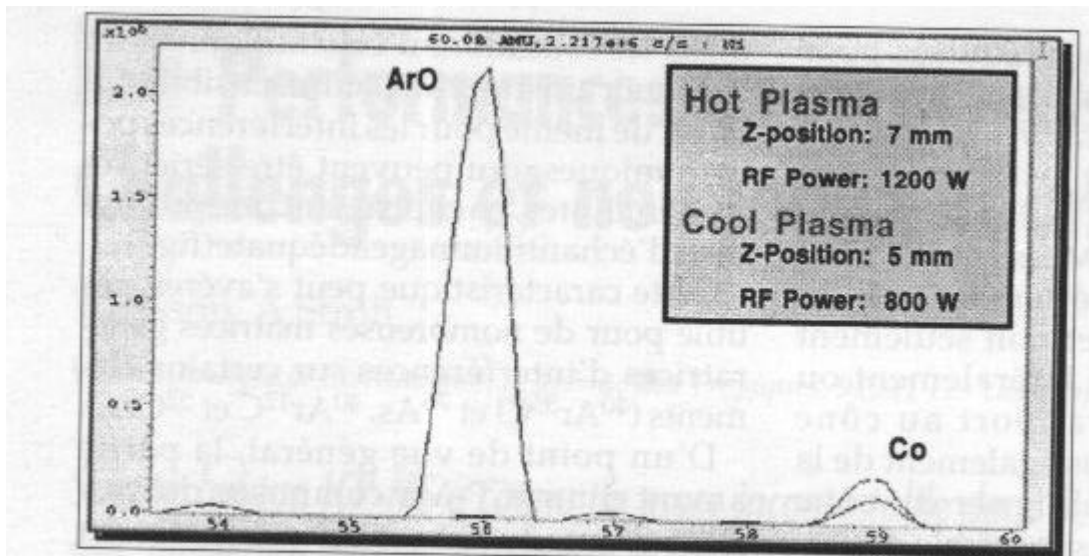
Notamment dorénavant il est possible d'obtenir des performances satisfaisantes pour l'analyse des semi-conducteurs, comme nous allons le voir ci-après.

## IV. Application de l'ICP-MS aux semi-conducteurs

Dans le domaine des semi-conducteurs, il est nécessaire d'obtenir des seuils de détection très bas : de l'ordre du ng/L. De plus, pour analyser des éléments tels que Fe, Li, K, Ca...etc., il est nécessaire d'opérer à des températures en dessous de celle utilisées habituellement pour le plasma (températures inférieures à 3000° K). En effet au-delà de cette température, suite à l'ionisation de l'Argon et à la formation d'espèces polyatomiques dérivées, des phénomènes d'interférences avec les espèces citées ci-dessus limitent la capacité de détection de l'appareil.

Pour pouvoir optimiser l'analyse dans ces conditions ( $T < 3000^\circ \text{K}$ ), Il va falloir jouer sur l'influence de facteurs tels que la puissance RF, Le débit de nébulisation, ou la position de la torche par rapport au cône d'échantillonnage. Dans ces conditions (en plasma froid ou cool plasma), on fixe pour l'analyse des semi-conducteurs les paramètres suivants :

- |                               |  |
|-------------------------------|--|
| • Puissance RF                | 600 Watts                              |
| • Profile d'échantillonnage   | 5 mm                                   |
| • Plasma                      | 15 L/min                               |
| • Auxiliaire                  | 1,1 L/min                              |
| • Nébuliseur                  | 1 L/min                                |
| • Introduction d'échantillons | Concentrique et chambre Sturman Master |



**Fig 7.** Interférence spectrale de ArO sur <sup>56</sup>Fe et signal sur Co (10 μg/L) en fonction des conditions de plasma.

Dans ces conditions, les limites de détection obtenues sont les suivantes :

| Elément | Limites de détection(en ng/L) |
|---------|-------------------------------|
| Ag      | 1,0                           |
| Al      | 6,6                           |
| Be      | 3,5                           |
| Ca      | 5,4                           |
| Co      | 4,2                           |
| Cr      | 0,9                           |
| Fe      | 3                             |
| K       | 11,6                          |
| Mn      | 0,8                           |
| Na      | 13,6                          |

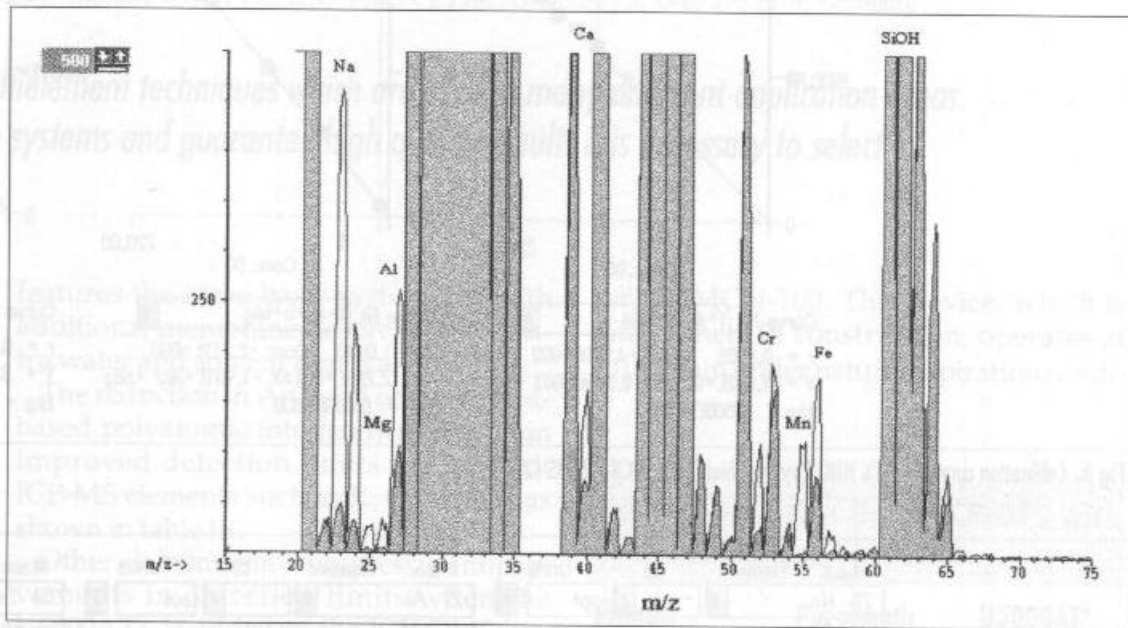


Fig 5. Overlaid spectra of Si matrix sample and 50 ppt spiked sample by the ShieldTorch system with the cool plasma conditions using MCN.

D'après le spectrogramme ci-dessus, on peut ainsi déterminer les impuretés métalliques disséminées dans les semi-conducteurs au silicone. Les résultats obtenus étant répertoriés dans le tableau ci-dessous.

| Eléments | Concentration (* 10 <sup>10</sup> atomes/cm <sup>3</sup> ) |
|----------|--|
| Al       | 3,6  |
| Cr       | 1,6  |
| Fe       | 3,0  |
| Ni       | 1,8  |
| Cu       | 0,62   |
| Zn       | 3,0  |
| K        | 8  |
| Ca       | 0,59   |
| Fe       | 1,09   |

Suite à cette analyse, on se rend compte que les enjeux de l'efficacité du couplage (et donc forcément sa limitation) ICP-MS se situent surtout au niveau des interférences entre éléments et de l'optimisation des seuils de détections. La relative maîtrise de ces phénomènes nous a permis ici d'analyser de manière satisfaisante les impuretés métalliques d'un semi-conducteur.

