

# Le 13<sup>e</sup> symposium international de chromatographie à Cannes

## Cannes et la chromatographie de demain

par Robert Rosset

(Professeur à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris)



Avec 1 200 participants attendus et une cinquantaine d'exposants, Cannes devrait être, entre le 30 juin et le 4 juillet prochains, le rendez-vous international des chromatographistes. Contrairement à d'autres symposiums plus spécialisés, celui de Cannes ne devrait pas privilégier la chromatographie en phase gazeuse par rapport à la chromatographie en phase liquide, traduisant d'ailleurs la situation de fait actuelle. En effet, 1980 est précisément l'année où les courbes de croissance de ces deux techni-

ques (mesurées par les prix de vente des équipements) devraient se croiser, la chromatographie en phase liquide prenant le pas sur la chromatographie en phase gazeuse (au point de croisement, le total des ventes d'équipement pour chacune des techniques sera voisin de 150 millions de dollars).

Ce numéro de *L'actualité chimique* a voulu, lui aussi, faire la part égale aux deux techniques et, bien que ce soit toujours un exercice périlleux, on peut tenter de profiter de ce symposium pour discerner les tendances de la chromatographie.

Le développement de la chromatographie en phase gazeuse continue à être intense : déjà très perfectionnée, elle utilise pleinement les nouvelles technologies liées à l'emploi des microprocesseurs ; les nouvelles générations de chromatographes en phase gazeuse sont puissamment automatisées et le bon usage des possibilités de ces appareils exige autant de savoir dialoguer avec un calculateur que de connaître la chromatographie et ceci doit être compris des enseignants en chimie analytique : la microinformatique doit faire partie de l'enseignement de l'analyse et l'on doit privilégier en travaux pratiques les appareils où ce dialogue s'instaure, même s'ils sont considérés par certains comme « moins pédagogiques ».

Le progrès majeur de ces dernières années a été la généralisation de l'emploi des colonnes capillaires. Le fait que le brevet de Golay soit tombé dans le domaine public a mis les constructeurs en concurrence, et cela a été générateur de progrès substantiels dans la fabrication des colonnes mais aussi dans celle des injecteurs et des détecteurs. On citera, par exemple, les nouveaux types de catharomètres où l'emploi des méthodes de la fluidique couplées avec celles de la commutation électronique fournit des détecteurs plus sensibles, plus stables et ayant un temps de réponse suffisamment court pour tirer parti des colonnes capillaires et de leur résolution.

Toutefois, le domaine où les progrès ont été le plus manifeste (parce que tout était à faire) reste celui de la chromatographie en phase liquide (CPL). On considère, généralement, que la CPL moderne est apparue en 1969 lorsque, pour la première fois, une session spéciale lui fut consacrée lors du 5<sup>e</sup> Symposium international « Advances in Chromatography ». Il est plus exact de reconnaître qu'elle date de 1958 avec l'introduction par Spackman, Stein et Moore des premiers analyseurs automatiques d'acides aminés et de la publication, en

1965, par J. C. Giddings de l'ouvrage fondamental « Dynamics of chromatography » qui ouvrait la voie à ce qu'il fallait faire et inventer pour que la chromatographie en phase liquide devienne une méthode d'analyse efficace.

Au cours des dix dernières années, les théories et les aspects pratiques de la CPL ont progressé rapidement. Sur le plan théorique, on citera surtout l'optimisation des séparations en fonction du but poursuivi : l'utilisation par Knox des grandeurs réduites suggérées par Giddings a permis de comprendre le rôle du diamètre des particules de phase stationnaire, de la viscosité de la phase mobile et d'établir les relations entre temps d'analyse, longueur des colonnes, perte de charge et nombre de plateaux théoriques.

Là encore, l'emploi des méthodes de la microinformatique permet de choisir de façon raisonnée les conditions optimales d'une séparation. Selon le but que l'on se propose, il existe un diamètre optimal de la phase stationnaire, et actuellement, on peut dire que la technologie des chromatographes (qui permettent d'opérer jusqu'à 500-600 bars) est très en avance sur les phases stationnaires dont on dispose (diamètre nominal dans le domaine 3-5  $\mu\text{m}$ ). On peut espérer des progrès par l'emploi de particules d'un diamètre compris entre 0,1 et 0,5  $\mu\text{m}$  dans la mesure où l'on parviendra à les préparer et à maîtriser les colonnes correspondantes, surtout les effets dits « extra-colonne » qui deviennent importants avec des pics dont le volume total ne dépasse pas 1  $\mu\text{l}$ .

L'autre voie de recherche concerne la réalisation de colonnes comportant  $10^5$  voire  $10^6$  plateaux théoriques.

Sur le plan des mécanismes de séparation, des progrès substantiels ont été accomplis et dépassent largement le simple domaine de l'analyse : en chromatographie d'adsorption le rôle de l'eau est aujourd'hui parfaitement compris et la notion de solvants isohydriques (qui maintiennent constante l'activité des gels de silice et d'alumine) permet de tirer pleinement partie du haut degré de perfection des colonnes correspondantes.

La chromatographie en phase liquide apparaît aussi comme la meilleure méthode pour déterminer les isothermes d'adsorption et les chimistes analystes ayant cette formation pourront certainement jouer un rôle efficace dans des domaines aussi variés que la catalyse, l'adsorption ou la flottation des minerais.

De même, les méthodes de synthèse des silices greffées se sont beaucoup perfectionnées : il a été montré que le paramètre fondamental est la surface hydrocarbonée greffée (produit du nombre de greffons par unité de surface par la surface du greffon) et cela doit conduire les fabricants à garantir ce paramètre pour les phases qu'ils commercialisent. Aujourd'hui, la chromatographie de partage est devenue la méthode de séparation la plus populaire (probablement 70 % des méthodes publiées).

Elle progresse dans le domaine des composés ionisés, les chaînes

alkylées permettant la rétention des paires d'ions formées par le composé ionisé et un contre-ion ayant une chaîne hydrophobe appropiée.

Les techniques de la chromatographie de partage ont, elles aussi, un intérêt qui dépasse largement l'analyse : chimie de la silice, étude des interactions hydrophobes, étude des paires d'ions, etc.

En chromatographie d'échange d'ions, on notera l'introduction de la chromatographie dite « ionique » : par le couplage d'une colonne de séparation et d'une colonne de neutralisation, il devient possible de détecter, en continu, les composés ionisés par conductimétrie. Son emploi, pour la séparation des anions inorganiques, puis sa généralisation à de nombreux composés organiques, ont constitué un progrès majeur de l'emploi des échangeurs d'ions en analyse.

D'autres progrès ont été accomplis : par exemple, la généralisation de la chromatographie d'échange de ligands aux gels de silice (en les saturant d'un cation de métal de transition comme le cuivre) ou la synthèse de silices greffées avec un groupement chiral pour la séparation des énantiomères.

La technologie des appareillages est en pleine évolution : l'emploi des microprocesseurs a conduit à l'automatisation des chromatographes. Les méthodes de régulation des débits sont devenues très précises et ont généralisé l'emploi des pompes à mouvements alternatif du piston. La commande de vannes proportionnelles permet de réaliser des éluions graduées avec deux ou trois solvants.

En détection, on citera les nouveaux spectrophotomètres permettant de choisir, pour chaque pic chromatographique, la longueur d'onde optimale, de corriger automatiquement les dérives de la ligne de base. Citons aussi la spectrofluorimétrie qui permet la détection de quelques  $10^{-12}$  g injectés.

La détection électrochimique est un bon exemple de détection très sensible ( $10^{-12}$ - $10^{-14}$  g) et souvent très sélective; son emploi implique cependant que le chromatographe ait une formation générale en chimie analytique et possède les bases de la chimie des solutions et de l'électrochimie.

Enfin, le couplage entre la CPL et la spectrométrie de masse progresse rapidement avec les techniques de l'ionisation chimique et de la désorption de champ.

Couplage encore avec l'emploi de réactifs pour former, avec les composés à séparer, des dérivés colorés ou fluorescents.

En ce milieu de l'année 1980, la chromatographie est ainsi une discipline bien vivante; souhaitons au Congrès de Cannes de réaliser le brassage des idées et des hommes sans lequel il n'est pas de progrès de la connaissance.