

SÉPARATION IMMÉDIATE

ET

CHROMATOGRAPHIE

1961



JOURNEES INTERNATIONALES D'ETUDE DES METHODES DE SEPARATION IMMEDIATE ET DE CHROMATOGRAPHIE

**organisées sur l'initiative du IX^e Colloquium Spectroscopicum Internationale
par le Groupement pour l'Avancement des méthodes Spectrographiques
et des méthodes physiques d'analyse**

G. A. M. S.

Paris 13 - 14 - 15 Juin 1961



*Ces journées étaient placées sous la présidence effective de
Monsieur le Professeur CHARLOT*

**Faculté des Sciences de Paris et
Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielle**

Sous le haut patronage du Comité National de la Chimie

Rédacteur en chef

Jean TRANCHANT

Ingénieur chimiste Principal

des Poudres



INFORMATION GÉNÉRALE
MÉTODES DE SÉPARATION IMMÉDIATE
ET DE CHROMATOGRAPHIE

organisée par l'Initiative du IX^e Colloquium Spectroscopium Internationale
par le Gouvernement pour l'Avancement des méthodes spectroscopiques
et des méthodes physiques d'analyse

G. A. M. S.
Paris 13 - 14 - 15 Juin 1951

Ces formules étaient placées sous la présidence effective de
Monsieur le Professeur CHARLANT
Faculté des Sciences de Paris et
École Supérieure de Physique et Chimie Industrielle

Sous le haut patronage du Comité National de la Chimie



Rédacteur en chef
Jean TRANCHANT
Ingénieur chimiste Principal

1951

Les Journées Internationales d'Etude des Méthodes de Séparation Immédiate et de Chromatographie ont été organisées sur l'initiative du Comité d'Organisation

Les Journées Internationales d'Etude des Méthodes de Séparation Immédiate et de Chromatographie ont été organisées sur l'initiative du Comité d'Organisation du IXème Colloquium Spectroscopicum Internationale (Lyon, 5-10 Juin 1961), dont la composition était

Président
Vice-Présidents

Louis ROBERT, Président du G. A. M. S.
Edmond LOEUILLE
Jacques POMEY

Il a paru plus efficace de séparer ces Journées des séances du Colloquium lui-même et de consacrer trois journées entières aux méthodes de Séparation Immédiate qui précèdent fréquemment l'analyse et le dosage par les méthodes de la spectrométrie.

Le Comité d'Organisation du IXème Colloquium Spectroscopicum Internationale a chargé le Professeur Paul CHOVIN, Vice-Président du Comité Scientifique et Technique, d'organiser ces Journées, prises en charge matériellement par le "Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectrographiques et plus généralement des Méthodes Physiques d'Analyse appliquée à la matière" (G. A. M. S.).

COMITÉ NATIONAL DE LA CHIMIE

Président (1961): Monsieur le Professeur CHAUDRON, Membre de l'Institut

G. A. M. S.

Groupelement fondé en 1944

Association régie par la loi du 1er Juillet 1901 depuis 1947

Composition du bureau (1961)

MM. Louis ROBERT	Président
André LAURENT	Vice-Président
Guillaume SEMPELS	Vice-Président
Edmond LOEUILLE	Secrétaire
Aymé CORNU	Secrétaire adjoint
Paul CROISSANT	Trésorier
Guy PIEUCHARD	Trésorier adjoint

Secrétariat du G. A. M. S.

L. N. E. 1 rue Gaston Boissier - PARIS XV
Téléphone : LEC. 29-89

par le Groupelement pour l'Avancement des Méthodes Spectrographiques
et des Méthodes Physiques d'Analyse

G. A. M. S.
Paris 13-14-15 Juin 1961

COMITE NATIONAL DE LA CHIMIE
Président (1961) : Monsieur le Professeur CHAUDRON, Membre de l'Institut

C.A.M.S.

Le département fondé en 1944

Association créée par la loi du 1er Juillet 1901 depuis 1947

Composition du bureau (1961)

Président	Mme Louis ROBERT
Vice-Président	André LAURENT
Vice-Président	Guillaume BERTHELE
Secrétaire	Edmond LEBLANC
Secrétaire adjoint	Aymé GORRY
Treasorier	Paul CHESNANT
Treasorier adjoint	Guy FLECHARD

Bureau de C.A.M.S.
L.N.E. 1 rue Gaston Bachelard - PARIS XV
Téléphone : LEC. 24-22

Le département pour l'arrondissement des Méthodes Scientifiques
et des Méthodes Physiques d'Analyse

C.A.M.S.
Paris 13-M-12 Juin 1961

COMITE D'ORGANISATION SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE DU J.I.S.I.C.

Président :

Professeur Paul CHOVIN

Sous Directeur du Laboratoire Municipal de la Préfecture de Police

Membres :

MM.	BUZON	Institut Français du pétrole
	CANNET	Régie Nationale des Usines Renault
	CANO	Etablissements D.A.M. (Diffusion des Appareils de Mesure)
	CORNU	Compagnie Française de Raffinage
Melle	COURTECUISSÉ	Institut de Recherches Chimiques Appliquées
	DONOT	Etablissements PROLABO
	DUPUY	Ingénieur Général (C.R.)
Pr	DUYCKAERTS	Université de Liège
	FAVRE	Institut Français du Pétrole
	FERRAND	Centre d'Etudes et de Recherches des Charbonnages de France
	HUGUET	Compagnie Française de Raffin-
	KOSMANN	Etablissements BIOLYON
	LEBBE	Laboratoire Municipal de la Préfecture de Police
	LOEUILLE	Groupeement pour l'Avancement des Méthodes Spectro- graphiques et d'Analyse, plus généralement des Mé- thodes physiques d'analyse de la matière
	MICHEL	Etablissements WESTINGHOUSE
	NORMAND	Etablissements PROGIL
	POMEY	Régie Nationale des Usines Renault
	POUVREAU	Conseiller Scientifique de la Compagnie Française des Métaux
	PREVOT	Institut Français des Corps Gras
	ROBERT	Centre d'Etudes et de Recherches des Charbonnages de France
	ROBIN	Institut National Supérieur des Sciences Appliquées de Lyon
	ROTH	Centre d'Etudes Nucléaires
	THIRION	Etablissements JOBIN et YVON
	TRANCHANT	Ingénieur chimiste principal des Poudres.

COMITE D'ORGANISATION SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
du I. I. S. I. C.

Président :
Professeur Paul CHOVIN
Sous-Directeur du Laboratoire Municipal de la Préfecture de Police

Membres :

MM. BUION	Instituteur Français du pétrole
CANNET	Revue Nationale des Sciences Rationnelles
CANO	Établissements D. A. M.
CORNIL	(Division des Appareils de Mesure)
MADE COURTECUISSÉ	Compagnie Française de Raffinage
DOMOT	Instituteur de Recherches Chimiques Appliquées
DUBUY	Établissements PROLABO
DUYCKAERTS	Ingénieur Général (C.R.)
FAYRE	Université de Liège
FERRAND	Instituteur Français du Pétrole
HUGUET	Centre d'Etudes et de Recherches des Carboneux de France
KOSMANN	Compagnie Française de Raffinage
LEBSE	Établissements BLOU YON
LOEUILLE	Laboratoire Municipal de la Préfecture de Police
MICHEL	Groupe pour l'Aménagement des Méthodes Spectro-
NORMAND	giques et d'Analyse, plus spécialement des Mé-
POMET	thodes physiques d'analyse de la matière
POUYREAU	Établissements WESTINGHOUSE
PREVOT	Établissements PROUL
ROBERT	Régie Nationale des Usines Réunies
ROBIN	Conseil Scientifique de la Compagnie Française des Métaux
ROTH	Instituteur Français des Corps Gras
THIRION	Groupe d'Etudes et de Recherches des Carboneux de France
TRANCHANT	Instituteur National Supérieur des Sciences Appliquées de Lyon
	Centre d'Etudes Nucleaires
	Établissements ROBIN et YVON
	Instituteur Français principal des Ponts et

TABLE DES MATIERES

ALLOCUTION

de M. ROBERT, Président du G.A.M.S.

CONFERENCES MAGISTRALES

Dr A.J.P. MARTIN, prix Nobel: What should be the next steps in Gas Chromatography.	17
M. MENTION - Emploi de la distillation en analyse.	25
Dr SCHILDKNECHT - Emploi de l'analyse par zone fondue en chimie organique.	37

LES ACTIVITES du G.A.M.S. M. CHOVIN	53
-------------------------------------	----

COMMUNICATIONS

HOFFMANN E.G.	Thermal conductivity sensitivity factors in vapour-phase Gas Chromatography.	60
HUGUET M.	Utilisation des Indices de rétention de Kovats dans l'analyse qualitative des hydrocarbures légers par chromatographie en phase gazeuse.	69
JAMIESON G.R.	Relative response of a thermal conductivity detector in Gas-Chromatography.	85
CHOVIN P. & LEBBE J.	La rétention relative de deux paraffines normales homologues; -mesure de polarité des phases stationnaires utilisées en chromatographie gaz-liquide.	90
FANICA L.	Quelques aspects des grandeurs thermodynamiques utilisées en chromatographie en phase gazeuse.	104
HERR W. - STOECKLIN G. & SCHMIDT - BLEEK F.	Spezifische Markierung über heterogene Austausch reaktionen mit Hilfe der Gaschromatographie.	114
BESTOUGEFF M.A.	Contribution des méthodes chromatographiques à l'étude de l'isomérisation des constituants du pétrole.	123
FERRAND R.	Chromatographie en phase gazeuse; application des indices de rétention dans la chimie des goudrons.	132
KHAN-MALEK H.	Analyse chromatographique de mélanges complexes d'hydrocarbures en phase gazeuse.	141

de MOURGUES L.	Etude des différentes activités des catalyseurs silice-alumine par la technique micro-catalytique chromatographique.	163
WOHLLEBEN G.	Das Adsorptionsmilieu in der Chromatographischen Saule.	175
CARLES J.	Des possibilités que donne la Chromatographie pour remédier aux inconvénients que représente pour les acides organiques l'utilisation d'alcool comme fixateur et comme solvant.	178
EBEL J.P. & WEIL J.H.	Fractionnement par chromatographie avec gradient d'élution sur colonne de gel de silice de l'acide rubo-nucléique soluble de la levure.	184
MUNIER R.L.	Chromatographie sur papier imprégné de sels des dinitrophénylaminoacides biacides.	189
PARIS P.	Progrès récents dans la chromatographie sur papier des flavonoïdes.	195
MUNIER R.L.	La séparation chromatographique des analogues structuraux de la phénylalanine; rapports existants entre leur mobilité, leur structure et leurs propriétés biologiques.	199
WOHNLICH J.	L'hydrolyse enzymatique combinée à la Chromatographie sur papier (Glucidases).	203
DELVALLE P.	La Microsublimation.	213
HESSE G. & ALEXANDER M.	Dünnschichtchromatographie mit dunkelfarbigen Adsorptionsmitteln.	229
STAHL E.	Chromatographie sur couche mince.	232
BEACH J.Y. - KLAVER R.F. - BAUMANN F. & JOHNSON J.F.	Automation in analytical gas-chromatography laboratory: use of chart integrator, automatic attenuators and automatic base line reset.	235
EVANS R.S.	The development and application of the high sensitivity argon detector.	241
CHOVIN P. - THIRON B. & FRANCHANT J.	Disposition pour l'introduction de microvolumes d'échantillons en chromatographie en phase gazeuse.	248

Mme BOTTER F. - Melle de la PERRIERE G. TISTCHENKO M.S.	Dosage de mélange H ₂ - HD - D ₂ et des mélanges ortho et para hydrogè- nes par chromatographie gazeuse.	255
Melle MARVILLET L. & TRANCHANT J.	Analyse par chromatographie gaz-li- quide de produits solides à la tempé- rature ordinaire: Dinitrotoluenes.	265
Mme DAVID C. & GUIOCHON G.	Emploi du tamis moléculaire 5 Å com- me support en chromatographie gaz- liquide.	277
Melle LE SECH ADLOFF J.P.	Chromatographie gaz-liquide de déri- vés halogénés du phosphore.	290
SERPINET J. & du BELLAY M.	Analyse chromatographique avec détec- tueur à ionisation de flamme des produits de décomposition radiolyti- que et électrique de quelques hydro- carbures.	299
LEFORT D. - POURCHEZ A. & PAQUOT C.	Analyse de mélanges de diamines et d'amino-alcools par chromatographie en phase gazeuse.	307
MATHIEU C. ? RENARD M.	Chromatographie en phase gazeuse et lipochinie.	319
RESUME des JOURNEES	Analyse de protéines et de dipeptides par chromatographie en phase gazeuse.	324
TERMINOLOGIE	M. CHOVIN	
LISTE des PARTICIPANTS.		

ALLOCUTION de Monsieur Louis ROBERT

Président du G. A. M. S.

Mesdames, Mesdemoiselles, Messieurs,

C'est avec un très grand plaisir que je vous souhaite, au nom du G. A. M. S. , la bienvenue à ces Journées d'Etudes.

Comment, vous demanderez-vous, une Association de spectrographistes en est-elle venue à provoquer une réunion concernant l'analyse immédiate ? Je vais donc vous faire rapidement la genèse de ces Journées qui sont le résultat d'une évolution technique et de l'action d'un homme dans un milieu favorable.

Parlons tout d'abord de cette évolution technique. La spectrographie est un moyen analytique extraordinairement puissant. Son évolution au cours de la dernière décennie a été stupéfiante. Si l'on pouvait encore, il y a 10 ans, être un spécialiste en spectrographie, maintenant on ne peut être expert que dans une des nombreuses branches de cette science où l'on rencontre la spectrométrie d'émission, d'absorption infrarouge et ultraviolette, la spectrométrie de masse, de fluorescence des rayons X, la résonance mg-nucléaire.

Or, si ces méthodes permettent des analyses dans des conditions matérielles très avantageuses (dont la rapidité d'exécution par exemple) et avec des sensibilités et des précisions que l'on ne saurait atteindre par nulle autre méthode, il n'en reste pas moins qu'il faut parfois procéder avant l'examen au spectrographe à des opérations de fractionnement de l'échantillon à étudier.

Ainsi, bien que la spectrographie infrarouge soit un moyen très puissant d'analyse des essences de pétrole, par exemple, il est nécessaire d'opérer au préalable une distillation fractionnée ou une chromatographie en phase liquide sur le produit brut : en un mot il faut procéder à une séparation immédiate. Il n'est pas nécessaire ici que cette analyse immédiate amène à la résolution totale de la phase considérée ; il suffit qu'elle permette d'obtenir des fractions plus simples que ne l'est le produit brut initial.

Voici donc que s'introduit la séparation immédiate comme opération préliminaire à l'analyse par voie spectrométrique. Le spectrographiste ne pouvait pas se désintéresser de ces méthodes de résolution des phases.

Par ailleurs, en 1952, se développe une nouvelle méthode d'analyse immédiate, la chromatographie en phase gazeuse, prévue plus de 10 ans auparavant par le Dr MARTIN, prix Nobel, que nous sommes heureux et fiers de saluer ici. Avec une vitesse incroyable, cette technique s'introduit dans les laboratoires de chimie organique et même dans les usines de l'industrie chimique. La chromatographie en phase gazeuse permet en effet de résoudre des mélanges organiques très complexes en apportant un moyen de reconnaître et la qualité et la quantité des composés séparés. De plus, on s'est vite rendu compte de l'intérêt qu'il y avait à coupler la colonne de chromatographie avec un spectromètre infrarouge ou un spectromètre de masse.

Ainsi le G. A. M. S. ne pouvait rester indifférent devant ces nouveaux courants. Il fallait un homme, je le disais tout à l'heure, un homme qui prit conscience de ces apports réciproques des spécialistes de la chromatographie en phase gazeuse et des spectrographites à l'analyse des mélanges organiques complexes. Ce fut le Professeur Paul CHOVIN, sous-directeur du Laboratoire Municipal de la Préfecture de Police à Paris, qui prit en main en juin 1957 la nouvelle commission "Chromatographie en phase gazeuse" au G. A. M. S. Cette commission a été rapidement très active et nous sommes heureux au G. A. M. S. d'avoir pu, par exemple, lier l'activité de notre commission à celle de la Commission Chromatographie de l'Association Nationale de la Recherche Technique.

Voici donc où en était la situation lorsqu'en 1959 à Lucerne il fut proposé à la France d'organiser le IXème Colloque International de Spectroscopie pour 1961. Il y a un an, lors de la première réunion du Comité d'Organisation de ce IXème Colloque, il fut décidé de profiter de cette manifestation internationale pour introduire le thème de la chromatographie en phase gazeuse. Devant l'ampleur de ce thème et pour ne pas alourdir un colloque qui déjà tendait à être très important, il parut plus efficace de consacrer 3 journées entières aux méthodes de Séparation immédiate et de Chromatographie, en les mettant chronologiquement à la suite du IXème Colloque de Spectroscopie qui se tenait à Lyon.

Ce colloque vient de se terminer : 720 congressistes, dont plus de la moitié venait de pays étrangers, ont apporté un témoignage sans réserve du développement de la spectrométrie.

Maintenant, à Paris, voici les Journées Internationales d'Etude des Méthodes de Séparation Immédiate et de Chromatographie, plus rapidement appelées les J. I. S. I. C.

Je remercie Monsieur le Professeur CHARLOT d'avoir bien voulu apporter sa haute autorité en matière de recherche analytique en ayant accepté de présider cette séance d'ouverture. Je disais, il y a une semaine à Lyon, que le devenir de l'industrie est dans les découvertes scientifiques présentes. Aussi, je suis heureux qu'à côté du Dr MARTIN d'éminents spécialistes soient ici à cette tribune pour représenter le monde scientifique à ces Journées : M. MENTION, le Directeur des Laboratoires de Recherches de la Société des Usines de Melles qui traitera de la distillation, le Dr SCHILDKNECHT qui vous parlera de l'analyse par zone fondue en chimie organique. Quant à M. le Professeur CHAUDRON, Membre de l'Institut, son patronage nous apporte le prestige d'une renommée scientifique mondiale et particulièrement dans ce domaine de la préparation des métaux de très haute pureté par la méthode de zone fondue : qu'il soit ici remercié.

M. PIGANOL vous a dit tout à l'heure tout l'intérêt qu'il portait, et par là tout l'intérêt que le Gouvernement porte lui-même, à ces Journées Internationales. Nous en sommes fort heureux et le remercions des vœux qu'il a bien voulu formuler sur l'avenir de telles réunions que la nôtre.

M. CHOVIN vous donnera tout à l'heure un certain nombre de précisions sur le déroulement de ces Journées. Je voudrais dire seulement qu'il n'est pas de science sans son prolongement technique, et c'est pourquoi nous avons voulu organiser une exposition de matériel qui retiendra, nous le souhaitons, votre attention.

Il ne me reste plus qu'à vous souhaiter, Mesdames, Mesdemoiselles, Messieurs, des journées d'études fructueuses, des contacts utiles et un séjour agréable sous un ciel clément.

WHAT SHOULD BE THE NEXT STEPS IN GAS CHROMATOGRAPHY ?

par

A. J. P. MARTIN F.R.S.
Abbotsbury, Barnet Lane
Estree, Herts
England.

Before we can consider the next steps we must briefly review how far we have already come. The method of gas chromatography is now so widely used and the number of publications already so large that only a more or less arbitrary and personal selection can be presented here to illustrate the present state.

The method now has a permanent place in the armoury of the analytical chemist, having largely displaced analytical distillation and many other methods in particular cases. It has displaced these other methods because it is usually quicker and less laborious, often more accurate, and uses small samples. But perhaps its greatest virtue in many cases is that it gives a complete analysis even of complicated mixtures of similar substances. In widespread routine use the accuracy obtained is comparable with that obtained in colourimetric or spectrometric methods, results being correct to a few percent of the total mixture and say 10 to 30 % of the smaller components. Higher accuracies to perhaps 1 % are attainable with additional care and trouble, often even for components present in only trace amounts. For most routine quantitative analysis, columns ranging in efficiency from a few hundred to a few thousand theoretical plates suffice, and much work has been put into finding special stationary phases that will permit a particular mixture to be analysed upon a single column.

The commercial apparatus available (there are I believe some fifty manufacturers of gas chromatographic apparatus throughout the world at present) caters adequately for these routine needs and it is possible that much of it will continue to be almost unchanged in the future, though the first generation of instruments are now becoming obsolete. Packed columns, remarkably akin to those first used by James and myself in 1950, seem likely to continue as the most widely used type, and the early detectors, the catharometer and the gas density balance, and probably the Scott hydrogen flame detector seem assured of continued use.

Large columns for preparative use are becoming widely available, and will no doubt be playing an even more important part in future. Programmed heating of columns for analysis of mixtures of wide boiling range, where resolution can be sacrificed for speed, is also available, and is most valuable and convenient in appropriate cases. Other apparatus is appearing tailored for particular purposes, e.g. blood gas analysis ; more apparatus thus devoted to single analyses will undoubtedly be available in the near future.

For more difficult routine analyses, requiring some tens of thousands of theoretical plates, and for measuring substances present in very small amounts, the earlier designs are not suitable ; already commercial apparatus can be obtained for these purposes embodying the two big recent developments of gas chromatography, the capillary column and the ionisation detectors.

Though I had predicted their use in 1956 (1) it was Golay who independently developed them about the same time (2) and later gave a most complete theory of their operation. This theory, which involves very few assumptions, e.g. uniformity of film thickness, absence of adsorption on the walls of the tube and constancy of the coefficients of partition and diffusion, shows good agreement with experiment and is of value more generally in understanding what happens in packed columns. The principal value of the capillary column is in its speed. The time of passage through one theoretical plate is less in a capillary than in a packed column. This is because of the relative ease of keeping the distance that has to be overcome by diffusion short,