

**Zeitschrift:** Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

**Band:** 71 (1980)

**Heft:** 4

**Artikel:** Injection "on-column" en chromatographie en phase gazeuse - Colonne capillaire : application à l'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques de l'environnement

**Autor:** Huynh, C.-K.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-983535>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 09.11.2024

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

## Injection «on-column» en chromatographie en phase gazeuse — Colonne capillaire

### Application à l'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques de l'environnement\*

*C.-K. Huynh*

Institut universitaire de médecine du travail et d'hygiène industrielle,  
Le Mont-sur-Lausanne

#### Introduction

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) provenant de la combustion de matières organiques sont reconnus depuis longtemps comme des substances à haut risque pour l'environnement. Plusieurs d'entre eux montrent une forte activité cancérogène comme le benzo(a)pyrène. La complexité des mélanges de HAP contenus dans les prélèvements d'air de l'environnement nous oblige à les analyser par la méthode «chromatographie en phase gazeuse par colonne capillaire», seule technique susceptible de les séparer convenablement. Néanmoins, l'injection représente encore des problèmes de reproductibilité et de résolution que les techniques telles que «splitter» ou «splitless» ne parviennent pas à résoudre. La méthode d'injection «on-column» ou injection directe dans la colonne capillaire est proposée par divers auteurs (1—3). Si le principe de l'injection n'est jamais mis en doute, l'application pratique pose quelques difficultés:

1. L'injection est faite à travers un injecteur constamment refroidi, d'où contamination possible du système après plusieurs injections successives.
2. A cause de la petitesse du diamètre de la colonne capillaire (0,25 à 0,3 mm) et de l'aiguille (0,23 mm), on est obligé de travailler sans septum, d'où perte de pression dans la colonne pendant l'injection et refoulement possible du liquide hors de la colonne.
3. Ces inconvénients entraînent un élargissement de la zone de départ et par conséquent une perte de résolution (ou d'efficacité) de la colonne capillaire.

Nous proposons, par la présente étude, un nouvel injecteur «on-column» à programmation de température qui permet de résoudre les problèmes cités ci-dessus.

\* Exposé donné lors de la réunion annuelle de la Société helvétique des sciences naturelles le 5 octobre 1979 à Lausanne.

## Expérimental

### Matériel

Les standards HAP sont obtenus dans le commerce (Fluka, Buchs, K & K laboratoires, Plainview, N. Y.).

L'extraction et la séparation des HAP dans les filtres de prélèvement se fait selon la méthode de *Grimmer* (4).

### Préparation de la colonne capillaire

Les capillaires en pyrex (25 m;  $\phi$  int. = 0,25 mm) sont étirés sur la machine Hüpe Busch. Après déshydratation à 400 °C sous courant N<sub>2</sub> pendant 24 h, la colonne est remplie de solution SE-52 3% dans du n-pentane et bouchée avec du tétrasilicate de sodium. On laisse reposer la colonne 3 jours avant de faire le «static coating». Nous obtenons, de cette manière, des colonnes de très haute performance (5000 plateaux théoriques/m pour n-C<sub>16</sub>). Pour faciliter l'introduction de l'aiguille de la seringue dans la colonne, on évase les bords de la colonne capillaire en faisant une bulle avec la micro-flamme d'un chalumeau. Pour l'injection «on column», une seringue 5  $\mu$ l (Hamilton), munie d'une aiguille 85 mm de long, jauge 32 (0,23 mm  $\phi$  externe), est utilisée.

### Appareillage

Le chromatographe utilisé est un Fractovap 2300 (carlo Erba), équipé d'un détecteur à ionisation à flamme (F.I.D.) et d'un injecteur Splitter d'origine. Les calculs de surface de pics sont faits par l'intégrateur System-1 (Spectra-Physics).

### Injecteur «on-column»

L'injecteur «on-column» contient deux raccords mâles 1/16" (Swagelok) muni d'un trou (0,3 mm  $\phi$ ) pour le guidage de l'aiguille dans la colonne capillaire. Un tuyau latéral 1/16" permet l'acheminement du gaz porteur dans le système. Les joints sont en graphite. Tout le système est fixé à l'intérieur du four, ce qui permet de bénéficier de la même programmation de température que la colonne (fig. 1). L'injection se fait à température ambiante et à pression réduite (le couvercle de l'injecteur est ouvert). Pour éviter le retour du liquide, une rondelle de septum est fixée sur l'aiguille; elle sert de pièce d'étanchéité durant l'injection. Après l'injection on ferme le couvercle et le programme de température démarre.

### Conditions de chromatographie

Le programme de température est de 4 °C/min jusqu'à 300 °C, puis isotherme à 300 °C. Les solutions HAP sont préparées pour avoir 5 ng de chaque substance par pic. Pour l'injection splitter, le rapport split est de 1 : 10. Pour l'injection splitless, la durée de fermeture est de 30 s. Pour les deux dernières opérations on

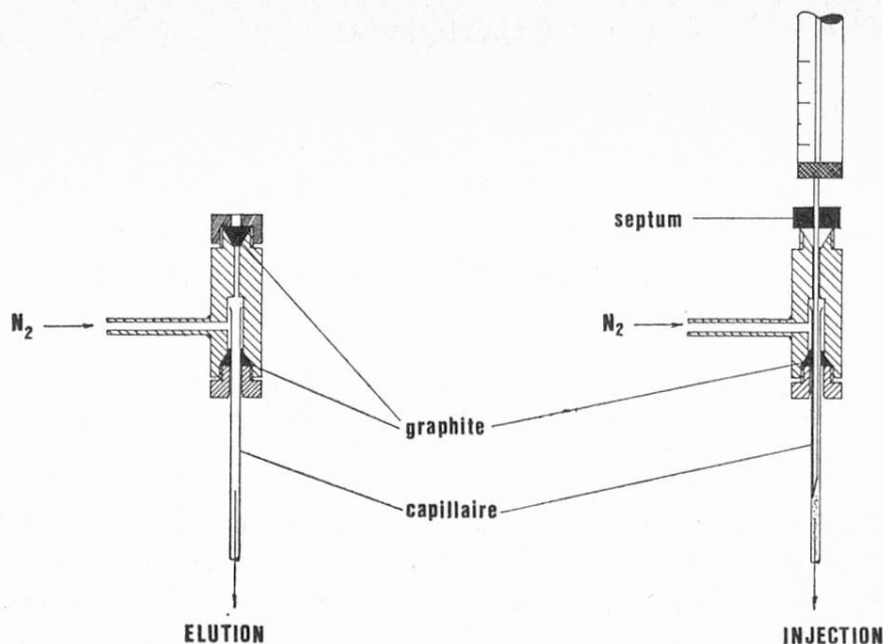


Fig. 1. Schéma de l'injecteur «on-column» monté à l'intérieur du four du chromatographe

doit utiliser des solutions HAP 20 fois plus concentrées ( $0,1 \mu\text{g}/\mu\text{l}$  de chaque) à cause des pertes inévitables par split.

### Résultats et discussion

Avec la technique d'injection «on-column» à programmation de température, on obtient d'excellents résultats de séparation et de reproductibilité des mélanges HAP. Comme le montre le chromatogramme sur la figure 2, la séparation des isomères de HAP comme les phénanthrène/anthracène, benzo(a)anthracène/chrysène, benzo(e)pyrène/benzo(e)pyrène est complète jusqu'à la ligne de base et permet une quantification exacte de chaque substance. Ceci est très important pour l'analyse des échantillons de prélèvements de l'environnement, car il est connu que, par exemple, entre deux isomères de benzopyrène, seul l'asymétrique benzo(e)pyrène montre une activité carcinogénique. La reproductibilité de la méthode est représentée sur le tableau 1. Les variations de la déviation standard des rapports de surface sont entre 1,0 et 4,4% sur 9 injections, ceci pour une quantité de 5 ng de chaque HAP dans un volume d'injection totale de  $1 \mu\text{l}$ .

Le tableau 2 montre la comparaison de reproductibilité entre diverses techniques d'injection (splitter, splitless, «on-column» à  $0,1 \mu\text{l}$  d'injection et «on-column» à  $1 \mu\text{l}$  d'injection). Pour faciliter la comparaison, les injections sont effectuées sur la même colonne capillaire SE-52 (25 m;  $\phi$  int. =  $0,25 \text{ mm}$ ). On remarque la grande dispersion des résultats pour les deux premières techniques, surtout pour HAP lourds (à partir du benzo(a)anthracène jusqu'au coronène).

La dispersion des injections «on-column» à  $0,1 \mu\text{l}$  de solution est due essentiellement à la seringue de  $5 \mu\text{l}$ .

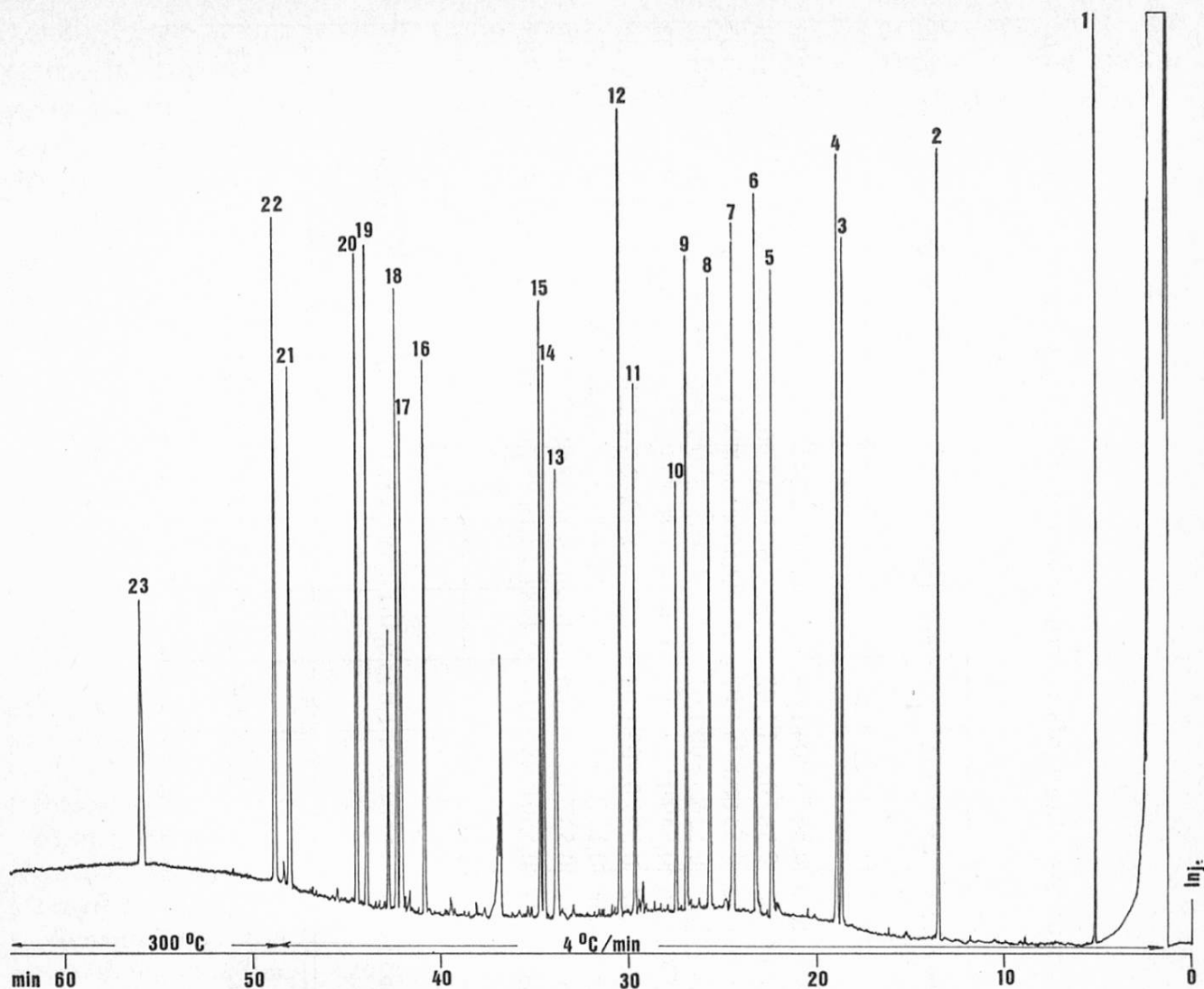


Fig. 2. Chromatogramme capillaire des HAP par injection «on-column», sur une colonne SE-52, 25 m,  $\phi$  int. = 0,25 mm. Programmation de température: 100 °C, 4 °C/min, isotherme 300 °C

#### Nomenclature des produits:

- |  |                                       |
|--|---------------------------------------|
| 1 = naphthalène                            | 13 = 1,3-diméthyl pyrène (1,3-DMP)    |
| 2 = fluorène (F)                           | 14 = benzo(a)anthracène (BaA)         |
| 3 = phénanthrène (PH)                      | 15 = chrysène (C)                     |
| 4 = anthracène (A)                         | 16 = benzo(k)fluoranthène (BkFT)      |
| 5 = 1-méthyl phénanthrène (MPH)            | 17 = benzo(e)pyrène (BeP)             |
| 6 = 9-méthyl anthracène (MA)               | 18 = benzo(a)pyrène (BaP)             |
| 7 = 3,6-diméthyl anthracène (3,6-DMA)      | 19 = triphényl benzène (TPB)          |
| 8 = fluoranthène (FT)                      | 20 = m-quater phényl                  |
| 9 = pyrène (P)                             | 21 = dibenzo(a, h) anthracène (DBaA)  |
| 10 = 9, 10-diméthyl anthracène (9, 10-DMA) | 22 = benzo(g, h, i)perylène (BghiPER) |
| 11 = benzo(e)fluorène (BeF)                | 23 = coronène (COR)                   |
| 12 = 1-méthyl pyrène (MP)                  |                                       |



Tableau 1. Test de comparabilité de l'injection «on-column», standards internes: BeF et PER, volume de l'injection: 1 µl

Injection	F	PH	A	MPH	MA	3,6-DMPH	FT	P	9,10-DMPH	MP	DMP	BaA	C	BkFT	BeP	BaP	TPB	MCHO <sup>1</sup>	DBahA	Pic	Bghi-PER	COR
1	0,912	1,18	1,27	1,68	2,58	1,12	1,09	1,05	1,63	1,32	0,547	0,904	1,04	0,448	0,581	0,841	0,723	0,844	0,214	0,191	0,254	0,104
2	0,928	1,18	1,28	1,65	2,58	1,12	1,09	1,05	1,64	1,31	0,562	0,871	1,02	0,450	0,607	0,822	0,743	0,850	0,216	0,203	0,254	0,103
3	0,912	1,27	1,23	1,72	2,53	1,18	1,07	1,07	1,63	1,32	0,531	0,875	1,02	0,452	0,568	0,868	0,723	0,859	0,201	0,186	0,246	0,102
4	0,88	1,23	1,24	1,69	2,58	1,15	1,10	1,06	1,66	1,31	0,556	0,900	1,01	0,490	0,601	0,880	0,766	0,860	0,219	0,190	0,256	0,102
5	0,889	1,22	1,24	1,69	2,46	1,17	1,07	1,05	1,58	1,35	0,549	0,914	0,989	0,462	0,569	0,876	0,749	0,867	0,213	0,194	0,255	0,104
6	0,986	1,24	1,24	1,72	2,49	1,17	1,07	1,08	1,64	1,32	0,559	0,909	1,02	0,459	0,584	0,866	0,728	0,877	0,208	0,191	0,243	0,105
7	0,997	1,18	1,22	1,65	2,49	1,12	1,07	1,06	1,61	1,30	0,557	0,892	1,01	0,450	0,564	0,852	0,708	0,882	0,200	0,186	0,250	0,101
8	0,986	1,18	1,27	1,68	2,62	1,14	1,10	1,06	1,68	1,32	0,537	0,929	1,00	0,464	0,599	0,889	0,719	0,857	0,200	0,194	0,251	0,105
9	0,976	1,17	1,30	1,65	2,60	1,12	1,10	1,05	1,63	1,29	0,550	0,880	1,01	0,478	0,610	0,857	0,750	0,845	0,210	0,190	0,250	0,103
Valeur moyenne $\bar{x}$	0,940	1,206	1,254	1,681	2,548	1,143	1,084	1,059	1,633	1,316	0,550	0,897	1,013	0,461	0,587	0,861	0,734	0,860	0,209	0,192	0,251	0,103
Déviat. standard rel. (%)	4,4	2,9	2,1	1,6	2,2	2,2	1,3	1,0	1,7	1,3	1,9	2,2	1,4	3,1	3,0	2,4	2,5	1,5	3,5	2,1	1,7	1,4

<sup>1</sup>MCHO = 20 méthyl cholanthrène

Un autre avantage de la technique «on-column» est sa grande sensibilité. En effet, on injecte la totalité du mélange dans la colonne capillaire sans aucune perte externe. La programmation de température de l'injecteur permet d'éviter les contaminations possibles par l'injection à froid, et elle affine la large zone de départ due à l'introduction manuelle du mélange.

La technique d'injection «on-column» a programmation de température nous permet d'analyser les échantillons des prélèvements d'air de l'environnement avec la sensibilité, la reproductibilité et la résolution nécessaire et de manière routinière.

Tableau 2. Comparaison de reproductibilité des divers systèmes d'injection  
Déviations standards (%) de 9 injections

PAH	Standard externe				Standard interne			
	splitter	splitless	on-column 0,1 µl	on-column 1 µl	splitter	splitless	on-column 0,1 µl	on-column 1 µl
fluorène (F)	28	34	25	13	7,0	45	9,3	4,4
phenanthrène (PH)	30	26	22	10	8,3	36	4,5	2,9
anthracène (A)	31	25	23	11	8,5	35	5,4	2,1
1-méthyl phenanthrène	26	—	22	10	7,1	—	3,1	1,6
9-méthyl anthracène	20	—	19	10	11	—	4,2	2,2
3,6 - DMPH	27	13	22	10	8,1	20	3,1	2,2
fluoranthène (FT)	29	8	21	11	12	12	2,6	1,3
pyrène (P)	28	6	22	11	3,7	8,2	2,5	1,0
9,10 - DMPH	26	—	24	9,4	2,6	—	4,0	1,7
BeF	26	9	22	11	ST 1	ST 1	ST 1	ST 1
1 - MP	29	—	21	10	4,6	—	1,2	1,3
1,3 - DMP	39	—	23	11	14	—	5,0	1,9
BaA	31	23	21	10	7,2	18	1,4	2,2
Chrysène (C)	34	19	22	10	15	15	2,1	1,4
BkFT	39	35	21	9,7	12	36	7,2	3,1
C <sub>28</sub>	30	—	22	6,9	ST 2	—	ST 2	—
BeP	27	39	25	7,8	7,6	36	18,7	3,0
BaP	26	38	21	7,9	7,5	35	8,4	2,4
pérylène (PER)	24	36	20	9,1	8,1	33	8,0	ST 2
triphényl benzène	32	35	21	7,1	7,6	32	4,6	2,5
20 - MCHO	39	—	21	9,4	13	—	9,8	1,5
DBahA	42	—	20	8,4	13	—	6,9	3,5
picène (pic)	40	—	21	8,8	14	—	11,7	2,7
Bghi PER	45	—	—	—	21	—	—	1,7
Coronène	52	—	20	8,2	25	—	9,8	1,4

## Résumé

Un prototype d'injecteur «on-column» sur colonnes capillaires est proposé. Les tests comparatifs avec d'autres injecteurs (splitter, splitless) sur la même colonne et les mêmes installations démontrent les performances de l'injecteur «on-column» pour les analyses d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) de l'environnement.

## Zusammenfassung

Ein Prototyp eines «on-column» Injektors für Kapillarkolonnen wird beschrieben. Die Nützlichkeit dieses Injektors für die Analyse von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) in Umweltproben wurde anhand von Vergleichsversuchen mit anderen Injektoren (splitter, splitless) erprobt.

## Summary

A prototype on-column injector for capillary columns is described. Comparative tests with the same column and other injectors (splitter, splitless) have shown the usefulness of the on-column injector for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in environmental samples.

## Bibliographie

1. Schomburg, G., Dielmann, R., Husmann, H. and Wicke, F.: New developments and experiences with glass capillary column production and sampling techniques. *Chromatographia* **10**, 580—603 (1977).
2. Grob, K. and Grob, K., jr.: On-column injection on to glass capillary columns. *J. Chromatog.* **151**, 311—320 (1978).
3. Grob, K.: On-column injection onto capillary columns. *J. of High Resolution Chrom. & Chrom. Com.* **6**, 263—267 (1978).
4. Grimmer, G. and Eöhnke, H.: Bestimmung des Gesamtgehaltes aller polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in Luftstaub und Kraftfahrzeugabgas mit der Capillar-Gas-Chromatographie. *Z. Anal. Chem.* **261**, 310—314 (1972).

Dr C.-K. Huynh  
Institut universitaire de médecine  
du travail et d'hygiène industrielle  
Route de la Clochette  
CH-1052 Le Mont-sur-Lausanne