

Calcul de la composition, avec une constante de proportionnalité, de mélanges à partir du chromatogramme obtenu par détection partagée entre deux détecteurs

J. L. GRANDMAISON

Département de Génie Chimique, Université Laval, Ste-Foy, Québec, G1K 7P4 (Canada)

(Reçu le 6 mars 1990; manuscrit modifié reçu le 10 juillet 1990)

ABSTRACT

Quantitative analysis of mixtures by signal sharing between two chromatographic detectors using a proportionality constant

Using a proportionality constant KP^* , it is possible to quantify the constituents of a mixture starting with a chromatogram coming from the signals of two detectors, each operating for one part of the signal acquisition time (shared detection) so that the intensity of both signals can be optimized. This approach is useful in situations where a single system of integration is available and only one injection can be made (as in reactor kinetic studies).

INTRODUCTION

La chromatographie est une technique d'analyse largement répandue permettant la séparation d'un mélange injecté et la détermination de sa composition massique à partir des aires du chromatogramme généré par un détecteur [1]. En chromatographie en phase gazeuse (CPG), de nombreux détecteurs sont disponibles et plusieurs combinaisons sont possibles dont celle utilisant le détecteur à conductivité thermique (TCD) et le détecteur à ionisation de flamme (FID) en série [2]. Le FID est un détecteur de masse, possédant une limite de détection faible et une linéarité étendue. Il donne un signal pour tous les composés organiques possédant une liaison C-H; par contre, il ne donne pratiquement pas de signal pour des molécules telles O₂, N₂, CO, CO₂, H₂O, etc. Cependant, toutes ces molécules pourront générer un signal avec le TCD qui est un détecteur de concentration; toutefois, tout en étant plus universel et non-destructeur, il est moins sensible que le FID [3].

Lorsque le mélange, introduit sur la colonne, contient des composés avec et sans liaisons C-H, plusieurs situations se présentent à l'utilisateur.

(1) Générer un chromatogramme à l'aide du détecteur TCD seul; dans ce cas, certaines molécules ne seront pas détectées si leur concentration est insuffisante.

(2) Générer un chromatogramme à l'aide du détecteur FID seul; tout en ayant une meilleure sensibilité pour les molécules organiques, le CO, CO₂, l'eau, etc., ne seront pas détectés.

(3) Générer deux chromatogrammes I et II à l'aide des deux détecteurs TCD et FID connectés en série et reliés chacun à un intégrateur; une seule injection sera nécessaire. Il sera alors possible de déterminer la composition du mélange initial.

Dans les deux premières situations, l'analyse du mélange sera incomplète et la composition du mélange initial demeurera inconnue. La troisième situation, idéale du point de vue analytique, nécessite néanmoins autant d'intégrateurs qu'il y a de détecteurs. Dans le cas où l'utilisateur ne possède qu'un seul intégrateur ou système d'acquisition des données, il peut choisir parmi les stratégies suivantes.

(4) Générer les deux chromatogrammes I et II à l'aide des deux détecteurs en effectuant deux injections séparées. Ceci a pour effet de doubler le temps d'analyse. De plus, si les mélanges injectés proviennent d'un réacteur où la composition varie avec le temps, les résultats seront pratiquement inutilisables.

(5) Générer un seul chromatogramme en enregistrant le signal de chacun des élus à l'aide du détecteur pouvant produire un signal pour cet élue ou produisant le signal le plus fort. Cette approche de détection partagée ne nécessitera qu'une seule injection, d'où une économie de temps par rapport à l'approche précédente; de plus elle pourra s'appliquer à l'analyse des mélanges issus d'un réacteur pour suivre l'évolution de leur composition.

La quantification, dans ces cinq situations, nécessite une courbe d'étalonnage pour chaque détecteur utilisé, en autant que le volume d'injection soit connu avec précision ou que la méthode du standard interne soit applicable. Toutefois, il sera possible de déterminer la distribution massique des composés sans l'aide d'aucune courbe d'étalonnage si l'élution est complète et si tous les produits élus donnent une réponse satisfaisante pour un même détecteur [4].

Pour la cinquième situation, une nouvelle approche est présentée, permettant d'éliminer une des deux courbes d'étalonnage nécessaire; de plus, si l'élution est complète, aucune courbe d'étalonnage ne sera alors requise.

THÉORIE

Aire corrigée A^c déterminée à l'aide d'un détecteur

Lorsqu'un mélange a été séparé par chromatographie, l'aire corrigée A_i^c de l'éléu i est calculée à partir de son aire mesurée A_i tirée du chromatogramme et de son facteur de réponse f_i pour le détecteur utilisé:

$$A_i^c(\text{det}) = A_i(\text{det}) \cdot f_i(\text{det}) \quad (1)$$

f_i étant calculé par comparaison avec une référence:

$$f_i(\text{det}) = \frac{Q_i(\text{det})}{A_i(\text{det})} \cdot \frac{A_r(\text{det})}{Q_r(\text{det})} \cdot f_r(\text{det}) \quad (2)$$

où $f_r(\text{det})$ représente le facteur de réponse d'un composé de référence r pour ce détecteur. Des valeurs de facteur de réponse f_r ou de son équivalent, sont rapportées dans la littérature pour un grand nombre de substances [5,6] et sont valables dans le domaine de linéarité du détecteur. Q représente la quantité d'un composé injecté et le

rapport A/Q équivaut à la sensibilité du composé vis-à-vis un détecteur. Ces définitions correspondent à celles suggérées par Guiochon et Guillemen [5]. La valeur de l'aire A_i variera évidemment avec la nature du détecteur employé et de la quantité de composé injecté. Le rapport des aires ainsi corrigées reflètera la distribution massique relative des composés séparés et détectés. Cette distribution pourra correspondre à la composition réelle du mélange si tous les composés sont élusés, séparés et détectés ou si une de ces aires corrigées est reliée à la masse du composé correspondant à l'aide d'une courbe d'étalonnage appropriée.

Les aires mesurées à l'aide des deux détecteurs pour les composés i et j seront $A_i(1), A_j(1), A_i(2), A_j(2)$, les facteurs de réponse seront $f_i(1), f_j(1), f_i(2), f_j(2)$ et les aires corrigées seront $A_i^c(1), A_j^c(1), A_i^c(2), A_j^c(2)$. La Fig. 1 illustre la relation qui existe entre ces diverses expressions.

Relations concernant la détection partagée entre deux détecteurs

Soit le cas où un mélange de deux substances i et j , et de composition massique respectivement de $x\%$ et $y\%$, est injecté puis détecté par les détecteurs 1 et 2, placés en série ou en parallèle, et reliés chacun à un intégrateur. Deux chromatogrammes différents, un représentant le signal provenant du détecteur 1 et l'autre du détecteur 2 seront alors générés. Evidemment, dans le cas où un seul intégrateur est disponible, les mêmes deux chromatogrammes seront obtenus à l'aide de deux injections successives. Les rapports (a) des fractions massiques du mélange initial injecté; (b) des aires corrigées générées par le détecteur 1; (c) des aires corrigées générées par le détecteur 2; sont nécessairement tous égaux entre eux, tel que:

$$\frac{x\%}{y\%} = \frac{A_i^c(1)}{A_j^c(1)} = \frac{A_i^c(2)}{A_j^c(2)} \quad (3)$$

En remplaçant les valeurs des aires corrigées par leurs équivalents d'après l'éqn. 1, l'équation suivante est obtenue:

$$\frac{A_i(2)}{A_i(1)} = \frac{A_j(2)}{A_j(1)} \cdot \frac{f_j(2)}{f_j(1)} \cdot \frac{f_i(1)}{f_i(2)} \quad (4)$$

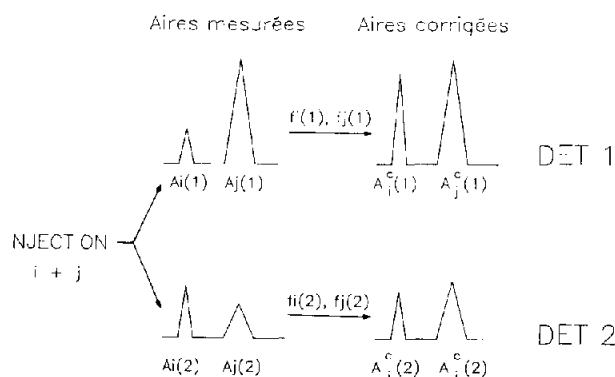


Fig. 1. Relations entre les aires mesurées A des composés i et j , obtenues à l'aide de deux détecteurs, et leurs aires corrigées A^c , calculées à l'aide des facteurs de réponse f ; 1 = TCD et 2 = FID. DET = détecteur.

Pour les conditions opératoires utilisées, il sera possible de corrérer les signaux entre les deux détecteurs à l'aide d'un paramètre d'appareillage (constante de proportionnalité) en considérant soient les aires mesurées soient les aires corrigées.

La constante de proportionnalité KP. La constante de proportionnalité KP est définie en comparant les aires générées A par les deux détecteurs; pour la substance i :

$$KP_i = \frac{\text{aire mesurée de } i (\text{détecteur 2})}{\text{aire mesurée de } i (\text{détecteur 1})} = \frac{A_i(2)}{A_i(1)} \quad (5)$$

ou, en termes d'aires corrigées,

$$KP_i = \frac{A_i^c(2) \cdot f_i(1)}{A_i^c(1) \cdot f_i(2)} \quad (6)$$

En introduisant KP_j pour la substance j , l'éqn. 4 devient,

$$KP_i = KP_j \cdot \frac{f_j(2) \cdot f_i(1)}{f_i(2) \cdot f_j(1)} \quad (7)$$

En combinant les éqns. 6 et 1, les éqns. 8 et 9 sont obtenues

$$A_i^c(1) = \frac{A_i(2) \cdot f_i(1)}{KP_i} \quad (8)$$

$$A_i^c(2) = A_i(1) \cdot KP_i \cdot f_i(2) \quad (9)$$

En somme,

(a) la constante de proportionnalité KP , définie à partir des aires mesurées du chromatogramme, varie selon la nature de la substance considérée;

(b) pour deux substances i et j , les constantes de proportionnalité KP_i et KP_j sont reliées entre elles par leur facteurs de réponse $f(1)$ et $f(2)$ (éqn. 7). Il suffit donc de déterminer la constante KP d'une seule substance, pour établir une table de la valeur KP de toutes les substances pour lesquelles les facteurs de réponse $f(1)$ et $f(2)$ peuvent être connus; en d'autres mots, pour toute substance pouvant donner un signal à l'aide des deux détecteurs;

(c) les aires corrigées, en fonction d'un détecteur, sont déterminées à partir des aires mesurées préalablement obtenues à l'aide de l'autre détecteur (éqns. 8 et 9).

La constante de proportionnalité KP^c . Dans la deuxième approche, les aires corrigées A^c plutôt que les aires mesurées sont considérées dans la définition de la constante KP_i^c :

$$KP_i^c = \frac{\text{aire corrigée de } i (\text{détecteur 2})}{\text{aire corrigée de } i (\text{détecteur 1})} = \frac{A_i^c(2)}{A_i^c(1)} \quad (10)$$

Or, d'après l'éqn. 3, il est évident que $KP_i^c = KP_j^c$; si le mélange injecté contient, en outre, les produits k , l , m , etc., les constantes de proportionnalité $KP_{i,j,k,l,m,\text{etc.}}^c$ seront donc toutes égales entre elles.

La détermination de la constante de proportionnalité KP^c d'une seule substance suffit alors pour relier directement les aires corrigées des deux détecteurs pour les substances i, j, k, l, m , etc. Réécrites en termes d'aires mesurées, l'éqn. 10 devient:

$$KP^c = \frac{A_i(2) \cdot f_i(2)}{A_i(1) \cdot f_i(1)} \quad (11)$$

Par analogie avec l'éqn. 8, l'éqn. 11 s'écrira

$$A_i^c(1) = \frac{A_i(2) \cdot f_i(2)}{KP^c} \quad (12)$$

Il est donc possible, une fois la constante de proportionnalité entre les deux détecteurs connue, de calculer l'aire corrigée que l'on obtiendrait pour le détecteur 1, en utilisant l'aire sous le pic de ce composé obtenue par le détecteur 2 ainsi que le facteur de réponse de ce composé vis-à-vis ce dernier détecteur. De même, à partir d'une aire mesurée à l'aide du détecteur 1, il est possible de calculer l'aire corrigée que l'on obtiendrait pour le détecteur 2:

$$A_i^c(2) = A_i(1) \cdot KP^c \cdot f_i(1) \quad (13)$$

Ces deux aires corrigées, calculées par les éqns. 12 et 13, ne reflètent pas nécessairement des aires réelles, dans ce sens qu'il n'est pas obligatoire que le composé i soit détectable par le détecteur 1. Quant au calcul à l'aide d'une constante KP_i (éqns. 8 et 9), il ne s'appliquera que si le composé i est détecté par l'un et l'autre détecteurs. En effet, il faut intervenir, à la fois, l'aire mesurée A_i par le second détecteur et le facteur de réponse f_i vis-à-vis le détecteur considéré. Dans le cas où le composé i ne serait détectable que par l'un ou l'autre détecteurs, une des valeurs A_i ou f_i serait nulle et KP_i ne pourrait être alors déterminée.

Finalement, pour le composé i détectable par les deux détecteurs, la constante KP_i peut être reliée à KP^c (d'après l'éqn. 6):

$$KP_i = KP^c \cdot \frac{f_i(1)}{f_i(2)} \quad (14)$$

La Fig. 2 illustre la relation, employant les constantes de proportionnalité KP_i , KP_j et KP^c , qui existe entre les aires mesurées A et les aires corrigées A^c déterminées à l'aide du détecteur 1 et les aires mesurées et corrigées A et A^c à l'aide du détecteur 2.

Détermination du KP^c à l'aide d'un seul intégrateur

À partir d'un composé. La constante de proportionnalité KP^c est déterminée à l'aide d'une seule substance, détectable indépendamment par chacun des deux détecteurs employés, en appliquant l'éqn. 11; une même quantité de cette substance est chromatographiée et les aires déterminées à l'aide des détecteurs 1 et 2 successivement. La détermination de KP^c peut être répétée à l'aide d'une ou plusieurs autres substances afin d'obtenir une valeur moyenne.

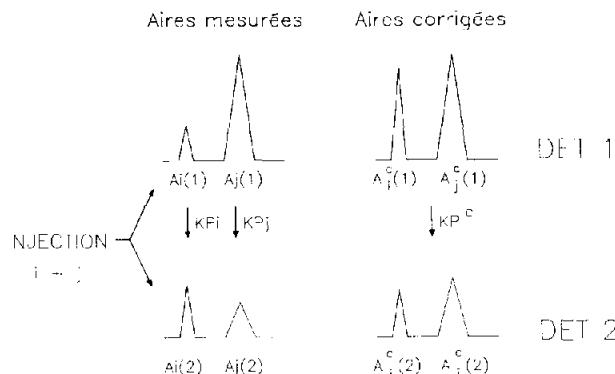


Fig. 2. Relations entre les aires mesurées A des composés i et j obtenues par un détecteur, les constantes de proportionnalité KP_i et KP_j , et les aires mesurées des mêmes composés par un second détecteur; relations entre les aires corrigées A^c des composés i et j , déterminées à partir des aires obtenues par un détecteur, la constante de proportionnalité KP^c , et les aires corrigées déterminées à partir des aires obtenues par un second détecteur; 1 = TCD et 2 = FID. DET = détecteur.

À partir d'un mélange. Une autre méthode consiste à injecter une solution de composition connue de plusieurs substances et à partager la détection de façon à produire un signal pour chacune des substances. Une partie du mélange (les substances 1, 2, 3, ... m) est analysée à l'aide du premier détecteur et le reste (les substances $n, n+1, n+2, \dots$) par le second détecteur.

Si tous les signaux avaient été produits par le détecteur 1, l'aire corrigée totale A_{tot}^c , qui représente la totalité des substances lorsque l'éclution est complète, serait égale à la somme des aires corrigées de chacune des substances:

$$A_{\text{tot}}^c(1) = A_1^c(1) + A_2^c(1) + \dots + A_m^c(1) + A_n^c(1) + A_{n+1}^c(1) + A_{n+2}^c(1) + \dots \quad (15)$$

En remplaçant $A_n^c(1), A_{n+1}^c(1)$, etc., par leurs valeurs en termes du détecteur 2, selon l'éqn. 10, l'équation suivante est obtenue:

$$A_{\text{tot}}^c(1) = A_1^c(1) + A_2^c(1) + \dots + A_m^c(1) + \frac{A_n^c(2) + A_{n+1}^c(2) + A_{n+2}^c(2) + \dots}{KP^c} \quad (16)$$

et elle permet d'extraire la valeur de KP^c suite à l'injection d'un mélange avec détection partagée.

De même, pour le détecteur 2, l'éqn. 17 sera alors appliquée:

$$A_{\text{tot}}^c(2) = A_1^c(2) + A_2^c(2) + \dots + A_m^c(2) + [A_n^c(1) + A_{n+1}^c(1) + A_{n+2}^c(1) + \dots] \cdot KP^c \quad (17)$$

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les standards suivants ont été utilisés: méthanol, isopropanol, pentane, butanone-2, benzène et isobutyl méthyl cétone. Le benzène et l'heptane ont servi de référence pour la détermination des facteurs de réponse. Une solution des composés standards a été préparée par gravimétrie et analysée par chromatographie (Tableau I).

TABLEAU I

DIFFÉRENCE ENTRE LES COMPOSITIONS MASSIQUES CALCULÉE ET TROUVÉE DES SIX SUBSTANCES DE LA SOLUTION STANDARD

	Composition calculée (%, m/m) ^a	Composition trouvée (%, m/m) ^b	Différence (%) ^c
Méthanol	41.47	42.11 ± 1.38	1.54
Isopropanol	24.45	23.91 ± 1.06	2.21
Pentane	8.58	8.80 ± 0.66	2.56
Butanone-2	10.97	10.53 ± 0.51	4.01
Benzène	7.85	7.89 ± 0.31	0.51
Isobutyl méthyl cétone	6.69	6.76 ± 0.38	1.05
Valeur moyenne			1.98

^a Solution standard préparée par gravimétrie.^b Valeurs moyennes trouvées par deux déterminations réalisées à l'aide du TCD et deux déterminations réalisées à l'aide du FID suite à l'injection de la solution standard.^c Différence en % de l'écart entre le pourcentage massique trouvé et le pourcentage massique calculé divisé par le pourcentage massique calculé.

Les chromatogrammes ont été obtenus à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse Sigma 115 (Perkin-Elmer) muni d'un TCD et d'un FID reliés en série. Des volumes de la solution standard, variant de 0.85 à 2.15 µl, ont été injectés à l'aide d'une seringue Hamilton (5 µl). Deux colonnes garnies de Porapak-Q (1.8 m × 3.1 mm de diamètre externe, 80–100 mesh, Chromatographic Specialties, Brockville, Canada) ont été utilisées avec l'hélium comme phase mobile. Les températures étaient de 250°C pour l'injecteur et les détecteurs; les colonnes ont été chauffées à une température initiale de 150°C, maintenue durant 1 min, suivie d'une programmation de température de 2.5°C min⁻¹ jusqu'à 200°C, maintenue le temps nécessaire pour compléter l'élution des substances injectées. L'intégrateur du système a généré les chromatogrammes et déterminé les aires des pics; l'intégrateur a permis de sélectionner le détecteur et de partager la détection en contrôlant le commutateur (multiplex) du système de détection. La Fig. 3 montre un chromatogramme représentatif de la solution de standards.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

La composition massique moyenne d'une solution standard, préparée par gravimétrie, a été comparée avec la détermination chromatographique effectuée en double avec chacun des deux détecteurs; les détecteurs 1 et 2 identifient respectivement le TCD et le FID. Les facteurs de réponse ont été préalablement déterminés en employant une valeur de 0.78 pour le benzène (TCD) et de 1.00 pour l'heptane (FID) [6]. La moyenne de la différence entre la composition massique déterminée par chromatographie et la composition massique calculée est de 1.98% (Tableau I). Les valeurs déterminées par chromatographie seront retenues pour les calculs subséquents.

Calcul des KP et de KP^c à partir d'une substance

La constante de proportionnalité KP d'une substance, pour le système de

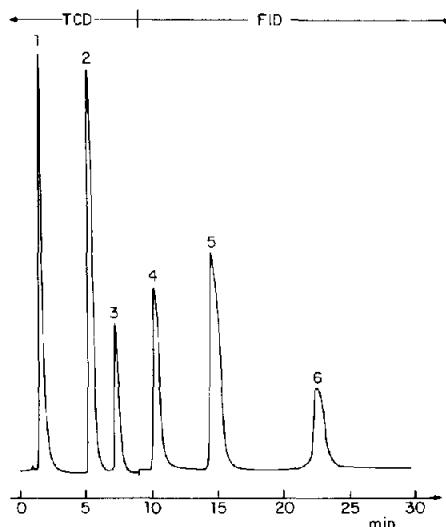


Fig. 3. Chromatogramme représentatif de la solution des six standards; les trois premiers (1 = méthanol, 2 = isopropanol et 3 = pentane) ont été détectés par TCD; les trois derniers (4 = butanone-2, 5 = benzène et 6 = isobutyl méthyl cétone) ont été détectés par FID. Conditions de chromatographie: voir la partie expérimentale.

détection et pour les conditions de fonctionnement employées, est déterminée par le rapport des aires mesurées A à l'aide du FID et du TCD respectivement (éqn. 5). Afin d'avoir une base comparative, les aires ont été normalisées pour 1 mg de substance. Le Tableau II rapporte les aires ainsi calculées $A(2)$ et $A(1)$ et détectées séparément par les deux détecteurs. Le méthanol a des valeurs d'aires normalisées $A(2)$ et $A(1)$ de 932 et 1901 respectivement; la valeur KP , pour les conditions de fonctionnement et de détection utilisées, égale donc 0.49. Le benzène, dans les mêmes conditions, a une valeur de KP égale à 2.85. Les valeurs KP des quatre autres substances se situent entre ces deux valeurs. Ces résultats permettent de faire ressortir que la valeur de KP dépend de la nature du composé utilisé.

Les équations 11 et 14, qui sont équivalentes, permettent de calculer la constante de proportionnalité KP^c à l'aide du facteur de réponse d'une substance vis-à-vis chacun des deux détecteurs d'une part et les aires mesurées obtenues ou la constante de proportionnalité KP pour cette substance d'autre part. Le Tableau II rapporte les valeurs de KP^c calculées indépendamment avec chacune des substances injectées; elle s'échelonne entre 2.80 et 3.64 selon la substance considérée pour une valeur moyenne de 3.33 et une déviation standard de 0.34 soit 10.2%. Cette déviation est imputable à divers facteurs dont (a) principalement, la précision du volume de standard injecté; (b) la justesse de la valeur des facteurs de réponse des détecteurs; (c) la stabilité et la reproductibilité des conditions de détection.

Calcul de KP^c à partir d'un mélange

La deuxième méthode de calculer la constante de proportionnalité KP^c , utilisant un mélange de composition connue, permet d'éliminer l'erreur reliée à l'imprécision de la quantité de substances injectées. Les aires sont mesurées puis corrigées lors d'une seule injection du mélange, suivie de la détection partagée des elués.

TABLEAU II

CALCUL DES CONSTANTES DE PROPORTIONNALITÉ KP ET KP^c À PARTIR DES AIRES MESURÉES ET NORMALISÉES DE CHACUNE DES SUBSTANCES DE LA SOLUTION STANDARD

	$A(2)^a$	$A(1)^b$	KP^d	$f(2)^e$	$f(1)^e$	KP^{cf}
Méthanol	932	1901	0.49	3.68	0.58	3.11
Isopropanol	1670	1400	1.19	2.16	0.71	3.63
Pentane	3656	1816	2.01	0.96	0.69	2.80
Butanone-2	2114	1319	1.60	1.64	0.74	3.55
Benzène	4070	1427	2.85	0.89	0.78	3.25
Isobutyl méthyl cétone	2469	1112	2.22	1.41	0.86	3.64
KP^c moyen						3.33 ± 0.34

^a $A(2)$ représente l'aire mesurée à l'aide du FID et normalisée pour 1 mg de substance (moyenne de 3 injections).

^b $A(1)$ représente l'aire mesurée à l'aide du TCD et normalisée pour 1 mg de substance (moyenne de 3 injections).

^c Facteur de réponse pour le FID; référence = heptane ($f = 1.00$).

^d Calculée à l'aide de l'éqn. 5.

^e Facteur de réponse pour le TCD; référence = benzène ($f = 0.78$).

^f Calculée à l'aide des éqns. 11 ou 14.

Le Tableau III rapporte les aires corrigées pour 5 injections A, B, C, D et E dont le tracé des chromatogrammes a été partagé entre le TCD (détection du méthanol, isopropanol et pentane) et le FID (détection du butanone-2, benzène et isobutyl méthyl cétone). La constante KP^c est déterminée à l'aide des éqns. 16 ou 17. La valeur de A_{tot}^c , représentant une composition massique de 100%, est facilement évaluée; des valeurs KP^c , comprises entre 3.12 et 3.40 pour une valeur moyenne de 3.25 et une déviation de 0.13 (4.0%), sont alors calculées. La déviation de la valeur moyenne est ici plus faible que lors de la détermination du KP^c moyen à l'aide de la méthode précédente, utilisant les éqns. 11 ou 14, car le calcul ne fait plus intervenir des aires mesurées séparément, $A(1)$ et $A(2)$, et nécessitant la connaissance précise de la quantité de substance injectée. La variable qu'il faut connaître, en plus des facteurs de réponse appropriés, est la composition du mélange injecté, relativement facile à contrôler.

Calcul de mélanges inconnus

La quantification d'un mélange dont la distribution massique est inconnue, pourra être réalisée, relativement à un détecteur, (a) en calculant les aires corrigées, par le calcul usuel (éqn. 1), des substances ayant été détectées par ce détecteur; (b) en calculant les aires corrigées pour les substances ayant été détectées par l'autre détecteur et en les reliant au détecteur choisi à l'aide des éqns. 12 ou 13 grâce à la constante de proportionnalité KP^c . Cela suppose que l'élution soit complète et que les élus soient tous détectés par l'un ou l'autre des détecteurs.

Dans le cas où l'élution est incomplète ou que tous les élus ne soient pas détectés, l'approche décrite permettra de déterminer la distribution massique relative et l'usage d'une seule courbe d'étalonnage, obtenue pour un des détecteurs, sera requise afin de déterminer les pourcentages massiques du mélange ainsi analysé.

L'utilisation de la constante de proportionnalité KP^c , permettant de comparer

TABLEAU III

CALCUL DE LA CONSTANTE DE PROPORTIONNALITÉ KP^c À PARTIR DES AIRES CORRIGÉES ET OBTENUES PAR DÉTECTION PARTAGÉE

	$f(\text{det})$	A^c				
		A	B	C	D	E
$f(1)$						
Méthanol	0.58	436	499	867	821	1217
Isopropanol	0.71	239	281	462	437	646
Pentane	0.69	100	111	206	201	301
$f(2)$						
Butanone-2	1.64	385	436	700	643	961
Benzène	0.89	272	312	533	496	747
Isobutyl méthyl cétone	1.41	230	261	378	461	575
KP^{ca}		3.40	3.36	3.12	3.25	3.13
KP^c moyen				3.25 ± 0.13		

* Calculée à l'aide des éqns. 16 ou 17.

les signaux de deux détecteurs, permet donc de calculer des aires corrigées d'un chromatogramme pour un seul détecteur même pour les composés qui, dans la réalité, ne donnent aucun signal à l'aide de ce détecteur mais auront été détectés par l'autre. Une fois caractérisé grâce à un mélange connu, le tandem de détecteurs, pour des conditions de fonctionnement similaires, pourra ensuite être utilisé pour la détermination de la composition de mélanges de nature complètement différente, en autant que les facteurs de réponse des substances du mélange soient connus. Cette approche simple s'avérera utile lorsque deux détecteurs doivent être reliés au système chromatographique afin de détecter tous les composés d'un mélange mais qu'un seul système d'intégration n'est disponible et qu'une seule injection n'est envisageable comme dans l'étude cinétique de la composition des produits dans un réacteur.

REMERCIEMENTS

L'auteur remercie le Professeur S. Kaliaguine pour avoir autorisé l'usage de l'appareillage ainsi que le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada pour l'octroi d'une subvention de dépenses courantes.

RÉSUMÉ

À l'aide d'une constante de proportionnalité KP^c , il est possible de quantifier les constituants d'un mélange à partir du chromatogramme provenant des signaux de deux détecteurs, chacun opérant pour une partie de l'acquisition de ces signaux (déttection partagée) afin d'en optimiser l'intensité. Cette approche est utile dans la situation où un seul système d'intégration est disponible et qu'une seule injection doit être effectuée (*p.e.* étude cinétique des produits dans un réacteur).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. F. Poole et S. A. Schuette, *Contemporary Practice of Chromatography*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- 2 I. S. Krull, M. Swartz et J. N. Driscoll, en J. C. Giddings, E. Grushka, J. Cazes et P. R. Brown (Rédacteurs), *Advances in Chromatography*, Vol. 24, Marcel Dekker, New York, 1983, p. 247-309.
- 3 J. Ševčík, *Detectors in Gas Chromatography (Journal of Chromatography Library, Vol. 4)*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- 4 H. H. Willard, L. L. Merritt, Jr., J. A. Dean et F. A. Settle, Jr., *Instrumental Methods of Analysis*, Van Nostrand, New York, 1981, 6^{me} éd.
- 5 G. Guiochon et C. L. Guillemain, *Quantitative Gas Chromatography for Laboratory Analyses and On-line Process Control (Journal of Chromatography Library, Vol. 42)*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- 6 W. A. Dietz, *J. Gas Chromatogr.*, 5(2) (1967) 68-71.