



HAL
open science

ETUDE, REALISATION ET CARACTERISATION DE NOUVEAUX SUPPORTS POUR MICROSYSTEMES INTEGRES DE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Imadeddine Azzouz

► **To cite this version:**

Imadeddine Azzouz. ETUDE, REALISATION ET CARACTERISATION DE NOUVEAUX SUPPORTS POUR MICROSYSTEMES INTEGRES DE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. Chimie analytique. Université Paris 6, 2013. Français. NNT : . tel-01279986

HAL Id: tel-01279986

<https://theses.hal.science/tel-01279986>

Submitted on 2 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

ÉCOLE DOCTORALE : 388

Par Imadeddine AZZOUZ

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Chimie Analytique

ETUDE, REALISATION ET CARACTERISATION DE NOUVEAUX SUPPORTS POUR MICROSYSTEMES INTEGRES DE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Soutenu publiquement le : 29 Octobre 2013

Devant le jury formé de :

Pr.Benamar DAHMANI	Université de Tlemcen, Algérie	Rapporteur
Pr.Pascal CARDINAEL	Université de Rouen	Rapporteur
Dr.Jérôme VIAL	ESPCI	Directeur de thèse
Dr.Didier THIEBAUT	ESPCI	Co-encadrant de thèse
M.Jérôme BREVIERE	Géoservices	Invité
Pr.Franck LAUNAY	UPMC	Examineur
Dr.Simion BELDEAN-GALEA	Université Babes-Bolyai, Roumanie	Examineur

Remerciements :

Je tiens tout d'abord à remercier Marie-Claire HENNION puis Valérie PICHON qui se sont succédés à la direction du laboratoire sciences analytiques, bioanalytiques et miniaturisation (LSABM-ESPCI), de m'avoir accueilli.

Je remercie l'ensemble des membres du jury de thèse pour le temps qu'ils ont consacré à l'examen de ce manuscrit.

Je remercie mon directeur de thèse Jérôme VIAL, pour m'avoir proposé un sujet de thèse riche et intéressant. Je souhaiterais le remercier pour la confiance et la liberté qu'il a su m'accorder pour effectuer ce travail. Confiance qu'il a su aussi m'accorder pour l'encadrement des étudiants.

Je serai ingrat si je ne remercie par mon co-encadrant Didier THIEBAUT. Je le remercie sincèrement de ses échanges, orientations et de son apport au projet. Je le remercie pour m'avoir fait bénéficier de son regard critique et de sa grande culture scientifique.

Je souhaite également témoigner toute ma reconnaissance à mes stagiaires Anouar ESSOUSSI et Joachim FLEURY avec lesquels j'ai eu le plaisir d'encadrer et d'interagir

Ce travail a été réalisé avec la contribution de nombreuses personnes extérieures au laboratoire et je tiens à les remercier : Jean-Michel PEREIRA du laboratoire NAVIER de l'école nationale des ponts et chaussées pour les mesures de porosité. Mohamed HANAFI du laboratoire P PMD-EPSCI pour les analyses thermiques gravimétriques et différentielles. Remerciement aux membres du laboratoire LMEP-ESPCI qui nous ont facilité l'accès et l'utilisation du microscope MEB et à Patrice pour la formation.

Plus près de moi, un grand merci à tous les membres de notre équipe, retrouvées impliquées dans ce travail: Patrick, Raphael, Kamran, Zineb et Emna

Je remercie tous les membres du laboratoire LSABM et collègues qui m'ont accompagné durant ces années de thèse. La liste est très longue... je cite à titre d'exemple : Wassim, Valérie, Ramia, Youcef, Manel, Aurélien... et tous les doctorants, post-doctorants et les dizaines de stagiaires... j'ai eu vraiment le plaisir de les connaître

Enfin, je voudrais remercier tous les membres de ma famille pour leur aide et leur soutien indispensable durant ces années de thèse... « ma b kach b ezzef w t kammal » Je remercie particulièrement mes parents pour l'amour et la confiance qu'ils m'ont toujours témoignés.

Liste des publications, communications orales et écrites :

Publications dans des revues nationales et internationales à comité de lecture :

2011 Azzouz I, Vial J, Thiébaud D, Sassiati P, Marty F, Danaie K, Bockrath M, Wong J, Haudebourg R, Bourlon B (2011) « **Comparaison de phases stationnaires originales adaptées aux colonnes de CPG sur puces** ». Spectra Analyse 82:46-51

2013 Haudebourg R, Vial J, Thiébaud D, Danaie K, Breviere J, Sassiati P, Azzouz I, Bourlon B (2012) “**Temperature-Programmed Sputtered Micromachined Gas Chromatography Columns: An Approach to Fast Separations in Oilfield Applications**” . Analytical Chemistry 85 (1):114-120

2013 Haudebourg R, Aphael; E Matouk, Zineb; Zoghalmi, Emna; Danaie, Kamran; Azzouz, Imadeddine; E Sassiati, Patrick; E Thiébaud, Didier; Vial, Jérôme; “**Sputtered alumina as a novel stationary phase for micro machined gas chromatography columns**”
DOI: 10.1007/s00216-013-7289-z

2013 I. Azzouz, J. Vial, D. Thiébaud, R. Haudebourg, K. Danaie, P. Sassiati, J. Breviere Analytical and Bioanalytical Chemistry, August 2013,” **Review of stationary phases for microelectromechanical systems in gas chromatography: feasibility and separations**”,
DOI: 10.1007/s00216-013-7168-7

Autres publications:

2011 CJ MAG N°3, journal semestriel du club jeunes de l'Afsep (association francophone des sciences sé paratives): « **Comparaison chromatographique de phases stationnaires originales adaptées aux GC sur puce: faisabilité et premières séparations** ».

Posters

1. 9ème congrès francophone de l'AfSep SEP 2011, 23-25 Mars 2011, Toulouse, France.
« **Comparaison chromatographique de phases stationnaires originales adaptées aux colonnes de CPG sur puces** ». Prix Poster.
2. 36th I nternational S ymposium on C apillary C hromatography- 9th GCx GC Symposium, Riva del Garda, Italy May 27 – June 1, 2012 “ **silica-based monoliths a novel stationary phase for light hydrocarbons gas chromatography separation**”

Orales

1. 4ème Journée scientifique du club jeunes Afsep , 15 et 16 Novembre 2011 à Lyon
2. 5ème Journée scientifique du club jeunes Afsep, 26 octobre 2012, Paris
3. 10ème congrès francophone de l'AfSep SEP 2011, 4-7 Juin 2013, Paris, France.

Table des matières

Introduction générale	1
 Chapitre 1: Etude bibliographique	
1. Introduction	4
2. Les différents types de colonnes utilisées en CPG :.....	5
2.1. Les colonnes remplies	5
2.2. Les colonnes ouvertes	7
2.2.1. Les films de phases stationnaires.....	7
2.2.2. Méthodes de dépôt du film de phase stationnaire	9
2.2.3. Epaisseur du film et incidences sur les propriétés de séparation	10
2.3. Colonnes PLOT.....	11
3. Miniaturisation en CPG :.....	12
3.1. Intérêt de la miniaturisation	12
3.2. Méthode de fabrication des dispositifs miniaturisés	13
3.2.1. Méthodes conventionnelles.....	13
3.2.2. Méthode non conventionnelle : La lithographie molle.....	14
3.3. Phases stationnaires utilisées pour les MEMS en CPG	15
3.4. Programmation de température en chromatographie en phase gazeuse	30
3.5. Techniques de chauffage pour la chromatographie gazeuse sur puce	31
4. Les phases stationnaires monolithiques:.....	32
4.1. Les monolithes inorganiques	33
4.2. Synthèse et caractérisation des monolithes de silice	34
4.3. Généralités sur le procédé sol-gel	35
4.4. Procédé sol-gel dédié à la chromatographie	36
4.4.1. Hydrolyse.....	37
4.4.2. Condensation et gélification	37
4.4.3. Restructuration de la microporosité	39
4.4.4. Elimination du porogène.....	40
5. Influence des différents paramètres sur la morphologie du monolithe de silice :	40
5.1. Nature et quantité du précurseur	41
5.2. Nature et quantité de porogène	42
5.3. Influence de la masse moléculaire du porogène	43
5.4. Nature du catalyseur et pH initial du milieu	44
5.5. Nature du catalyseur	45
6. Conclusion :.....	46
7. Références bibliographiques	47

Chapitre 2: Matériels et méthodes

1. Introduction :	53
2. Procédé de sythèse sol-gel :	53
2.1. Prélèvement des réactifs:	53
2.2. Préparation des mélanges de polymérisation	53
2.3. Activation des parois du capillaire	53
2.4. Remplissage des tubes capillaires	54
2.5. Etape de gélification vieillissement	54
2.6. Echange de solvant (rinçage)	55
2.7. Séchage et calcination	55
3. Procédé de dépôt de film sur puces :	55
3.1. Système de remplissage des puces	55
4. Appareillage :	56
4.1. Test des puces de PDMS	56
4.2. Echantillons de gaz	56
4.3. Système d'acquisition	57
4.4. Test des colonnes et puces de monolithes	57
5. Caractérisation morphologique des gels :	58
5.1. Porosité et surface spécifique-Adsorption d'azote	58
5.2. Porosimétrie par intrusion de mercure	58
5.3. Microscopie électronique à balayage	59
5.4. Analyse thermique	60
6. Rappel des définitions des grandeurs chromatographiques mesurées :	61
6.1. Nombre de plateaux	61
6.2. Hauteur équivalente à un plateau théorique	62
6.3. Courbes de Van Deemter	62
6.4. Facteur de rétention	63
6.5. Sélectivité	64
6.6. Résolution	64
6.7. Asymétrie d'un pic chromatographique	64
6.8. Ecart-type	65
7 Références bibliographiques	65

Chapitre 3: Expériences préliminaires

1. Contexte :	66
2. Comparaison de phases stationnaires originales adaptées aux colonnes CPG sur puces	67
3. Conclusion :	72

Chapitre 4: Etude physico-chimique et morphologique des monolithes de silice

1. Introduction :	73
2. Conditions de départ	74
2.1. Répétabilité de la synthèse	74
2.2. Effet de la température	76
2.3. Effet du temps de mélange	77
2.4. Effet de la réduction du ratio molaire TMOS/PEG	79
3. Limitations et perspectives d'optimisation:	80
4. Elaboration du nouveau procédé :	80
5. Légères variations autour du point zéro:	81
5.1. Analyse thermique des échantillons	83
6. Optimisation du mélange réactionnel :	85
6.1. Détermination des limites du domaine d'obtention de monolithes	85
6.2. Etude fine à l'intérieur du domaine d'obtention de monolithes	87
7. Effet de la concentration de l'hydroxyde d'ammonium :	89
8. Conclusion :	91
9. Références bibliographiques:.	92

Chapitre 5: Synthèse dans les tubes capillaires

1. Introduction	93
2. Essais préliminaires	94
2.1. Synthèse des monolithes (point de départ)	94
1.1. Réduction des inhomogénéités longitudinales	98
1.2. Réduction des inhomogénéités radiales	98
1.2.1. Activation	98
1.2.2. Influence de l'activation des parois du capillaire (75 μ m)	100
1.3. Conclusion	100
2. Modification du procédé d'Ishizuka au point zéro	101
3. Optimisation de la synthèse des monolithes dans les tubes capillaires	104
3.1. Synthèse 23 (diminution de 40% de la quantité du PEG)	105
3.2. Synthèse 24 (diminution de 60% de la quantité du PEG)	109
3.3. Synthèse 25 (-60% de la quantité du PEG et -10% la quantité de l'acide)	113
3.4. Synthèse 26 (-60% de la quantité du PEG et -20% la quantité de l'acide)	116
3.5. Synthèse 27 (-70% de la quantité du PEG et -10% la quantité de l'acide)	120
3.6. Synthèse 28 (-70% de la quantité du PEG et -20% la quantité de l'acide)	124
3.7. Synthèse 29 (-75% de la quantité du PEG et -20% la quantité de l'acide)	128
3.8. Amélioration de la perméabilité	130
4. Conclusion	133
5. Références bibliographiques	134

Chapitre 6: Transfert de la synthèse dans des puces

1. Introduction	135
2. Géométrie du microsystème	136
3. Mise en œuvre et adaptation du procédé de synthèse	136
3.1. La pulvérisation cathodique	137
3.2. Synthèse des monolithes	138
3.2.1. Activation de la couche de silice	138
3.2.2. Transposition de la synthèse 28	138
3.3. Amélioration du procédé	145
3.3.1. Elimination du porogène	145
3.3.2. Augmentation de la masse molaire du porogène	147

4. Conclusion :	150
5. Références bibliographiques	151

Chapitre 7: utilisation de routine des monolithes de silice en CPG : mythe ou réalité

1. Contexte	152
2. Applications :	152
2.1. Séparations rapides d'hydrocarbures linéaires sur puce	153
2.2. Séparation d'hydrocarbures cycliques sur puce	154
2.3. Séparation de dérivés halogénés légers sur puce	154
2.4. Séparation d'hydrocarbures linéaires sur tube capillaire	155
3. Fidélité :	156
Conclusion générale	159
Perspectives	161
Annexe	162
Liste des tableaux et des figures	172

Abréviations

As	Asymétrie d'un pic
ATD	Analyse thermique différentielle
ATG	Analyse thermique gravimétrique
CEC	Capillary electrokinetic chromatography
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
R ²	Coefficient de corrélation
DRIE	Deep reactive ion etching
RSD	Ecart-type relatif
k	facteur de rétention
GC	Gas chromatography
h	Hauteur du pic chromatographique
H	Hauteur équivalente à un plateau théorique [cm]
HPLC	High performance liquid chromatography
IUPAC	International union of pure and applied chemistry
MEB	Microscopie électronique à balayage
MEMS	Microelectromechanical systems
N	Nombre de plateaux théoriques
K _D	Perméabilité [m ²]
PDMS	Polydiméthylsiloxane

PEG	Polyéthylène glycol
R_s	Résolution
t_r	Temps de rétention du composé
TEOS	Tetraéthyle orthosilicate
TMOS	Tetraméthyle orthosilicate
TCD	Thermal conductivity detector
TAS	Total analysis systems
UV	Ultraviolet
u	Vitesse de la phase mobile (cm/s)
ω	Largeur à la base du pic chromatographique
δ	Largeur à mi-hauteur du pic chromatographique
α	Sélectivité

Introduction générale

Au cours des dernières années, les exigences et les besoins dans le domaine de l'analyse chimique, qui se traduisent notamment par la demande toujours plus pressante de l'industrie pour réduire à la fois les coûts et les temps d'analyse font de la miniaturisation un des défis majeurs pour la conception de systèmes toujours plus performants. Ces systèmes miniaturisés (micro-TAS pour micro-Total Analysis System), doivent intégrer les différents étapes de la chaîne analytique, de puis la préparation de l'échantillon jusqu'à la détection, et requièrent pour leur développement une approche concertée nécessitant des compétences dans des domaines variés que ce soit la chimie, les matériaux, la microfabrication ou la microfluidique.

Dans ce contexte scientifique pluridisciplinaire, l'objectif de ce travail de thèse s'inscrit dans l'axe dédié au développement d'un chromatographe en phase gazeuse transportable, indépendant et aussi efficace que les chromatographes gaz conventionnels.

L'originalité de notre travail réside dans le choix d'un monolithe de silice comme phase stationnaire en chromatographie en phase gazeuse. Constituant le cœur du système séparatif, cette phase stationnaire doit répondre au cahier des charges imposé par le format réduit de ces systèmes analytiques et des contraintes de la chromatographie en phase gazeuse notamment en pression.

Les monolithes à base de polymère inorganique ont été proposés dès le début des années 1990 par le groupe de Tanaka comme matériau hautement perméable pour la préparation de matrices d'extractions et de séparation pour la chromatographie liquide. L'attrait principal des monolithes inorganiques réside certainement dans leur facilité relative de préparation et de mise en œuvre. Les monolithes présentent un intérêt majeur dans la miniaturisation des techniques séparatives puisqu'ils peuvent être synthétisés *in-situ* directement à l'intérieur des capillaires ou microsystèmes. Ils permettent ainsi de s'affranchir des contraintes technologiques liées à l'utilisation de particules qui nécessitent le remplissage homogène des colonnes capillaires.

Ces matériaux sont donc préparés en une étape par polymérisation *in-situ* d'un mélange composé d'un monomère qui peut être fonctionnalisé par la suite, d'un agent porogène qui

après extraction donnera lieu à une porosité macroscopique indispensable à l'écoulement sans pertes de charge élevées du gaz vecteur (ou de la phase mobile) et d'un catalyseur qui peut être acide ou basique pour hydrolyser le précurseur en entité facilement polymérisable. Ce mélange multi-composant est introduit sous forme liquide dans un capillaire ou dans une puce chromatographique. La réaction de polymérisation est généralement initiée par voie thermique et ne nécessite aucun dispositif particulier. Les difficultés rencontrées pour le remplissage et la fabrication des frittés dans le cas des colonnes particulières sont ainsi évitées. Le contrôle des conditions de polymérisation constitue le paramètre clé permettant d'optimiser la morphologie du monolithe final qui est étroitement reliée aux performances chromatographiques.

La difficulté et l'aspect innovant de notre travail repose sur la préparation d'un monolithe compatible avec les contraintes de la chromatographie en phase gazeuse notamment en termes de pression et de stabilité thermique. Ainsi, le procédé de synthèse va devoir être adapté à une synthèse in-situ dans des colonnes de faible diamètre et/ou dans des canaux micrométriques de microsystèmes analytiques de type silicium-pyrex.

Le premier chapitre de ce manuscrit est une étude bibliographique et qui est divisée en deux parties :

La première partie de type « revue » traite les différentes phases stationnaires utilisées dans les systèmes de CPG sur puces. Une liste la plus exhaustive que possible de phases stationnaires utilisées a été dressée et les différentes applications ont été revues en détail. Les performances de ces phases stationnaires ont été présentées pour la séparation de différentes classes de produits.

La seconde illustre les atouts des phases stationnaires monolithiques de silice dans le contexte de l'évolution des techniques séparatives, à travers de leurs performances et de leurs multiples domaines d'applications. Un descriptif détaillé du procédé sol-gel employé pour la synthèse de ces monolithes, de l'ensemble des paramètres influents ce procédé, ainsi que des méthodes de caractérisation de ces phases stationnaires est ensuite présenté.

Le second chapitre est entièrement consacré à la description des différents protocoles de synthèse ainsi que des dispositifs expérimentaux utilisés pour la caractérisation de ces phases stationnaires monolithiques de silice synthétisés en bloc dans des flacons.

Le troisième chapitre consiste en une comparaison expérimentale de phases stationnaires décrites pour la CPG sur puce. Les puces obtenues ont été évaluées vis-à-vis de leur aptitude à séparer les hydrocarbures légers.

Le quatrième chapitre est dédié au développement de monolithes synthétisés dans des flacons. Le but est d'évaluer morphologiquement la synthèse des monolithes avant de passer aux tubes capillaires et aux puces de dimensions trop réduites. En absence de travaux traitant de l'utilisation des monolithes de silice en CPG, nous sommes partis d'une synthèse décrite pour la chromatographie liquide. Etant donnée la multitude de paramètres à optimiser, nous nous sommes focalisés sur les paramètres les plus critiques du procédé sol-gel, citons le temps de mélange du mélange initial, la constitution de ce mélange, la température de vieillissement...

Le cinquième chapitre décrit le transfert de la synthèse dans des flacons vers les tubes capillaires. Si les synthèses de monolithes de silice dans des capillaires sont l'objet de très nombreuses recherches et publications, les exemples de mise en œuvre de ces monolithes en adéquation avec les contraintes de la chromatographie en phase gazeuse restent encore très marginaux. Les performances des capillaires remplis avec ces phases seront évaluées du point de vue cinétique et thermodynamique en prenant un mélange d'alcane comme échantillon test. . A notre connaissance, il n'y a aucun travail publié traitant de la mise en œuvre en microsystemes de monolithes de silice en chromatographie en phase gazeuse.

Le sixième chapitre traitera donc du transfert de la synthèse de monolithes des tubes capillaires vers les microsystemes séparatifs. Plusieurs solutions ont été proposées pour s'affranchir aux différents leviers rencontrés.

Enfin, le dernier chapitre met l'accent sur la possibilité de l'utilisation de ces phases stationnaires en CPG de routine. En effet, plusieurs applications de séparations rapides seront présentées. De plus, une étude de fidélité a été menée sur la synthèse la plus efficace de manière à sa faire une idée de la variabilité synthèse à synthèse et colonne à colonne pour une même synthèse. Pour terminer, une brève étude de vieillissement a été menée dans le but d'étudier le comportement de ces phases stationnaires après plusieurs mois d'utilisation.

Chapitre 1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Introduction:

Après une description générale des différentes classes de colonnes utilisées en chromatographie en phase gazeuse, une partie de ce chapitre bibliographique est consacrée aux différentes phases stationnaires utilisées dans des puces dédiées à la chromatographie en phase gazeuse. Cette partie correspond à une revue aussi exhaustive que possible des phases stationnaires adaptées aux puces de chromatographie en phase gazeuse allant des films de polydiméthylsiloxane aux dépôts moins conventionnels (tels que la pulvérisation cathodique par exemple). Les différents types de phases stationnaires, leurs performances, leurs avantages et limitations sont largement discutés.

Ensuite, les solutions employées pour la programmation de température en chromatographie en phase gazeuse seront décrites. Les différentes techniques de chauffe appliquées sur les appareils conventionnels et sur puce seront détaillées.

Ce chapitre se termine enfin par une partie consacrée aux monolithes de silice : leur synthèse et caractérisation. Ainsi, après quelques rappels sur le procédé sol-gel classique, une description des adaptations de ce procédé afin de répondre aux exigences morphologiques et texturales liées à la chromatographie est effectuée. Une étude détaillée de l'influence des différents paramètres de synthèse sur les propriétés du matériau obtenu accompagne cette description.

2. Les différents types de colonnes utilisées en CPG :

La colonne est le cœur du chromatographe et c'est d'elle que dépend principalement le succès des séparations. On distingue deux types de colonnes (**Figure I.1**):

- Les colonnes remplies
- Les colonnes capillaires à films (épais ou mince)

Chacun de ces types de colonnes sera décrit dans ce chapitre.

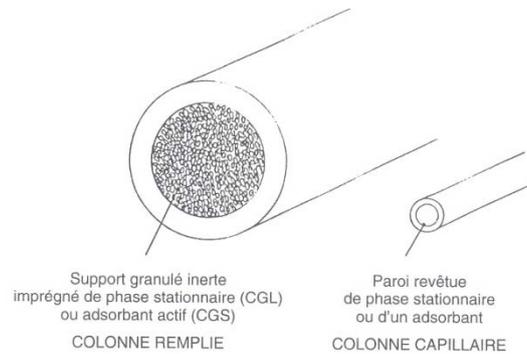


Figure I.1 : Comparaison des coupes d'une colonne remplie (3,2 mm ID) et d'une colonne capillaire (0,32 mm ID).

2.1. Les colonnes remplies

Les colonnes remplies (en anglais micropacked columns) représentent la première technologie de phases stationnaires développées, utilisées, et étudiées en chromatographie en phase gazeuse [1]. La **Figure I.2** illustre l'agencement d'une colonne remplie de phase stationnaire particulaire. L'obtention de performances séparatives stables et reproductibles dépend de la qualité du remplissage et de l'immobilisation des particules.

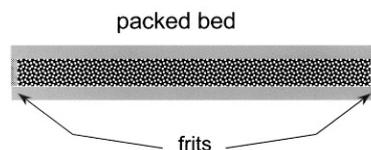


Figure I.2 : Schéma d'une colonne remplie pour la chromatographie en phase gazeuse.

Ces colonnes remplies fonctionnent selon un mode de chromatographie dit « gaz-liquide »: le remplissage est constitué de particules d'un support inactif (particules) imprégnées de phase stationnaire liquide ou gomme. Cette imprégnation est obtenue en immergeant ces grains dans une solution de phase stationnaire dissoute dans un solvant, puis en évaporant le solvant. On distingue les supports siliceux poreux d'origine naturelle à base de diatomite (type

Chromosorb), les supports siliceux artificiels (type *Sphérosil*) et les supports non siliceux (type *carbone graphitisé*).

La perméabilité étant proportionnelle au carré du diamètre des particules, l'utilisation de particules plus fines conduit vite à de faibles valeurs de perméabilité et donc à de fortes pertes de charge. Le **Tableau I.1** rassemble quelques propriétés et domaines d'applications de plusieurs types d'adsorbants.

Adsorbant	Matériau	T _{max} °C	Applications
HayeSep A	DVB-EGDMA	165	Gaz permanents, hydrogène, azote, Oxygène, NO, méthane, éthane
HayeSep B	DVB-PEI	190	Amines en C1 et C2, traces d'ammoniac et d'eau
HayeSep C	ACN-DVB	250	Analyse de gaz polaires (HCN, ammoniac, sulfure d'hydrogène)
Porapak T	EDGMA (PM)	190	Pour les composés très polaires, détermination de formaldéhyde dans l'eau
Porapak R	Vinyl pyrrolidone	250	Séparation d'alcools linéaires et ramifiés
Porapak P	Styrene-DVB	250	Séparation d'une large gamme d'alcools, glycols et carbonyles
Chromosorb 101	Styrene-DVB	275	Acides, alcools, glycols, esters, cétones, Aldéhydes, éthers
Chromosorb 102	Styrene-DVB	250	Composés organiques volatils, gaz permanent, Alcools et eau
Chromosorb 104	ACN-DVB	250	Nitriles, nitroparafines, ammoniac, SO ₂ , Dioxyde de carbone, traces d'eau

Tableau I.1 : Quelques polymères adsorbants : DVB : divinylbenzène, EGDMA : éthylène glycol diméthacrylate, PEI : polyéthylèneimine, ACN : acétonitrile.

Le coût des colonnes remplies est réduit et l'appareillage nécessaire, simple, peut même être rudimentaire. Ce type de colonne présente une grande surface spécifique comparée aux colonnes non-remplies, permettant une capacité d'injection plus élevée. Par ailleurs, ces colonnes permettent de bonnes efficacités en réduisant les dimensions des particules [2]. La possibilité d'utiliser de petites particules permet un transfert de masse rapide au travers de la phase stationnaire. Certaines séparations nécessitent l'emploi de phases stationnaires très spécifiques : gaz permanents, isomères insaturés d'hydrocarbures légers..., et des méthodes normalisées (ASTM E260, NF ISO 17494...), font encore appel aux colonnes remplies.

Cependant, la mise en œuvre laborieuse du remplissage doublée de la difficulté à obtenir des frittés de bonne qualité et reproductibles limitent les performances de ce type de colonne. En effet, la présence de frittés peut également engendrer des contaminations. Une autre limitation de cette méthode est due à la forte pression nécessaire en tête de colonne. Il est donc difficile de remplir de longues colonnes ou d'utiliser des particules de faibles dimensions sans un dispositif adapté à de très hautes pressions [3]. De plus, leur efficacité est plus faible que celle des colonnes capillaires et leur adsorption résiduelle est très importante.

2.2. Les colonnes ouvertes

Appelées en anglais « Open tubular columns » ou « colonnes ouvertes » en français, les colonnes capillaires ouvertes regroupent toutes les colonnes ne contenant pas de remplissage granulé. Proposées comme une alternative aux colonnes remplies, les colonnes capillaires non-remplies se présentent sous la forme d'un tube capillaire ouvert de faible diamètre dont la paroi interne a été tapissée par une phase stationnaire, greffée ou adsorbée, d'épaisseur variable. On trouve plusieurs appellations comme WCOT pour « Wall Coated Open tubular », SCOT pour « Support Coated Open Tubular » ou PLOT pour « Porous Layer Open Tubular ». L'épaisseur du film de phase stationnaire et le diamètre de colonne jouent un rôle considérable sur la rétention, l'efficacité, la vitesse d'analyse et la stabilité thermique de la colonne. Les colonnes capillaires ouvertes offrent des solutions de séparation parmi les plus efficaces et les plus rapides. On distingue la chromatographie gaz-liquide dans le cas où la phase stationnaire est obtenue par évaporation d'une solution, de la chromatographie gaz-solide quand le tube est recouvert d'une fine couche d'adsorbant. Plusieurs méthodes ont été décrites pour attacher une phase stationnaire aux parois des tubes et chacune présente un grand choix de fonctionnalités disponibles ce qui permet de couvrir une large classe de produits à analyser.

Nous discuterons dans cette partie les différentes colonnes ainsi que leurs avantages et inconvénients.

2.2.1. Les films de phases stationnaires

Les films de phases stationnaires (**Figure I.3**) peuvent être des liquides, des polymères réticulés ou même des cristaux liquides, répartis en films minces, sur la paroi interne d'un tube capillaire. Ainsi, ce genre de phase stationnaire doit satisfaire à plusieurs conditions:

- Inertie chimique : la phase stationnaire ne doit pas réagir chimiquement avec les substances analysées. Dans certains cas l'interaction phase stationnaire-solutés se traduit par une disparition des pics, un dédoublement ou par l'apparition d'épaulements.
- Stabilité thermique : une bonne stabilité de la phase stationnaire s'impose dans la mesure où les séparations rapides sont souvent réalisées en gradient de température. Les signes de décomposition « bleeding » en anglais et ressuage en français, se traduisent par une dérive de la ligne de base, d'autant plus prononcée que l'on se rapproche de la température limite d'emploi de la colonne.

Dans une colonne ouverte, le terme appelé β , représente le rapport des volumes de la phase gazeuse et la phase liquide en fonction du diamètre de la colonne et de l'épaisseur du film (équation 1)

$$\beta = \frac{V_G}{V_L} = \frac{\pi r^2 L_c}{2\pi r e_f L_c} = \frac{d_c}{4e_f} \quad \text{Équation I.1}$$

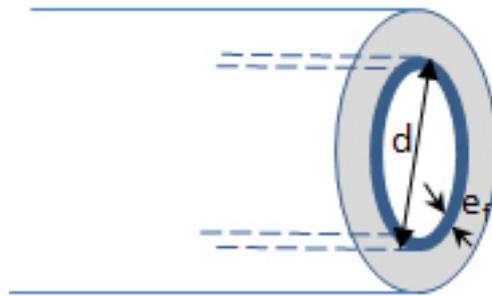


Figure I.3: Colonne ouverte ayant une épaisseur de film e_f et diamètre d .

Pour améliorer l'immobilisation de la phase stationnaire à la surface interne du capillaire, des fines particules adhérentes peuvent y être déposées, ce qui donne les colonnes SCOT pour Support Coated Open Tubular. Cependant, ce type de colonne est de moins en moins utilisé étant donné l'amélioration des techniques de dépôt et de greffage des phases stationnaires directement sur la paroi. Les propriétés ainsi que les domaines d'applications des principales phases stationnaires à base de films sont décrits dans le **Tableau I.2**.

Nom de la phase	composition	Polarité	T _{max} °C	Applications
SE-30, OV-1, OV-101, DB-1, SPB-1, BP-1, HP-1, ULTRA-1, RTx-1, AT-1,	CH ₃ dimethyl	apolaire	325	Universelle, non spécifique : amines, thiols, hydrocarbures
SE-54, OV-23, DB-5, SPB-5, BP-5, HP-5, ULTRA 2, RTx-5,	5% phényl 95% dimethyl	Peu polaire	325	Pesticides, composés semi-volatils, hydrocarbures halogénés
OV-17, DB-17, SPB-7, BP-10, HP-17, RTx-17, AT-50	50% phényl 50% dimethyl	Moyennement polaire	325	HAP, sucres, stéroïdes, médicaments, glycols, cholestérols
DB-Wax, Supelsowax 10, Super-ox, CPWax-52, Stabilwax, BP-20, HP-20M, AT-Wax	HO(CH ₂) _n OH (PEG)	Très polaire	260	Alcools, solvants très polaires, aldéhydes, glycols, aromatiques, huiles essentielles, composés basiques

Tableau I.2 : Propriétés des principales phases stationnaires commerciales.

2.2.2. Méthodes de dépôt du film de phase stationnaire

La formation du film de phase stationnaire sur la paroi interne du tube capillaire est obtenue par évaporation d'une solution. L'épaisseur de ce film, comprise entre quelques dixièmes de µm et quelques µm, doit être constante tout le long de la colonne. Ceci peut être obtenu, soit par la méthode statique, soit par la méthode dynamique.

La méthode dynamique simple consiste à introduire, par aspiration ou par refoulement, une solution relativement diluée de phase stationnaire sur une petite partie de la longueur du tube capillaire. En progressant, un film de solution se dépose à la surface. Il suffit ensuite d'évaporer le solvant pour obtenir un film de phase stationnaire. Pour éviter des irrégularités de remplissage (apparition de vagues, voire des gouttelettes), d'autres variantes ont été développées telle que l'utilisation d'un index de mercure [4].

La méthode statique, quant à elle, consiste à remplir complètement la future colonne d'une solution assez diluée de phase stationnaire dans un solvant volatil, puis à obturer une extrémité de la colonne et à faire le vide à l'autre extrémité [5]. A la surface du minuscule

ménisque de solution, le solvant s'évapore sans bouillir sous la pression réduite et laisse sur la paroi un film régulier de phase stationnaire.

2.2.3. Epaisseur du film et incidences sur les propriétés de séparation

a. Colonnes à films mince

L'utilisation d'une colonne à film mince permet à la fois la réduction de la durée de l'analyse et un faible ressuage. Une diminution de l'épaisseur du film réduit le facteur de rétention mais permet une augmentation de l'efficacité. Ces colonnes sont adaptées à l'analyse des substances peu volatiles. Un exemple de séparation d'hydrocarbures est indiqué dans la **Figure I.4**.

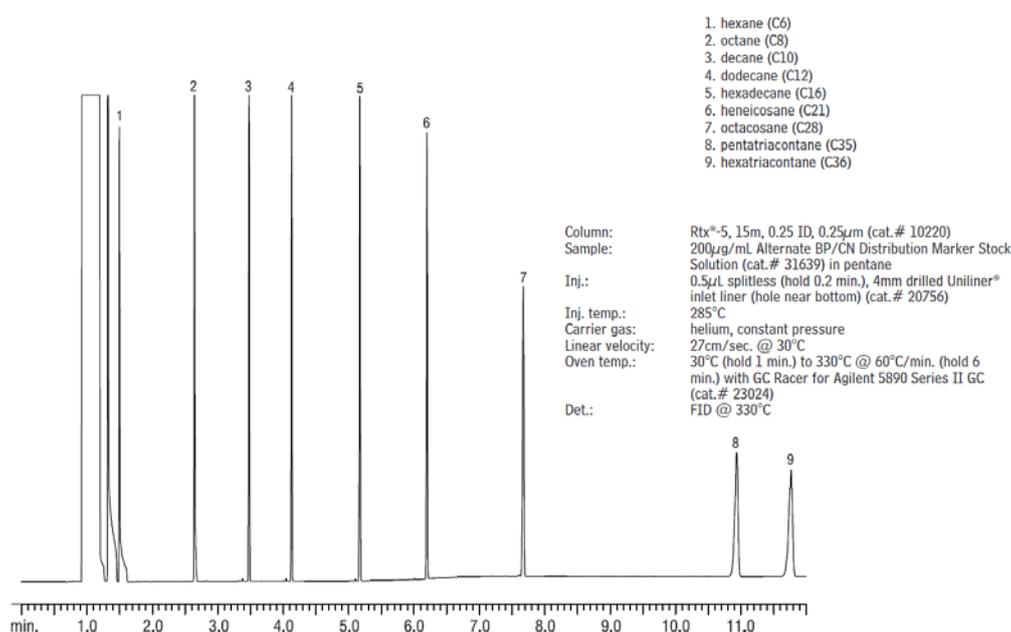


Figure I.4: exemple de chromatogramme de séparation d'hydrocarbures (>C6) sur une colonne capillaire, 250 μ m ID, épaisseur du film 0,25 μ m.

b. Colonnes à films épais

La rétention augmente en fonction de l'épaisseur du film de phase stationnaire (**Figure I.5**). Ainsi, les films épais sont très utiles pour retenir les composés très volatils. Une autre utilisation des films épais consiste en la réalisation de pièges capillaires pour les substances présentes à l'état de traces [6].

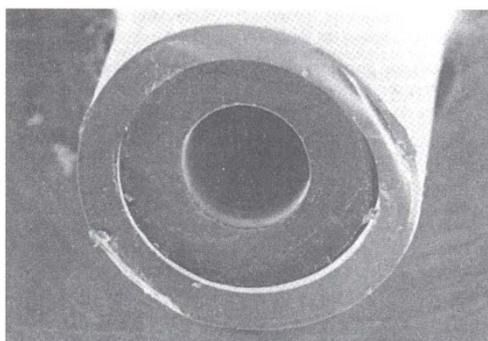


Figure I.5 : colonne capillaire à film épais, ED=700 μm , ID=530 μm , épaisseur du film 145 μm adaptée de [7].

2.3. Colonnes PLOT

En chromatographie gaz-solide : les colonnes comprennent un film de particules d'un adsorbant de type charbon actif, gel de silice, alumine, polymère organique ou tamis moléculaire. Elles sont souvent réservées à l'analyse des gaz. Que ce soit du charbon actif ou ses dérivés (noir de carbone, noir de carbone graphitisé ou du graphite), ces supports ont des surfaces spécifiques considérables (jusqu'à 1000 m^2/g) et ont montré d'excellentes séparations des composés non polaires (notamment la phase Carboxpack de Supelco). On parle alors de colonnes PLOT et elles sont surtout utilisées pour l'analyse de gaz. Les phases stationnaires principales utilisées sont indiquées dans le **Tableau I.3**.

Phase stationnaire	T_{max} °C	Applications	
Alumine	200	Alcanes, alcènes, hydrocarbures aromatiques	
Gel de silice	250	Hydrocarbures ($\text{C}_1\text{-C}_4$), éthers volatils, esters et cétones	
Tamis moléculaire (5X et 13X)	350	Hydrogène, oxygène, azote, méthane. hydrocarbures $\text{C}_1\text{-C}_3$ sur 5X et jusqu'à C_{12} sur 13X	
	Q	310	Hydrocarbures $\text{C}_1\text{-C}_{10}$
	S	250	Solvants organiques volatils $\text{C}_1\text{-C}_6$
	U	190	Composés nitrés, eau, gaz inorganiques

Tableau I.3 : Principaux adsorbants et leurs températures limite d'utilisation.

Les tubes ouverts ne nécessitent pas l'utilisation de frittés contrairement aux colonnes remplies. De plus, les phases stationnaires préparées, de chimie versatile, présentent souvent un faible ressuage aux températures élevées. L'utilisation de colonnes de faibles diamètres

accélère l'échange phase stationnaire- soluté. Afin d'augmenter la surface d'échange entre les solutés et la phase stationnaire, des colonnes longues peuvent être utilisées, où il est possible d'avoir recours aux phases polymériques poreuses plutôt qu'à des monocouches moléculaires. L'utilisation de couches de phase stationnaire plus épaisses permettra alors l'utilisation de colonnes courtes ce qui accélère la séparation mais au détriment de l'efficacité. La **Figure I.6** illustre la séparation d'hydrocarbures légers sur une colonne PLOT.

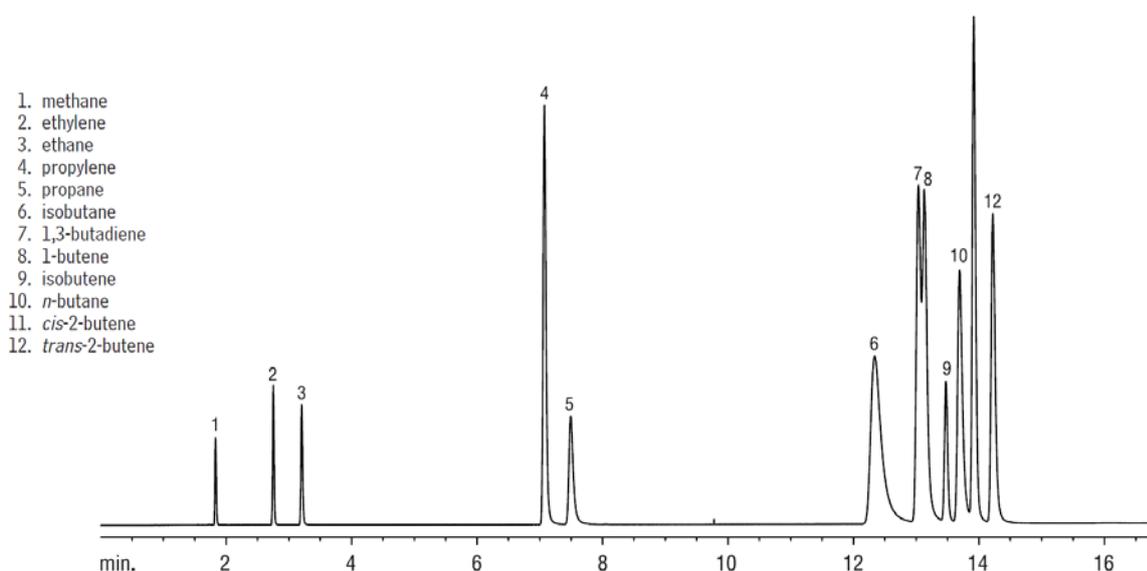


Figure I.6: exemple de chromatogramme de séparation d'hydrocarbures légers linéaires et ramifiés sur une colonne PLOT 0,32 mm ID, rampe de température 35°C à 240°C à 10°C/min puis 240°C pendant 10 min, He P=18 PSI.

3. Miniaturisation en CPG :

3.1. Intérêt de la miniaturisation

Une des tendances actuelles dans le domaine de l'analyse est d'intégrer les différentes étapes de l'analyse dans un seul dispositif automatisé. Ces systèmes sont souvent connus sous l'appellation TAS (de l'anglais « Total Analysis Systems »). La miniaturisation de ce type de systèmes (μ TAS) présente un grand intérêt car les faibles dimensions facilitent l'intégration des différentes étapes ce qui augmente la vitesse des analyses (temps de cycle court). De plus, les dimensions réduites des μ TAS présentent un intérêt particulier pour l'analyse de terrain de par leur facilité de transport. Un autre avantage de la miniaturisation est la faible consommation à la fois de l'échantillon et de réactifs éventuels ainsi que la consommation énergétique moindre. Enfin, la théorie prédit que la réduction des dimensions de la colonne de séparation devrait se traduire par l'amélioration des performances analytiques. C'est dans

cette dynamique que différents projets de chromatographes en phase gazeuse sur puce ont été développés.

3.2. Méthode de fabrication des dispositifs miniaturisés

Le développement de microdispositifs est conjoint à l'utilisation de nouvelles méthodes de fabrication des systèmes à l'échelle du micromètre. Historiquement les techniques « Micro Electro Mechanicals systems », plus connues sous le sigle MEMS, dérivant directement des techniques de microfabrication ont été développées pour la microélectronique au cours des années 1970 dans l'industrie. Habituellement dans la fabrication des microsystèmes, on trouve des technologies utilisant le silicium [8-9], le verre [10], ou le plastique[11]. Principalement à base de silicium, les MEMS ont vu leur domaine d'application s'étendre aux méthodes analytiques grâce à la mise au point des méthodes de gravures profondes et de collages permettant de creuser des canaux dans un substrat puis de les refermer à l'aide d'un couvercle, l'étanchéité étant assurée par un processus de collage [12]. Plus récemment, des nouvelles méthodes de fabrication ont été développées pour satisfaire très rapidement à des besoins de réalisation de dispositifs à bas coût. Dans ce qui suit, nous allons décrire un ensemble de techniques de fabrication pour la réalisation de microcolonnes.

3.2.1. Méthodes conventionnelles

Rappelons que les méthodes conventionnelles de la microfabrication sont issues de l'industrie de la microélectronique. Pour réaliser un dispositif du type MEMS, les trois techniques, i.e. la photolithographie (**Figure I.7**), la gravure (Deep Reactive Ion Etching, DRIE), et la soudure anodique sont essentielles [13-14]. On dépose d'abord une fine couche de résine photosensible. On utilise ensuite un masque optique et une lampe UV pour insoler localement la couche de résine. Cette étape est suivie par une révélation dans une solution chimique, résultant en une duplication des motifs du masque en négatif ou en positif selon le type de résine utilisée. Cette couche de résine est alors utilisée comme masque pour le micro usinage via une attaque chimique ou physique en phase liquide (gravure humide) ou gazeuse (gravure sèche). Après retrait de la résine, la plaquette contenant des microstructures gravées est finalement fermée par soudure anodique avec une plaque de pyrex. Ces techniques sont applicables à la production en masse de dispositifs microfluidiques de première génération composés de structures simples à réaliser (**Figure I.8**).

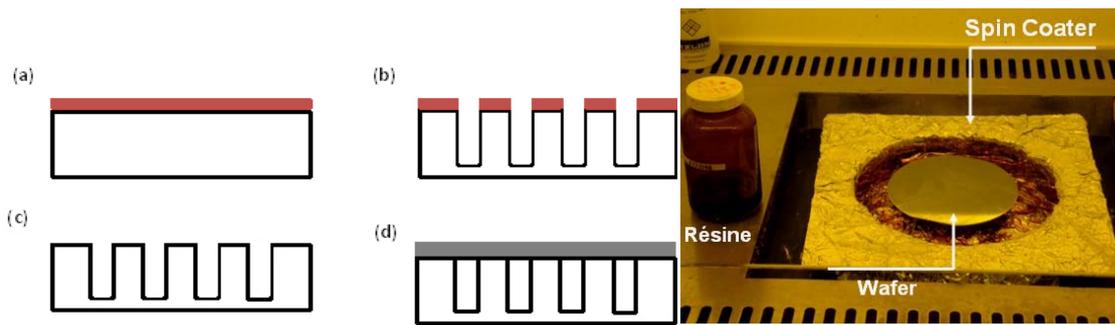


Figure I.7. Gauche : Etapes de fabrication d'une puce chromatographique : (a) Dépôt d'une résine à l'aide d'une tournette puis insolation par un faisceau parallèle d'U.V. (b) Photolithographie et gravure par le procédé DRIE (c) lift-off (d) collage anodique du wafer de silicium à une plaque en pyrex. **Droite :** Tournette (spin coater) pour étaler une couche de résine photosensible sur un wafer en silicium.

Les dispositifs MEMS dits de deuxième génération, intégrant des actionneurs et des éléments de détection sur une même puce, sont en général beaucoup plus difficiles à réaliser. En principe, l'intégration de plusieurs types d'éléments sur la même puce ne doit pas poser de problème, mais la mise en œuvre beaucoup plus difficile ne peut être envisagée que pour une application à forte valeur ajoutée. La technique basée sur une technologie de micro usinage du silicium est un choix stratégique à long terme, puisqu'elle permet d'intégrer tous types de composants à base de silicium, microélectronique, micro-optique, micromécanique et microfluidique sur une même puce.

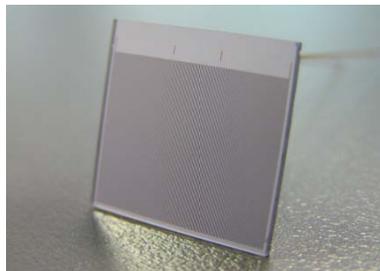


Figure I.8: Puce chromatographique de première génération.

3.2.2. Méthode non conventionnelle : La lithographie molle

La lithographie molle, plus connue sous sa désignation anglaise de « soft lithography », est une technique de microfabrication destinée à fabriquer ou reproduire des structures à partir de moules en élastomère, c'est à dire faits à partir de polymères présentant des propriétés élastiques [14-16]. Cette technique consiste à mouler un élastomère sur une surface microstructurée. L'assemblage du bloc d'élastomère est ensuite collé sur un substrat choisi. Les

interstices créés entre le substrat et l'empreinte des structures dans l'élastomère correspondent alors aux canaux microfluidiques (**Figure I.9**).

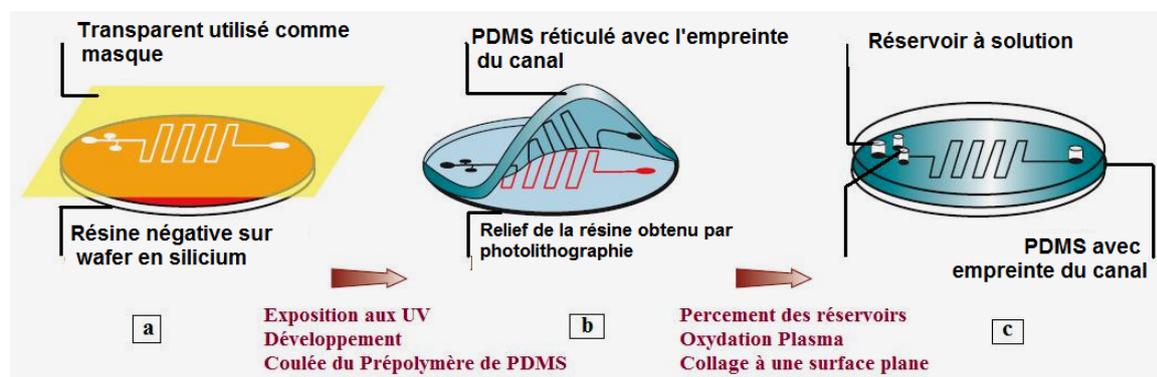


Figure I.9: Fabrication d'un dispositif microfluidique en PDMS. (a) Fabrication d'un moule par les techniques de photolithographie à partir d'un masque transparent ; (b) Moulage de l'élastomère sur le moule. (c) Après démoulage de l'élastomère réticulé, les entrées et les sorties des fluides sont créées, il ne reste alors plus qu'à assembler le dispositif sur son substrat.

Ces dispositifs développés par lithographie molle sont de plus en plus utilisés dans les divers laboratoires scientifiques ou exploités par les industriels. Cependant, leur utilisation reste limitée à la microfluidique en phase liquide et demeure inadaptée aux gaz, notamment à cause de l'élasticité du polymère.

3.3. Phases stationnaires utilisées pour les MEMS en CPG

Cette section est présentée sous forme d'une revue. Elle décrit les phases stationnaires adaptées aux puces de chromatographie en phase gazeuse allant des films de polydiméthylsiloxane aux dépôts moins conventionnels (telle la pulvérisation cathodique par exemple). Les différents types de phases stationnaires, leurs performances, leurs utilisations, leurs avantages et limitations sont largement discutés.

Review of stationary phases for microelectromechanical systems in gas chromatography: feasibility and separations

I. Azzouz · J. Vial · D. Thiébaud · R. Haudebourg ·
K. Danaie · P. Sassiati · J. Breviere

Received: 29 March 2013 / Revised: 19 June 2013 / Accepted: 21 June 2013
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013

Abstract This review covers the recent development of stationary phases for chip-based gas chromatography (GC). Portable systems for rapid and reliable analysis are urgently needed. One way to achieve this is to miniaturize the entire analysis. Because the column is the central component of the GC system and determines the feasibility and quality of separation, this review focuses on stationary phases reported in the literature and their use in different fields during the last two decades, with emphasis on different methods for introducing the stationary phase into the GC column.

Keywords Stationary phase · MEMS · Chip-based gas chromatography · Separation column

Introduction

Sample analysis is complex. The compound under investigation is usually in a matrix containing other species which

can adversely affect the measurement, and measurement is therefore only one of many steps required for complete analysis.

Miniaturization of GC is based on theoretical and practical considerations [1]. Theory predicts that reducing the dimensions of flow channels will enhance analytical performance; in practice, miniaturization also enhances analysis of small-volume samples [2, 3] and increases analysis speed [4] (short cycle time).

Commercially available portable GC analyzers [5, 6] use conventionally manufactured components whose size (20–40 cm), weight (4–30 kg), and power consumption (~200 W) often limit portability and reduce suitability for on-site use. Microelectromechanical systems (MEMS) technology enables reduction of the size of all GC components—injector, column, and detector—thus making analysis-on-a-chip feasible. To maximize effectiveness, it is important that portable and micro-GC instrumentation maintain analytical integrity. To achieve this, the primary functional units of the GC analyzer must be re-evaluated.

Trace analysis at ppm or ppb levels requires a preconcentrator. Most micro-preconcentrator and/or focuser designs are either exhaustive or equilibrium-based. Exhaustive micro-preconcentrators consist of microchannels packed with granular adsorbent [7, 8]. Equilibrium designs have a planar or complex microstructure coated with a thin film of sorbent material [9–11].

Two types of miniaturized injector are used: split/splitless or dual valve. Extremely narrow injection widths, of the order of 1–5 ms, have been achieved by use of a synchronized dual-valve injection arrangement [12], resulting in peak widths of less than 10 ms and total analysis time of less than 400 ms. Another team [13] used poly-ether-ether-ketone (PEEK) as the membrane material for a gas microvalve suitable for the harsh environments encountered in natural gas analysis. Studies of silicon micropumps and microvalves have been performed by several research groups [14–17].

Published in the special issue *Analytical Science in France* with guest editors Christian Rolando and Philippe Garrigues.

I. Azzouz (✉) · J. Vial · D. Thiébaud · R. Haudebourg · P. Sassiati
Laboratoire Sciences Analytiques, Bioanalytiques et
Miniaturisation, ESPCI ParisTech, CNRS UMR PECSA 7195,
10 rue Vauquelin, 75 005 Paris, France
e-mail: Imadeddine.azzouz@espci.fr

K. Danaie
ESIEE Paris, 2 boulevard Blaise Pascal,
93162 Noisy le Grand, France

R. Haudebourg
MEMS Technology Center, Schlumberger, 10b rue Blaise Pascal,
78990 Elancourt, France

J. Breviere
Geoservices, 127 Avenue du Bois de la Pie, Paris Nord II,
BP 67049, 95971 Roissy, France

Published online: 09 August 2013

 Springer

Temperature programming is essential for rapid separation and/or use with a wide range of boiling points, and low-power, lightweight heating techniques are required for on-site use. Convection ovens cannot be heated quickly enough by use of linear temperature ramps to achieve rapid separation by use of short columns. Thin-film resistance heaters and resistance temperature detectors (RTDs) patterned in etched silicon channels are usually suitable for rapid heating [18–21].

Micro-GC should enable portable chemical analysis on a timescale of seconds rather than minutes or hours, with sensitivity and discrimination similar to those of laboratory-based instruments. A wide variety of miniaturized chemical detectors have been studied, including chemiresistors [22–24], carbon nanotube chemicapacitors [25], and surface acoustic wave (SAW) devices [26–28]. Mass detectors based on nanoelectromechanical systems (NEMS) resonators have achieved zeptogram scale (10^{-21} g) mass sensitivity [29–31].

The first miniaturized gas analysis system, built by Terry et al. [32, 33] in the late 70s, enabled size reductions of nearly three orders of magnitude in comparison with conventional laboratory instruments. This gas chromatograph was manufactured by silicon micromachining and included, on a single wafer two inches in diameter, a simple injection valve and a 1.5-m capillary column. A thermal conductivity detector (TCD) based on a nickel film resistor was batch-fabricated on a separate silicon wafer and integrally mounted, by mechanical clamping, on the wafer containing the column (Fig. 1). However, by the early 90s this first promising test had not led to further development of related skills or technology [1].

This study introduced “planar columns”, produced by etching channels into a substrate rather than by using the capillaries

of conventional GC technology, to a wider audience. After this groundbreaking work, several groups fabricated planar GC columns by use of a variety of etching techniques then column coating. It is quite straightforward to etch channels into a silicon or glass chip. However, finding a comprehensive and reproducible method of fabrication enabling incorporation of a stationary phase inside the channel under conditions of extreme miniaturization, and production under clean-room conditions, were major challenges. First, researchers tried adjusting expertise gained from preparation of conventional columns. This led to the development of two main types of column: packed and open capillary. Columns are usually packed with molecular sieves (5X or 13X for example) or adsorbents (HayeSep, Porapak or Chromosorb). They are suitable for analysis of light multi-component mixtures, and can be used for rapid analysis because their mass capacity and phase ratio enable short columns to be used. However, use of these columns is decreasing because of their high back-pressure and the need to use frits. Examples of “open tubular columns” include WCOT (wall-coated open tubular), in which the stationary phase is deposited directly on to the surface of the wall; SCOT (support-coated open tubular), in which the stationary phase is applied to a finely powdered support; and PLOT (porous layer open tubular), in which the stationary phase is deposited on to a porous support. For liquid stationary phases, the polarity of the stationary phase can be adapted to suit the class of analyte under investigation. For hydrocarbons and other non-polar molecules OV-1 is a possible choice of stationary phase, whereas for fatty acids and alcohols DB-WAX would be appropriate.

In this paper, preparation techniques ranging from classical coating to unusual sputtering of stationary phases are reviewed, and separations are discussed.

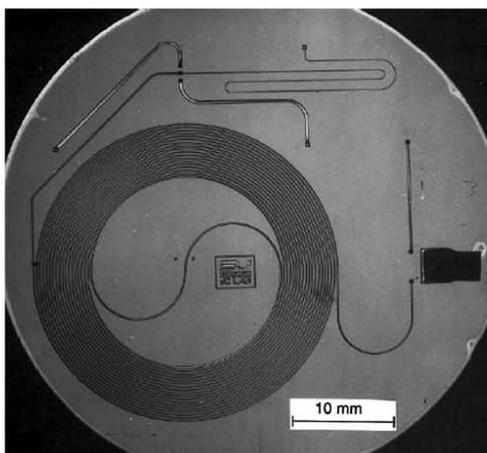


Fig. 1 Photograph of the first gas chromatograph integrated on silicon. Reprinted, with permission, from Ref. [32, 33]

Polymer-based stationary phases

Several methods have been used for depositing the stationary phase on silicon MEMS column walls. Most studies used non-polar stationary phases, for example dimethyl polysiloxane (PDMS) [34–37]. Moderately polar trifluoropropyl methyl polysiloxane has also been used [34, 35]. Vapor deposition before sealing the channel restricted the temperature of further wafer processing to the upper temperature limit of the stationary phase. Stationary phase application after sealing the channel was usually performed by liquid coating. Static coating and dynamic coating were the methods most frequently used for production of wall-coated open-tubular fused silica columns [38]. In dynamic coating, a plug of stationary phase in a suitable solvent is pushed through the column by a flow of non-reactive gas. Stationary phase film thickness can be controlled via plug velocity and the concentration of the stationary phase in the solvent. As soon as the plug is expelled from the

end of column, excess solvent is evaporated by the continuing gas flow, leaving a film of stationary phase on the wall of the fused-silica tube. There are many variants of this standard approach [38]. For static coating, the entire column is filled with the stationary phase, one end of the column is sealed, and a vacuum is applied to the open end. The liquid-vapor interface propagates as a front, moving through the column away from the low-pressure end. When the solvent has been completely pumped away, the coating is complete.

Agah et al. [39, 40] reported a microfabricated system for high-speed micro gas chromatography on a 1.2 cm² chip. The microfabricated 25-cm column was integrated with resistive heaters, temperature sensors, and capacitive pressure sensors, enabling the temperature and pressure programming and flow control necessary to achieve reproducible separations. Pressurized at 60 psi and programmed with a temperature ramp of 10 ° s⁻¹, the columns separated an eleven-component gaseous mixture (C₅-C₁₆) and four chemical warfare agent simulants (TNT, sarin, mustard gas, and C-4) in less than 10 s, yielding 625 theoretical plates. Although the authors showed their system to be feasible, the peaks produced were not separated to baseline. Consequently, this device cannot be used for quantitative analysis or for on-site applications.

Lambertus et al. [34, 36] developed a completely microfabricated and autonomous vapor analysis instrument for environmental analysis. The micro-GC instrument was composed of a preconcentrator, a vacuum pump, columns, and a chemiresistor sensor [41, 42]. Square-spiral 3-m columns were dynamically coated with a dimethylpolysiloxane or trifluoropropylmethylpolysiloxane (moderately polar) stationary phase. On the basis of coating solution viscosity and solution flow in the channel, coating thickness was estimated to be in the 1–2 μm range. An additional purpose of the study was to investigate the effects of native silicon and oxidized surface silicon on separation efficiency. Figure 2 shows isothermal chromatograms obtained from 20 volatile organic compounds (VOCs), with boiling points from 36–132.2 °C, obtained from two 3-m columns coated with two different stationary phases. Up to 8,200 theoretical plates were obtained for dimethylpolysiloxane columns, and up to 5,500 plates for trifluoropropylmethylpolysiloxane columns. The nonoxidized surface yielded approximately 1,500 more plates than the oxidized surface; however, the oxidized polar phase yielded approximately 200 more plates than the nonoxidized surface.

Nishino et al. [43] developed circular, 8.56–17.0 m long columns on MEMS chips equipped with hot plates to separate a mixture of thirteen compounds which included polar and non-polar compounds. Before coating with the liquid phase, deactivation treatment to reduce adsorption sites causing peak tailing or peak disappearance was performed by statically coating a column with 5 % phenyl 95 % dimethylpolysiloxane to give a film 0.25 μm thick. Performance was compared with those for a homemade capillary column. MEMS columns

produced approximately 4,100 plates per meter, comparable with capillary columns. However, all the peaks of the polar compound tailed, probably because of failure of the deactivation step (Fig. 3).

Radadia et al. [44] improved separation of organophosphonate and organosulfur compounds by using a 3-m MEMS column coated with 0.25 μm OV-5 as stationary phase [45]. Pyrex contains active sites which cause peak tailing as a result of unwanted adsorption. To reduce this, active sites were deactivated by use of a variety of agents, and results obtained by use of different agents were compared. Organosilicon hydride deactivation reduced microcolumn adsorption activity more than silazane and silane treatment, enabling baseline separation of nine compounds as peaks with very low asymmetry in 2 min and providing 5,500 theoretical plates m⁻¹ (Fig. 4).

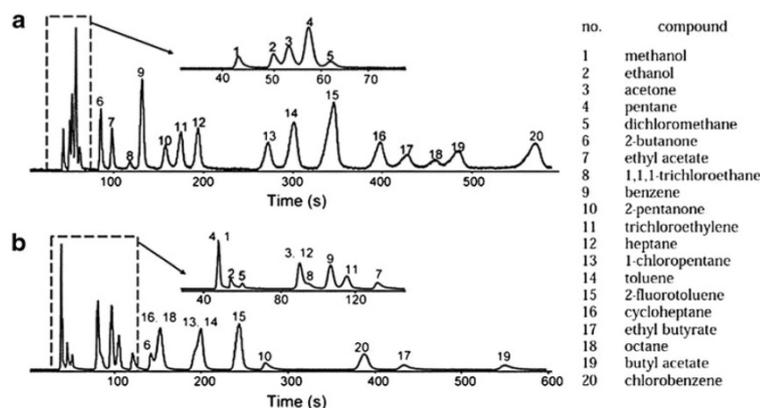
Potkay et al. [46] achieved complete separation of several benzene derivatives in less than 3 min by use of a 3-m chip column with air as carrier gas and photoionization detection (PID). The column yielded 4,900 plates. Agah [47] used a 3-m square-spiral column with pressure and temperature sensors and integrated heaters to separate twenty functionalized compounds, including benzene derivatives. The column yielded approximately 8,000 plates, and most peaks were separated to baseline in less than 5 min (Fig. 5). Sun et al. [48] used a 6-m column dynamically coated with PDMS for benzene–toluene separation. High resolution (6.33) was achieved, with peaks of ideal symmetry and 4,850 theoretical plates.

Nakai et al. [49] reported conventional coating of a 1-m serpentine MEMS column with functionalized parylene as the stationary phase. By means of a parylene-coating system, the stationary phase was deposited on both the silicon substrate and the glass lid to furnish a film 0.1–0.2 μm thick. The efficiency of the column was poor (approximately 14 plates m⁻¹), peaks overlapped, and the system was unsuitable for analysis of compounds of high boiling point or long retention time. To overcome these limitations, the authors used a semi-packed column with an array of uniform micropillars. This column was ten times more efficient than the open one, yielding approximately 170 plates m⁻¹ and enabling separation of five hydrocarbons.

Lee et al. [50] coated a 3.2-m chip column with a Carbowax stationary phase. The serpentine column was equipped with a platinum micro-heater to keep it at 85 °C. This system was used to separate four volatile organic compounds. Although the column yielded up to 8,000 plates, none of the chromatograms presented by the authors showed baseline separation. The authors tried to separate VOCs pair-by-pair, but without success.

Lambertus et al. [35] combined a non-polar and a moderately polar column (pseudo two-dimensional (2D) system) in series to separate VOC critical pairs by use of a stop-flow programmable valve. When the valve was closed, effluent passed directly from the first to the second column. When the

Fig. 2 Isothermal chromatograms at 22 °C of a 20-component mixture with hydrogen as carrier gas, using channels coated with (a) dimethyl polysiloxane and (b) trifluoropropylmethyl stationary phases. For (a) the native silicon column was used, and for (b) the oxidized silicon column was used. *Insets* show the early-eluting peaks on expanded time scales. Reprinted, with permission, from Ref. [34]



valve was open, both ends of the first column were at the inlet pressure, meaning flow stopped in this column and increased flow was obtained in the second column (Fig. 6, left). Consequently, between-pair selectivity of the ensemble chromatogram was greatly enhanced. Figure 6, right, shows the effect of stop-flow pulse time on peak separation.

Halliday et al. [51] reported the early development of a microfabricated comprehensive GC system which separated VOCs by use of glass-chip columns formed by coupling a dynamically coated 7.5-m column (PDMS) and a statically coated 1.4-m column (50 % phenylmethylpolysiloxane). The system used an on-chip differential modulator. The PDMS column was used to separate benzene derivatives and a C₅–C₈ hydrocarbon fraction, by use of GC–flame ionization detection (FID) and GC–PID systems, respectively. The system was then used to separate a mixture of pentane, hexane, cyclohexane, toluene, ethylbenzene, *p*-xylene, *o*-xylene, and nonane. Although the feasibility

of 2D separation was demonstrated, it could be performed in one dimension.

Whiting et al. [52] reported the first combination of microfabricated GC columns with pneumatic modulation to achieve high-speed comprehensive 2D gas chromatography (GC×GC) by use of microfabricated components. A PDMS 90-cm column (first dimension) and a Carbowax 30-cm column (second dimension) coupled to a nanoelectromechanical (NEMS) resonator were used for high-speed analysis of a variety of polar compounds (Fig. 7). The largest number of theoretical plates achieved was 4,500 plates m⁻¹, for *n*-decane.

PDMS and derivatives have been used as stationary phases in a wide variety of chip-based gas chromatography applications. Traditional static and dynamic coating are the most common types of deposition reported for open-tubular columns. Film thickness is not uniform in each part of the column. The reduced retention achieved by thinner films results in poor separation of some early-eluting components,

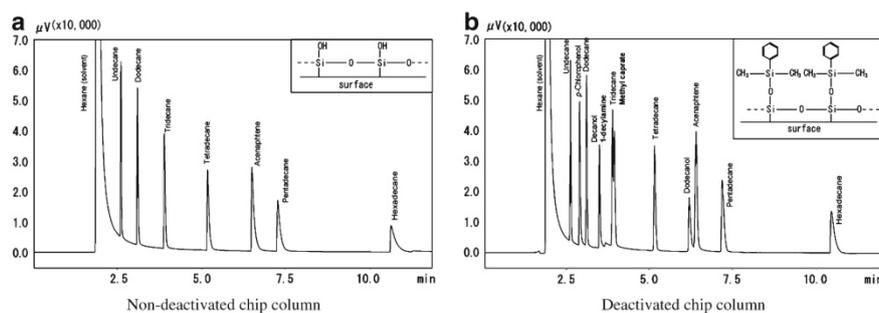


Fig. 3 Chromatograms obtained from two chip columns showing the effect of deactivation on separation of a test mixture. Reprinted, with permission, from Ref. [43]

Review of stationary phases for MEMS-based GC

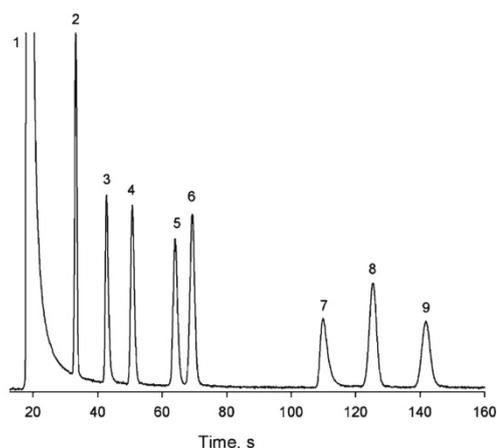


Fig. 4 Isothermal chromatogram at 25 °C of test mixture on deactivated 3-m OV-5 MEMS column, using helium as carrier gas at a velocity of 20 cm s⁻¹. 1, 2-chloro-2-methylpropane, 2, ethyl ether, 3, isooctane, 4, diisopropyl sulfide, 5, chloroethyl methyl sulfide, 6, nonane, 7, dimethyl methyl phosphonate, 8, isopropane sulfonyl chloride, 9, decane. Reprinted, with permission, from Ref. [44]

and the thicker films used to retain light compounds promote rapid phase degradation when temperature programming is used. This kind of column is therefore unsuitable for separation of light compounds, for example light hydrocarbons or permanent gases; however, subambient temperature can be used to retain highly volatile compounds.

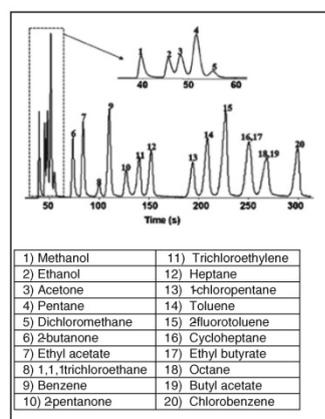


Fig. 5 Chromatograms achieved by use of a 3 m MEMS column with air as carrier gas, using an isothermal run at 30 °C for 1 min followed by temperature programming of 5 ° min⁻¹ for 5 min. Reprinted, with permission, from Ref. [46]

Single-wall carbon nanotubes (SWCNT)

Soon after their discovery in 1991 [53], carbon nanotubes (CNTs) received much attention because of their unique geometry, chemical stability, and high surface-to-volume ratio. Many groups investigated the behavior of carbon nanotubes and fullerenes as stationary phases in both packed and open-tubular columns [54–56]. Low-volume injection and a short separation column with fast resistive heating are crucial for rapid separation, and high thermal stability makes the carbon nanotube stationary phase ideal for temperature-programmed separation. Kong et al. [57] integrated carbon nanotubes into a conventional microstructure, obtaining a new type of nano-scale device (catalytically processed), and developed a strategy to synthesize, isolate, manipulate, and connect individual nanotubes by use of chemical vapor deposition.

Stadermann et al. [58] successfully used SWCNTs as a stationary phase by means of chemical vapor deposition (CVD) in a microfabricated GC column. An integrated heater for temperature programming and a synchronized dual-valve system for rapid injection were used. Two test mixtures were used: an alkane series (C₆–C₁₀) and a mixed functional group (methanol, anisole, and 2-pentanone). Rapid isothermal separations were achieved at 140 °C and were complete within 0.4 s; however, the peaks overlapped. This problem was solved by reducing the initial temperature in temperature programming. This enabled analyte separation in less than 1 s, in a 100 μm × 100 μm × 50 cm column with rapid temperature programming of up to 60 ° s⁻¹ from 90 °C. Despite good separation, the visible non-uniformity of the SWCNT phase reduced separation efficiency and hence limited device performance. The space between nanotube “tangles” contributed to substantial band broadening.

Following on from the above study, the same research team [59] addressed this phase non-uniformity by developing a new process to produce a highly uniform mat of CNT phase (Fig. 8). This new growth procedure was combined with a more effective bonding technique, intended to prevent damage to nanotubes during bonding and then deactivate the glass surface. Analyte mass transfer across the narrow channel (50 μm × 50 μm × 30 cm) should be extremely rapid, minimizing potential band broadening resulting from coating on one channel wall only. To demonstrate the efficiency of this device, a mixture of *n*-hexane, *n*-octane, *n*-nonane, *n*-decane, and *n*-undecane was separated in a bare silicon chip (without CNTs) at 50 and at 100 °C. It was found that the silicon chip without CNTs did not significantly contribute to *n*-alkane separation. In contrast, the CNTs–micro-GC chip enabled complete separation of *n*-decane and *n*-undecane at 50 °C in less than 10 s, with good efficiency, and at 100 °C in less than 2 s, but with overlapping peaks. The micro-GC chip was then equipped with a 26 ° s⁻¹ temperature-programming system, and complete separation of all analytes was achieved in less than 2.5 s, with good resolution and signal-to-noise ratio.

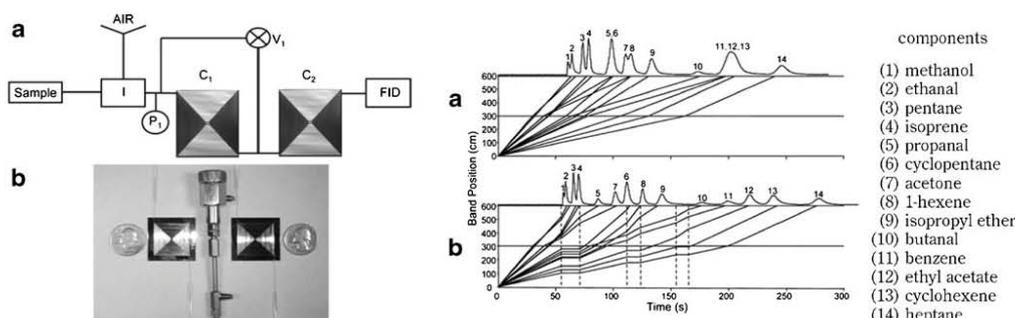


Fig. 6 *Left*: apparatus for stop-flow selectivity: (a) schematic diagram of apparatus design, (b) photograph. *Right*: band position vs. time and corresponding chromatograms of the 14-component test mixture: (a) no stop-flow pulses, (b) three pulses. Reprinted, with permission, from Ref. [35]

Minimizing the space between nanotube tangles reduced peak tailing from 66 % (*n*-hexane) to 98 % (*n*-octane). The *n*-octane fraction was more fully retained. It was, however, difficult to reduce the dead volumes which are the main source of extra-column band broadening. Figure 9 shows chromatograms of C_6 – C_{11} separation achieved under isothermal and temperature-programmed conditions.

Separation efficiency is determined by the degree of broadening of a solute band as it traverses the column. One source of band broadening is solute mass transfer in the stationary phase, meaning separation efficiency increases as the thickness of the CNT stationary phase layer decreases. A thinner film also assists easy elution of highly retained solutes and

high-boiling-point compounds. At the cost of low retention factors, Nakai et al. [60] synthesized a thin CNT layer. A 1-m column was used, instead of the 30-cm or 50-cm columns used in previous work, and serpentine geometry was used, in accordance with Radadia et al. [61], who demonstrated that serpentine GC columns contribute less to band broadening than do spiral columns, and therefore have greater separation efficiency. The column achieved $2,500 \text{ plates m}^{-1}$, which is the highest separation efficiency ever reported for a micro-GC column with SWCNT stationary phase.

SWCNT stationary phases have good separation ability for *n*-alkanes and other functionalized analytes, because their chemical and thermal stability mean no functionalization is required. CNTs are useful for rapid temperature-programmed separation. However, their performance is limited by the fabrication difficulty of depositing CNTs on all four sides of the channel, which is necessary to increase efficiency. Columns with CNT suffer from poor separation of high-boiling-point compounds, which is often attributed to the thickness of the CNT layer.

Gold layers

In the separation sciences, nanoparticles have been used as stationary phases to provide high separation efficiency for a variety of analytes. Because the nanoparticles are too small to be packed into the column, they are usually used as pseudostationary phases to enhance separation [62, 63]. Gold nanoparticles have become increasingly popular because of their long-term stability, high surface-area-to-volume ratio, and ease of chemical modification. Use of gold also enables a variety of functional groups to be incorporated into the monolayer [64], providing a versatile way to achieve different surface properties for different μ GC applications. Gold has been successfully used in a variety of separation methods, including capillary electrophoresis [65, 66] and gas chromatography [67–70].

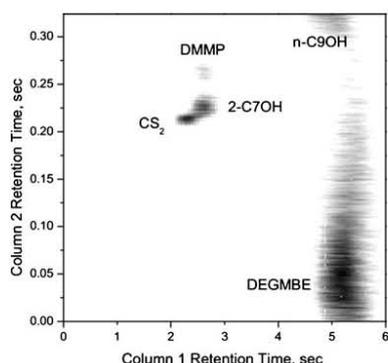
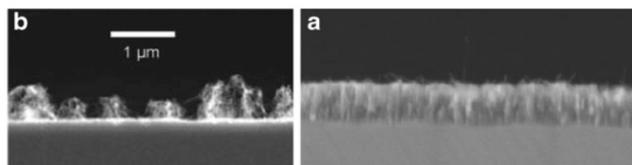


Fig. 7 Demodulated GC \times GC contour plot of separation of dimethyl methylphosphonate, *DMMP*; diethylene glycol monobutyl ether, *DEGMBE*; isooctanol, *n*-nonanol, and carbon disulfide. Contour axis in volts, with darker gray scale values corresponding to larger relative frequency shifts of the resonator detector. Reprinted, with permission, from Ref. [52]

Review of stationary phases for MEMS-based GC

Fig. 8 Scanning electron microscopy images of the SWCNT GC channel. **(b)** Old process [58] **(a)** New process [59]. Reprinted with permission from Refs. [58] and [59]



Zareian-Jahromi et al. [71] investigated a new stationary phase, based on depositing monolayer-protected gold in ultra-narrow single-capillary (SCC) and multicapillary (MCC) microfabricated 25-cm GC columns. The stationary phase was achieved via electrodeposition of the functionalized gold layer on the walls of four channels. This step was optimized to obtain a layer of regular and adjustable thickness (250 nm–2 μm). Figure 10 shows the effect of current density on uniformity and deposition quality. Smaller current density yielded better uniform coverage.

When gold deposition had been optimized, the column was filled with a solution of octadecylthiol. Separation efficiency increased as channel width decreased. The four channel columns (MCC, 65 μm width) yielded up to 7,700 plates. The 25 μm wide column with a monolayer-protected gold (MPG) stationary phase yielded 20,000 plates m⁻¹ for dodecane as solute and had a retention factor greater than ten. This was the first time a research group had achieved high-performance separation of concentrated samples in MCCs. To demonstrate the efficiency of the instrument, a mixture of *n*-nonane, *n*-decane, *n*-dodecane, *n*-butadecane, and *n*-hexadecane was separated by use of a conventional GC system with an FID.

Zareie et al. [72] fabricated eight and 16-channel columns etched on silicon. Monolayer-functionalized gold was deposited by use of a method described elsewhere [71], and the columns were used to separate *n*-alkanes from *n*-nonane to *n*-heptadecane. Kinetic characteristics were compared by

probing with dodecane. Maximum plate numbers for 8 and 16-channel MCC were 6,800 and 6,200 plates m⁻¹, respectively; doubling the number of channels therefore had little effect on peak broadening. Figure 11 shows the separation of *n*-alkanes at 5 psi inlet pressure. Both columns, coated with functionalized electroplated gold successfully separated all the analytes in less than 2 min. Although results were promising, a disadvantage is that nonselective deposition meant that the fabrication process required mechanical removal of gold from the upper surface. This step was regarded as a factor limiting achievement of a high-yield process, because it could have damaged the very thin and narrow fluidic channels of the μMCCs.

Shakeel et al. [73] developed a method to resolve the problem of gold removal from the top surface. Two different, highly reproducible single-step selective methods of deposition of the target layer inside the 16-channel column were described: single-doped self-patterning (SDSP) and double-doped self-patterning (DDSP) methods. The SDSP method uses novel electroplating conditions to self-pattern gold on the vertical sidewalls only, leaving the horizontal surfaces clear, whereas DDSP completely covers the interior surfaces of the microchannels (Fig. 12).

Columns thus obtained were first tested for their capacity for chromatographic separation and to determine the contribution of the gold layer toward this. A chromatogram obtained after injection of a sample containing an *n*-alkane mixture clearly showed the gold surface could not separate

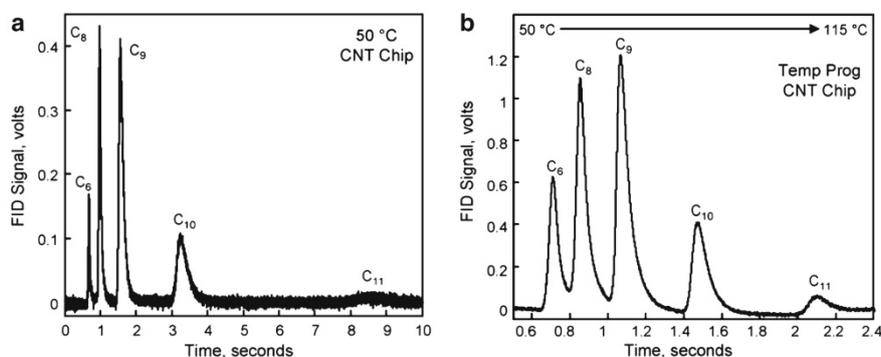
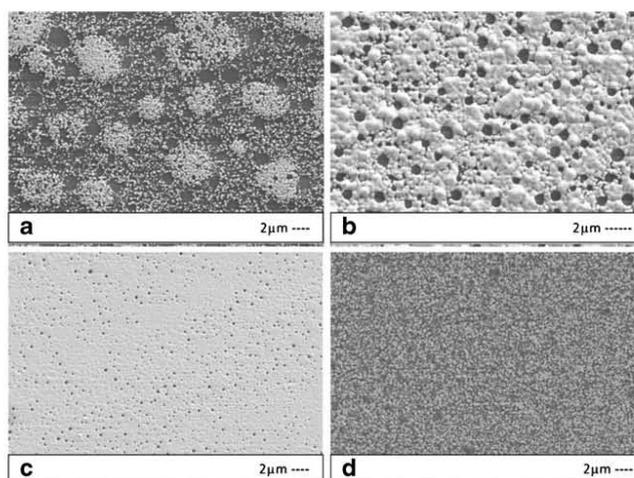


Fig. 9 Isothermal and temperature-programmed separation of a five-compound *n*-alkane mixture by use of a CNT chip-column. **(a)** Isothermal separation, 50 °C, **(b)** Temperature-programmed separation,

26 ° s⁻¹. All data obtained by use of H₂ as carrier gas at 10 psi [56]. Reprinted, with permission, from Ref. [59]

Fig. 10 SEM images showing the effect of current density, J , and correction factor, α , on deposition quality. (a) Poor coverage (b) Reticulated coverage (c) Good coverage with small grains (d) Good coverage with large grains. Reprinted, with permission, from Ref. [71]



the constituents of the sample mixture. Both types of column were then functionalized by use of octadecanethiol and tested with a mixture of eight linear alkanes. Figure 13 shows chromatograms obtained by use of both SDSP and DDSP methods.

Columns fabricated by use of the SDSP method were able to retain smaller sample volumes, but at the expense of lower

chromatographic resolution. Devices produced by use of the DDSP scheme had high fabrication yield and better resolution. Maximum plate numbers of 5,400 plates m^{-1} and 7,300 plates m^{-1} were obtained for SDSP and DDSP-fabricated columns, respectively, under the same optimum pressure. Gold layers were easily chemically modified. Shakeel et al. [74] also developed a method for reconfiguring columns.

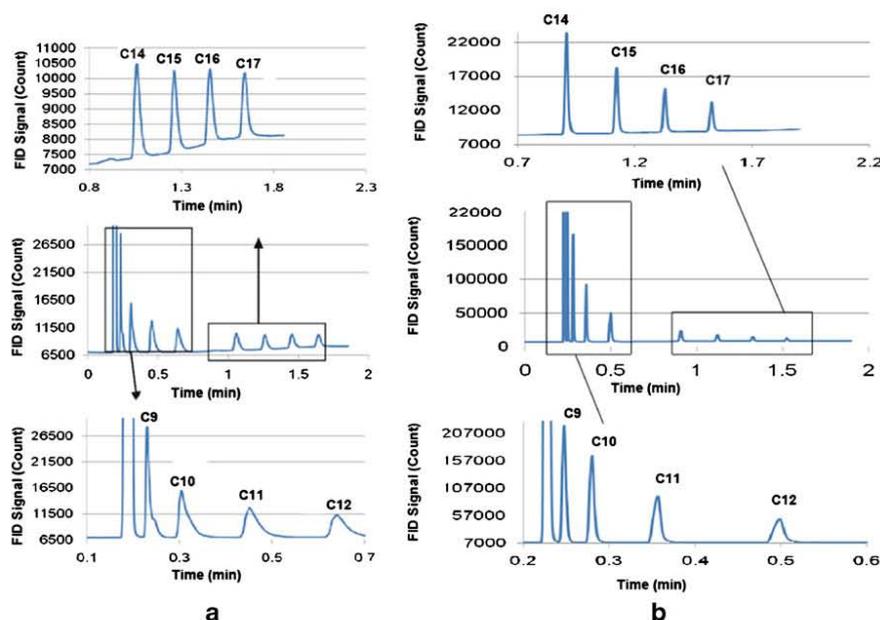


Fig. 11 *n*-alkane separation on (a) eight-channel μ MCC and (b) 16-channel μ MCC, inlet pressure 5 psi. Reprinted, with permission, from Ref. [72]

Review of stationary phases for MEMS-based GC

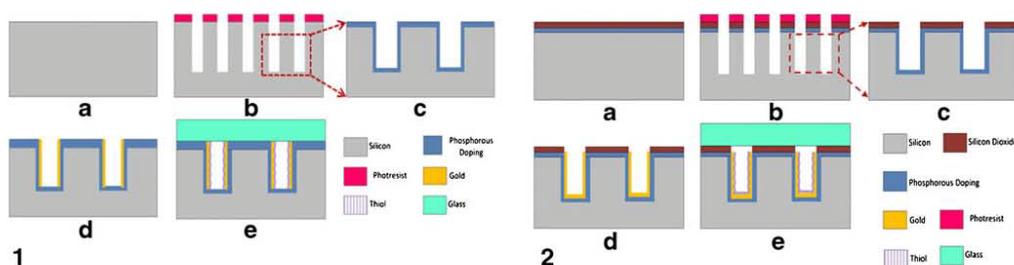


Fig. 12 Process flow for fabrication of μ MCCs by use of: (1) SDSP: (a) Silicon. (b) DRIE. (c) Phosphorus diffusion. (d) Seedless gold electroplating. (e) Anodic bonding and thiol deposition; (2) DDSP: (a) Phosphorus diffusion and PECVD oxide deposition. (b) DRIE. (c)

Second phosphorus diffusion. (d) Seedless gold electroplating. (e) Anodic bonding and thiol deposition. Reprinted, with permission, from Ref. [73]

First, the gold surface was functionalized by use of octadecyl thiol, after which the column achieved *n*-alkane separation (*n*-pentane to *n*-heptadecane) in less than 4 min. The octadecyl thiol layer was then removed by exploiting its instability at high temperature in decalin solution [75], and replaced by the highly polar 6-mercapto-1-hexanol. Under these conditions the column achieved separation of the *n*-alkanes in less than 4 min, and resolved a mixture of *n*-alcohols comprising butanol, pentanol, heptanol, octanol, and nonanol in 2 min.

Use of gold stationary phases has furnished interesting results. The relative ease with which gold layers can be functionalized means a variety of functional groups can be incorporated, enabling separation of different categories of analyte (usually alkanes and alcohols). However, uniformity and quality of deposition depends essentially on current density. Additionally, whether these stationary phases are suitable for separation of light compounds, for example light hydrocarbons, has not been reported.

Silica and carbon graphite sputtering

Vial et al. proposed another method for inserting the stationary phase into chip columns [76]. Sputtering was adapted from a conventional microfabrication technique widely used in electronics for deposition of metals and dielectrics, here used to create a porous silica layer in MEMS-based GC columns. By varying the duration of the sputtering process, sputtered silica layers of different thickness were produced. Figure 14 shows isothermal chromatograms obtained from light hydrocarbons (methane, ethane, propane, and butane) on silica layers of different thickness. When ethane was used as solute (retention factor approximately 0.09), the thinnest layer ($0.75\ \mu\text{m}$) yielded up to 2,500 theoretical plates for hydrocarbon separation (Fig. 14).

Although a thicker stationary phase helps to increase retention, loss of separation efficiency is a disadvantage. To overcome this, the same group used a semi-packed column with high-aspect-ratio pillars [77]. The objective was to

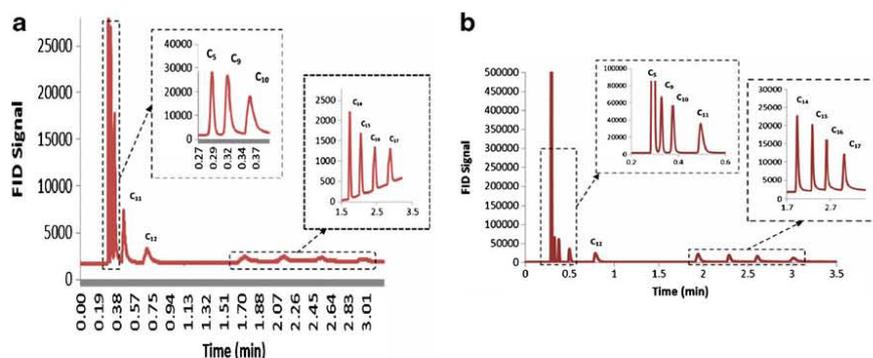


Fig. 13 (a) Chromatogram of nine alkanes obtained by use of the SDSP method (initial temperature $50\ ^\circ\text{C}$ for 0.7 min, final temperature $120\ ^\circ\text{C}$, temperature increase $70\ ^\circ\text{min}^{-1}$, inlet pressure $10\ \text{lb}\ \text{in}^{-2}$ for 1.7 min,

pressure program $15\ \text{lb}\ \text{in}^{-2}\ \text{min}^{-1}$ after 1.7 min, split ratio 100:1); (b) Chromatogram of nine alkanes obtained by use of the DDSP method. Same conditions as for (a). Reprinted, with permission, from Ref. [73]

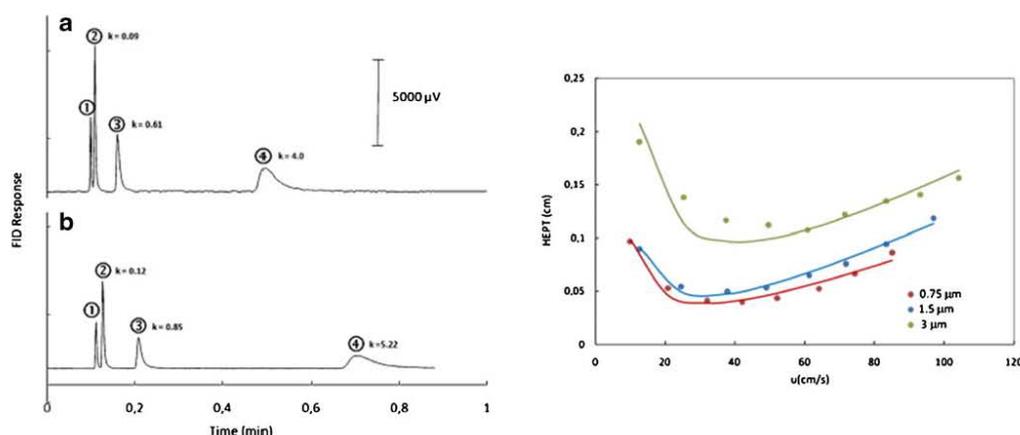


Fig. 14 Left: Separation of light hydrocarbons (1, methane; 2, ethane; 3, propane; 4, butane) on MEMS column ($75\ \mu\text{m}\times 100\ \mu\text{m}\times 220\ \text{cm}$) obtained by silica sputtering. Injected volume $2\ \mu\text{L}$, split ratio 200. MEMS column inside the GC oven: (a) coating thickness $\sim 0.75\ \mu\text{m}$; carrier gas He at 20 psi; $30\ ^\circ\text{C}$; linear velocity $42\ \text{cm s}^{-1}$; (b) coating thickness $\sim 1.5\ \mu\text{m}$; carrier gas He at 15 psi; $30\ ^\circ\text{C}$; linear velocity

$37\ \text{cm s}^{-1}$. Right: kinetic evaluation of silica-sputtered MEMS column ($75\ \mu\text{m}\times 100\ \mu\text{m}\times 220\ \text{cm}$) for three silica film coatings of different thickness (approximately $0.75\ \mu\text{m}$, $1.5\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m}$). Solute: ethane, injected volume $2\ \mu\text{L}$, split ratio 200:1. Carrier gas: He. Temperature: ambient temperature. Reprinted, with permission, from Ref. [76]

increase retention by increasing the surface area without modifying coating thickness. Separation was greatly improved, and semi-packed columns yielded up to 5,000 theoretical plates. These results are in agreement with those of Nishiyama et al. [78], who investigated the effect of the density of square micropillars in semi-packed columns and revealed that high-pillar-density columns were more efficient than low-pillar-density columns. Figure 15 shows a light alkane isothermal chromatogram, and kinetic comparison of open and semi-packed columns.

To shorten analysis times, Haudebourg et al. [79] equipped silica-sputtered columns with sputtered platinum filaments to enable high-speed and low-power temperature programming and a Peltier device for fast cooling; they achieved C_1 – C_5 *n*-alkane separation in 7 s instead of 50 s. An important feature was heating by use of the resistive filament, which was more than ten times faster than is usual for conventional GC (GC Agilent 7820A maximum heating was $1.5\ ^\circ\text{s}^{-1}$), with much lower power consumption than conventional GC ovens and a shorter cooling period. Heating from $13\ ^\circ\text{C}$ to $220\ ^\circ\text{C}$ at up to $20\ ^\circ\text{s}^{-1}$ was achieved with 40 W power consumption, and cooling from $200\ ^\circ\text{C}$ to below ambient was achieved in less than 60 s with 10 W power consumption. This enabled successful separation of heavier alkanes (up to C_9), both cyclic and isomers [79]. This improved separation efficiency (Fig. 16) could be further enhanced by extension to semi-packed columns.

The same team [79] investigated use of sputtered graphite instead of silica to overcome retention limitations for very

light alkanes. Graphite is well known to be highly retentive for alkanes, and graphite-sputtered columns had very strong retention, enabling complete baseline separation of methane and ethane under harsh conditions, at temperatures of up to $100\ ^\circ\text{C}$.

A rapid heating system combined with silica-sputtering in a semi-packed column has led to promising results, especially for separation of light hydrocarbons (C_1 – C_5), and enables new methods of column fabrication. Sputtering enables preparation of a comprehensive range of reproducible columns, making the method suitable for mass production. Investigation of other qualities, including porosity and surface area, is required to relate the structure of the material to its chromatographic performance. Materials other than silica should be considered. Heating and cooling systems must be improved to enable rapid separation and cooling during routine analysis cycles.

Miscellaneous

Zampolli et al. [80] packed a 50-cm MEMS column with Carbograph 2+0.2 % Carbowax as stationary phase. The authors developed an innovative automated device for real-time monitoring of aromatic volatile compounds at sub-ppb concentrations by combining a MEMS preconcentrator cartridge, a 50 cm MEMS column, and a very high-sensitivity metal oxide sensor (MOX). Promising laboratory trial results and successful real-world cross-validation were achieved (Fig. 17).

By use of packing techniques, Sklorz et al. [81] recently developed a micro-GC system with an integrated SnO_2 metal

Review of stationary phases for MEMS-based GC

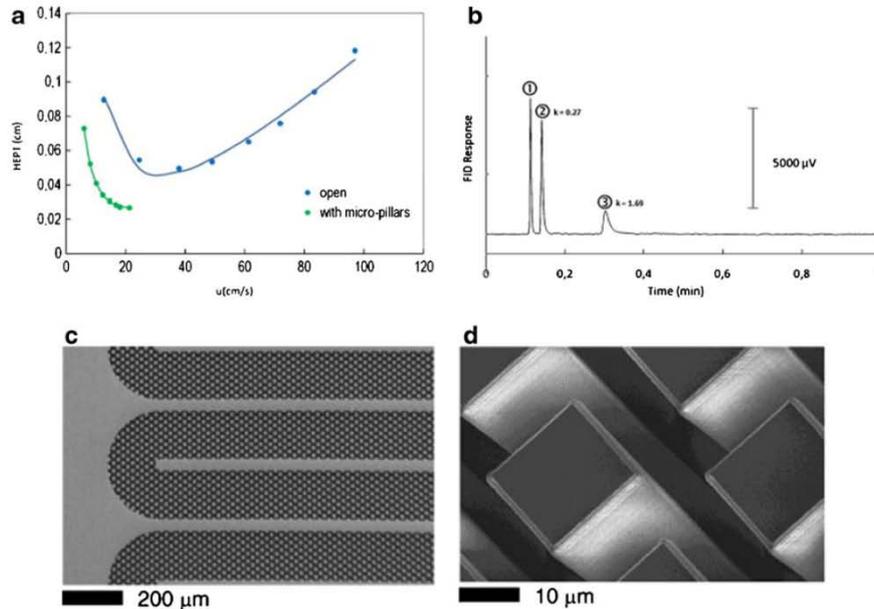


Fig. 15 (a) Kinetic comparison of open and semipacked silica-sputtered MEMS columns ($75\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m} \times 220\ \text{cm}$) coated with a $1.5\text{-}\mu\text{m}$ -thick silica film. Solute: ethane, injected volume $2\ \mu\text{L}$, split ratio 200. Carrier: He. Temperature: ambient temperature. (b) Separation of light hydrocarbons: 1, methane; 2, ethane; 3, propane. Semipacked MEMS column ($225\ \mu\text{m} \times 125\ \mu\text{m} \times 110\ \text{cm}$) with pillars

($17\ \mu\text{m} \times 17\ \mu\text{m} \times 125\ \mu\text{m}$), sputtered silica, injected volume $2\ \mu\text{L}$, split ratio 5:1. MEMS column inside the GC oven; coating thickness $\sim 1.5\ \mu\text{m}$; carrier gas He at 100 psi; $30\ ^\circ\text{C}$; linear velocity $21\ \text{cm s}^{-1}$. (c) SEM image of a microchannel with particle-like micropillars. (d) Magnified view of the micropillars coated with a silica film. Reprinted, with permission, from Ref. [76]

oxide detector. A mixture containing CO_2 , methane, ethane, and ethylene was separated by use of a 75-cm MEMS spiral column, with air as carrier gas. To accelerate separation, the

column was equipped with sputtered resistance of $10\ \Omega$. The system enabled separation of the aforementioned gas mixture in approximately 8 min at $65\ ^\circ\text{C}$. The column was packed with Carboxen 1000 at $0.49\ \text{g cm}^{-3}$ density, and yielded approximately 900 plates.

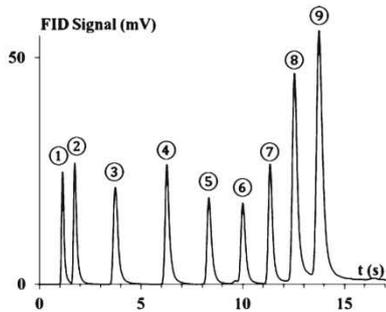


Fig. 16 Temperature-programmed separation of light linear alkanes on a silica-sputtered microcolumn: 1, methane; 2, ethane; 3, propane; 4, butane; 5, pentane; 6, hexane; 7, heptane; 8, octane; 9, nonane. $T_{\text{ambient}}=30\ ^\circ\text{C}$, $T_{\text{initial}}=15\ ^\circ\text{C}$, $\text{ramp}=15\ ^\circ\text{s}^{-1}$, $T_{\text{limit}}=200\ ^\circ\text{C}$, $d=1.2\ \text{mL min}^{-1}$, $V_{\text{inj}}=5\ \text{nL}$; column $2.2\ \text{m} \times 100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$, sputtered silica $3\ \mu\text{m}$. Reprinted, with permission, from Ref. [79]

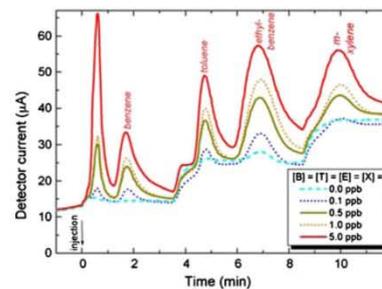


Fig. 17 Typical chromatogram of laboratory mixture obtained by use of a 50-cm MEMS column packed with Carbowax. Reprinted, with permission, from Ref. [80]

Conclusion

The number of MEMS–gas chromatography applications has increased substantially over the past decade. Many alternatives to standard PDMS coating have been developed, promising results have been obtained, and performances are comparable with, and sometimes better than, those of commercial columns. New MEMS-technology-suitable processes are needed, as are new methods of mass production [82]. Few commercial devices have been built, and none use MEMS technology for the three main GC components injector, column, and detector. Moreover, these “handheld” devices require gas and electricity supplies. Future micro-GC designs should reduce the size and weight of the instrument by modification of the injector and detector, and should not be dependent on gas and electricity supplies. Much effort is required to fully develop micro-total analysis systems and to realize their potential for use in different fields, including air monitoring, industrial processes, and use at airports. Use of air as carrier gas and of low-energy-consumption components will lead to the development of autonomous devices.

References

- Brown PR, Grushka E (1993) *Advances in Chromatography*, vol 33. Marcel Dekker
- Olefirowicz TM, Ewing AG (1990) Capillary electrophoresis in 2 and 5 μm diameter capillaries: application to cytoplasmic analysis. *Anal Chem* 62(17):1872–1876. doi:10.1021/ac00216a026
- Swerdlow H, Zhang JZ, Chen DY, Harke HR, Grey R, Wu S, Dovichi NJ, Fuller C (1991) Three DNA sequencing methods using capillary gel electrophoresis and laser-induced fluorescence. *Anal Chem* 63(24):2835–2841. doi:10.1021/ac00024a006
- Monnig CA, Jorgenson JW (1991) On-column sample gating for high-speed capillary zone electrophoresis. *Anal Chem* 63(8):802–807. doi:10.1021/ac00008a013
- Capillarity induced negative pressure of water plugs in nanochannels (2003) *Nano Lett* 3:3
- Capillary filling speed of water in nanochannels (2004) *Appl Phys Lett* 85(15):3274
- Wei-Cheng T, Chan HKL, Chia-Jung L, Pang SW, Zellers ET (2005) Multiple-stage microfabricated preconcentrator–focuser for micro gas chromatography system. *J Microelectromech Syst* 14(3):498–507. doi:10.1109/jmems.2005.844842
- Grácia I et al (2008) Sub-ppm gas sensor detection via spiral μ -preconcentrator. *Sensors Actuators B Chem* 132(1):149–154. doi:10.1016/j.snb.2008.01.019
- Davis CE, Ho CK, Hughes RC, Thomas ML (2005) Enhanced detection of m-xylene using a preconcentrator with a chemiresistor sensor. *Sensors Actuators B Chem* 104(2):207–216. doi:10.1016/j.snb.2004.04.120
- Alfeeli B, Cho D, Ashraf-Khorassani M, Taylor LT, Agah M (2008) MEMS-based multi-inlet/outlet preconcentrator coated by inkjet printing of polymer adsorbents. *Sensors Actuators B Chem* 133(1):24–32. doi:10.1016/j.snb.2008.01.063
- Wei-Cheng T, Pang SW, Chia-Jung L, Zellers ET (2003) Microfabricated preconcentrator–focuser for a microscale gas chromatograph. *J Microelectromech Syst* 12(3):264–272. doi:10.1109/jmems.2003.811748
- Hope JL, Johnson KJ, Cavelti MA, Prazen BJ, Grate JW, Synovec RE (2003) High-speed gas chromatographic separations with diaphragm valve-based injection and chemometric analysis as a gas chromatographic “sensor”. *Anal Chim Acta* 490(1–2):223–230. doi:10.1016/S0003-2670(03)00670-6
- Nachef K, Bourouina T, Marty F, Danaie K, Bourlon B, Donzier E (2010) Microvalves for Natural-Gas Analysis With Poly Ether Ether Ketone Membranes. *J Microelectromech Syst* 19(4):973–981. doi:10.1109/jmems.2010.2055547
- Smits JG (1990) Piezoelectric micropump with three valves working peristaltically. *Sensors Actuators A Phys* 21(1–3):203–206. doi:10.1016/0924-4247(90)85039-7
- van Lintel HTG, van De Pol FCM, Bouwstra S (1988) A piezoelectric micropump based on micromachining of silicon. *Sensors Actuators* 15(2):153–167. doi:10.1016/0250-6874(88)87005-7
- Van de Pol FCM, Van Lintel HTG, Elwenspoek M, Fluitman JHH (1990) A thermopneumatic micropump based on micro-engineering techniques. *Sensors Actuators A Phys* 21(1–3):198–202. doi:10.1016/0924-4247(90)85038-6
- Esashi M (1990) Integrated micro flow control systems. *Sensors Actuators A Phys* 21(1–3):161–167. doi:10.1016/0924-4247(90)85031-X
- Smith PA (2012) Person-portable gas chromatography: Rapid temperature program operation through resistive heating of columns with inherently low thermal mass properties. *J Chromatogr A* 1261:37–45. doi:10.1016/j.chroma.2012.06.051
- Wang A, Tolley HD, Lee ML (2012) Gas chromatography using resistive heating technology. *J Chromatogr A* 1261:46–57. doi:10.1016/j.chroma.2012.05.021
- Robertson JK (2001) A vertical micromachined resistive heater for a micro-gas separation column. *Sensors Actuators A Phys* 91(3):333–339. doi:10.1016/S0924-4247(01)00604-5
- Hong-seok N, Hesketh PJ, Frye-Mason GC (2002) Parylene gas chromatographic column for rapid thermal cycling. *J Microelectromech Syst* 11(6):718–725. doi:10.1109/jmems.2002.805052
- Lu C-J, Steinecker WH, Tian W-C, Oborny MC, Nichols JM, Agah M, Potkay JA, Chan HKL, Driscoll J, Sacks RD, Wise KD, Pang SW, Zellers ET (2005) First-generation hybrid MEMS gas chromatograph. *Lab Chip* 5(10):1123–1131
- Loneragan MC, Severin EJ, Doleman BJ, Beaber SA, Grubbs RH, Lewis NS (1996) Array-Based Vapor Sensing Using Chemically Sensitive, Carbon Black–Polymer Resistors. *Chem Mater* 8(9):2298–2312. doi:10.1021/cm960036j
- Albert KJ, Lewis NS, Schauer CL, Sozning GA, Stitzel SE, Vaid TP, Walt DR (2000) Cross-Reactive Chemical Sensor Arrays. *Chem Rev* 100(7):2595–2626. doi:10.1021/cr980102w
- Snow ES, Perkins FK, Houser EJ, Badescu SC, Reinecke TL (2005) Chemical Detection with a Single-Walled Carbon Nanotube Capacitor. *Science* 307(5717):1942–1945. doi:10.1126/science.1109128
- Lewis PR, Manginell RP, Adkins DR, Kottenstette RJ, Wheeler DR, Sokolowski SS, Trudell DE, Byrnes JE, Okandan M, Bauer JM, Manley RG, Frye-Mason C (2006) Recent advancements in the gas-phase MicroChemLab. *Sensors J IEEE* 6(3):784–795. doi:10.1109/jsen.2006.874495
- Grate JW, Rose-Pehrsson SL, Venezky DL, Klusty M, Wohltjen H (1993) Smart sensor system for trace organophosphorus and organosulfur vapor detection employing a temperature-controlled array of surface acoustic wave sensors, automated sample preconcentration, and pattern recognition. *Anal Chem* 65(14):1868–1881. doi:10.1021/ac00062a011
- Grate JW (2000) Acoustic Wave Microsensor Arrays for Vapor Sensing. *Chem Rev* 100(7):2627–2648. doi:10.1021/cr980094j

Review of stationary phases for MEMS-based GC

29. Yang YT, Callegari C, Feng XL, Ekinci KL, Roukes ML (2006) Zeptogram-Scale Nanomechanical Mass Sensing. *Nano Lett* 6(4):583–586. doi:10.1021/nl052134m
30. Chiu H-Y, Hung P, Postma HWC, Bockrath M (2008) Atomic-Scale Mass Sensing Using Carbon Nanotube Resonators. *Nano Lett* 8(12):4342–4346. doi:10.1021/nl802181c
31. Li M, Myers EB, Tang HX, Aldridge SJ, McCaig HC, Whiting JJ, Simonson RJ, Lewis NS, Roukes ML (2010) Nanoelectromechanical Resonator Arrays for Ultrafast, Gas-Phase Chromatographic Chemical Analysis. *Nano Lett* 10(10):3899–3903. doi:10.1021/nl101586s
32. Terry SC, Jerman JH, Angell JB (1979) A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer. *Electron Devices. IEEE Trans* 26(12):1880–1886. doi:10.1109/ed.1979.19791
33. Terry SC (1975) A gas chromatography system fabricated on a silicon wafer using integrated circuit technology. Stanford University,
34. Lambertus G, Elstro A, Sensenig K, Potkay J, Agah M, Schettering S, Wise K, Dorman F, Sacks R (2004) Design, Fabrication, and Evaluation of Microfabricated Columns for Gas Chromatography. *Anal Chem* 76(9):2629–2637. doi:10.1021/ac030367x
35. Lambertus G, Sacks R (2005) Stop-Flow Programmable Selectivity with a Dual-Column Ensemble of Microfabricated Etched Silicon Columns and Air as Carrier Gas. *Anal Chem* 77(7):2078–2084. doi:10.1021/ac040174p
36. Lambertus GR, Fix CS, Reidy SM, Miller RA, Wheeler D, Nazarov E, Sacks R (2005) Silicon Microfabricated Column with Microfabricated Differential Mobility Spectrometer for GC Analysis of Volatile Organic Compounds. *Anal Chem* 77(23):7563–7571. doi:10.1021/ac051216s
37. Azzouz I, Vial J, Thiébaud D, Sassiati P, Marty F, Danaie K, Bockrath M, Wong J, Haudebourg R, Bourlon B (2011) Comparaison de phases stationnaires originales adaptées aux colonnes de CPG sur puces. *Spectra Analyse* 82
38. Grob K (1986) Making and Manipulating Capillary Columns for Gas Chromatography. In: Verlag AH (ed). Heidelberg, p 156
39. Agah M, Lambertus GR, Sacks R, Wise K (2006) High-Speed MEMS-Based Gas Chromatography. *J Microelectromech Syst* 15(5):1371–1378. doi:10.1109/jmems.2006.879708
40. Agah M, Lambertus GR, Sacks RD, Wise KD High-speed MEMS-based gas chromatography. In: *Electron Devices Meeting, 2004. IEDM Technical Digest. IEEE International*, 13–15 Dec. 2004 2004. pp 27–30. doi:10.1109/iedm.2004.1419055
41. Cai Q-Y, Zellers ET (2002) Dual-Chemiresistor GC Detector Employing Monolayer-Protected Metal Nanocluster Interfaces. *Anal Chem* 74(14):3533–3539. doi:10.1021/ac025554u
42. Steinecker WH, Rowe M, Matzger A, Zellers ET (2003) Chemiresistor array with nanocluster interfaces as a micro-GC detector. In: *TRANSDUCERS, Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems. 12th Int Conf* 1342:1343–1346. doi:10.1109/sensor.2003.1217022
43. Nishino M, Takemori Y, Matsuoka S, Kanai M, Nishimoto T, Ueda M, Komori K (2009) Development of μ GC (micro gas chromatography) with high performance micromachined chip column. *IEEEJ Trans Electr Electron Eng* 4(3):358–364. doi:10.1002/tee.20418
44. Radadia AD, Masel RI, Shannon MA, Jerrell JP, Cadwallader KR (2008) Micromachined GC Columns for Fast Separation of Organophosphonate and Organosulfur Compounds. *Anal Chem* 80(11):4087–4094. doi:10.1021/ac800212e
45. Radadia AD, Masel RI, Strano MS, Shannon MA (2005) Cadwallader K n-Chip High Speed Gas Chromatograph (Gc) with Carbon Nanotube Sensors. *AIChE Annual Meeting, Cincinnati*
46. Potkay JA, Driscoll JA, Agah M, Sacks RD, Wise KD A high-performance microfabricated gas chromatography column. In: *Micro Electro Mechanical Systems, 2003. MEMS-03 Kyoto. IEEE The Sixteenth Annual International Conference on*, 19–23 Jan. 2003. pp 395–398. doi:10.1109/memsys.2003.1189769
47. Agah M, Potkay JA, Lambertus G, Sacks R, Wise KD (2005) High-performance temperature-programmed microfabricated gas chromatography columns. *J Microelectromech Syst* 14(5):1039–1050. doi:10.1109/jmems.2005.856648
48. Sun J, Cui D, Li Y, Zhang L, Chen J, Li H, Chen X (2009) A high resolution MEMS based gas chromatography column for the analysis of benzene and toluene gaseous mixtures. *Sensors Actuators B Chem* 141(2):431–435. doi:10.1016/j.snb.2009.06.047
49. Nakai T, Nishiyama S, Shuzo M, Delaunay J-J, Yamada I (2009) Micro-fabricated semi-packed column for gas chromatography by using functionalized parylene as a stationary phase. *J Micromech Microeng* 19(6):065032
50. Lee C-Y, Liu C-C, Chen S-C, Chiang C-M, Su Y-H, Kuo W-C (2011) High-performance MEMS-based gas chromatography column with integrated micro heater. *Microsyst Technol* 17(4):523–531. doi:10.1007/s00542-010-1165-y
51. Halliday J, Lewis AC, Hamilton JF, Rhodes C, Bartle KD, Homewood P, Grenfell RJP, Goody B, Harling A, Brewer P, Vargha G, Milton MJT (2010) Lab-on-a-Chip GC for Environmental Research. *LCGC EUROPE* 23(10)
52. Whiting JJ, Fix CS, Anderson JM, Staton AW, Manginell RP, Wheeler DR, Myers EB, Roukes ML, Simonson RJ High-speed two-dimensional gas chromatography using microfabricated GC columns combined with nanoelectromechanical mass sensors. In: *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference, 2009. TRANSDUCERS 2009. International*, 21–25 June 2009 2009. pp 1666–1669. doi:10.1109/sensor.2009.5285751
53. Iijima S (1991) Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354:56–58
54. Li Q, Yuan D (2003) Evaluation of multi-walled carbon nanotubes as gas chromatographic column packing. *J Chromatogr A* 1003(1–2):203–209. doi:10.1016/S0021-9673(03)00848-3
55. Saridara C, Mitra S (2005) Chromatography on Self-Assembled Carbon Nanotubes. *Anal Chem* 77(21):7094–7097. doi:10.1021/ac050812j
56. Kartsova LA, Makarov AA (2002) Properties of Carbon Materials and Their Use in Chromatography. *Russ J Appl Chem* 75(11):1725–1731. doi:10.1023/a:1022273028106
57. Kong J, Soh HT, Cassell AM, Quate CF, Dai H (1998) Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers. *Nature* 395 (6705):878–881. doi:http://www.nature.com/nature/journal/v395/n6705/supinfo/395878a0_S1.html
58. Stadermann M, McBrady AD, Dick B, Reid VR, Noy A, Synovec RE, Bakajin O (2006) Ultrafast Gas Chromatography on Single-Wall Carbon Nanotube Stationary Phases in Microfabricated Channels. *Anal Chem* 78(16):5639–5644. doi:10.1021/ac060266+
59. Reid VR, Stadermann M, Bakajin O, Synovec RE (2009) High-speed, temperature programmable gas chromatography utilizing a microfabricated chip with an improved carbon nanotube stationary phase. *Talanta* 77(4):1420–1425. doi:10.1016/j.talanta.2008.09.023
60. Nakai T, Okawa J, Takada S, Shuzo M, Shiomi J, Delaunay J-J, Maruyama S, Yamada I (2009) Carbon Nanotube Stationary Phase in a Microfabricated Column for High-Performance Gas Chromatography. *AIP Conf Proc* 1137(1):249–252
61. Radadia AD, Salehi-Khojin A, Masel RI, Shannon MA (2010) The effect of microcolumn geometry on the performance of micro-gas chromatography columns for chip scale gas analyzers. *Sensors Actuators B Chem* 150(1):456–464. doi:10.1016/j.snb.2010.07.002
62. Yu C-J, Su C-L, Tseng W-L (2006) Separation of Acidic and Basic Proteins by Nanoparticle-Filled Capillary Electrophoresis. *Anal Chem* 78(23):8004–8010. doi:10.1021/ac061059c
63. Bächmann K, Göttlicher B (1997) New particles as pseudostationary phase for electrokinetic chromatography. *Chromatographia* 45(1):249–254. doi:10.1007/bf02505567

64. Ventra MD, Evoy S, Heflin JR (2004) Introduction to Nanoscale Science and Technology. Springer Science edn, Boston, MA. doi:10.1007/b119185
65. Murrilhy JP, Breadmore MC, Tan A, McEnery M, Alderman J, O'Mathuna C, O'Neill AP, O'Brien P, Advoldvic N, Haddad PR, Glennon JD (2001) Ion chromatography on-chip. *J Chromatogr A* 924(1–2):233–238
66. Pumera M, Wang J, Grushka E, Polsky R (2001) Gold Nanoparticle-Enhanced Microchip Capillary Electrophoresis. *Anal Chem* 73(22):5625–5628. doi:10.1021/ac015589e
67. Gross GM, Nelson DA, Grate JW, Synovec RE (2003) Monolayer-Protected Gold Nanoparticles as a Stationary Phase for Open Tubular Gas Chromatography. *Anal Chem* 75(17):4558–4564. doi:10.1021/ac030112j
68. Gross GM, Grate JW, Synovec RE (2004) Development and evaluation of gold-centered monolayer protected nanoparticle stationary phases for gas chromatography. *J Chromatogr A* 1060(1–2):225–236
69. Gross GM, Grate JW, Synovec RE (2004) Monolayer-protected gold nanoparticles as an efficient stationary phase for open tubular gas chromatography using a square capillary: Model for chip-based gas chromatography in square cornered microfabricated channels. *J Chromatogr A* 1029(1–2):185–192
70. Guihen E (2013) Nanoparticles in modern separation science. *Trends Anal Chem* 46:1–14. doi:10.1016/j.trac.2013.01.011
71. Zareian-Jahromi MA, Agah M (2010) Microfabricated Gas Chromatography Columns With Monolayer-Protected Gold Stationary Phases. *J Microelectromech Syst* 19(2):294–304. doi:10.1109/jmems.2009.2038936
72. Zareie H, Alfeeli B, Zareian-Jahromi MA, Agah M Self-patterned gold electroplated multicapillary separation columns. In: *Sensors, 2010 IEEE*, 1–4 Nov. 2010 2010. pp 1526–1529. doi:10.1109/icsens.2010.5690326
73. Shakeel H, Agah M (2013) Self-Patterned Gold-Electroplated Multicapillary Gas Separation Columns With MPG Stationary Phases. *J Microelectromech Syst* 22(1):62–70. doi:10.1109/jmems.2012.2213068
74. Shakeel H, Rice G, Agah M First reconfigurable MEMS separation columns for micro gas chromatography. In: *Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), 2012 I.E. 25th International Conference on, Jan. 29 2012–Feb. 2 2012 2012*. pp 823–826. doi:10.1109/memsys.2012.6170312
75. Garg N, Carrasquillo-Molina E, Lee TR (2002) Self-Assembled Monolayers Composed of Aromatic Thiols on Gold: Structural Characterization and Thermal Stability in Solution. *Langmuir* 18(7):2717–2726. doi:10.1021/la0115278
76. Vial J, Thiébaud D, Marty F, Guibal P, Haudebourg R, Nacheff K, Danaie K, Bourlon B (2011) Silica sputtering as a novel collective stationary phase deposition for microelectromechanical system gas chromatography column: Feasibility and first separations. *J Chromatogr A* 1218(21):3262–3266. doi:10.1016/j.chroma.2010.12.035
77. Ali S, Ashraf-Khorassani M, Taylor LT, Agah M (2009) MEMS-based semi-packed gas chromatography columns. *Sensors Actuators B Chem* 141(1):309–315. doi:10.1016/j.snb.2009.06.022
78. Nishiyama S, Nakai T, Shuzo M, Delannay JJ, Yamada I Effect of micropillar density on separation efficiency of semi-packed micro gas chromatographic columns. In: *Sensors, 2009 IEEE*, 25–28 Oct. 2009 2009. pp 1935–1938. doi:10.1109/icsens.2009.5398351
79. Haudebourg R, Vial J, Thiebaud D, Danaie K, Breviere J, Sassiati P, Azzouz I, Bourlon B (2012) Temperature-Programmed Sputtered Micromachined Gas Chromatography Columns: An Approach to Fast Separations in Oilfield Applications. *Anal Chem* 85(1):114–120. doi:10.1021/ac3022136
80. Zampolli S, Elmi I, Mancarella F, Betti P, Dalcanale E, Cardinali GC, Severi M (2009) Real-time monitoring of sub-ppb concentrations of aromatic volatiles with a MEMS-enabled miniaturized gas-chromatograph. *Sensors Actuators B Chem* 141(1):322–328. doi:10.1016/j.snb.2009.06.021
81. Sklorz A, Janßen S, Lang W (2013) Application of a miniaturised packed gas chromatography column and a SnO₂ gas detector for analysis of low molecular weight hydrocarbons with focus on ethylene detection. *Sensors Actuators B Chem* 180:43–49. doi:10.1016/j.snb.2011.12.110
82. Mittermuller M, Volmer DA (2012) Micro- and nanostructures and their application in gas chromatography. *Analyst* 137(14):3195–3201

3.4. Programmation de température en chromatographie en phase gazeuse

En général, que ce soit en analyse de routine utilisant des chromatographes conventionnels ou en chromatographie sur puces, il est indispensable d'avoir recours à des rampes de températures rapides pour réduire le temps d'analyse. Dans les premières années de la chromatographie en phase gazeuse [17], un certain nombre de méthodes de chauffage de colonnes a été étudié. Beaucoup d'entre elles étaient basées sur la convection d'un fluide : bain de vapeur [17], bain d'huile [18] ou bain d'air [19]. La chaleur est ainsi transférée par convection à partir de la source de chauffe (par exemple une résistance électrique) vers la colonne, immergée dans un fluide. Plusieurs de ces méthodes ont disparu pour des raisons de sécurité ou d'ordre technique. Le four à bain d'air pour la CPG a été introduit au milieu des années 1950. Par rapport à l'huile et à la vapeur, l'air a une capacité thermique plus faible, mais cela permet des solutions technologiques propres, faciles à manipuler et n'ayant pas de limite supérieure de température de fonctionnement. Grâce à ces avantages, le four à bain d'air est devenu la méthode de chauffage standard pour la CPG dans les années 1960 et le reste encore aujourd'hui (**Figure I.10**).

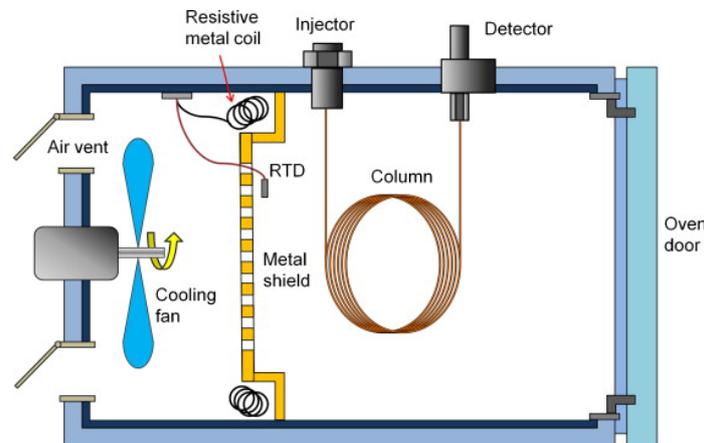


Figure I.10 : schéma du four d'un chromatographe en phase gazeuse.

Des méthodes de chauffage par rayonnement ont été proposées. Gaisford et al. [20] ont conçu un four à micro-ondes destiné à une utilisation en chromatographie en phase gazeuse. Un système CPG basé sur ce principe a été commercialisé [21]. Walte et al. [22], quant à eux, ont développé un four à rayonnement infrarouge pour la CPG. La source de chauffe est une lampe à infrarouge pouvant atteindre des rampes de température de l'ordre de 1000°C/min.

3.5. Techniques de chauffage pour la chromatographie gazeuse sur puce

Les premiers chromatographes sur puces ont été conçus pour des analyses sur terrain [23-24]. Cependant, ces appareils ne comprenaient pas de système de chauffage des colonnes et les études portaient alors sur l'amélioration du procédé de fabrication et la réponse des détecteurs. L'absence de contrôle de température a limité leurs applications. Bien que le four du chromatographe soit souvent utilisé pour l'évaluation des performances des puces chromatographiques [25-27], une réflexion sur un autre moyen de chauffe s'est imposée. L'utilisation du four chromatographique est un obstacle contraignant à la portabilité (taille et consommation d'énergie). Le chauffage par résistance est le meilleur choix pour la micro chromatographie sur puces. Ainsi, les éléments chauffants peuvent être plaqués sur la puce ou directement incorporés et microfabriqués sur la puce (**Figure I.11**).

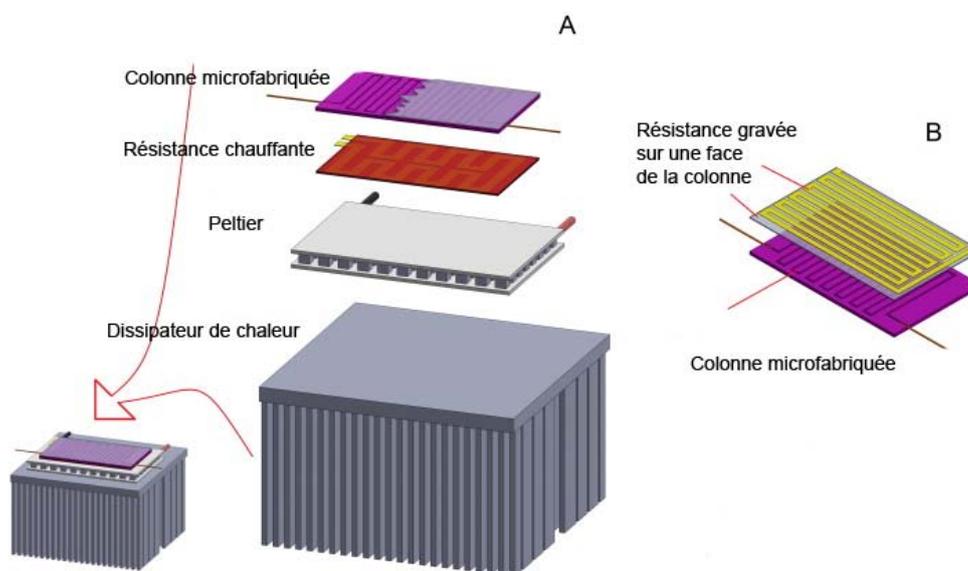


Figure I.11 : Chauffage et refroidissement d'un μ CPG. (A) la colonne est chauffée par une résistance externe. (B) la colonne est chauffée par une résistance gravée directement lors du procédé de fabrication. Adaptée de [28]

Les systèmes à effet Peltier sont généralement utilisés pour le piégeage et le refroidissement de la colonne en CPG. Ils peuvent également fonctionner comme des éléments chauffants. Cependant, ce dispositif, non résistif, est limité par une différence de température de 100°C entre le côté chaud et le côté froid. Ainsi, Lewis et al. [29] ont utilisé un film mince à base de polyimide comme dispositif de chauffage primaire et un système à effet Peltier comme élément chauffant d'appoint lors de la température programmée. Couplant la faible épaisseur de la puce ($<500\mu\text{m}$) à la faible masse thermique du polyimide, le chauffage ainsi que le refroidissement de la puce n'a consommé que 25 W. La température maximum atteinte était de 200°C .

Des couches métalliques, résistives, peuvent être déposées sur la surface des colonnes microfabriquées pour les chauffer, grâce à une bonne conductivité thermique, une large gamme de températures et une faible inertie thermique. Généralement en Titane (Ti), il adhère facilement sur une couche de silicium [30]. D'autres procédés à base de chrome/or (Cr/Au) ont été rapportés [31]. Ce contact « intime » entre la colonne microfabriquée et la résistance permet des vitesses de chauffe extrêmement rapides (>2000 °C/min), ce qui est largement au delà des possibilités des fours CPG conventionnels (≈ 100 °C/min). La consommation d'énergie varie selon la taille et l'épaisseur de la puce (W/m). Le film métallique peut également fonctionner comme sonde de température ce qui est avantageux pour l'intégration du système [32].

4. Les phases stationnaires monolithiques

Il est peu connu que les premières colonnes monolithiques ont d'abord été utilisées en chromatographie en phase gazeuse (CPG) il y a plus de 30 ans [33-34]. Cependant, ils ne sont pas, à ce moment, apparus comme dignes d'intérêt car à la même époque Raymon et Dandeneau ont développé les colonnes capillaires ouvertes [35]. Grâce au travail de pionniers de plusieurs groupes de recherche [36-38], les phases stationnaires monolithiques ont ré-émergé au début des années 1990, notamment pour des applications en phase liquide. Ces monolithes ont été préparés à partir de matériaux divers et dans une grande variété de formes (bâtonnets, disques...) [39]. Ce matériau tridimensionnel continu remplit entièrement le volume de la colonne et ne laisse pas de vides interparticulaires typiques des colonnes remplies. Sa structure est composée d'un squelette ayant un réseau poreux constitué de macropores interconnectés entre eux et de micro/méso-pores (par convention IUPAC [40], $\text{\AA}_{\text{micro}} \leq 2 \text{ nm}$, $2 \text{ nm} \leq \text{\AA}_{\text{méso}} \leq 50 \text{ nm}$, $\text{\AA}_{\text{macro}} \geq 50 \text{ nm}$). Le réseau macroporeux assure l'écoulement de la phase mobile à travers le réseau tridimensionnel, tandis que la texture micro/méso-poreuse du squelette contribue à la surface spécifique des monolithes et donc à la rétention chromatographique des solutés (**Figure I.12**). L'ensemble donne lieu à un flux favorisant un transfert de masse rapide des solutés entre la phase stationnaire et la phase mobile.

Les monolithes offrent de nombreux avantages par rapport aux colonnes particulaires comme l'ont démontré un grand nombre d'études publiées dans la littérature scientifique [41]. Cette activité a conduit à l'acceptation des colonnes monolithiques comme phase stationnaire chromatographique. Leurs applications en chromatographie liquide à haute performance

(HPLC) et électrochromatographie capillaire (CEC) ont été récemment décrites dans plusieurs études [42-45].

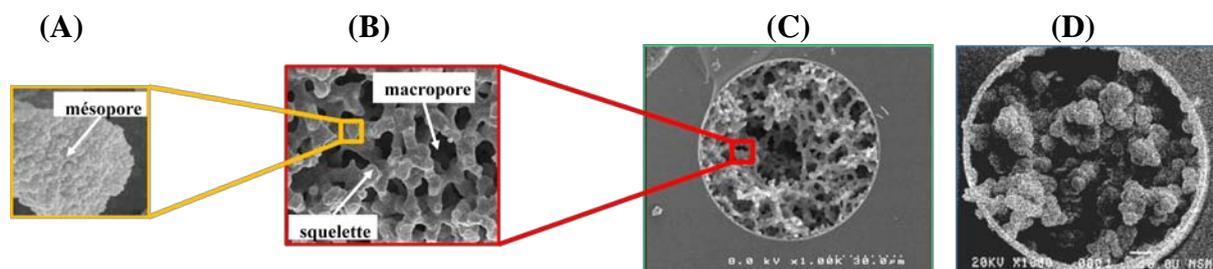


Figure I.12 : Structure poreuse de monolithes obtenue par images MEB. (A) mésopores, (B) macropores, (C) monolithe inorganique (silice vierge), (D) monolithe organique (poly divinylbenzène) [46-47]

Les monolithes sont classés selon la composition chimique de base du squelette. On définit ainsi deux grandes catégories : les monolithes *organiques* et les monolithes *inorganiques*.

La **Figure I.12** montre que les monolithes organiques (cf. contour bleu, **D**) présentent un squelette dense avec une géométrie micro-globulaire ayant peu ou pas de texture microporeuse. Du fait de leur configuration plutôt macroporeuse (faible porosité et faible surface spécifique), ces monolithes sont plutôt adaptés aux séparations de macromolécules (biopolymères, polymères synthétiques...). En revanche, les monolithes inorganiques sont moins compacts et leur squelette est plus homogène (cf. contour vert **Fig, 12 C**). Le système micro/méso- poreux (cf. contours rouge et jaune, **Fig, 12 B et A**) leur confère une surface spécifique plus importante que celle des monolithes organiques ce qui permet la diffusion de petites molécules dans la structure.

Du fait de leurs structures purement organiques, les monolithes polymériques présentent l'inconvénient de subir un effet de gonflement à haute teneur en solvants organiques contrairement aux supports inorganiques. En effet, les déformations élastiques irrégulières qui en résultent conduisent souvent à des problèmes de répétabilité de la rétention chromatographique.

4.1. Les monolithes inorganiques

Les monolithes inorganiques regroupent l'ensemble des réseaux dont le squelette est à base de silice (SiO_2) [48] ou d'oxydes de métaux de transition, issus du groupe IV du tableau périodique, tels que la zircone (ZrO_2) [49], l'oxyde de titane ou l'oxyde de hafnium (HfO_2) [49].

Seuls les réseaux monolithiques à base de silice ont été largement exploités en chromatographie liquide et en électrochromatographie et quasiment jamais en chromatographie en phase gazeuse [50-51]. Introduits en 1996 pour la chromatographie liquide [52-53], les monolithes de silice semblaient présenter un intérêt majeur pour les techniques séparatives mais leurs premières utilisations faisaient apparaître de nombreux problèmes de reproductibilité de synthèse. Les monolithes inorganiques sont obtenus par voie sol-gel, alors que les monolithes organiques sont obtenus par simple polymérisation [50].

A partir de 2001, et suite à l'amélioration du procédé sol-gel, les premières colonnes de silice monolithique commerciales étaient disponibles grâce à la technologie exclusive « Chromolith® » de la société Merck (KGaA, Darmstadt, Allemagne), puis « Onyx® » suite au rachat de la licence par Phenomenex (Torrance, CA, Etats Unis). La morphologie structurale de ces monolithes est constituée d'un squelette de 1,5 μm de taille, de macropores ayant 2 μm de diamètre et des mésopores ayant 13 nm de diamètre.

Comparés aux supports particuliers, les monolithes de silice offrent des performances hydrodynamiques (perméabilité) et cinétiques (efficacité) prometteuses pour leur emploi dans les techniques séparatives. Afin de mieux appréhender leurs atouts chromatographiques, les grandeurs indispensables à la caractérisation de leur perméabilité et efficacité sont rappelées brièvement dans le chapitre 2.

4.2. Synthèse et caractérisation des monolithes de silice

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrit dès 1845 la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide [54]. Cependant, le véritable commencement de la polymérisation sol-gel date des années 1930 avec l'utilisation pour la première fois, par la firme allemande Schott, d'un procédé sol-gel pour fabriquer des récipients en verre.

Les monolithes de silice qui nous intéressent sont synthétisés par voie sol-gel. Cependant les procédés classiques présentés dans la littérature et développés pour des applications en phase liquide devront subir de substantielles adaptations afin de prendre en considération les spécificités requises pour la chromatographie en phase gazeuse (porosité et perméabilité).

Dans un premier temps seront présentés les principaux aspects liés à la synthèse de monolithes de silice par voie sol-gel en mettant l'accent sur les principales adaptations de ce procédé nécessaires pour disposer d'un matériau dont les caractéristiques morphologiques sont optimales pour les méthodes séparatives. Il s'en suivra une étude des différentes

techniques de caractérisation (directes ou indirectes), permettant de définir au mieux ces matériaux.

4.3. Généralités sur le procédé sol-gel

Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé « chimie douce » repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation de précurseurs d'alcoxydes de silicium tels que le tétraméthoxysilane (TMOS) ou le tétraéthoxysilane (TEOS) en solution. L'adjonction d'eau permet l'hydrolyse des précurseurs de silice, souvent catalysée en milieu acide ou basique. Elle est suivie de polycondensation de produits d'hydrolyse en oligomères. Les réactions mises en jeu dans ce procédé sont présentées dans la **Figure I.13**.

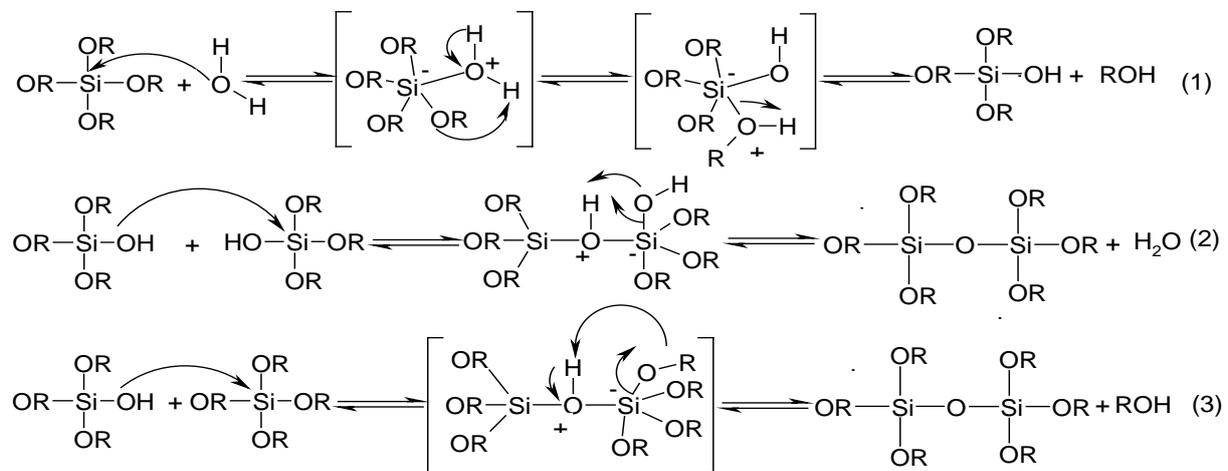


Figure I.13 : La réaction du procédé sol-gel.

Au cours de cette croissance des oligomères, on assiste à une fluctuation progressive de composition du milieu conduisant d'un côté à la formation de zones riches en silice qui constitueront le squelette du monolithe et de l'autre côté à la formation de zones riches en solvant qui formeront les pores du monolithe. Ce phénomène constitue la séparation de phases due à la décomposition spinodale. Cette dernière est précédée, accompagnée ou suivie d'une étape de gélification (transition sol-gel) qui fixera le matériau à un moment donné de l'évolution de cette séparation de phases.

La structure ainsi obtenue sera conditionnée par les cinétiques relatives de ces deux processus ainsi que par la taille des oligomères au début de la séparation de phases. Nakanishi et al. [55] ont montré que pour une même cinétique de séparation de phases et de transition sol-gel, la taille des oligomères (liée à la composition initiale du mélange réactionnel) lors du début de la

séparation de phases influence fortement la morphologie finale du matériau. Le maillage du réseau devient de plus en plus dense dans l'étape de vieillissement du gel (**Figure I.14**).

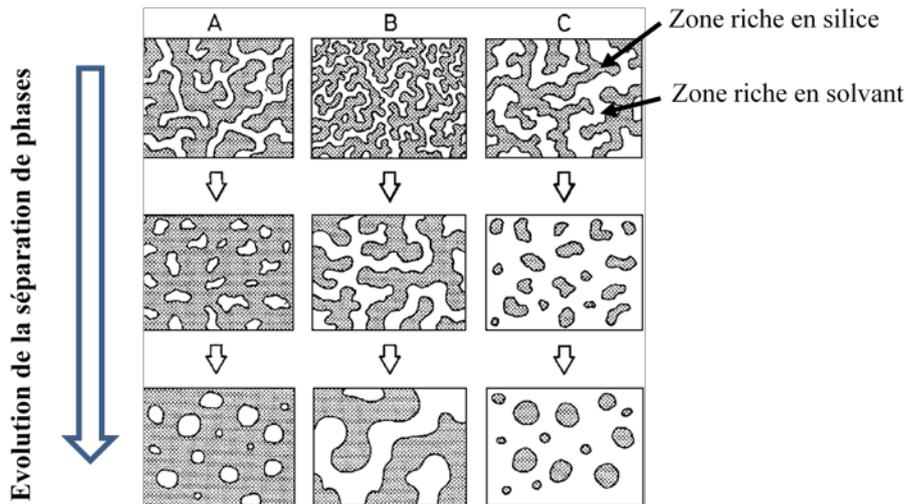


Figure I.14 : Evolution de la morphologie du matériau au cours de la séparation des phases en fonction de la taille des oligomères [55].

4.4. Procédé sol-gel dédié à la chromatographie

En fonction des conditions de réaction (vieillesissement, séchage...) ou de traitement post-synthèse (traitement thermique...), le procédé sol-gel permet d'aboutir à des matériaux bien distincts en termes de propriétés morphologiques et/ou physico-chimiques.

La chromatographie implique l'emploi de matériaux à la fois macroporeux (assurant la diffusion des solutés) et mésoporeux (surface spécifique). Le procédé sol-gel doit donc subir quelques adaptations dont l'introduction d'un porogène pour générer la macroporosité et l'introduction d'une étape permettant de générer des mésopores de taille adaptée à la chromatographie quelle que soit sa nature (**Figure I.15**).

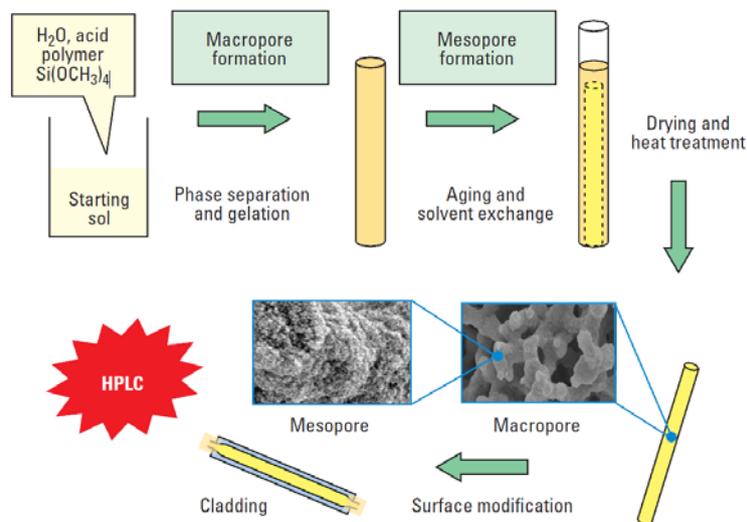


Figure I.15: synthèse d'un monolithe de silice pour la chromatographie liquide [56].

Nakanishi et al. [57] ont introduit le polyéthylène glycol comme porogène afin de générer la macroporosité du matériau. Ce polymère est introduit pour favoriser la séparation de phases au cours du procédé sol-gel avec création d'une phase gel riche en complexe « silice-polymère » et une phase riche en solvant.

Dans le détail, les différentes étapes du procédé sol-gel sont :

4.4.1. Hydrolyse

Le mélange réactionnel classique réalisé en milieu aqueux en présence est constitué d'un acide (CH_3COOH 0,01 M) pour catalyser l'étape d'hydrolyse, d'un précurseur de silice (TMOS ou TEOS) et d'un polymère organique inerte tel que le PEG (polyéthylène glycol) utilisé comme porogène pour générer les macropores. Ce dernier doit être soluble en milieu aqueux et capable de former d'un côté, des liaisons hydrogènes avec les silanols, et de l'autre, d'établir des interactions répulsives avec la phase sol pour favoriser la séparation de phases (**Figure I.16**).

4.4.2. Condensation et gélification

Les réactions (2) et (3) de la **Figure I.13** sont mises en jeu dans cette étape où la croissance du polymère s'accompagne de fortes interactions entre les groupements silanols et le PEG. Au cours du temps, on assiste à une diminution progressive de la solubilité du complexe silice-PEG dans la phase sol, conduisant à un enrichissement en silice de certaines zones du mélange. Ce phénomène est à l'origine d'un mécanisme de séparation de phases qui conduit, d'un côté à une structure riche en complexe silice-PEG, et de l'autre côté à une phase riche en solvants. La **Figure I.16** illustre l'évolution de la structure du milieu au cours de la séparation de phases en fonction du temps dans le cas de l'obtention d'une structure macroporeuse. Cette structure évolue par accroissement de la taille du squelette et par augmentation de l'écart de composition entre les deux phases. Le milieu passe progressivement d'une structure nanoporeuse à une structure co-continue et homogène. La polymérisation se poursuit même après l'induction de la séparation de phases, et le squelette s'épaissit davantage. Dans le même temps, le solvant est exclu vers la phase sol qui s'accroît également. On peut aboutir au final, à une fragmentation des domaines (avec domaine = macropore + squelette) et à la formation de particules agrégées ($t > 75$ min).

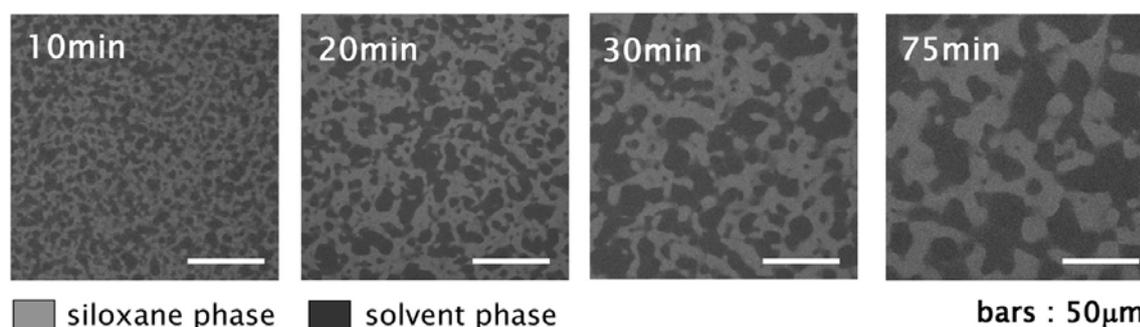


Figure I.16 Evolution de la structure du monolithe en fonction du moment d'intervention de la gélification lors de la séparation de phases. $t = 10 \text{ min}$ à $t = 75 \text{ min}$: images réalisées au microscope confocal à balayage laser (MCBL), échelle = $50 \mu\text{m}$. Adaptée de [58]

Au cours de la polycondensation, lorsque le réseau tridimensionnel devient fortement réticulé, une gélification se produit dans le milieu (transition sol-gel), figeant ainsi la séparation de phases à un certain stade de son évolution. Si la transition sol-gel intervient au tout début de la séparation de phases, on obtiendra un réseau plutôt « nanoporeux ». A contrario, une gélification tardive peut entraîner la formation de particules (agrégats) au lieu d'un réseau « co-continu ». Cela indique que la morphologie du monolithe (macroporosité et taille du squelette) est essentiellement fixée par les cinétiques relatives de la séparation de phases et de la gélification. Celles-ci dépendent largement des propriétés physico-chimiques de la phase sol ainsi que des conditions opératoires adoptées. Les performances chromatographiques (rétention, efficacité, résistance au transfert de masse) étant directement liées aux caractéristiques morphologiques du matériau, il est important de les contrôler de façon judicieuse [58-59]. Il s'en suit une étape de vieillissement (à 30 ou 40°C) qui intervient après le point de gélification. Cette étape implique des changements structurels, essentiellement au niveau du réseau mésoporeux si le gel est maintenu en solution. En effet, même si la taille de la macroporosité et du squelette est globalement fixée, des monomères et des oligomères peuvent continuer à réagir dans le liquide interstitiel.

La synérèse ou contraction du monolithe est due à la formation de nouvelles liaisons par condensation de groupements silanols de surface du squelette, ce qui entraîne une contraction du réseau pouvant aller jusqu'à 30% en volume avec des gels de silice [60-61]. Afin de lutter contre cette contraction du réseau, Motokawa et al. [62] ont suggéré en 2002, dans le cadre de la synthèse in-situ de monolithes en format capillaire, l'introduction avec le TMOS d'un co-précurseur de silice : le methyltriméthoxysilane (MTMS) avec un ratio de 3/1 (v/v). Les groupements CH_3 du MTMS permettent de diminuer la densité de silanols à la surface et

entraînent une réduction de la condensation, se traduisant par une diminution du phénomène de contraction du monolithe.

4.4.3. Restructuration de la microporosité

Les monolithes obtenus par le procédé sol-gel de Nakanishi et al.[55] ne possèdent pas de mésopores mais uniquement des micropores et des macropores. Afin d'obtenir des mésopores (\approx une dizaine de nanomètres), une étape de restructuration des micropores en mésopores peut être effectuée.

Il s'agit d'équilibres de dissolutions-reprécipitations sélectives de la silice mis en jeu en milieu basique (mûrissement d'Ostwald). Ce milieu basique est généralement obtenu en remplaçant le milieu réactionnel par l'hydroxyde d'ammonium (1 M à 120°C pendant 9h) [59]. En 2000, Tanaka et al. [63] simplifient leur mode de synthèse en introduisant l'urée dans le mélange initial à la place de l'hydroxyde d'ammonium pendant l'étape de lavage afin de générer cette mésoporosité lors du traitement hydrothermique. L'avantage engendré par l'utilisation de l'urée se situe dans la suppression de l'étape d'échange de solvant avec l'hydroxyde d'ammonium. Le pH, initialement à une valeur avoisinant 3-4, augmente au fur et à mesure de l'hydrolyse de l'urée en ammoniaque sous l'effet de la température, pour atteindre un pH avoisinant 11-12 permettant ainsi la restructuration du réseau poreux.

La **Figure I.17** montre l'accroissement du diamètre des mésopores ainsi que l'obtention d'une distribution plus large de ces mésopores avec l'augmentation du temps de traitement à l'urée à 120°C.

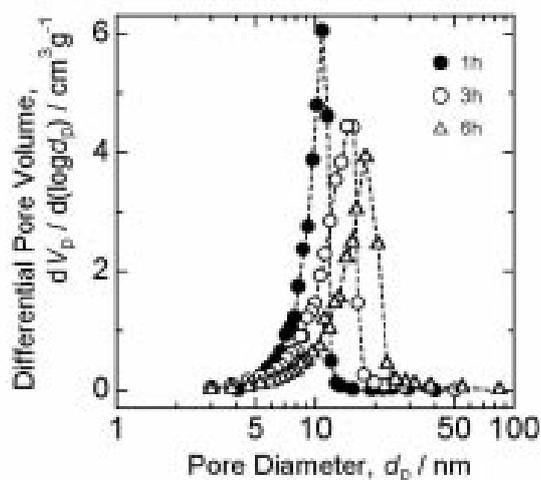


Figure I.17 : Distribution relative de la taille des pores d'un monolithe de silice en fonction de la durée de traitement hydrothermique.

4.4.4. Elimination du porogène

Après vieillissement du monolithe, comprenant ou non l'étape de restructuration de la microporosité, il est nécessaire d'éliminer le porogène lié aux agrégats de silice par des liaisons hydrogènes. Cette dernière étape du procédé sol-gel peut se faire de deux manières différentes :

4.4.4.1. Par calcination

Cette étape est réalisée à haute température (~600°C) et permet ainsi la décomposition du porogène. Cependant, elle doit être précédée d'un séchage souvent critique. En effet, une pression capillaire du liquide sur le monolithe peut engendrer un « stress » lors de l'évaporation du solvant et ainsi faire apparaître des craquelures au sein du réseau monolithique [64-65]. Ce stress permettra à des groupements silanols de se rapprocher et ainsi se condenser pour former un pont siloxane entraînant la contraction du réseau de silice. De plus, ces forces de pressions capillaires peuvent entraîner la destruction des pores eux-mêmes dans le cas des pores de très petits diamètres.

L'étape de calcination est réalisée (à l'issue du séchage) durant 24 h à une température de l'ordre de 600°C dans le cas des macro-monolithes de silice et inférieure à 330°C dans le cas de la synthèse *in-situ* dans des capillaires (température relativement basse pour éviter la décomposition de la gaine polyimide du tube capillaire)[60].

4.4.4.2. Par lavage

Puy et al. [66] ont remplacé l'étape de séchage-calcination par une étape de lavage avec un solvant polaire (eau [67], méthanol [68]) susceptible de générer des liaisons hydrogènes et ainsi favoriser l'élimination efficace du porogène (>70%) tout en maintenant une bonne stabilité du monolithe de silice.

5. Influence des différents paramètres sur la morphologie du monolithe de silice :

La structure globale du monolithe (squelette, macro et méso- pores) est dictée par la nature et les proportions relatives des réactifs utilisés dans le mélange réactionnel initial ainsi que par les conditions opératoires mises en œuvre dans le procédé sol-gel.

La **Figure I.18** illustre l'évolution de la morphologie du monolithe en fonction de la composition initiale d'un mélange ternaire composé de silice (précurseur), de solvant et de

porogène. Il faut noter qu'une modification minimale des proportions de l'un de ces réactifs entraîne un écart très important de la structure morphologique du monolithe.

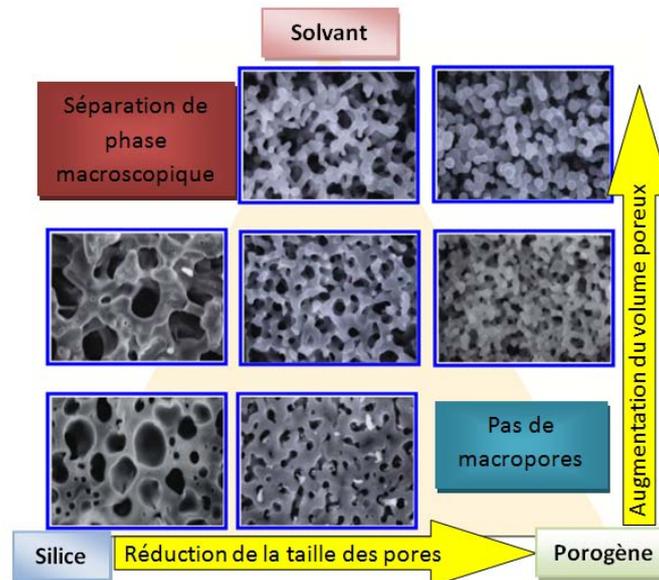


Figure I.18 : Diagramme de mélanges ternaires montrant l'évolution de la morphologie du monolithe en fonction des teneurs en solvant, précurseur de silice et porogène. Adapté de [56]

5.1. Nature et quantité du précurseur

Une augmentation de la teneur en précurseur de silice entraîne un accroissement de la taille du squelette au détriment de celle des macropores [57, 69]. Des écarts très importants ont été constatés sur un monolithe de silice synthétisé à partir de TEOS où une augmentation de 40% de la proportion de ce dernier a induit un accroissement d'un facteur 4 de la taille du squelette [70].

La nature du précurseur de silice a un impact tout aussi important sur la morphologie du monolithe. En effet, les précurseurs s'hydrolysent à des vitesses différentes, ce qui induit des cinétiques de séparation de phases et de gélification différentes. Il en résulte des morphologies bien distinctes au niveau du monolithe synthétisé. De plus, il est nécessaire de distinguer les systèmes à deux précurseurs de silice servant à la synthèse des monolithes de silice hybrides des systèmes à un seul précurseur utilisés pour la synthèse des monolithes de silice vierge. En effet, dans le cadre de précurseurs de silice testés séparément, Rodriguez et al. [71] ont montré une vitesse d'hydrolyse plus rapide du TEOS par rapport au C8-TEOS. Tan et al. [72], ont confirmé les résultats précédents en milieu acide et basique en comparant six précurseurs.

En revanche, dans un système à deux précurseurs TEOS/ C₈-TEOS (1/1) (v/v), les vitesses de réactions des deux alcoxydes tendent à être similaires [71].

Dans le cas des monolithes de silice hybrides, Itagaki et al. [73] ont confirmé cette nécessité de maîtriser les trois réactifs du triangle réactionnel. Ils ont pour cela utilisé comme précurseur le TMOS et le vinyltrimethylsilane (VTMS). Ils ont alors montré que la structure co-continue du monolithe obtenue dans le cas d'un mélange (TMOS/VTMS) (0,5/0,5) (v/v) est morphologiquement similaire à celle obtenue avec un système 100% TMOS. En revanche, si l'on augmente la quantité de VTMS, il est alors indispensable de modifier la quantité de solvant du mélange pour se retrouver dans une zone du triangle réactionnel permettant d'obtenir la même structure morphologique que le monolithe 100% TMOS (**Figure I.19**).

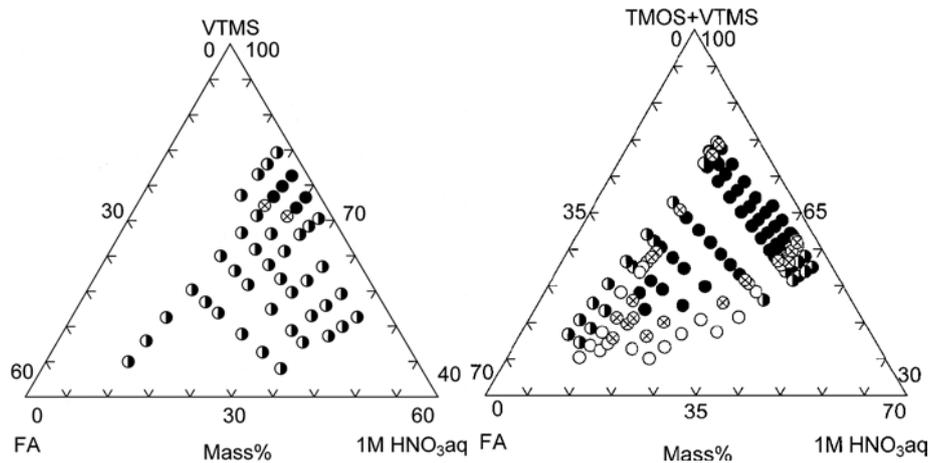


Figure I.19 : Relation entre la composition initiale du mélange réactionnel et la morphologie du matériau obtenu. FA : formamide, GAUCHE : précurseur VTMS, DROITE : mélange de précurseurs TMOS et VTMS. ● : agrégats particulaires, ○ : structure nanoporeuse, ● : structure macroporeuse bi-phasique, ⊗ : structure monolithique [73].

5.2. Nature et quantité de porogène

Le porogène intervient sur le phénomène de séparation de phases. En effet, la séparation de phases entre la phase riche en silice et riche en solvant est obtenue par un mécanisme enthalpique ou entropique. La différence entre ces deux types de mécanisme provient de la capacité du porogène à générer des liaisons plus ou moins fortes avec la silice [55]. Dans le cas de polymères générant de fortes liaisons hydrogènes avec les oligomères de silice, on assiste à une diminution progressive de la solubilité du complexe « silice-porogène » dans la phase sol. Il y a alors séparation de phases par interactions répulsives d'une phase riche en complexe « silice-porogène » et d'une phase riche en solvant. Pour ce type de porogène, Tanaka et al. [74] ont montré en 2006 qu'une augmentation de 0,8% de la quantité du porogène (PEG 10000) induit une diminution de la taille des macropores de 20%. De plus,

cette même augmentation de la quantité de porogène entraîne une diminution de la taille du squelette de 10% ce qui aboutit à une diminution globale de 15% de la taille, équivalente à celle de particules qui passeraient de 2,6 μm à 2,2 μm . Cette influence de la quantité de porogène sur la morphologie du monolithe de silice vient du caractère prédominant du rapport porogène/ silice. Une augmentation de ce rapport entraîne une diminution rapide de la taille des macropores et de l'épaisseur du squelette [55, 57, 75].

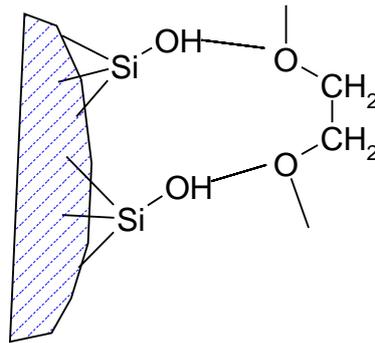


Figure I.20 : Interaction du PEG avec le matériau de silice

En revanche, dans le cas de porogènes générant de faibles interactions attractives avec les oligomères de silice, la séparation de phases a lieu entre une phase riche en silice et une phase riche en polymère et solvant [55]. Pour ce type de porogène, Saito et al. [58] ont montré au travers de l'exemple de l'acide polyacrylique (HPAA 100000), qu'une augmentation de la quantité de ce porogène induit également une diminution de la taille du domaine du monolithe. Cependant, ils ont confirmé la différence de comportement de ce porogène avec celui des PEG pour un même mélange réactionnel initial ainsi que l'obtention d'un réseau de silice plus homogène par rapport aux porogènes enthalpiques (PEG par exemple, **Figure I.20**).

5.3. Influence de la masse moléculaire du porogène

La masse moléculaire du porogène, comme sa quantité ou sa nature, joue un rôle important sur la structure du monolithe de silice. La **Figure I.21** montre l'influence de ce paramètre sur la morphologie du monolithe de silice. L'utilisation d'un porogène (type PEG) avec une masse moléculaire de 100 kDa au lieu de 10 kDa, tout en gardant constant le nombre de moles des autres réactifs, induit une diminution rapide de la solubilité des oligomères de silice dans la phase riche en solvant, entraînant ainsi une accélération de la séparation de phases par rapport à la gélification [55, 76].

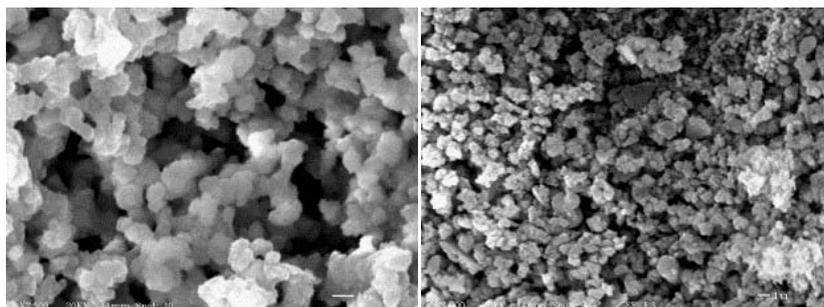


Figure I.21 : comparaison de la morphologie de deux monolithes de silice préparés à partir de porogènes de masse moléculaires différentes : gauche : utilisation PEG de masse moléculaire 10000, droite : utilisation de PEO de masse moléculaire 100000. L'échelle est en bas à droite des deux figures (1 μm) [76].

5.4. Nature du catalyseur et pH initial du milieu

Les cinétiques d'hydrolyse et de polycondensation du système dépendent de la concentration du catalyseur acide dans des systèmes comprenant une faible quantité d'eau [77]. En effet, pour un ratio molaire eau/précurseur de 3 (faible), la différence de pH (0,11 et 2,64) entre deux solutions d'acide chlorhydrique utilisées comme catalyseur induit une différence importante dans le taux d'hydrolyse du système avec une hydrolyse plus rapide pour le système à pH=0,11. En revanche, si le système est riche en eau (ratio eau/précurseur = 50) alors la cinétique d'hydrolyse, pour un même catalyseur à pH 0,49 et 2,90, est majoritairement contrôlée par le pourcentage d'eau et devient indépendante du pH.

En ce qui concerne la cinétique de condensation, pour des systèmes à pH faible (<0,5), catalysés par l'acide chlorhydrique et à faible proportion d'eau (ratio eau/silice = 3), les réactions d'hydrolyse et de polycondensation sont très rapides et ont lieu quasiment en même temps, ce qui peut induire une hétérogénéité de structure importante. De plus, d'un point de vue morphologique, Laschober et al. [78] ont démontré dans le cas d'un monolithe de silice hybride synthétisé à partir du methyltriméthoxysilane (MTMS) et d'acide nitrique en tant que catalyseur acide, qu'un pH plus faible (augmentation de la concentration de l'acide), associé à un faible ratio eau/silice, entraîne une augmentation de la taille du domaine. En effet, une augmentation en catalyseur acide induit naturellement une cinétique d'hydrolyse accélérée lors du procédé sol-gel. Il en résulte une augmentation de la cinétique de condensation et polycondensation du monolithe de silice.

En revanche, à pH plus élevé (2,5 – 3, acide chlorhydrique), la réaction de polycondensation a lieu à la suite d'une hydrolyse quasi complète des monomères de silice, ce qui induit une cinétique de condensation plus lente dans ce cas. Les silanols auront des réactivités identiques lors de la polycondensation, justifiant ainsi l'obtention d'une structure monolithique plus

homogène. Un système riche en eau ne fera que maintenir cette différence de cinétique de condensation entre les systèmes à faible pH et à pH modéré (2,5-3).

Pour les pH entre 4 et 6, le mode d'agrégation se rapproche de celui proposé pour les $\text{pH} > 7$, c'est-à-dire un mode amas/monomères conduisant à un gel colloïdal. Ainsi, la cinétique de condensation est plus rapide que l'hydrolyse et les espèces sont très solubles. Pour ces pH, les amas sont polymériques et donc mutuellement répulsifs ce qui limite fortement l'agrégation « amas-amas ». Dans ces conditions, la croissance se développe principalement par l'addition de monomères à des amas préformés. La **Figure I.22** représente l'évolution des différentes cinétiques réactionnelles en fonction du pH.

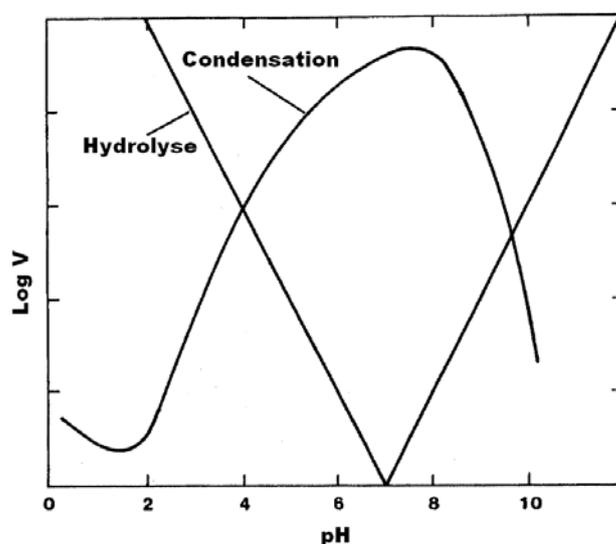


Figure I.22 : Représentation schématique des vitesses relatives (V) d'hydrolyse et de condensation en fonction du pH pour les alkoxydes de silicium, adaptée de [79].

5.5. Nature du catalyseur

La nature du catalyseur influence dans une moindre mesure la vitesse d'hydrolyse et de condensation du procédé sol-gel. En effet, le **Tableau I.4** montre la dépendance du temps de gel en fonction du pH et du catalyseur utilisé. Les résultats montrent que le contre-ion a peu d'importance dans le cas des acides forts : pour trois acides forts (pH proche de zéro), le temps de gélification varie seulement de 5% en fonction de la nature du catalyseur acide utilisé.

Catalyseur	pH de la solution	Temps de gel (h)
Aucun	5	1000
HF	1,9	12
HCl	0	92
HNO ₃	0	100
H ₂ SO ₄	0	106
CH ₃ COOH	3,7	72
NH ₄ OH	10	107

Tableau I.4 : Influence du catalyseur et du pH sur le temps de gel [80].

Les résultats montrent qu'il existe un pH optimal, compris entre 3 et 6, qui correspond probablement à un compromis entre la protonation du groupe partant et celle, indésirable, du nucléophile (Tableau I.4).

6. Conclusion :

Les phases stationnaires monolithiques, en particulier celles à base de silice, représentent une évolution significative des techniques séparatives pour les analyses rapides, efficaces et miniaturisées, en raison de leur géométrie spécifique comparée à celle des phases stationnaires particulaires. Cependant, une optimisation est nécessaire et les premières expériences devront être conduites dans des tubes capillaires pour des raisons de coûts liées à la fabrication des puces chromatographiques. Les colonnes ainsi obtenues seront testées et leur aptitude à séparer des hydrocarbures légers seront évaluées dans un chromatographe en phase gazeuse classique. Une fois la mise au point effectuée, un transfert vers les puces chromatographiques sera envisagé.

Dans un premier temps, des essais d'obtention de film phase stationnaire type polydiméthylsiloxane, de pulvérisation de la silice et de croissance de nanotubes de carbones ont aussi été conduits au début de ce travail pour avoir une vision globale des différentes possibilités. Les puces ainsi obtenues, ont été testées pour séparer des composés légers sur un montage « home made » mettant en jeu un injecteur commercial, un détecteur à conductivité thermique et des vannes de régulation.

7. Références bibliographiques

1. Barry, E.F. and R.L. Grob, *Packed Column Gas Chromatography*, in *Columns for Gas Chromatography*. 2006, John Wiley & Sons, Inc. p. 15-93.
2. Bruner, F., et al., *Gas Chromatographic Characteristics and Analytical Applications of Micropacked Columns*. *Journal of Chromatographic Science*, 1974. **12**(12): p. 758-762.
3. Guiochon, G., *Advances in chromatography*. 1969, New York: Marcel Dekker.
4. Schomburg, G. and H. Husmann. *Methods and techniques of gas chromatography with glass capillary columns*. in *Proceedings of the first international symposium on capillary chromatography*. 1975. Hindelang.
5. Bouche, J. and M. Verzele, *A static procedure for glass capillary columns*. *Journal of Gas Chromatography*, 1968. **6**: p. 501.
6. Fujita, M., et al., *Automated Analysis of Volatile Halogenated Hydrocarbons in Rainwater and Ambient air*. 1991: HRC.
7. Burger, B.V., M.L. Roux, and W.J.G. Burger, *Headspace analysis: A novel method for the production of capillary traps with ultra-thick stationary phase layers*. 1990, HRC. p. 777.
8. Esashi, M., S. Shoji, and A. Nakano, *Normally closed microvalve and micropump fabricated on a silicon wafer*. *Sensors and Actuators*, 1989. **20**(1-2): p. 163-169.
9. Yang, J., T. Ono, and M. Esashi, *Surface effects and high quality factors in ultrathin single-crystal silicon cantilevers*. *Applied Physics Letters*, 2000. **77**(23): p. 3860-3862.
10. Fertig, N., R.H. Blick, and J.C. Behrends, *Whole Cell Patch Clamp Recording Performed on a Planar Glass Chip*. *Biophysical Journal*, 2002. **82**(6): p. 3056-3062.
11. Martynova, L., et al., *Fabrication of Plastic Microfluid Channels by Imprinting Methods*. *Analytical Chemistry*, 1997. **69**(23): p. 4783-4789.
12. Madou, M., *Fundamentals of Microfabrication*. 1997: CRC Press.
13. Manz, A. and H. Becker, *Microsystem technology in chemistry and life science*. 1999, Berlin: Springer.
14. Abgrall, P. and A.M. Gué, *Lab-on-chip technologies: making a microfluidic network and coupling it into a complete microsystem—a review*. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2007. **17**(5): p. R15.

15. Xia, Y. and G.M. Whitesides, *Soft Lithography*. Angewandte Chemie International Edition, 1998. **37**(5): p. 550-575.
16. Pépin, A. and Y. Chen, *Soft-lithography and imprint based techniques for microfluidics and biological analysis*. Book series on Nanostructure Science and Technology. 2003: Kluwer Academic.
17. James, A.T. and A.J. Martin, *Gas-liquid partition chromatography; the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid*. The Biochemical journal, 1952. **50**(5): p. 679-690.
18. Eggertsen, F.T., H.S. Knight, and S. Groennings, *Use of liquid-modified solid adsorbent to resolve C5 and C6 saturates*. Analytical Chemistry, 1956. **28**(3): p. 303-306.
19. Fredericks, E.M. and F.R. Brooks, *Analysis of gaseous hydrocarbons by gas-liquid partition chromatography*. Analytical Chemistry, 1956. **28**(3): p. 297-303.
20. Gaisford, G.S. and D.L. Walters, *Microwave heating apparatus for gas chromatographic columns*. 2001: USA.
21. PAC. *Radian UltraFast GC System*. Available from: http://www.paclp.com/content/documents/Newsletters/PAC_Insider_March_2010.pdf.
22. Walte, A., et al., *Method for separating selected materials in a gas chromatograph and gas chromatograph for carrying out the method*. 1999.
23. Terry, S.C., J.H. Jerman, and J.B. Angell, *A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer*. IEEE Transactions on Electron Devices, 1979. **26**(12): p. 1880-1886.
24. Reston, R.R. and E.S. Kolesar, Jr., *Silicon-micromachined gas chromatography system used to separate and detect ammonia and nitrogen dioxide - Part I: Design, fabrication, and integration of the gas chromatography system*. Journal of Microelectromechanical Systems, 1994. **3**(4): p. 134-146.
25. Lambertus, G., et al., *Design, Fabrication, and Evaluation of Microfabricated Columns for Gas Chromatography*. Analytical Chemistry, 2004. **76**(9): p. 2629-2637.
26. Bhushan, A., et al., *Fabrication of micro-gas chromatograph columns for fast chromatography*. Microsystem Technologies, 2007. **13**(3-4): p. 361-368.
27. Radadia, A.D., et al., *Partially buried microcolumns for micro gas analyzers*. Analytical Chemistry, 2009. **81**(9): p. 3471-3477.
28. Wang, A., H.D. Tolley, and M.L. Lee, *Gas chromatography using resistive heating technology*. Journal of Chromatography A, 2012. **1261**(0): p. 46-57.

29. Lewis, A.C., et al., *Microfabricated planar glass gas chromatography with photoionization detection*. Journal of Chromatography A, 2010. **1217**(5): p. 768-774.
30. Reid, V.R., et al., *High-speed, temperature programmable gas chromatography utilizing a microfabricated chip with an improved carbon nanotube stationary phase*. Talanta, 2009. **77**(4): p. 1420-1425.
31. Zareian-Jahromi, M.A. and M. Agah, *Microfabricated Gas Chromatography Columns With Monolayer-Protected Gold Stationary Phases*. Microelectromechanical Systems, Journal of, 2010. **19**(2): p. 294-304.
32. Kim, S.J., et al., *Microfabricated thermal modulator for comprehensive two-dimensional micro gas chromatography: Design, thermal modeling, and preliminary testing*. Lab on a Chip - Miniaturisation for Chemistry and Biology, 2010. **10**(13): p. 1647-1654.
33. Ross, W.D. and R.T. Jefferson, *In Situ—Formed Open-Pore Polyurethane as Chromatography Supports*. Journal of Chromatographic Science, 1970. **8**(7): p. 386-389.
34. Hileman, F., et al., *In situ preparation and evaluation of open pore polyurethane chromatographic columns*. Analytical Chemistry, 1973. **45**(7): p. 1126-1130.
35. Dandeneau, R.D. and E.H. Zerenner, *An investigation of glasses for capillary chromatography*. Journal of High Resolution Chromatography, 1979. **2**(6): p. 351-356.
36. Tennikova, T.B., F. Svec, and B.G. Belenkii, *High-Performance Membrane Chromatography. A Novel Method of Protein Separation*. Journal of Liquid Chromatography, 1990. **13**(1): p. 63-70.
37. Nakanishi, K. and N. Soga, *Phase separation in silica sol-gel system containing polyacrylic acid I. Gel formation behavior and effect of solvent composition*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992. **139**(0): p. 1-13.
38. Nakanishi, K., R. Takahashi, and N. Soga, *Dual-porosity silica gels by polymer-incorporated sol-gel process*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992. **147–148**(0): p. 291-295.
39. Svec, F., T.B. Tennikova, and Z. Deyl, *Monolithic Materials: Preparation, Properties, and Applications*. 2003, Amsterdam: Elsevier.
40. Rouquerol, J., et al., *Recommendations for the characterization of porous solids*. PHYSICAL AND BIOPHYSICAL CHEMISTRY, 1994. **66**(8): p. 1739.

41. Cabrera, K., *Applications of silica-based monolithic HPLC columns*. Journal of Separation Science, 2004. **27**(10-11): p. 843-852.
42. Tanaka, N., et al., *Monolithic silica columns for high-efficiency chromatographic separations*. Journal of Chromatography A, 2002. **965**(1-2): p. 35-49.
43. Svec, F., *Organic polymer monoliths as stationary phases for capillary HPLC*. Journal of Separation Science, 2004. **27**(17-18): p. 1419-1430.
44. Ro, K.W., R. Nayak, and D.R. Knapp, *Monolithic media in microfluidic devices for proteomics*. Electrophoresis, 2006. **27**(18): p. 3547-3558.
45. Legido-Quigley, C., et al., *Advances in capillary electrochromatography and micro-high performance liquid chromatography monolithic columns for separation science*. Electrophoresis, 2003. **24**(6): p. 917-944.
46. Sýkora, D., et al., "Molded" porous polymer monoliths: A novel format for capillary gas chromatography stationary phases. Macromolecular Materials and Engineering, 2000. **275**(1): p. 42-47.
47. Galarneau, A., et al., *Spherical ordered mesoporous silicas and silica monoliths as stationary phases for liquid chromatography*. Journal of Separation Science, 2006. **29**(6): p. 844-855.
48. Nakanishi, K. and N. Soga, J. Am. Ceram. Soc., 1991. **74**: p. 2518.
49. Hoth, D.C., J.G. Rivera, and L.A. Colón, *Metal oxide monolithic columns*. Journal of Chromatography A, 2005. **1079**(1-2): p. 392-396.
50. Guiochon, G., *Monolithic columns in high-performance liquid chromatography*. Journal of Chromatography A, 2007. **1168**(1-2): p. 101-168.
51. Svec, F. and A.A. Kurganov, *Less common applications of monoliths: III. Gas chromatography*. Journal of Chromatography A, 2008. **1184**(1-2): p. 281-295.
52. Fields, S.M., *Silica Xerogel as a Continuous Column Support for High-Performance Liquid Chromatography*. Analytical Chemistry, 1996. **68**(15): p. 2709-2712.
53. Minakuchi, H., et al., *Octadecylsilylated Porous Silica Rods as Separation Media for Reversed-Phase Liquid Chromatography*. Analytical Chemistry, 1996. **68**(19): p. 3498-3501.
54. Ebelmen, M., *Compte rendu de l'académie des sciences*, 1847. **25**: p. 854.
55. Nakanishi, K., *Pore Structure Control of Silica Gels Based on Phase Separation*. Journal of Porous Materials, 1997. **4**(2): p. 67-112.
56. Tanaka, N., et al., *Peer Reviewed: Monolithic LC Columns*. Analytical Chemistry, 2001. **73**(15): p. 420 A-429 A.

57. Nakanishi, K., et al., *Phase Separation in Silica Sol-Gel System Containing Poly(ethylene oxide). I. Phase Relation and Gel Morphology*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1994. **67**(5): p. 1327-1335.
58. Saito, H., et al., *Real space observation of silica monoliths in the formation process*. Journal of Separation Science, 2007. **30**(17): p. 2881-2887.
59. Nakanishi, K. and N. Soga, *Inorganic Porous Material and Process for Making Same*. 1997: US.
60. Ishizuka, N., et al., *Performance of a Monolithic Silica Column in a Capillary under Pressure-Driven and Electrodriven Conditions*. Analytical Chemistry, 2000. **72**(6): p. 1275-1280.
61. Takahashi, R., et al., *Gas-Flow Resistance in Continuous Macropores in Silica Rods Prepared by Freezing Transitional Structures of Phase Separation*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2004. **112**(1302): p. 99-103.
62. Motokawa, M., et al., *Monolithic silica columns with various skeleton sizes and through-pore sizes for capillary liquid chromatography*. Journal of Chromatography A, 2002. **961**(1): p. 53-63.
63. Tanaka, N., et al., *Monolithic Silica Columns for HPLC, Micro-HPLC, and CEC*. Journal of High Resolution Chromatography, 2000. **23**(1): p. 111-116.
64. Einarsrud, M.-A., *Light gels by conventional drying*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **225**(0): p. 1-7.
65. Smith, D.M., G.W. Scherer, and J.M. Anderson, *Shrinkage during drying of silica gel*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **188**(3): p. 191-206.
66. Puy, G., et al., *Electrochromatographic behavior of silica monolithic capillaries of different skeleton sizes synthesized with a simplified and shortened sol-gel procedure*. ELECTROPHORESIS, 2006. **27**(20): p. 3971-3980.
67. Fujimoto, C., J. Kino, and H. Sawada, *Capillary electrochromatography of small molecules in polyacrylamide gels with electroosmotic flow*. Journal of Chromatography A, 1995. **716**(1-2): p. 107-113.
68. Svec, F. and J.M.J. Frechet, *Continuous rods of macroporous polymer as high-performance liquid chromatography separation media*. Analytical Chemistry, 1992. **64**(7): p. 820-822.
69. Shi, Z.G., Y.Q. Feng, and S.L. Da, *Study of the Preparation Conditions of Silica Monoliths for HPLC*. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2003. **26**(17): p. 2881-2896.

70. Nakanishi, K. and N. Soga, *Phase Separation in Silica Sol–Gel System Containing Poly(ethylene oxide) II. Effects of Molecular Weight and Temperature*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1997. **70**(3): p. 587-592.
71. Rodriguez, S., Colon, Chem. Mater, 1999. **11**: p. 754.
72. Tan, B. and S.E. Rankin, *Study of the Effects of Progressive Changes in Alkoxysilane Structure on Sol–Gel Reactivity*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(45): p. 22353-22364.
73. Itagaki, A., K. Nakanishi, and K. Hirao, *Phase Separation in Sol-Gel System Containing Mixture of 3- and 4-Functional Alkoxysilanes*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2003. **26**(1-3): p. 153-156.
74. Minakuchi, H., et al., *Effect of skeleton size on the performance of octadecylsilylated continuous porous silica columns in reversed-phase liquid chromatography*. Journal of Chromatography A, 1997. **762**(1-2): p. 135-146.
75. Rieux, L., et al., *Silica monolithic columns: Synthesis, characterisation and applications to the analysis of biological molecules*. Journal of Separation Science, 2005. **28**(14): p. 1628-1641.
76. Shrinivasan, S., et al., *Toward optimization of macroporous silica gels for application to capillary or microchip-based CEC and LC*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **350**(0): p. 391-396.
77. Kuniyoshi, M., et al., *Hydrolysis and polycondensation of acid-catalyzed Phenyltriethoxysilane (PhTES)*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2006. **39**(2): p. 175-183.
78. Laschober, S., M. Sulyok, and E. Rosenberg, *Tailoring the macroporous structure of monolithic silica-based capillary columns with potential for liquid chromatography*. Journal of Chromatography A, 2007. **1144**(1): p. 55-62.
79. Guglielmi, M. and G. Carturan, *Precursors for sol-gel preparations*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988. **100**(1–3): p. 16-30.
80. Audebert, P. and F. Miomandre, *Proécédé sol-gel de polymérisation*. Techniques de l'ingénieur, 2005. **AM3048**.

Chapitre 2 MATERIEL ET METHODES

1. Introduction :

Cette partie décrit l'ensemble des appareillages et modes opératoires utilisées. Dans une première section, sont mentionnées les procédures de synthèse des monolithes. Ensuite, les différents instruments de caractérisation de ces monolithes sont détaillés

2. Procédé de synthèse sol-gel :

2.1. Prélèvement des réactifs:

Dans les procédés de synthèse utilisés, une très légère variation des quantités de réactifs peut influencer fortement sur la structure finale du monolithe. Ainsi, pour obtenir une maîtrise suffisante de la composition du mélange réactionnel et s'affranchir d'éventuelles imprécisions volumiques liées à des problèmes de justesse de pipettes ou à des différences de viscosité des substances liquides, le contrôle de tous les ajouts a été effectué par pesée sur une balance analytique **Mettler Toledo MS205DU** (précision 0.0001g).

2.2. Préparation des mélanges de polymérisation

Le précurseur (TMOS) et le porogène (PEG) proviennent de la société Sigma-Aldrich®. L'acide acétique, l'acide chlorhydrique et l'hydroxyde de sodium proviennent de la société Merck. L'eau distillée a été purifiée sur un système Millipore Direct-Q UV équipé d'une lampe UV (résistivité finale de l'eau $\sim 18,2 \Omega \cdot \text{cm}$ à 25°C).

Le volume de chaque mélange réactionnel est de l'ordre de quelque millilitres ($\sim 4\text{mL}$). Tout d'abord, un dégazage dans un bain à ultrasons (Transsonic T460/H) a été effectué pour la solution d'acide acétique avant la synthèse des monolithes. Ensuite, le porogène est dissout dans l'acide acétique, préalablement préparé à partir d'une solution d'acide acétique glacial, et la solution est refroidie dans un bain de glace. Ensuite, le précurseur préalablement refroidi est ajouté et la solution est agitée à l'aide d'une agitation magnétique dans un bain eau-glace à 0°C pendant 20-45 minutes.

2.3. Activation des parois du capillaire

La paroi interne des capillaires (I.D. = 75 μm , 100 μm ; O.D. = 360 μm ; Polymicro, Le Thuit Anger, France) est activée afin d'assurer l'ancrage du monolithe à ces parois. Cette étape permet de rompre les ponts siloxanes sur les parois du capillaire afin de former des silanols. Les capillaires sont rincés à 5 bars pendant 120 minutes avec de la soude NaOH (1M) par le

biais d'un montage réalisé au laboratoire représenté sur la **Figure II.1**. Une fois les pont siloxane rompus, un lavage à l'eau puis au méthanol est réalisé (30 min + 30 min) ce qui représente un volume total de solution de l'ordre de 10 mL. Pour neutraliser les silanols formés, un lavage à l'acide chlorhydrique suivi d'un rinçage est effectué (30 min + 30 min). Enfin, un séchage sous flux d'hélium est effectué pendant 15 minutes à 40 °C.

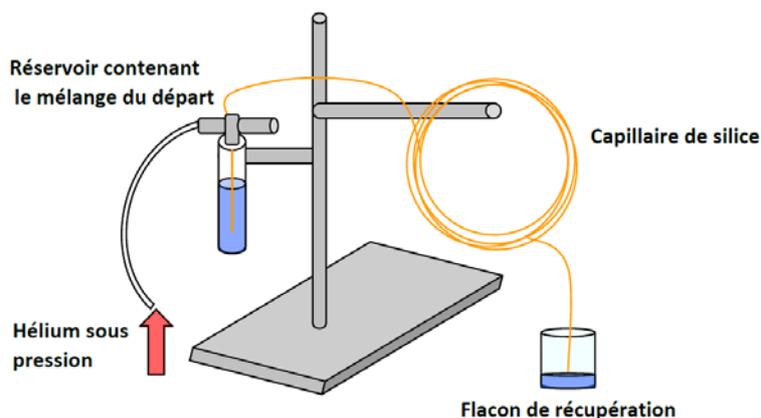


Figure II.1 : montage d'activation des tubes capillaires

2.4. Remplissage des tubes capillaires

Le transfert du mélange de polymérisation à l'intérieur des capillaires est effectué au moyen d'un système Fluigent MFCS (*Microfluidic Flow Control System*), équipé d'un contrôleur de pression (**Figure II.2**). Le transfert est effectué par l'application d'une pression autour de 5 bars quelques secondes (généralement inférieur à 10 secondes et dépend de la viscosité du mélange).

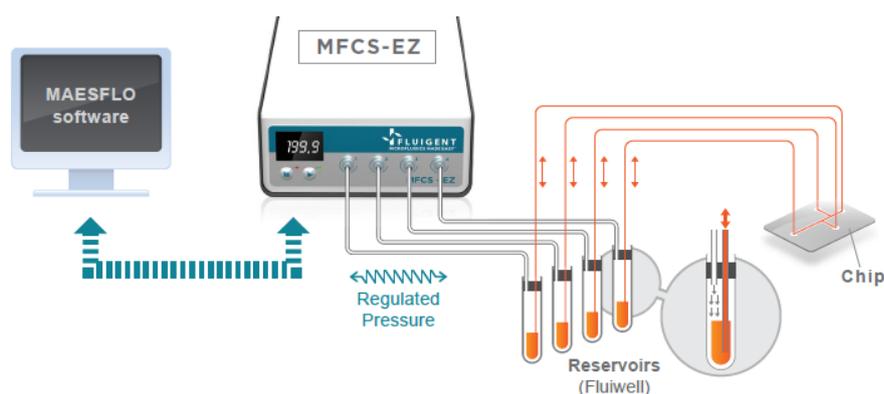


Figure II.2 : système de remplissage des tubes capillaires.

2.5. Etape de gélification vieillissement

Les flacons de 5mL contenant le mélange réactionnel ont été sertis puis placés pendant 24 heures à 40°C dans un four de chromatographie en phase gazeuse pour l'étape de gélification.

Une fois les colonnes remplies, elles sont bouchées puis mises dans le four du chromatographe gaz à 40°C pendant 24 heures.

2.6. Echange de solvant (rinçage)

Le contenu des flacons (un gel mou) est ensuite immédiatement transvasé dans des cartouches vides (de type traitement d'échantillon) afin de procéder aux lavages (**Figure II.3**). Le gel est lavé par de l'eau pendant 1 heure puis par du méthanol absolu pendant 1 heure à température de la pièce (21°C). Un pousse seringue est utilisé pour générer la pression nécessaire pour faire pénétrer le liquide de lavage dans la cartouche. Les tubes capillaires et les puces sont lavés à l'aide du système Fluigent MFCS à une pression de 5 bars (volume de lavage \approx 10 mL).



Figure II.3 : procédure de lavage de monolithe sous forme de bloc.

2.7. Séchage et calcination

La phase d'élimination des solvants de rinçage a été réalisée dans un four GC à température programmée. Le séchage a été réalisé au moyen de plusieurs rampes et paliers de température que ce soit pour les monolithes contenus dans les flacons ou pour les tubes capillaires et les puces (de 40°C à 120°C à raison de 1°C/min).

3. Procédé de dépôt de film sur puces :

3.1. Système de remplissage des puces

Le système de remplissage des puces est le même que celui des tubes capillaires (quelque soit la phase stationnaire : PDMS ou monolithe), i.e. en utilisant un flacon contenant la solution à introduire et mis sous pression (5 bars). Une fois la puce remplie, on procède à l'élimination du solvant et à la formation d'un film sur les parois de la puce. Cette étape est réalisée en

introduisant la puce dans un bain d'eau thermostaté ($\sim 40^{\circ}\text{C}$) puis en obturant un côté et en reliant l'autre extrémité à une pompe à vide (**Figure II.4**).

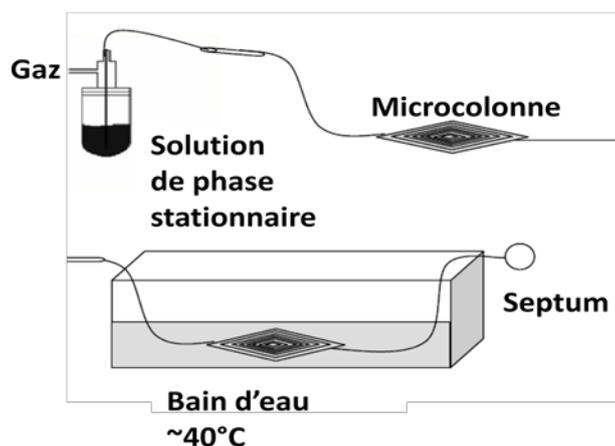


Figure II.4 : méthode statique de remplissage des puces

4. Appareillage :

4.1. Test des puces de PDMS

Les puces ayant un film déposé de polydiméthylsiloxane (PDMS) sont évaluées vis-à-vis de leur potentiel de séparation des hydrocarbures légers et d'échantillons de gaz naturel grâce à un montage original mettant en jeu un micro détecteur à conductivité thermique (TCD, $0,08\mu\text{L}$ de volume interne) fourni par Schlumberger, un injecteur commercial (Valco-500 nL) et des vannes de régulation de pressions (**Figure II.5**).

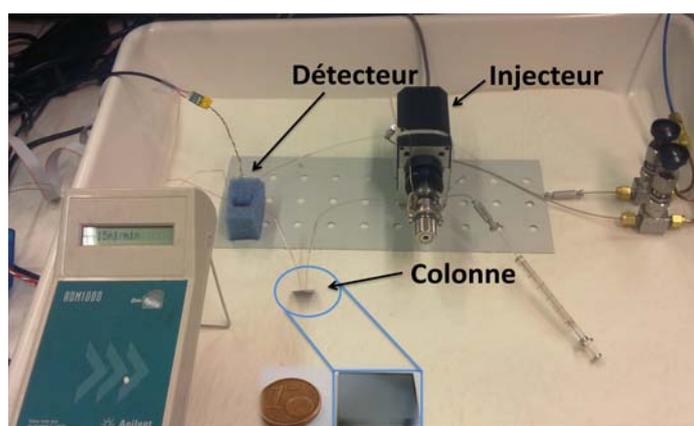


Figure II.5 : montage expérimental pour évaluer les puces renfermant un film de PDMS

4.2. Echantillons de gaz

Les échantillons de gaz ont été préparés en remplissant des sacs de gaz (Grace, Epernon, France) par du méthane, du propane et du butane à partir des bouteilles correspondantes de

pureté 5.0 (Praxair, Rungis, France). Les échantillons d'isopentane et de pentane sont obtenus par prélèvement de l'espace de tête d'une solution contenue dans un flacon (Acros Organics, Geel, Belgique). Une seringue de 10 μL ou de 50 μL est utilisée pour injecter les gaz dans l'injecteur du chromatographe.

4.3. Système d'acquisition

Un système d'acquisition piloté par le logiciel *Labview*® a été utilisé. Le logiciel *Azur*® a permis de retraiter les données acquises et de calculer les grandeurs chromatographiques caractéristiques.

4.4. Test des colonnes et puces de monolithes

La caractérisation en chromatographie en phase gazeuse des capillaires et des puces remplies de monolithes de silice est réalisée avec un chromatographe en phase gazeuse 7820 A (Agilent) équipé d'un injecteur split-splitless et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) (**Figure II.6**). L'hélium (de pureté 5.0) a été utilisé comme gaz vecteur. Le détecteur FID est alimenté en Air (300 mL/min), hydrogène (30 mL/min) et hélium (make-up 30 mL/min) et a été chauffé à 300°C. L'injecteur est chauffé à 40°C et un split de 10 est généralement appliqué. Le logiciel *Chemstation* a été utilisé pour l'acquisition des données. Les puces sont reliées à l'injecteur et au détecteur au moyen de deux tubes capillaires de silice désactivée (10 cm de longueur chacun) et de deux connecteurs de type « pressfit ».

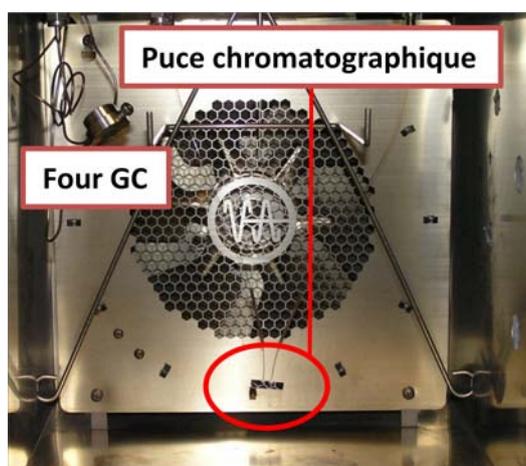


Figure II.6 : Montage de test des puces dans un chromatographe gaz Agilent 7820 A équipé d'un injecteur split-splitless et d'un détecteur à ionisation de flamme

5. Caractérisation morphologique des gels :

5.1. Porosité et surface spécifique-Adsorption d'azote

L'adsorption/désorption d'azote est une technique souvent employée pour la mesure de la surface spécifique des échantillons ainsi que pour mesurer la distribution granulométrique des méso et macro-pores (de 0,4 à 200 nm approximativement). Cependant, l'interprétation des résultats expérimentaux demeure délicate notamment à cause de la diversité la forme des pores et de la nécessité de la modéliser empiriquement.

L'appareil utilisée est **COULTER SA 3100** de la société **BECKMAN COULTER** (**Figure II.7**). Les mesures ont été effectuées en chauffant à 150°C des échantillons préalablement séchés pour le dégazage puis l'échantillon est introduit dans un bain d'azote liquide (77,36K, -195,79°C).



Figure II.7 : appareil de mesure de surface spécifique et porosité des matériaux par adsorption/désorption d'azote

5.2. Porosimétrie par intrusion de mercure

Cette technique est utilisée pour caractériser les matériaux méso-macroporeux couvrant une gamme très large de taille des pores allant de 3 (voire 2 nm selon l'appareillage) à 150 μm . Elle est particulièrement intéressante pour les échantillons macroporeux et pour la gamme supérieure des mésopores (20-50 nm) qui ne nécessite pas de pressions de travail trop importantes de manière complémentaire aux mesures d'adsorption physique.

La préparation de l'échantillon comprend un dégazage effectué par passage à l'étuve. L'échantillon est ensuite mis dans un pénétromètre et soumis à un traitement « basse pression » jusqu'à environ 2 bar puis à une étape de haute pression (4000 bar pour les appareils les plus performants) par l'intermédiaire d'une huile de compression. La montée en pression se fait par paliers selon une programmation prédéfinie.

Les caractéristiques morphologiques par adsorption/désorption de mercure ont été appliquées aussi sur les supports de synthèse en flacon. L'appareil utilisé est un **AutoPore IV** de la société **MICROMERITICS** (Figure II.8). Les mesures ont été effectuées en deux étapes : en basse pression puis en haute pression. L'appareil est une propriété du laboratoire NAVIER de l'Ecole des Ponts-Marne la vallée.



Figure II.8 : appareil de mesure de porosité par intrusion de mercure

5.3. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage MEB (ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle permet dans notre cas l'estimation de la taille du squelette et des macropores (résolution entre 4 et 20 nm). L'appareil utilisé est **S-3600N** de la société **HITACHI** (Figure II.9). L'appareil est une propriété du laboratoire de physique et d'étude des matériaux (LPEM-ESPCI)



Figure II.9 : Microscope électronique à balayage (MEB).

5.4. Analyse thermique

Les analyses thermiques différentielle (ATD) et gravimétrique (ATG) fournissent des renseignements sur la nature du matériau. Ainsi, l'ATD permet la détermination des variations thermiques par rapport à un témoin inerte au cours d'un échauffement ou d'un refroidissement. L'ATG permet l'enregistrement continu des variations de poids de l'échantillon durant le chauffage ou le refroidissement et peut être réalisé en même temps que l'ATD. Ces analyses ont été effectuées sur un analyseur **SDT Q600 (TA instruments)** au laboratoire de physico-chimie des polymères et milieux dispersés (PPMD-ESPCI). Le **Tableau II.1** identifie des phénomènes physico-chimiques associés aux variations de masse d'un échantillon.

Phénomène	Variation d'enthalpie	
	endo-thermique	exo-thermique
Chimisorption		×
Désorption	×	
Désolvatation ou déshydratation	×	
Décomposition	×	×
Dégradation	×	
Dégradation avec oxydation		×
Oxydation par atmosphère		×
Réduction par atmosphère	×	
Oxydo-réduction	×	×
Réaction en milieu solide	×	×

Tableau II.1 : Identification des phénomènes physico-chimiques associés aux variations de masse de l'échantillon par mesure de la variation d'enthalpie.

6. Rappel des définitions des grandeurs chromatographiques mesurées :

Les séparations en chromatographie sont basées sur une théorie thermodynamique qui traite le temps de rétention et une théorie cinétique qui s'intéresse aux processus de transfert de la matière et conduit à la description de la largeur et de la forme des pics. La **Figure II.10** illustre les notations que nous utiliserons pour le temps de rétention et les autres caractéristiques des pics chromatographiques.

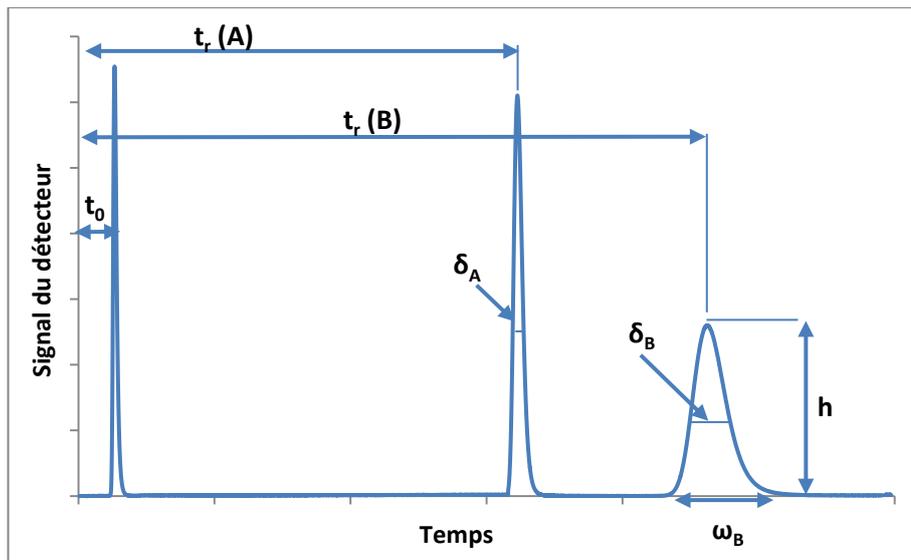


Figure II.10 : paramètres expérimentaux des pics chromatographiques

Avec :

h : hauteur du pic chromatographique

t_r : temps de rétention du composé

t_0 : temps mort, correspond au temps que mets un composé non retenu à traverser la colonne

δ : largeur à mi-hauteur du pic ($\delta=2.\sigma$)

ω : largeur du pic à la base du pic chromatographique

6.1. Nombre de plateaux

La distribution statistique des temps de transit des molécules à travers la colonne forme le pic chromatographique. Cette distribution est caractérisée par une moyenne qui est le temps de rétention et par une variance σ^2 qui est liée à l'étalement des arrivées des molécules. On définit ainsi, la grandeur N (nombre de plateaux théoriques) comme l'aptitude de la colonne à donner des pics étroits favorables aux séparations. L'efficacité d'une colonne peut s'exprimer

par le nombre de plateaux par mètre (N/m). Le nombre de plateaux théoriques sera calculé selon la formule de l'équation 2.

$$N = 5.54 \left(\frac{t_r}{\delta} \right)^2 \quad \text{Équation II.2}$$

6.2. Hauteur équivalente à un plateau théorique

La hauteur équivalente à un plateau théorique est désignée par H et exprimée en cm ou en mm.

$$H = \frac{L}{N} \quad \text{Équation II.3}$$

Où L est la longueur de la colonne.

Une colonne sera d'autant plus performante en termes de dispersion, qu'elle conduit à une valeur de H faible (ordre de grandeur de quelque μm à quelque mm en chromatographie liquide ou gazeuse).

6.3. Courbes de Van Deemter

Le principal paramètre physique à la disposition de l'expérimentateur pour jouer sur la cinétique de la chromatographie est la vitesse linéaire. L'équation qui décrit l'influence de la vitesse moyenne du gaz vecteur sur la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT) a été proposée par Golay [1] et postérieurement par Van Deemter [2]. Elle s'écrit :

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad \text{Équation II.4}$$

Le tracé de cette courbe est illustré dans la **Figure II.11**.

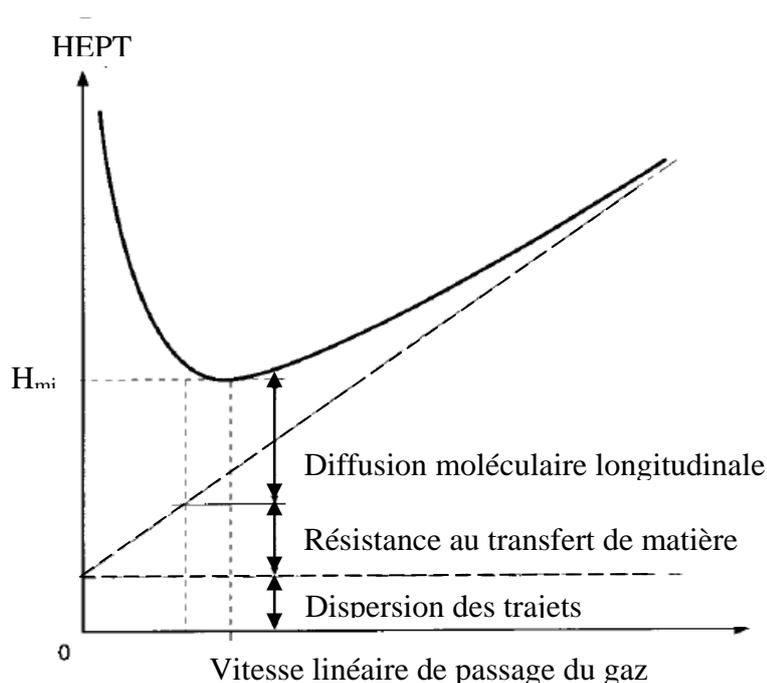


Figure II.11 : Courbe représentative de l'équation de Van Deemter.

Le terme A : la diffusion turbulente. Il correspond à la durée des trajets des molécules en raison du contournement de la phase stationnaire. Indépendant de la vitesse du gaz, il représente le chemin parcouru par les molécules. C'est une cause d'élargissement symétrique des pics qui prédomine aux faibles vitesses des gaz.

Le terme B : la diffusion longitudinale des molécules du soluté dans une direction parallèle à l'axe de la colonne

Le terme C : correspondant à la résistance au transfert de matière du soluté entre les deux phases stationnaires et mobile.

6.4. Facteur de rétention

En traversant la colonne, le soluté est en équilibre entre la phase mobile et la phase stationnaire. La somme des temps de séjours dans la phase mobile et dans la phase stationnaire est le temps de rétention. Or, tous les solutés séjournent différemment dans la phase stationnaire. Le facteur de rétention est défini comme le rapport entre le temps de séjour réduit du soluté dans la colonne au temps de rétention nulle. Le facteur de rétention sera calculé selon l'équation 5.

$$k = \frac{t_r'}{t_0} \quad \text{Équation II. 5}$$

Où :

t_r' : temps de rétention réduit ($t_r' = t_r - t_0$)

6.5. Sélectivité

La sélectivité (α), qui caractérise la séparation des sommets des pics s'obtient par.

$$\alpha = \frac{t_{r2}'}{t_{r1}'} \quad \text{Équation II. 6}$$

6.6. Résolution

La résolution (R_s) caractérise la qualité de la séparation des pics et sera évaluée selon la formule de l'équation 7

$$R_s = 1,18 \left(\frac{t_{r(2)} - t_{r(1)}}{\delta_1 + \delta_2} \right) \quad \text{Équation II. 7}$$

6.7. Asymétrie d'un pic chromatographique

L'asymétrie (A_s) caractérise l'éloignement du pic chromatographique de la forme gaussienne (**Figure II.12**). Elle est calculée selon la formule :

$$A_s = \frac{B}{A} \quad \text{Équation II. 8}$$

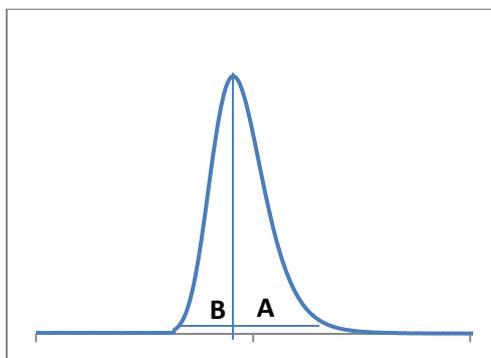


Figure II.12 : pic chromatographique non gaussien

6.8. Ecart-type

L'écart type relatif, noté RSD (relative standard deviation) ou CV (coefficient de variation) sert à mesurer la dispersion d'un ensemble de données. Il est calculé selon l'équation 9 :

$$CV = \frac{\sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{x}} \quad \text{Équation II. 9}$$

Avec :

n : nombre de répétitions de la mesure

x_i : $i^{\text{ème}}$ détermination

\bar{x} : valeur moyenne d'une série de données

6.9. Perméabilité

La détermination de la perméabilité est réalisée à l'aide la loi de Darcy :

$$K_D = \frac{\eta_{He}}{m} = \frac{u \cdot \eta_{He} \cdot L_{capillaire}}{\Delta P}$$

Avec :

u : vitesse moyenne de la phase mobile (He, gaz vecteur)

η_{He} : viscosité dynamique de la phase mobile (He, gaz vecteur)

$L_{capillaire}$: longueur de la colonne capillaire utilisée

ΔP : perte de charge le long de la colonne capillaire

7. Références bibliographiques

1. Golay, M.J.E., in *Gas Chromatography*. Desty D.H ed. 1958, London.
2. van Deemter, J.J., Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography: J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg and A. Klinkenberg, *Chem. Engng Sci.* 5 271–289, 1956. *Chemical Engineering Science*, 1995. **50**(24): p. 3867.

Chapitre 3

EXPERIENCES

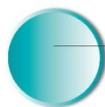
PRELIMINAIRES

1. Contexte :

S'il s'avère désormais aisé de fabriquer des micro-colonnes en gravant des canaux dans du silicium, l'insertion de phases stationnaires performantes et adaptées aux spécificités des micro-colonnes reste aujourd'hui un véritable challenge.

Nous avons indiqué dans la partie bibliographique l'existence de multiples types de phases stationnaires adaptées pour les microsystèmes en CPG pour séparer des classes de composées. Cependant, mise à part les dernières avancées dans les phases stationnaires pulvérisées, aucune publication ne traite la séparation des hydrocarbures légers ayant un nombre de carbones inférieur à cinq.

Dans cette partie, nous avons évalué le potentiel de colonnes MEMS, comprenant différentes phases stationnaires, en vue de la séparation des hydrocarbures très légers (sous forme de gaz à pression atmosphérique et dont le nombre de carbones est inférieur à cinq). Les caractéristiques thermodynamiques et les performances cinétiques vont être évaluées et comparées. Pour donner une vision générale des différentes options qui s'offraient à nous au début de ce travail, cette partie est constituée par la reproduction de notre article paru dans SPECTRA ANALYSE en décembre 2011.



Imadeddine AZZOUZ^{1*}, Jerome VIAL¹, Didier THIÉBAUT¹, Patrick SASSIAT¹, Frederic MARTY³, Kamran DANAIE², Marc BOCKRATH⁵, Joyce WONG⁴, Raphael HAUDEBOURG², Bertrand BOURLON²

Comparaison de phases stationnaires originales adaptées aux colonnes de CPG sur puces

RÉSUMÉ

Cet article a pour but de présenter une nouvelle stratégie de dépôt de phase stationnaire reposant sur la pulvérisation cathodique de silice dans les micro-colonnes de chromatographie en phase gazeuse et de comparer le comportement chromatographique des colonnes ainsi obtenues à celui d'autres phases stationnaires. Le potentiel chromatographique de ces nouvelles phases à base de silice pulvérisée est démontré par la séparation d'hydrocarbures légers et d'échantillons de gaz naturel. L'efficacité observée sur des colonnes de type ouvert est de 2 500 plateaux par mètre. Afin d'améliorer l'efficacité et d'augmenter également la rétention, des colonnes structurées avec piliers ont également été réalisées. Ainsi, les séparations sont nettement améliorées et l'efficacité atteint 5 000 plateaux par mètre. Ces performances sont comparables et parfois meilleures que celles de colonnes de dimensions similaires contenant d'autres phases stationnaires plus classiques comme les films de polydiméthylsiloxane. A titre de comparaison, des phases à base de nanotubes de carbone ont également été évaluées.

MOTS-CLÉS

Technologie MEMS, chromatographie en phase gazeuse, phase stationnaire, miniaturisation.

Comparison of original stationary phases for micro GC on chip

SUMMARY

This article aims to present a new strategy to coat stationary phases based on the sputtering of silica in the columns of micro gas chromatography and comparing the chromatographic behavior of the columns thus obtained to other columns containing different stationary phases. The potential of these new chromatographic phases based on silica sputtered is demonstrated by the separation of light hydrocarbons and natural gas samples. The efficiency observed in the open columns is 2 500 plates per meter. In order to improve efficiency and also to increase retention, columns with structured pillars were also produced. Thus, the separations are much improved and the efficiency reached 5 000 plates per meter. This performance is comparable and sometimes better than those of columns of similar dimensions containing conventional stationary phases such as polydimethylsiloxane films. Phases based on carbon nanotubes were also evaluated and compared to silica sputtered columns.

KEYWORDS

MEMS technology, gas chromatography, stationary phase, miniaturization

1 - Introduction

Un des défis des sciences analytiques reste la conception de systèmes portatifs permettant de réaliser des analyses rapides et fiables sur site. Dans cet esprit, depuis les années 1970, la chromatographie en phase gazeuse a connu, comme les autres méthodes séparatives, de nombreuses tentatives de miniaturisation (1-2). Cette tendance se justifie parfois par les très faibles

volumes d'échantillons disponibles (monitoring des polluants par exemple) mais surtout pour répondre aux demandes d'analyses de plus en plus rapides directement sur terrain. Ainsi, il est attendu que les performances soient améliorées avec la miniaturisation grâce à la réduction des distances de diffusion caractéristiques et éventuellement une meilleure gestion thermique. L'aptitude à la miniaturisation connaît actuellement un grand essor grâce aux avancées technologiques

¹ Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle de Paris-LSABM, 10 rue Vauquelin 75235 Paris, UMR PECSA 7195

² Schlumberger, MEMS Technology Center, 10b rue Blaise Pascal, 78990 Elancourt, France

³ ESIEE Paris, 2 boulevard Blaise Pascal, 93162 Noisy le Grand, France

⁴ Schlumberger SDR, 1 Hampshire Street, MD-B453, Cambridge, MA 02139, USA

⁵ California Institute of Technology Mail Stop 128-95 Pasadena, CA 9112, USA

* pour correspondance : E-mail : imadeddine.azzouz@espci.fr – Tél. : 01 40 79 47 89 – Fax : 01 40 79 47 76

Comparaison de phases stationnaires originales adaptées aux colonnes de CPG sur puces

issues de la microélectronique et l'apparition des technologies MEMS (MicroElectroMechanical System). S'il s'avère désormais aisé de fabriquer des micro-colonnes en gravant des canaux dans du silicium, l'insertion de phases stationnaires performantes et adaptées aux spécificités des micro-colonnes reste aujourd'hui un véritable défi. Pour surmonter cette difficulté, nous avons développé une stratégie originale reposant sur le détournement de techniques conventionnelles de microfabrication largement utilisées dans le domaine de la microélectronique pour le dépôt de métaux et de diélectriques : la pulvérisation cathodique de silice.

Dans cet article, le potentiel de colonnes MEMS de silice pulvérisée est évalué en vue de la séparation d'hydrocarbures légers. Les caractéristiques thermodynamiques et les performances cinétiques sont comparées à celles de colonnes de tailles similaires comprenant d'autres phases stationnaires.

II - Matériel et méthodes

1. Fabrication des colonnes MEMS

Les colonnes ont été fabriquées sur un wafer de silicium préalablement traité. Une résine photosensible est déposée sur une des deux faces du wafer (figure 1) et est recouverte par la suite d'un masque permettant de définir la forme extérieure des canaux qui sont gravés à une profondeur de 100 μm par la méthode DRIE (Deep Reactive-Ion Etching) (3). Une fois les canaux formés et le dépôt de silice réalisé, le masque et la résine sont enlevés et une plaque de pyrex de 250 μm d'épaisseur est fixée sur le wafer de silicium par collage anodique. On obtient ainsi une colonne de 2 m de longueur occupant une surface de 1,5 cm^2 sur plaque d'épaisseur inférieure à 700 μm . Deux capillaires de silice de 5 cm x 100 μm D.I. sont collés verticalement à l'entrée et à la sortie de la colonne, permettant de relier cette dernière à un injecteur et à un détecteur (4).

2. Principe du « sputtering »

Le principe général du sputtering (en français, pulvérisation cathodique) peut être décrit en trois étapes essentielles (figure 2). Tout d'abord, le gaz est ionisé, dans une chambre sous vide, entre la plaque du substrat à déposer et la plaque du wafer de silicium sur lequel se situe la colonne gravée. Puis les ions générés sont accélérés et rentrent en collision avec la plaque du substrat. Cette collision induit une éjection d'atomes qui viennent se déposer sur le wafer de silicium. L'épaisseur de la couche déposée dépend de la durée du traitement de la colonne par ce procédé. Les colonnes de silice pulvérisée de type ouverte ou à piliers (10 μm x 10 μm) sont obtenues par « sputtering » de silice de haute pureté (> 99,9 %).

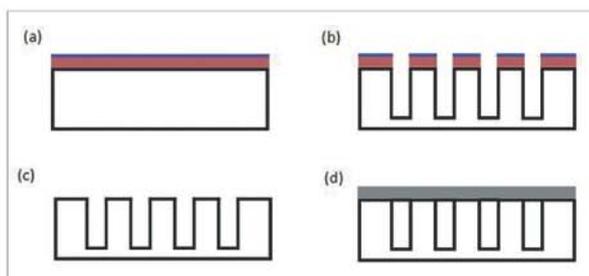


Figure 1

Procédé de fabrication des colonnes MEMS

(a) dépôt de résine photosensible suivi du dépôt du masque sur le wafer de silicium, (b) photolithographie et gravure par la méthode DRIE, (c) décollage de la résine et du masque (d) collage anodique du pyrex.

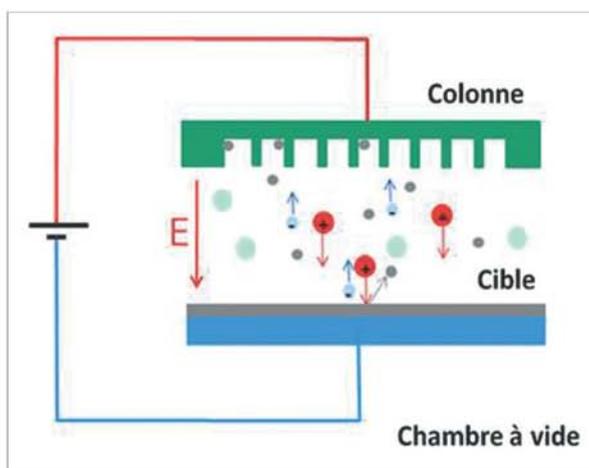


Figure 2

Principe du sputtering

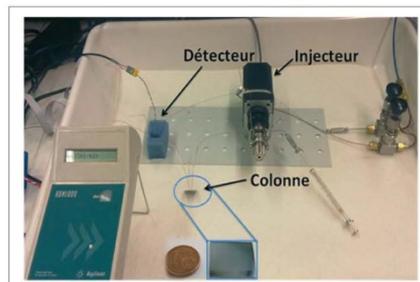
3. Colonnes utilisées pour la comparaison

Du PDMS (polydiméthylsiloxane) a été déposé par la méthode statique (5) dans une colonne MEMS (100 μm x 100 μm x 200 cm) en un film d'une épaisseur estimée à 0,7 μm . L'épaisseur du film a été estimée à partir de la quantité de PDMS présente dans la solution utilisée pour remplir le volume du canal. Il a été supposé que le dépôt sur la surface des parois du canal est homogène. Par ailleurs une colonne de nanotubes de carbone (50 μm x 100 μm) dont le mécanisme de croissance a fait l'objet d'un brevet (6) a été fournie par MEMS-Schlumberger. Enfin, une colonne PDMS avec 5 % de groupements phényle, DB-5 J&W (Chromoptic, Paris, France), est obtenue en coupant 200 cm d'une colonne commerciale de 100 μm de diamètre et de 30 m de longueur renfermant un film de 0,17 μm d'épaisseur.



TECHNIQUE INSTRUMENTALE

Figure 3
Montage expérimental utilisé pour évaluer les colonnes



4. Banc d'essai :

Pour comparer leurs performances et leur potentiel de séparation des hydrocarbures légers et d'échantillons de gaz naturel, les colonnes de silice pulvérisée ont été caractérisées à l'aide d'un chromatographe gaz conventionnel Varian 3800 (Les Ulis, France) équipé d'un injecteur splitless et d'un détecteur FID. L'injecteur est chauffé à 200 °C, le détecteur à 300 °C et l'hélium est utilisé comme gaz vecteur.

Les colonnes ont également été évaluées grâce à un montage original mettant en jeu un micro-détecteur à conductibilité thermique (TCD, Thermal Conductivity Detector) de 0,08 µL de volume interne, un injecteur commercial (Valco-500 nL) et des vannes de régulation de pression (figure 3). Dans ce cas, une carte d'acquisition commerciale a été utilisée.

Le logiciel Galaxie 1.9 a été utilisé pour traiter les données acquises du chromatographe avec détecteur FID. Pour la comparaison des performances des colonnes, un système d'acquisition piloté par le

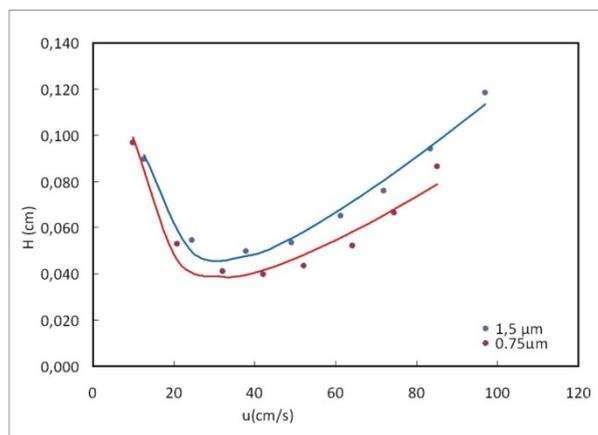


Figure 4
Evaluation cinétique de colonnes de silice pulvérisée (75 µm × 100 µm × 220 cm) obtenues pour différents temps de dépôt (0,75 µm, 1,5 µm). Soluté injecté: éthane. Gaz vecteur: He. Température ambiante.

logiciel Labview* a été utilisé. Le logiciel Azur* a été utilisé pour traiter les données acquises par Labview* du chromatographe avec détecteur TCD.

L'efficacité des colonnes a été calculée à l'aide de la formule $N=5,54 (tr/\delta)^2$, avec δ largeur du pic chromatographique à mi-hauteur et tr le temps de rétention du composé. La vitesse linéaire a été obtenue en considérant que le méthane n'est pas retenu dans les colonnes.

5. Echantillons de gaz

Les échantillons de gaz ont été préparés en remplissant des sacs à gaz (Grace, Epernon, France) de méthane, propane et butane obtenus à partir des bouteilles correspondantes (Praxair, Rungis, France). Les échantillons d'isopentane et de pentane (Acros Organics, Geel, Belgique) ont été obtenus par prélèvement de l'espace de tête d'une solution liquide contenue dans un flacon. Une seringue de 10 µL ou de 50 µL a été utilisée pour transférer les échantillons de gaz dans l'injecteur.

III - Résultats

1. Colonne de silice pulvérisée

1.1. Colonne ouverte

Des colonnes de silice pulvérisée obtenues pour deux durées de dépôt ont été évaluées. La Figure 4 montre les courbes de Van Deemter obtenues pour les différentes épaisseurs de dépôt de silice pulvérisée. Comme attendu, utiliser un dépôt plus épais présente le même inconvénient que l'utilisation d'un film épais, c'est-à-dire une diminution de l'efficacité due à la résistance au transfert de masse. Si l'efficacité a atteint 2500 plateaux par mètre pour un dépôt de 0,75 µm, elle a sensiblement diminuée pour atteindre 900 plateaux par mètre pour un dépôt de 3µm.

Les chromatogrammes des hydrocarbures légers obtenus dans les conditions optimales de vitesse de gaz vecteur avec une épaisseur de phase de 0,75 µm et 1,5 µm sont présentés dans la Figure 5. La rétention des composés sur gel de silice résulte de leur adsorption sur les sites actifs (7). Un mécanisme similaire est suggéré pour ces colonnes. Comme attendu, la rétention augmente avec l'épaisseur du dépôt. Si l'on considère que le méthane est non retenu, le facteur de rétention des deux autres composés augmente de 34 % lorsque l'épaisseur passe de 1,5 µm à 3 µm. On peut donc penser raisonnablement que le dépôt plus épais semble suffisamment poreux pour permettre la diffusion des hydrocarbures.

1.2 Colonnes avec piliers

Le but de cette structure est d'augmenter la rétention des composés en augmentant la surface

Comparaison de phases stationnaires originales adaptées aux colonnes de CPG sur puces

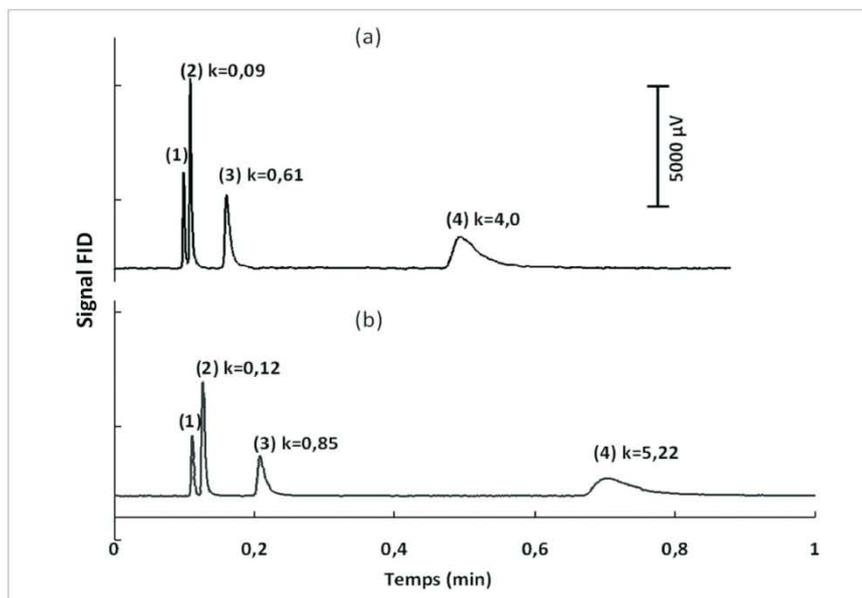


Figure 5
Séparation d'hydrocarbures légers sur colonne de silice pulvérisée
① méthane, ② éthane, ③ propane, ④ butane
colonne de silice pulvérisée (75 µm x 100 µm x 220 cm)
(a) épaisseur de dépôt ~0,75 µm; He, 20 psi; 30 °C; vitesse linéaire 42 cm/s; (b) épaisseur de dépôt ~1,5 µm; He, 15 psi; 30 °C; vitesse linéaire 37 cm/s.

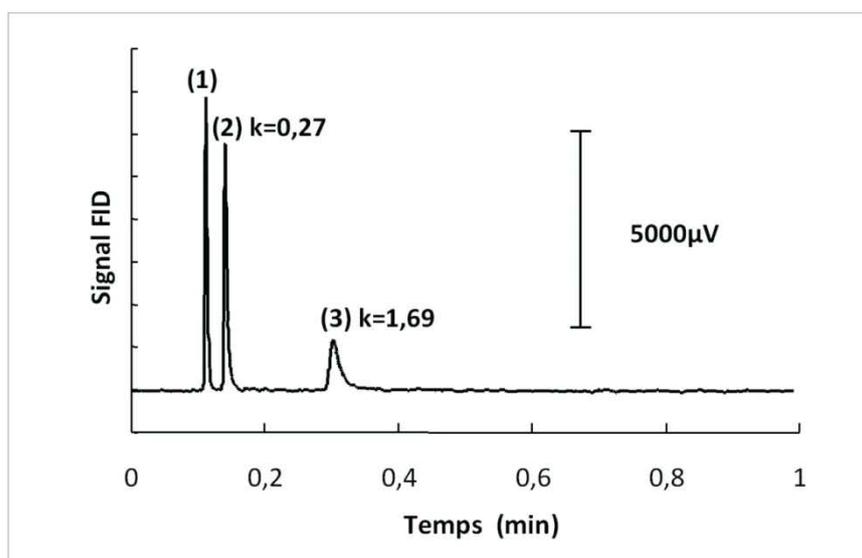


Figure 6
Séparation d'hydrocarbures légers sur colonne MEMS
① méthane, ② éthane, ③ propane
Colonne MEMS (225 µm x 125 µm x 110 cm) avec piliers (17 µm x 17 µm x 125 µm), silice pulvérisée, volume injecté 2 µL, split 5, épaisseur de dépôt ~1.5 µm; He 100 psi; 30 °C, vitesse linéaire 21 cm/s.

TECHNIQUE INSTRUMENTALE

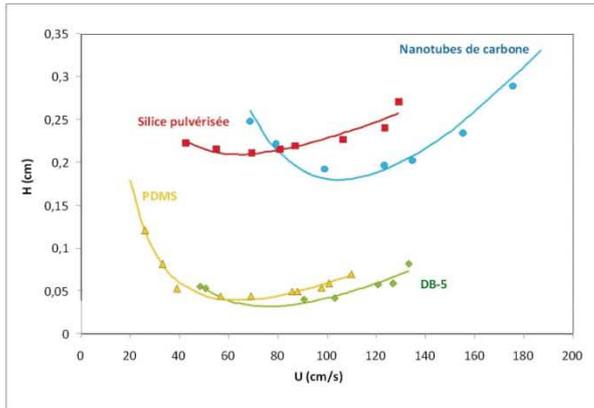


Figure 7
 Courbes de Van Deemter à 22°C
 Colonne nanotubes de carbone sur puce (50 µm x 100 µm x 200 cm), Colonne sur puce de silice pulvérisée épaisseur ~3µm (50 µm x 100 µm x 200 cm), Colonne sur puce de PDMS (100 µm x 100 µm x 220 cm), Colonne commerciale DB-5 (100 µm x 220 cm)
 Soluté test : propane sauf pour la colonne DB-5 évaluée avec le pentane

de contact sans augmenter l'épaisseur du dépôt. La Figure 6 montre un chromatogramme obtenu avec ce type de colonne. On constate que la rétention a augmenté de plus de 100 % par rapport à une colonne ouverte présentant un dépôt d'épaisseur similaire et évaluée dans les mêmes conditions. On obtient ainsi une sélectivité de 6,25. L'efficacité de cette colonne est aux alentours de 5 000 plateaux par mètre. C'est le double de l'efficacité de la colonne ouverte utilisée pour la séparation des alcanes légers présentée sur la Figure 5. La résolution a par conséquent aussi augmenté d'une manière significative entre le méthane et l'éthane. Ceci est dû non seulement à l'augmentation de la rétention mais aussi à un comportement cinétique plus favorable.

2. Comparaison avec d'autres types de colonnes

Une comparaison de l'évaluation cinétique des quatre colonnes étudiées est présentée sur la Figure 7. Il s'avère que, pour des colonnes de type ouvert, les films de PDMS demeurent les plus

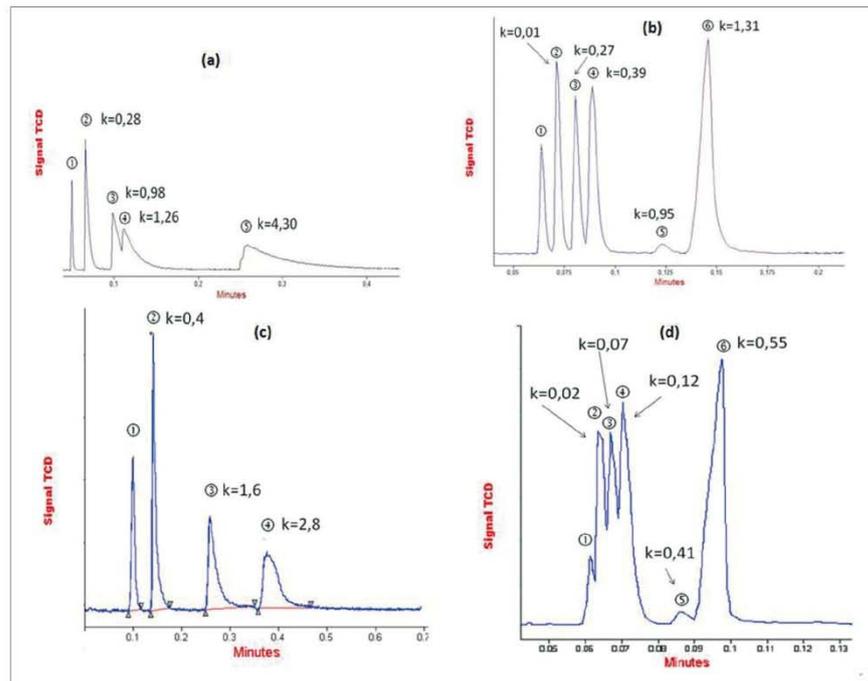


Figure 8
 Séparation d'hydrocarbures légers
 jait, kpropane, lisobutane, mbutane, nisopentane, opentane.
 (a) : colonne de silice pulvérisée (50 µm x 100 µm x 200 cm), 22°C, débit de gaz 0,7 ml/min, épaisseur de la couche déposée~3 µm ;
 (b) : colonne de film de PDMS (100 µm x 100 µm x 200 cm), 22°C, débit de gaz 0,7 ml/min, épaisseur du film ~0,7µm ;
 (c) : colonne de nanotubes de carbone (50 µm x 100 µm x 200 cm), 22°C, débit de gaz 0,45 ml/min ;
 (d) : colonne DB-5 (100 µm x 100 µm x 200 cm), 22°C, débit de gaz, 0,7 ml/min, épaisseur du film ~0,17µm

Comparaison de phases stationnaires originales adaptées aux colonnes de CPG sur puces

performants en termes d'efficacité. Ces colonnes présentent environ 4 500 plateaux/mètre aux conditions optimales de vitesse du gaz vecteur et approchent les performances de la colonne capillaire commerciale (DB5). Il est à noter que l'efficacité de la colonne de silice pulvérisée est plus faible que celle des colonnes de la Figure 4 à cause de l'épaisseur plus importante du dépôt de silice.

La Figure 8 montre les chromatogrammes des alcanes C1 à C5 obtenus dans les conditions optimales de vitesse de gaz vecteur déterminées sur la Figure 7. Bien que les composés injectés soient bien séparés sur les colonnes de silice pulvérisée et nanotubes de carbone, on observe que la plupart des pics sont asymétriques. Les expériences ayant été réalisées à température ambiante en régime isotherme, il est probable que cette asymétrie puisse être réduite par une meilleure gestion thermique. Il est aussi à noter que, logiquement, les pics des analytes sont mieux résolus sur la micro-colonne remplie de PDMS que sur la colonne commerciale DB-5 de dimensions similaires. Ceci est dû à la baisse de rétention liée à la faible épaisseur de la phase stationnaire.

IV - conclusion et perspectives

Les résultats de cette étude ont montré le potentiel des colonnes MEMS pour la séparation rapide d'hydrocarbures légers en microchromatographie gazeuse ultra-rapide. Il s'avère que le mode de dépôt « sputtering » est prometteur et doit pouvoir être étendu à d'autres matériaux que la silice. Néanmoins, d'autres caractérisations sont requises pour compléter cette étude telles que la mesure de

la porosité ainsi que de la surface spécifique.

Les colonnes de nanotubes de carbones sont plus rétentes que les colonnes à base de films de PDMS. Elles permettent d'aboutir à des séparations avec des résolutions très satisfaisantes.

Les colonnes possédant un film de PDMS demeurent les plus efficaces mais s'avèrent insuffisamment rétentes pour séparer les hydrocarbures possédant moins de trois atomes de carbone. Enfin, notre montage expérimental doit subir des améliorations, notamment pour réduire les volumes extra-colonnes et pour permettre de travailler en température programmée par une gestion thermique intégrée au système ; on réduira ainsi l'asymétrie des pics et les temps d'analyse.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) TERRY SC, JERMAN JH and ANGELL JB, A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer, *IEEE T. Electron Dev.*, 1979, 26(12), 1880-1886. DOI: 10.1109/T-ED.1979.19791.
- (2) LU CJ, *et al.*, First-generation hybrid MEMS gas chromatograph, *Lab Chip*, 2005, 5(10), 1123-1131. DOI: 10.1039/B508596A.
- (3) LAEMER F. and SCHILP A., 1996: US Patent.
- (4) VIAL J., *et al.*, Silica sputtering as a novel collective stationary phase deposition for microelectromechanical system gas chromatography column: Feasibility and first separations, *J. Chromatogr. A*, 2011. 1218(21), 3262-3266. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.12.035.
- (5) BOUCHE J. and VERZELE M., A static procedure for glass capillary columns, *J. Gas Chromatogr.*, 1968, 6, 501.
- (6) BOURLON B. and WONG J., Gas chromatograph column with carbon nanotube-bearing channel, 2011.
- (7) GREENE SA and PUST H., *Anal. Chem.*, 1957, 29, 1055. DOI: 10.1021/ac60127a021.

3. Conclusion :

Les différentes colonnes ont montré un potentiel à séparer des hydrocarbures légers en chromatographie rapide (séparations inférieures à 30 secondes). Cependant, les colonnes à base de films de PDMS, les plus performants en efficacité, demeurent insuffisamment rétents pour séparer efficacement les hydrocarbures très légers possédant moins de trois atomes de carbones.

Pour répondre à ce défi, nous allons évaluer les phases stationnaires de type monolithique. Cette voie est justifiée par les propriétés intéressantes de ces phases stationnaires démontrées en HPLC et en CEC. De par leur structure, les phases stationnaires monolithiques présentent une très grande surface spécifique ce qui devrait augmenter le temps de séjours des composés au sein de la colonne et permettra d'accroître la rétention des composés extrêmement légers.

**Chapitre 4 ETUDE
PHYSICO-CHIMIQUE
ET MORPHOLOGIQUE
DES MONOLITHES DE
SILICE**

1. Introduction :

La quasi absence de données relatives à la caractérisation des performances chromatographiques en CPG des phases monolithiques de silice dans la littérature, et le nombre important de paramètres pouvant influencer sur leur structure nous ont conduit dans cette partie à faire varier les paramètres expérimentaux de la synthèse des monolithes de silice et à observer les conséquences sur la morphologie et les propriétés physico-chimiques des monolithes.

Les premiers essais visent à modifier légèrement le protocole déjà établi par Ishizuka pour la synthèse de phases stationnaires monolithiques destinées à la chromatographie liquide. Les améliorations visées, ont principalement porté sur l'homogénéité structurale et/ou l'élimination des défauts de fractures.

L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier les différentes voies d'optimisation des protocoles de synthèse afin d'améliorer l'aspect morphologique et mécanique (résistance mécanique).

Dans un premier temps, nous avons choisi d'étudier le procédé sol-gel en réalisant des analyses morphologiques sur des gels synthétisés dans des flacons en verre de quelques millimètres de diamètre interne. L'objectif de cette étude s'est centré sur l'amélioration des propriétés morphologiques des monolithes obtenus (structure et taille de squelette et de macropores), en contrôlant les deux étapes clés du procédé : la séparation de phase et la gélification. Néanmoins, face à la faible résistance mécanique des gels obtenus, une modification du protocole sol-gel a été réalisée, que ce soit en termes de concentration des réactifs mais aussi en termes de conditions expérimentales environnementales comme la température ou le temps d'hydrolyse. L'ensemble de ces études préliminaires feront l'objet des premiers paragraphes de ce chapitre.

Une fois ces premiers paramètres environnementaux fixés, une autre approche en modifiant les quantités d'acide acétique et de porogène dans le mélange de départ sera menée. Rappelons que nous allons partir d'une synthèse adaptée à la chromatographie liquide (1 mL de TMOS, 2,5 mL d'acide acétique et 250 mg de PEG).

Enfin, il faut garder à l'esprit que les conditions de la synthèse ainsi développée devront être transposables aux tubes capillaires afin de garantir l'utilisation finale de ces monolithes.

2. Conditions de départ :

En absence de publications traitant la synthèse des monolithes de silice pour la chromatographie en phase gazeuse, nous avons décidé de partir du protocole établi par Ishizuka [1] en 2000 pour la synthèse de monolithes de silice pour la chromatographie liquide: 1mL TMOS, 2.5 ml Acide acétique et 250 mg PEG 10 kDa. Dans ce qui suit, et pour des raisons d'homogénéité, les quantités des différents réactifs ont été remplacées par les rapports molaires. Ainsi, par convention, nous considérerons que la référence molaire est le TMOS, i.e. qu'il correspond au 100% de la quantité molaire.

2.1. Répétabilité de la synthèse

Afin d'évaluer la répétabilité de la morphologie du matériau synthétisé selon le procédé d'Ishizuka, quatre synthèses indépendantes ont été réalisées. Les synthèses 3 et 4 ont été réalisées un jour après les synthèses 1 et 2. Les rapports molaires des différents constituants du mélange de départ sont illustrés dans le **Tableau 1**.

Synthèse	TMOS	Acide acétique	Eau	PEG
1	1	$6,139 \cdot 10^{-2}$	20,274	$3,714 \cdot 10^{-3}$
2	1	$6,105 \cdot 10^{-2}$	20,163	$3,704 \cdot 10^{-3}$
3	1	$6,164 \cdot 10^{-2}$	20,358	$3,703 \cdot 10^{-3}$
4	1	$6,105 \cdot 10^{-2}$	20,164	$3,660 \cdot 10^{-3}$

Tableau IV.1 : rapport molaire des différents composants du mélange initial de polymérisation

Une fois le mélange réalisé, ce dernier est mis sous agitation pendant 20 minutes dans un bain de glace. Le mélange est ensuite mis dans un four thermostaté à 40 °C pendant 24 heures pour la polymérisation. Les réactifs qui n'ont pas réagi et les petits fragments de polymères sont éliminés par lavage (1 heure à l'eau et 1 heure au méthanol anhydre). Le gel ainsi obtenu est mis au traitement thermique : température programmée de 40°C à 120 °C à raison de 1°C/min puis 120°C pendant 10 heures.

Les observations au MEB (**Figure IV.1**) ont mis en évidence une bonne homogénéité des structures caractérisées par de faibles écarts sur la taille moyenne du squelette estimée à $2 \pm 0,28 \mu\text{m}$ (n=20 : 5 mesures par monolithe).

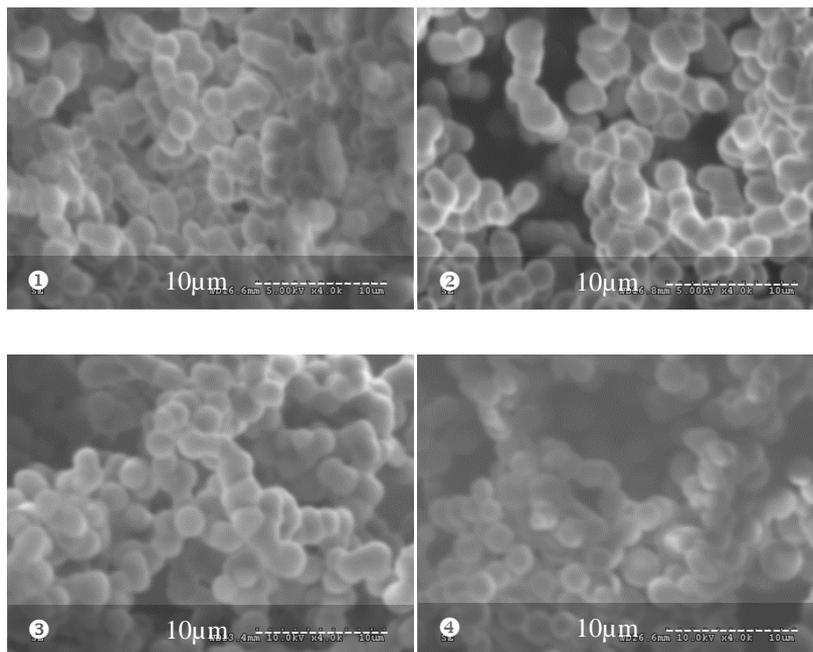


Figure IV.1 : Photographies MEB des échantillons de quatre monolithes de silice, préparés à partir de plusieurs mélanges réactionnels de compositions molaires similaires. Temps de réaction 20 minutes, gélification à 40°C (24h), rinçage eau (1h) puis méthanol (1h), traitement thermique (40°C-120°C à 1°C/min puis 120°C pendant 10h).

Les observations au MEB de ces monolithes (**Figure IV.1**) ont révélé une morphologie type amas de sphères et non pas une structure monolithique continue (diminution de la taille des squelettes). Ce résultat montre qu'une adaptation du protocole de synthèse des monolithes est nécessaire pour favoriser la formation d'une structure continue.

Outre les images MEB non représentatives d'un monolithe de silice apte à être transféré vers les colonnes chromatographiques, tous ces gels ont montré une faible résistance mécanique qui s'est manifestée par l'apparition de craquelures au cours du vieillissement entraînant par la suite l'effondrement de la structure, visiblement instable (**Figure IV.2**). Cet effondrement s'observe lors de la dernière étape du procédé sol-gel (traitement thermique).



Figure IV.2 : effondrement d'un monolithe de faible résistance mécanique.

Compte tenu du nombre important de paramètres à contrôler pour optimiser la synthèse, nous sommes attachés à cerner dans un premier temps le domaine d'étude en faisant varier les paramètres environnementaux :

2.2. Effet de la température

L'augmentation de la température dès le début de la synthèse peut être envisagée. Le but étant de garder le rapport molaire des constituants identique au point de départ tout en augmentant légèrement la température : 45°C et 50°C au lieu de 40 °C. Le **Tableau IV.2** regroupe les rapports molaires des réactifs du mélange de départ.

Synthèse	TMOS	Acide acétique	Eau	PEG
1	1	$6,634 \cdot 10^{-2}$	20,251	$3,687 \cdot 10^{-3}$
2	1	$6,632 \cdot 10^{-2}$	20,243	$3,688 \cdot 10^{-3}$
3	1	$6,663 \cdot 10^{-2}$	20,337	$3,702 \cdot 10^{-3}$
4	1	$6,627 \cdot 10^{-2}$	20,535	$3,692 \cdot 10^{-3}$
5	1	$6,613 \cdot 10^{-2}$	20,186	$3,671 \cdot 10^{-3}$
6	1	$6,652 \cdot 10^{-2}$	20,304	$3,689 \cdot 10^{-3}$

Tableau IV.2 : rapport molaire des différents composants du mélange initial de polymérisation. Température de gélification de 45°C pour les synthèses 1,2,3 et 50°C pour les synthèses 4,5,6.

Les mélanges réalisés ont suivi le même procédé que pour le point de départ (gélification à 40°C puis lavage et traitement thermique). La **Figure IV.3** illustre l'influence de la température de gélification sur les monolithes synthétisés en augmentant la température jusqu'à 50°C.

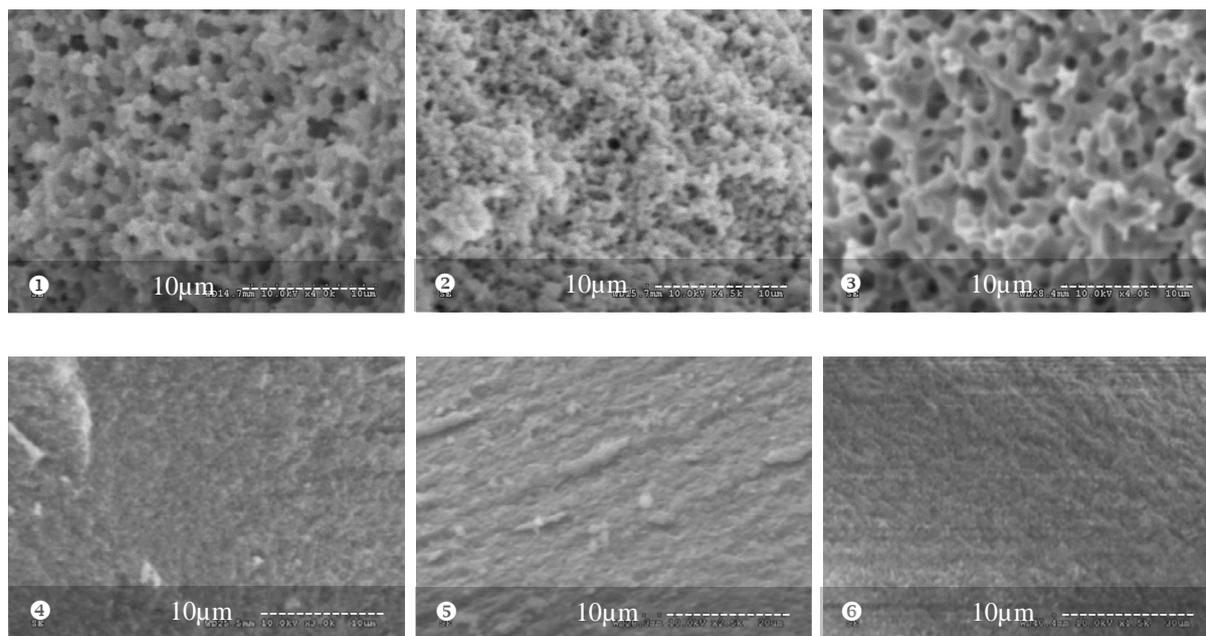


Figure IV.3 : Effet de la température de gélification sur la morphologie microscopique (MEB) des gels préparés à partir de plusieurs mélanges réactionnels de compositions molaires similaires. Gélification à 45°C (24h) pour les gels 1,2 et 3 ; gélification à 50°C (24h) pour les gels 4, 5 et 6. Temps de réaction 20 minutes, rinçage eau (1h) puis méthanol (1h), traitement thermique (45°C/50°C-120°C à 1°C/min puis 120°C pendant 10h).

Cet effet est conforme à ce qui est décrit dans la littérature [2]: l'augmentation de la température du mélange réactionnel favorise simultanément l'augmentation de la solubilité des oligomères de silice et leur condensation qui accélèrent ainsi les cinétiques de gélification en conduisant à l'obtention de gels nano-poreux en un temps très court. L'ensemble de ces deux phénomènes se traduit par une diminution considérable de la taille du domaine. Grâce à ces résultats, nous avons conclu que la température optimale de séparation de phases et de gélification devrait être située autour de 40°C. C'est la température couramment trouvée dans la littérature et adoptée par un très grand nombre de chercheurs dans le domaine des monolithes de silice [3-5].

2.3. Effet du temps de mélange

Pour étudier l'effet du temps de mélange sur la morphologie des monolithes, deux séries de trois synthèses ont été réalisées. D'après la littérature [1, 6], le temps de la réaction d'hydrolyse est compris entre 20 et 45 minutes. Deux séries de synthèses de monolithes comprenant chacune trois flacons ont été réalisées. La première série est hydrolysée pendant 20 minutes tandis que la deuxième pendant 45 minutes. Les rapports molaires des constituants du mélange de départ sont indiqués dans le **Tableau IV.3**.

Synthèse	TMOS	Acide acétique	Eau	PEG
1	1	$6,616 \cdot 10^{-2}$	20,196	$3,682 \cdot 10^{-3}$
2	1	$6,663 \cdot 10^{-2}$	20,339	$3,709 \cdot 10^{-3}$
3	1	$6,659 \cdot 10^{-2}$	20,327	$3,693 \cdot 10^{-3}$
4	1	$6,696 \cdot 10^{-2}$	20,438	$3,720 \cdot 10^{-3}$
5	1	$6,645 \cdot 10^{-2}$	20,283	$3,696 \cdot 10^{-3}$
6	1	$6,627 \cdot 10^{-2}$	20,228	$3,684 \cdot 10^{-3}$

Tableau IV.3 : rapport molaire des différents composants du mélange initial de polymérisation

Les images MEB correspondantes sont présentées dans la **Figure IV.4**.

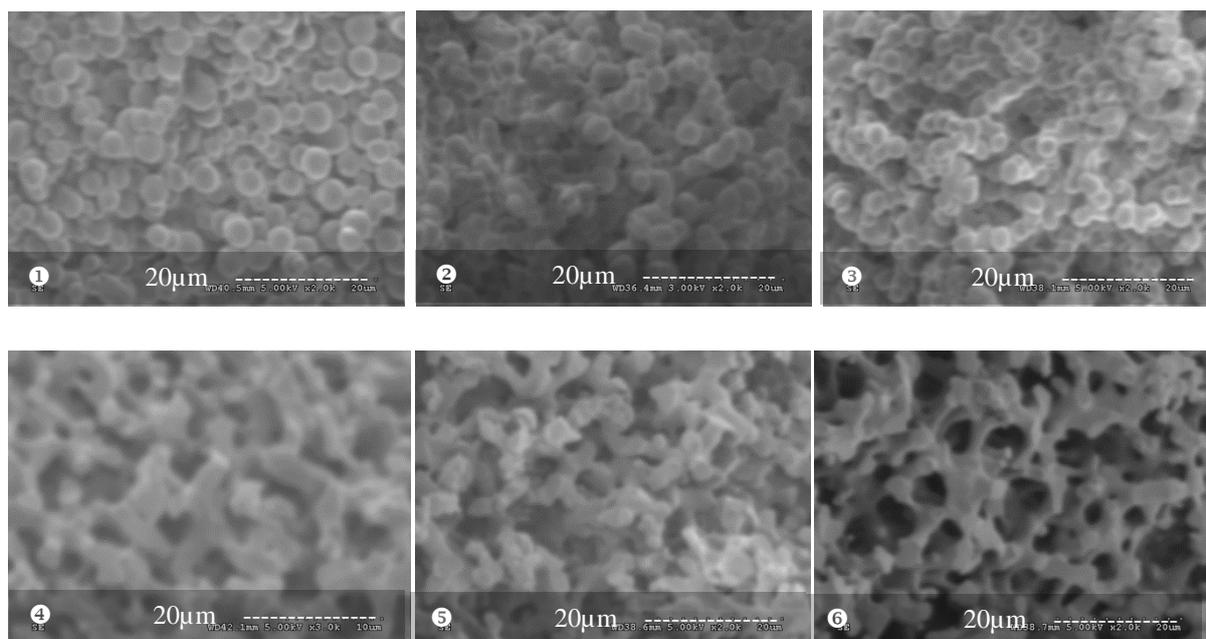


Figure IV.4 : Effet du temps de mélange sur la morphologie microscopique (MEB) des gels préparés à partir de plusieurs mélanges réactionnels de compositions molaires similaires. Gélification à 40°C (24h). Temps de réaction 20 minutes pour les gels 1,2 et 3, 45 minutes pour les gels 4, 5 et 6, rinçage eau (1h) puis méthanol (1h), traitement thermique (40°C-120°C à 1°C/min puis 120°C pendant 10h)

On remarque, d'après les clichés MEB, que l'obtention d'une structure continue de type monolithe est favorisée dans les flacons 4, 5 et 6 relatifs à un temps d'hydrolyse de 45 min. Nous avons associé cette différence d'homogénéité de structure à la cinétique d'hydrolyse du TMOS. Ainsi, dans les flacons 1, 2 et 3, le TMOS n'a pas suffisamment de temps pour

s'hydrolyser en $\text{Si}(\text{OH})_4$ pour former ensuite le monolithe. Si les dynamiques de condensation des oligomères en solution ne sont pas homogènes au sein de la même solution, les agrégats issus de leur association n'auront plus les mêmes structures. En se basant sur ces résultats, le temps d'hydrolyse adopté est de 45 minutes.

2.4. Effet de la réduction du ratio molaire TMOS/PEG

Le but de cette expérience est d'élucider l'incidence de la teneur en porogène sur la structure du monolithe final. En effet, trois séries de synthèses de monolithes ont été réalisées en diminuant la quantité du porogène. Notons que la température de gélification a été maintenue à 40°C et que le temps d'hydrolyse a été maintenu à 45 minutes. Le **Tableau IV.4** illustre les rapports molaires des réactifs du mélange de polymérisation.

Synthèse	TMOS	Acide acétique	Eau	PEG
1	1	$6,139 \cdot 10^{-2}$	20,274	$3,714 \cdot 10^{-3}$
2	1	$6,105 \cdot 10^{-2}$	20,163	$4,662 \cdot 10^{-3}$
3	1	$6,164 \cdot 10^{-2}$	20,358	$5,323 \cdot 10^{-3}$

Tableau IV.4 : rapport molaire des différents composants du mélange initial de polymérisation

La morphologie des matériaux ainsi obtenus sont présentés dans la **Figure IV.5**.

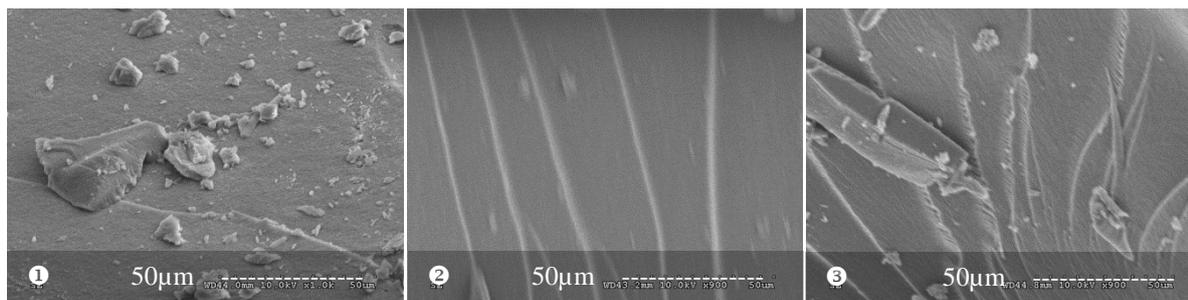


Figure IV.5 : Effets de la diminution de la teneur en porogène sur la morphologie microscopique (MEB) des gels préparés à partir de trois mélanges réactionnels contenant des teneurs réduites de PEG : 10KDa. Gélification à 40°C (24h). Temps de réaction 45 minutes, rinçage eau (1h) puis méthanol (1h), traitement thermique (40°C - 120°C à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ puis 120°C pendant 10h)

La **Figure IV.5** montre l'obtention d'un matériau cristallin (semblable au verre) en diminuant la quantité du porogène (ratio molaire divisée par 1000 par rapport à la synthèse initiale). Ce résultat montre que la diminution de la teneur en porogène accélère la cinétique de

gélification (transition sol-gel) sans que la séparation de phase puisse avoir lieu, conduisant ainsi à l'obtention d'un solide. Ce résultat n'est pas en adéquation avec nos attentes notamment en termes de porosité. On conclut que le porogène a un effet évident sur les cinétiques de séparation de phases du mélange réactionnel et que sa quantité doit être rigoureusement contrôlée.

3. Limitations et perspectives d'optimisation :

Les études expérimentales menées sur le procédé d'Ishizuka ont souligné l'inadéquation de ce protocole pour la synthèse et l'élaboration de structures monolithiques robustes, en termes de morphologie et de résistance mécanique, pour des applications dédiées aux techniques séparatives en phase gazeuse. Il sera donc nécessaire de procéder par la suite à l'optimisation complète du protocole de synthèse. L'enjeu principal étant de se focaliser sur le point clé de la méthode sol-gel : la nature et la composition chimique du mélange réactionnel du départ.

En effet, les caractéristiques du sol initial se répercutent dans des proportions diverses sur les différentes étapes ultérieures du procédé sol-gel :

- L'augmentation ou la diminution du porogène, en l'occurrence le polyéthylène glycol, joue essentiellement sur la taille des macropores. Notre but étant d'augmenter la taille des macropores pour permettre ainsi à l'écoulement aisé du gaz vecteur. Notons que les techniques de chromatographie en phase gazeuse sont limitées en terme de pression, généralement autour de 60 PSI (~ 4bars).
- Le solvant joue un rôle important sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation du procédé sol-gel. L'augmentation ou la diminution de la quantité du solvant (dans notre cas c'est l'eau contenue dans la solution d'acide acétique) aura un impact sur la séparation des phases conduisant soit à des structures nano-poreuses (pas intéressantes dans notre cas), soit à des séparations macroscopiques (pas intéressantes vu qu'on aboutira à des tailles de pores très grandes ce qui limite le transfert de la méthode vers les colonnes chromatographiques)
- Enfin, pour garantir la création d'un gel monolithique à porosité hiérarchisée à partir du nouveau système réactionnel, il serait sans doute nécessaire de réajuster les cinétiques relatives de séparation de phase et de gélification en jouant sur l'ajout de l'urée au mélange réactionnel qui se décomposera dans l'étape de lavage pour donner lieu aux mésopores.

4. Elaboration du nouveau procédé :

Partant du constat précédent, le procédé d'Ishizuka subira plusieurs modifications :

- Le temps de la réaction d'hydrolyse passe de 20 à 45 minutes.
- La quantité du porogène pourra être ramenée à - 75% par rapport à la quantité du départ.
- La quantité de l'acide acétique pourra être ramenée à - 40% par rapport à la quantité initiale.
- Ajout d'urée au mélange réactionnel et/ou ammoniacale lors du lavage.

Dans ce qui suit, ce nouveau procédé sera appelé « Ishizuka modifié » et les conditions (1mL TMOS + 2,5 mL acide acétique + 250 mg PEG) seront les conditions du « point zéro ».

5. Légères variations autour du point zéro :

Afin de poursuivre l'amélioration des propriétés recherchées des monolithes de silice, une légère variation (de l'ordre de dix pour cent) de la composition du mélange réactionnel de départ a été effectuée. Le **Tableau IV.5** récapitule les différentes compositions des monolithes synthétisés.

Synthèse	Quantité acide (g)	Quantité porogène (mg)	Ratio porogène
1	2,5 g	250 mg	$3,688 \cdot 10^{-3}$
2	2,5 g	275 mg	$4,056 \cdot 10^{-3}$
3	2,75 g	250 mg	$3,688 \cdot 10^{-3}$
4	2,5 g	225 mg	$3,319 \cdot 10^{-3}$
5	2,25 g	250 mg	$3,688 \cdot 10^{-3}$

Tableau IV.5 : composition des mélanges autour du point de départ

Les observations MEB réalisées après séchage des gels ont révélé une variation de la morphologie des monolithes (**Figure IV.6**). Tous ces gels ont montré une faible résistance

mécanique qui s'est manifestée, comme pour le point de départ, par des craquelures au cours du vieillissement. Nous avons associé ces observations à deux phénomènes critiques du procédé sol-gel : (1) la synérèse ou expulsion de solvant par la fraction solide du gel au cours du vieillissement et (2) les forces capillaires subies par le matériau au cours de l'étape de séchage. Les rétrécissements de ces monolithes, phénomène défavorable pour le transfert vers les colonnes, doivent être quantifiés afin de mettre en place une stratégie pour les minimiser.

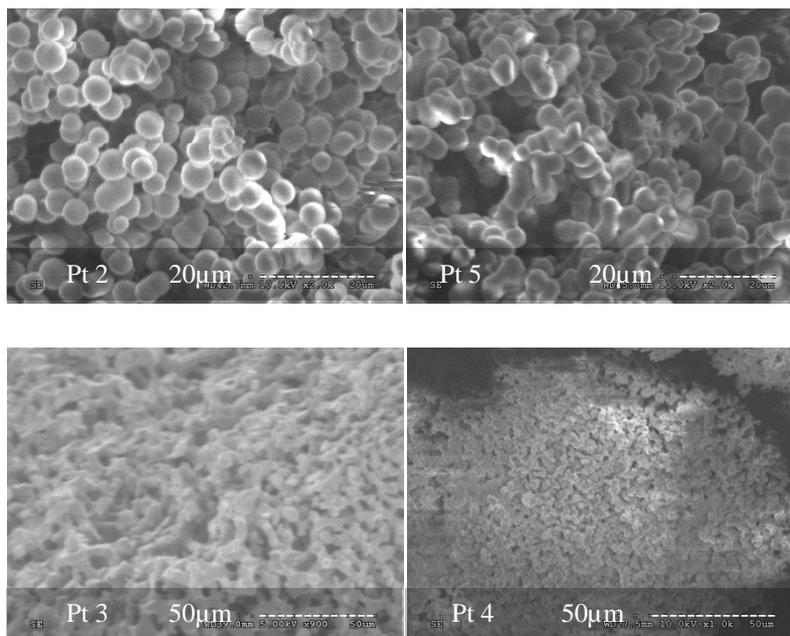


Figure IV.6 : images MEB des quatre synthèses effectuées autour du point de départ.

Les différents rétreints ont été calculés pour les monolithes mouillés et secs extraits respectivement à la fin des étapes de vieillissement et de séchage :

$$\% \text{ Retreint} = 100 \times \left[1 - \frac{d_{\text{monolithe}}}{d_{\text{interne du flacon}}} \right] \text{Equation IV. 1}$$

Les mesures expérimentales de rétreint, effectuées sur les quatre gels ont mis en évidence un premier rétrécissement (monolithe mouillé) de l'ordre de 10% ($\pm 2\%$). Ce rétreint sera une des contraintes de transfert du procédé vers les colonnes capillaires et par la suite vers les puces chromatographiques. Ce phénomène peut conduire au détachement total du monolithe des parois du capillaire.

Le rétrécissement final des gels, observé après un traitement thermique de 10 heures à 120°C a été estimé à 18% ($\pm 3\%$). Dans l'ensemble, le séchage des gels a été accompagné de la formation de craquelures macroscopiques conduisant à l'effondrement total de la structure.

Ces craquelures sont forcément liées à des microfissurations du réseau apparaissant au cours du vieillissement mais aussi à des cinétiques d'évaporation de solvant (inhomogénéités surfaciques et radiales).

5.1. Analyse thermique des échantillons

Les analyses thermiques gravimétriques (ATG) ou différentielles (DTG) fournissent des informations indirectes sur la nature chimique du matériau au cours d'une étape de chauffage (calcination). De plus, les énergies accompagnant ces transformations fournissent des informations précieuses en termes de perte de substances ou de transformations cristallines. Les thermogrammes correspondant au point zéro du procédé d'Ishizuka modifié sont représentés dans la **Figure IV.7**.

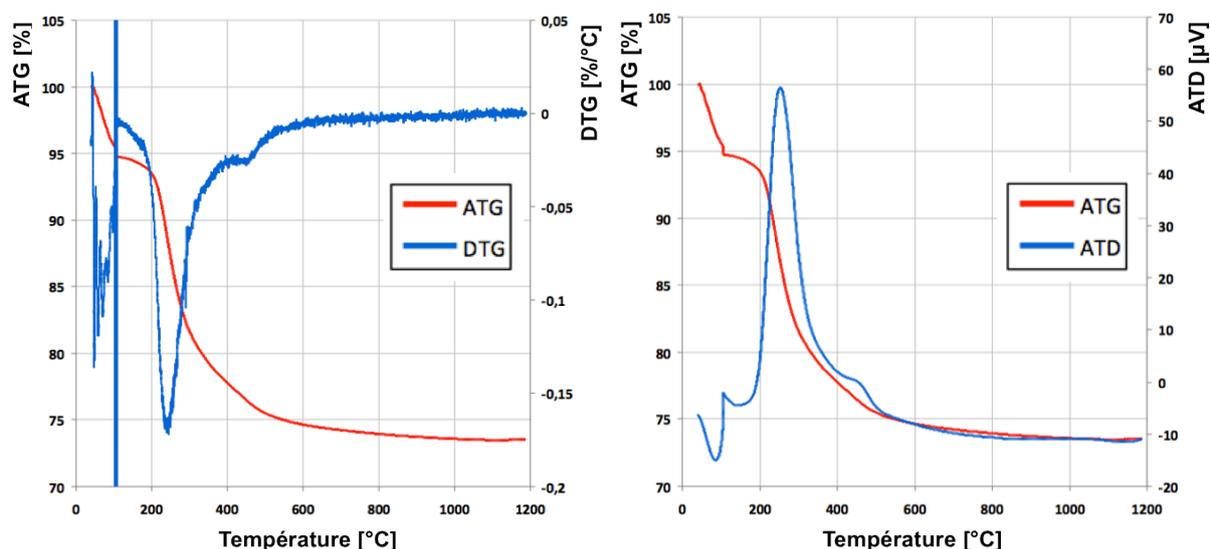


Figure IV.7 : Gauche : thermogramme représentant les courbes ATG et DTG, Droite : thermogramme représentant les courbes ATG et ATD.

D'après les thermogrammes de la **Figure IV.7**, nous observons 3 pertes de masses caractéristiques :

- Entre 40 et 110°C, nous observons une perte de masse en ATG d'environ 5%, associée à un pic endothermique à 86°C dans la courbe ATD. Cette perte de masse est attribuée à la désorption de l'eau physiquement adsorbée (physisorption) en surface du monolithe de silice.
- Entre 110 et 300°C, nous observons une importante perte de masse en ATG, d'environ 14%. Cette perte de masse a une vitesse maximale à 250°C d'après la courbe DTG et elle est associée à un pic exothermique de grande amplitude à 250°C. Cette perte de

masse peut être attribuée à la combustion (décomposition - pyrolyse) du PEG 10 kDa non éliminé lors du lavage du monolithe.

- Entre 300 et 480°C, nous observons une perte de masse en ATG d'environ 5%. Cette perte de masse à une vitesse maximale à 450°C d'après la courbe DTG et elle est associée à un pic exothermique de faible amplitude à 450°C dans la courbe ATD. Cette perte de masse peut être attribuée à l'élimination de l'eau chimisorbée (chimisorption) en surface du monolithe.
- Au-dessus de 600°C, aucun pic n'est observé sur la courbe ATD et une légère perte de masse se produit jusqu'à 1000°C (1% de perte de masse). Au-dessus de 1000°C, le système évolue à masse constante.
- Enfin, autour de 1160°C, une légère cassure dans la ligne de base du signal ATD est enregistrée. Cette transformation du second ordre est reliée à la température de transition vitreuse (T_g) de la silice.

La principale information que nous apporte l'ATG est que l'étape de lavage, i.e. l'élimination du PEG 10kDa et des fragments qui n'ont pas réagi de notre échantillon, n'est pas efficace. En effet, il semblerait que du PEG 10 kDa soit encore présent dans notre échantillon après lavage. Deux possibilités sont alors envisageables pour éliminer d'avantage de PEG de notre matériau :

1) La première possibilité correspond à une étape de lavage à l'eau suite à l'étape de condensation, le PEG étant soluble dans l'eau. Cette technique, utilisée actuellement, semble donc d'une efficacité limitée. Afin d'augmenter l'efficacité de cette étape de lavage, i.e. éliminer la totalité du PEG, une idée serait d'utiliser une pompe nano-LC afin de pouvoir augmenter la pression ou le débit de lavage. Par ailleurs, le fait de pouvoir travailler à débit ou à pression constante sur cette pompe nano-LC, permettra d'améliorer la répétabilité de cette étape d'une colonne à l'autre. Enfin, l'utilisation d'autres solutions de lavage est envisageable pour solubiliser d'avantage le PEG et faciliter son élimination.

2) La deuxième possibilité afin d'éliminer le PEG est une étape de calcination à 330°C pendant plusieurs heures [7]. Cette étape de calcination permettrait d'éliminer par combustion (pyrolyse) toute les molécules organiques (dont le PEG) contenues dans l'échantillon. Les risques de cette étape de calcination sont la rétraction et l'apparition de craquelures (fissures)

au sein du monolithe. Par ailleurs, en vue de l'intégration de ces monolithes dans des colonnes capillaires et par la suite dans des puces MEMS, se pose la question de la résistance à la température. En effet, le wafer de silicium et la plaque de pyrex de la puce ne se dilatent pas de la même manière avec la chaleur et il y a donc un risque de rupture du collage entre les deux matériaux. Une vitesse de montée en température lente et progressive ou une montée en température avec des paliers isothermes successifs est alors souhaitable. Cette possibilité de calcination sera évaluée. Notons que le revêtement en polyimide des tubes capillaires permet une résistance à des températures avoisinant les 350°C.

6. Optimisation du mélange réactionnel :

L'objectif est de modifier la composition initiale du mélange réactionnel afin d'obtenir une structure monolithique continue, perméable et satisfaisant les différentes contraintes notamment mécaniques.

6.1. Détermination des limites du domaine d'obtention de monolithes

Pour cette première approche, nous avons fait varier les deux paramètres individuellement. Une fois un paramètre optimisé, on varie l'autre afin d'obtenir la réponse maximale (par exemple : une morphologie, la porosité, la surface spécifique, caractéristiques chromatographiques...etc.). Cette approche peut présenter l'inconvénient d'utiliser un grand nombre d'expériences pour aboutir au résultat désiré mais ici seulement deux paramètres sont considérés.

Dans un premier temps, pour des raisons pratiques, nous avons décidé de ne pas délimiter la zone d'optimisation et aller au-delà de la variation précédente limitée à 10% pour chaque paramètre. Plusieurs expériences ont été réalisées (**Tableau IV.6**) de part et d'autre d'une zone centrale.

Synthèse	Quantité acide (g)	Quantité porogène (mg)
6	1,5 g	130 mg
7	1,5 g	80 mg
8	1,5 g	40 mg
9	3,00 g	130 mg
10	3,00 g	50 mg
11	3,00 g	20 mg

Tableau IV.6 : conditions expérimentales des essais préliminaires.

Les images MEB obtenues à partir de ces mélanges réactionnels montrent la morphologie des monolithes ainsi obtenus (**Figure IV.8**).

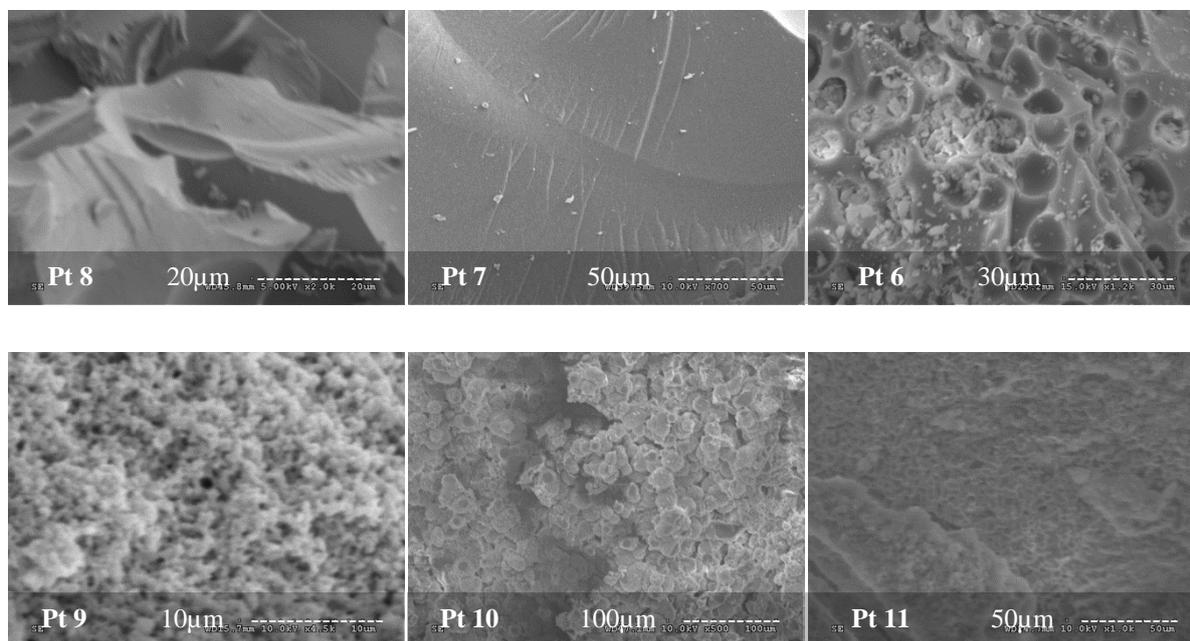


Figure IV.8 : images MEB des essais en modifiant les proportions de l'acide acétique et du polyéthylèneglycole dans le mélange réactionnel.

Les observations MEB réalisées dans les conditions décrites dans le **tableau 2** montrent une réduction drastique de la taille du domaine conduisant soit à des gels nanoporeux soit à des

verres. Ces résultats sont en accord avec les résultats de Shi et al. [6]. Cependant, une amélioration en matière de propriétés mécaniques, pour certaines compositions, a été observée (expérience 7 et 8).

6.2. Etude fine à l'intérieur du domaine d'obtention de monolithes

Dans cette partie, une optimisation de la quantité du couple (acide acétique, PEG) a été effectuée. On s'est fixé les limites de -20% en termes d'acide acétique par rapport à la quantité initiale et -80% de PEG par rapport à la quantité initiale (correspondante au point de départ : 2,5 mL pour l'acide acétique et 250 mg pour le PEG)). La **Figure IV.9** montre le schéma de déroulement de l'optimisation.

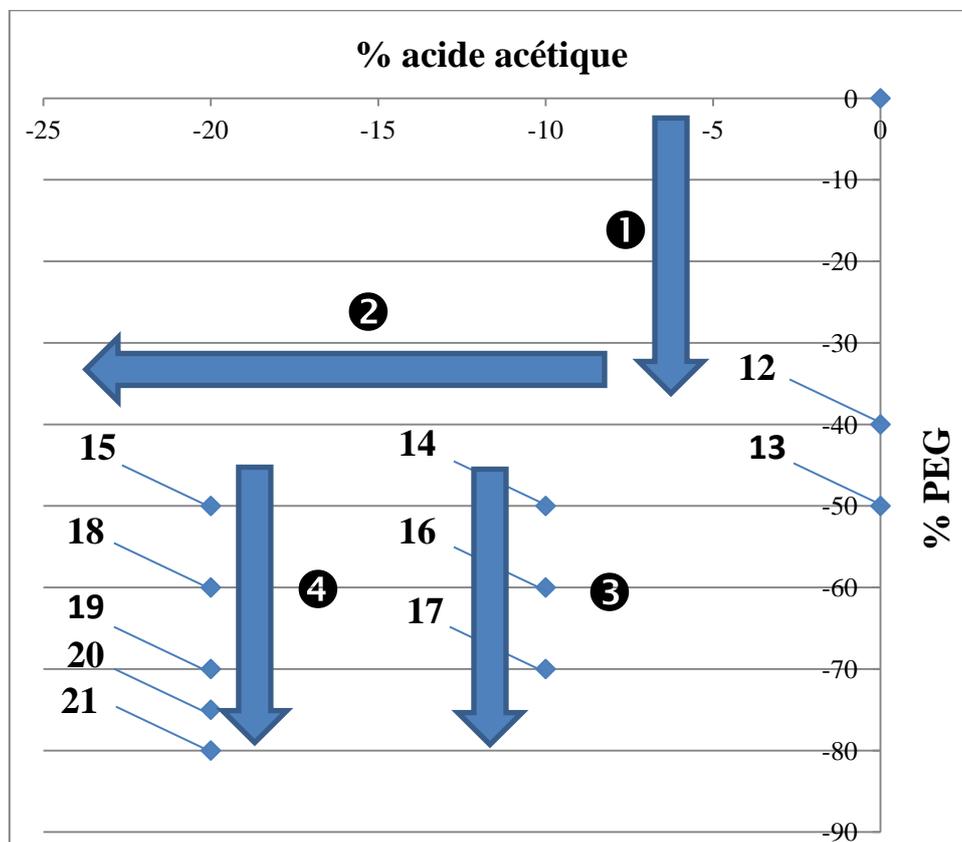


Figure IV.9 : plan des essais d'optimisation en modifiant la quantité du PEG et de l'acide acétique.

La première étape de cette optimisation morphologique (❶ de la **Figure IV.9**) est de diminuer la quantité du polyéthylène glycol de 40 % et 50 % respectivement. Les images MEB correspondantes sont affichées dans la **Figure IV.10**. Une comparaison avec le point de départ sera alors discutée.

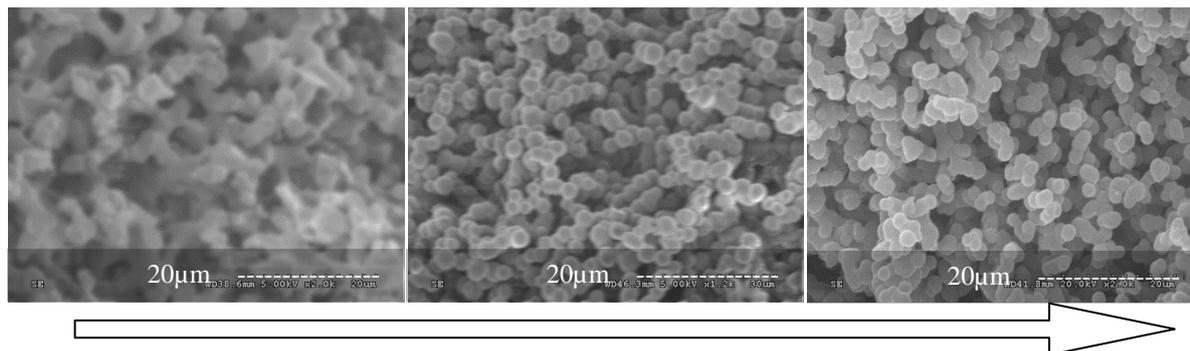


Figure IV.10 : images MEB des monolithes : Gauche (point de départ), Milieu (point 12), Droite (point 13), flèche : sens d'augmentation de la porosité.

Les observations MEB réalisées en changeant la quantité de PEG ont révélé une augmentation de la taille du domaine (macropores + taille du squelette) en diminuant la quantité du porogène. Ces résultats sont en parfait accord avec les résultats obtenus par Shi et al. [6] qui ont démontré une augmentation de plus de 40% en taille des pores en diminuant de 20% la quantité du porogène (PEG). Une estimation de la taille des pores basée sur les images MEB est montrée dans le **Tableau IV.7**.

Expérience	Point de départ	Point 12	Point 13
Taille de pores estimée (μm)	2	3,5	4

Tableau IV.7 : estimation de la taille des macropores des monolithes synthétisés

Une fois la quantité du porogène fixée (125 mg), deux synthèses de monolithes (expériences 14 et 15) sont réalisées en diminuant la quantité d'acide acétique de 10 et 20% (étape ② sur la **Figure IV.9**). A partir de ces points, deux séries de synthèses sont réalisées afin d'aboutir aux propriétés recherchées : macroporosité et rigidité (étapes ③ et ④ respectivement sur la **Figure IV.9**). Les images MEB correspondant aux différentes synthèses sont résumées dans la **Figure IV.11**.

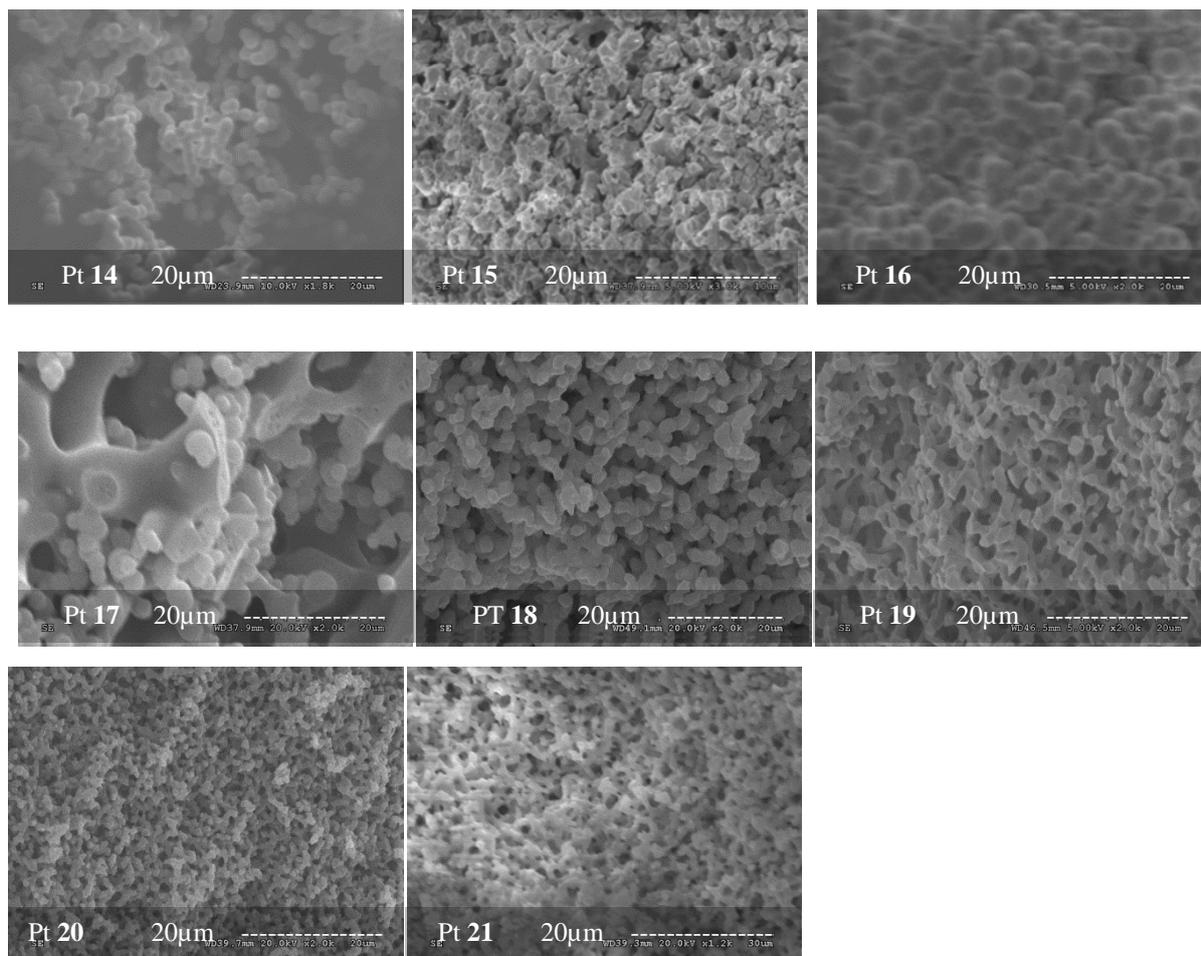


Figure IV.11 : Influence de la composition du mélange initial sur la morphologie des monolithes.

Afin de continuer l'optimisation, une nouvelle fois la quantité du porogène est variée. Jusqu'à 30% par rapport à la valeur déjà optimisée dans l'étape ② de la figure 9. Les images MEB correspondantes aux différents mélanges réactionnels montrent une grande diversité en termes de porosité. Ainsi, la taille du domaine (porosité+ taille du squelette) augmente considérablement pour aboutir à des monolithes très macroporeux (autour de 10 μm). Cependant, un point particulier (**expérience 19**) retient notre attention vu qu'il présente des tailles de pores de l'ordre de 3 μm (estimation réalisée en se basant sur les images MEB). Notons que nous n'avons pas pu estimer la porosité pour toutes les synthèses à cause de la résolution du microscope utilisé.

7. Effet de la concentration de l'hydroxyde d'ammonium

Afin d'obtenir des mésopores (entre 2 et 50 nm), une étape de restructuration de micropores en mésopores peut être envisagée. Les monolithes obtenus lors de l'expérience 19 ont subi des traitements à l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) à différentes concentrations pendant 1

heure. Le **Tableau IV.8** illustre les surfaces spécifiques et la porosité des différents matériaux obtenus. La **Figure IV.12** montre la distribution de la taille des pores des monolithes ainsi obtenus (Données supplémentaires Cf. Annexe 4) .

Echantillon	[NH ₄ OH]	Surface BET (m ² /g)	Volume des pores mL/g	Taille moyenne des pores (nm)
20-1	0	253,62	0,2619	3,26
20-2	0,1 M	441,72	0,4399	3,26
20-3	1 M	636,96	0,8757	5,3

Tableau IV.8 : porosité et surface spécifique des monolithes.

Nous observons que le traitement à l'ammoniaque influence à la fois sur la surface spécifique et sur la taille des pores. En effet, l'augmentation de la concentration en ammoniaque accroît à la fois la taille moyenne des pores et la surface spécifique du matériau. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par Shi et al. [6] Cependant, ils ont traité leurs monolithes après traitement thermique alors que nous les avons traités à l'ammoniaque avant le dit traitement.

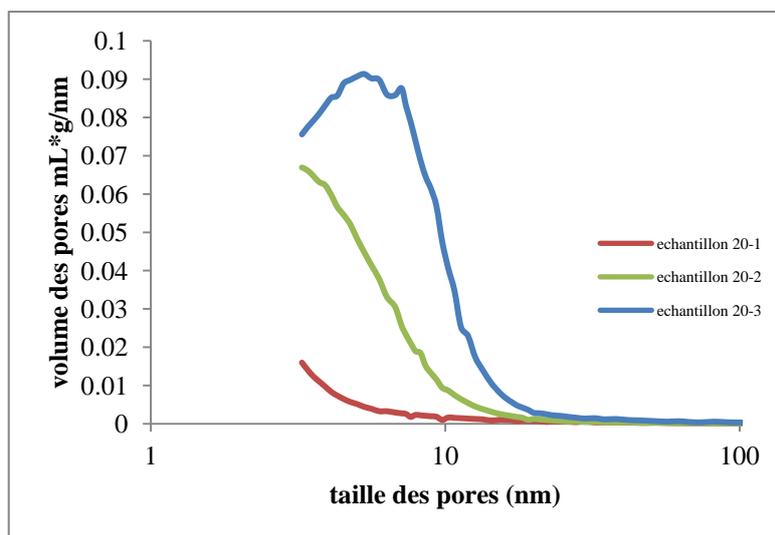


Figure IV.12 : distribution de la taille des pores des trois échantillons 20-1, 20-2 et 20-3.

D'après la **Figure IV.12**, il apparaît clairement que la taille et le volume des mésopores sont proportionnels à la concentration de l'ammoniaque.

D'autres essais ont été conduits en rajoutant l'urée directement au mélange initial selon le procédé de Tanaka [7-9]. En effet, Tanaka propose de rajouter l'urée au mélange réactionnel initial et substituée l'étape de lavage par une étape de chauffage à 120°C dans laquelle l'urée se décompose en ammoniac provoquant ainsi la formation de mésopores. Les tests effectués ont tous conduit à des gels mous nanoporeux et par conséquent inexploitable en chromatographie.

8. Conclusion :

Cette partie nous a permis de définir les grandes lignes d'un protocole expérimental pour la fabrication de monolithes de silice en partant d'un procédé largement utilisé en électrochromatographie et en chromatographie en phase liquide.

Les premiers essais furent particulièrement informatifs en raison des nombreux paramètres opératoires à contrôler pour la synthèse de monolithes en « batch ».

Les différentes études menées sur l'influence des modifications apportées nous ont conduits vers une zone particulièrement intéressante pour parachever les dernières modifications : modification de la teneur en acide acétique (entre 0% et -40%) et en porogène (entre 0 et -70%).

L'influence critique sur les caractéristiques morphologiques du monolithe en jouant sur la cinétique d'hydrolyse et de condensation, à la fois du porogène et du catalyseur, a été mise en évidence. Ces phénomènes seront réévalués pour la synthèse dans des tubes capillaires. Ainsi, de nouvelles réponses (notamment chromatographiques) seront additionnées aux réponses morphologiques (porosité et solidité).

Il apparait clairement l'effet du traitement à l'ammoniac sur les propriétés des monolithes. Ainsi, un traitement d'une heure d'un monolithe de silice peut doubler sa surface spécifique et la taille de ses mésopores.

L'élaboration de ces monolithes à l'échelle miniaturisée par le transfert de la synthèse sol-gel in-situ dans les capillaires permettra de minimiser les contraintes de rétractation et de disposer d'objets permettant de manipuler de très faibles volumes d'échantillons.

Références bibliographiques

1. Ishizuka, N., et al., *Performance of a Monolithic Silica Column in a Capillary under Pressure-Driven and Electrodriven Conditions*. Analytical Chemistry, 2000. **72**(6): p. 1275-1280.
2. Laschober, S., M. Sulyok, and E. Rosenberg, *Tailoring the macroporous structure of monolithic silica-based capillary columns with potential for liquid chromatography*. Journal of Chromatography A, 2007. **1144**(1): p. 55-62.
3. Nakanishi, K., *Sol&Gel Process of Oxides Accompanied by Phase Separation*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2006. **79**(5): p. 673-691.
4. Guiochon, G., *Monolithic columns in high-performance liquid chromatography*. Journal of Chromatography A, 2007. **1168**(1-2): p. 101-168.
5. Shi, Z.-G., et al., *Synthesis of a silica monolith with textural pores and ordered mesopores*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **68**(1-3): p. 55-59.
6. Shi, Z.G., Y.Q. Feng, and S.L. Da, *Study of the Preparation Conditions of Silica Monoliths for HPLC*. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2003. **26**(17): p. 2881-2896.
7. Ishizuka, N., et al., *Chromatographic characterization of macroporous monolithic silica prepared via sol-gel process*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001. **187-188**(0): p. 273-279.
8. Minakuchi, H., et al., *Effect of domain size on the performance of octadecylsilylated continuous porous silica columns in reversed-phase liquid chromatography*. Journal of Chromatography A, 1998. **797**(1-2): p. 121-131.
9. Motokawa, M., et al., *Monolithic silica columns with various skeleton sizes and through-pore sizes for capillary liquid chromatography*. Journal of Chromatography A, 2002. **961**(1): p. 53-63.

**Chapitre 5 SYNTHÈSE
DANS LES TUBES
CAPILLAIRES**

1. Introduction :

Dans la partie précédente (optimisation sur flacons), nous avons décrit la mise au point d'un nouveau procédé sol-gel pour la synthèse de macro-monolithes de silice par hydrolyse et condensation d'alcoxydes.

L'élaboration de ces monolithes à l'échelle miniaturisée par le transfert de la synthèse dans les capillaires permettra leur caractérisation par chromatographie en phase gazeuse, leur optimisation vis-à-vis des performances chromatographiques et constituera la dernière étape avant le transfert vers les puces. Nous présenterons dans cette partie l'adaptation du protocole aux tubes capillaires.

Initialement, les capillaires utilisés ont une paroi interne en silice fondue, i.e. des ponts siloxanes qu'il faudrait rompre pour créer des groupements silanols de surface et constituer les premiers points d'ancrage chimiques du monolithe. Au cours du procédé sol-gel, l'expulsion du solvant par le gel peut se produire lors de l'étape de vieillissement avec pour conséquence, une compression radiale du monolithe pouvant aller jusqu'à 30% du diamètre. L'étape clé de la réussite du transfert du procédé sol-gel *in-situ* dans les capillaires est sans aucun doute liée à l'amélioration de la réactivité de la surface interne des capillaires vis-à-vis du mélange réactionnel utilisé.

Dans un premier temps, les premières synthèses *in-situ* dans des tubes de 100 μm de diamètre interne vont être présentées. Les problèmes rencontrés vont être levés grâce aux différentes techniques d'imagerie et des actions vont être menées pour révéler les défauts. Dans un second temps, la méthode sera transposée dans des tubes capillaires de 75 μm de diamètre interne. Une fois la méthodologie établie, une optimisation par variation des quantités des constituants du mélange de départ va être entamée. Le but au final est l'obtention d'un matériau perméable, rétentif avec une bonne résolution et une grande efficacité.

2. Essais préliminaires :

2.1. Synthèse des monolithes (point de départ)

Dans un premier temps, pour des raisons pratiques, il a été décidé de conserver le protocole d'Ishizuka afin de vérifier la transposabilité de la synthèse des monolithes des flacons vers les tubes capillaires de 1 m de longueur et 100 μm de diamètre interne.

L'absence de données relatives à la caractérisation des performances chromatographiques des phases stationnaire monolithiques en chromatographie en phase gazeuse nous a conduits à remplir plusieurs séries de colonnes (correspondant à une vingtaine de synthèse). Pour chaque synthèse trois colonnes capillaires sont remplies et leurs performances (aspect thermodynamique et cinétique) ainsi que leurs aptitudes à séparer des hydrocarbures légers ont été évaluées. La composition typique du mélange initial de polymérisation correspondant au point de départ est montrée dans le **Tableau V.1**.

TMOS	Acide acétique 0,01 M	Polyéthylène glycol 10 kDa
1 ml	2,5 ml	250 mg

Tableau V.1 : Constitution du mélange de polymérisation du point de départ.

La majorité des colonnes obtenues ne séparent pas les quatre hydrocarbures légers (méthane, éthane, propane et butane). Nous présentons dans la **Figure V.1** un exemple de chromatogrammes pour une même synthèse soit trois colonnes remplies à partir d'un même mélange de composition citée dans le tableau 2.

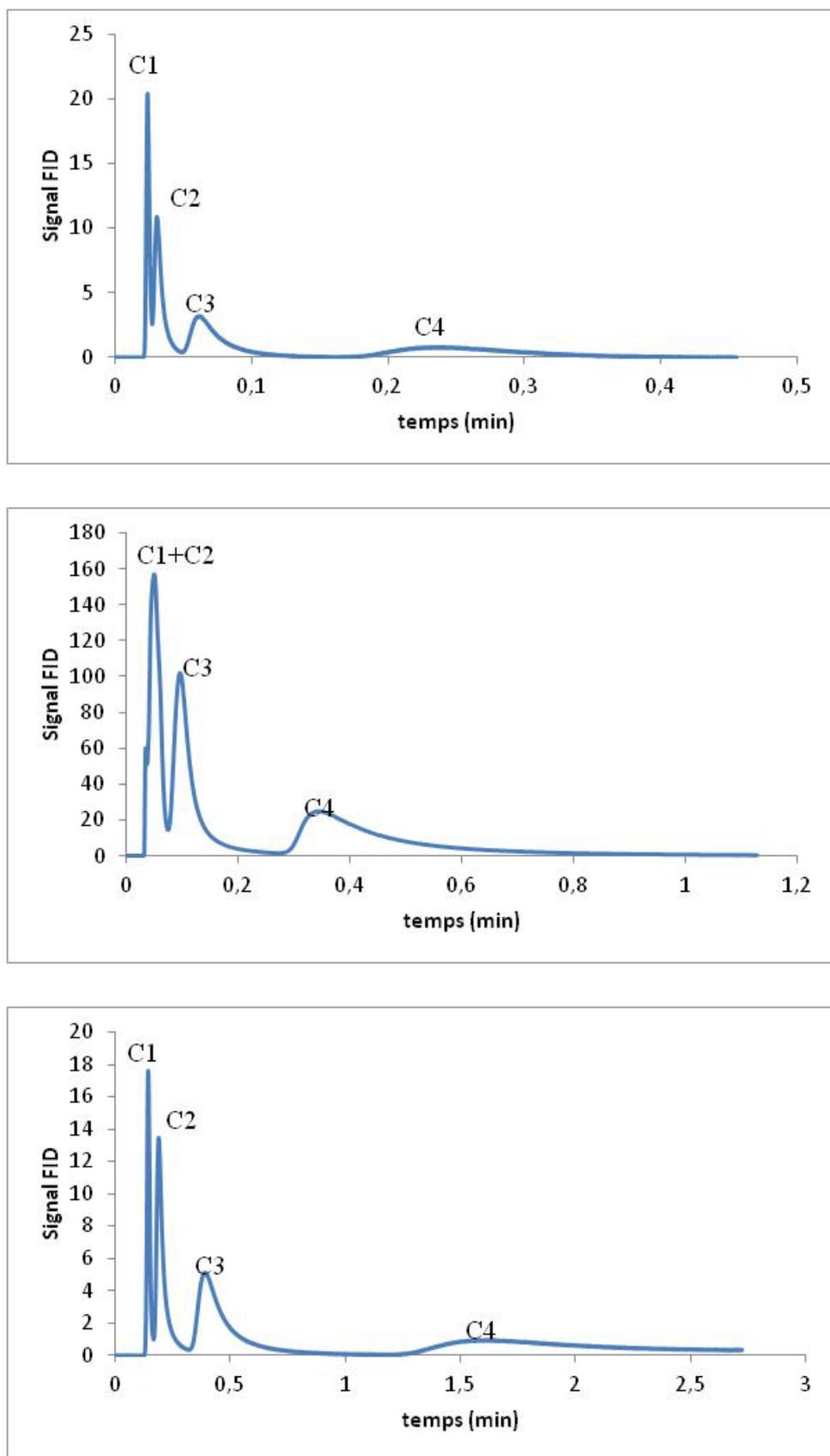


Figure V.1 : Séparation d'alcane légers sur 3 colonnes capillaires monolithiques (L= 70 cm, ID=100 µm), Volume injecté : 10 µl, rapport du split : 10, gaz vecteur : hélium, $\Delta P=60$ PSI, $T_{\text{injecteur}} : 40^{\circ}\text{C}$, isotherme à 27°C . Pics de gauche à droite : C1 (méthane), C2 (éthane), C3 (propane), C4 (butane), FID 300°C .

Outre la séparation rapide des composés (entre 15 secondes et 90 secondes), les chromatogrammes montrent des séparations des hydrocarbures légers avec une variation considérable colonne à colonne à la fois des temps de rétention (variation de plus de 110% pour le temps de rétention du propane par exemple) et de l'efficacité des séparations (l'efficacité est médiocre, et passe de 50 à 120 plateaux). Notons que les trois premiers pics présentent une forme très asymétrique avec une résolution insuffisante pour la séparation de ces hydrocarbures (une résolution entre 0 et 0,9 pour le couple méthane-éthane par exemple).

Cette différence colonne à colonne pour une même synthèse a été observée pour toutes les synthèses effectuées. Le principal inconvénient rencontré pour les synthèses de monolithes *in-situ* dans des capillaires est donc le manque de répétabilité de leurs propriétés colonne à l'autre. Ceci est la conséquence du grand nombre de paramètres qu'il est nécessaire de contrôler pour leur synthèse.

Pour essayer de comprendre le grand écart des performances, des images de microscopie optique ont été prises le long des colonnes capillaires (**Figure V.2**).

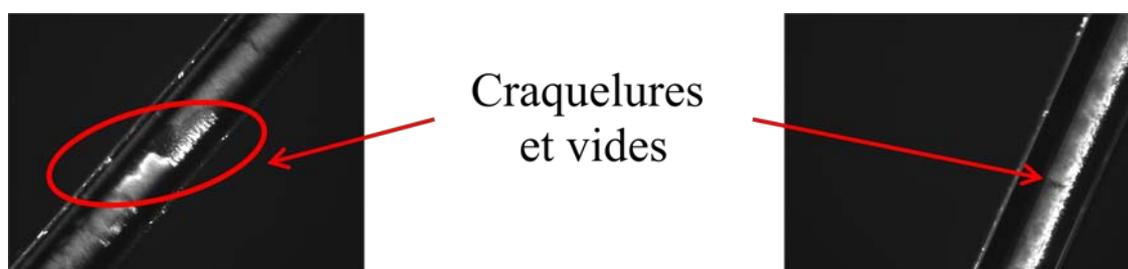


Figure V.2 : Apparition de craquelures et vides à l'intérieur des tubes (100 μm ID) remplis de monolithes de silice selon le procédé du point de départ.

La présence de craquelures (**Figure V.2**) et de vides au sein du tube capillaire est la principale cause de l'élargissement des pics chromatographiques en plus des probables effets extra-colonnes.

Ces phénomènes de craquelures peuvent aussi provenir de la manière dont est manipulé le tube capillaire. Ainsi, une contrainte (torsion par exemple) peut endommager la structure du monolithe (**Figure V.3**) ce qui nous conduit à les manier avec précaution. Ce phénomène est absent dans les puces planes rigides.



Figure V.3 : Photographies au microscope optique d'un fragment de capillaire (100 μ m ID) ayant subi des contraintes. Le décrochage du monolithe est bien visible

En outre, un des verrous de la synthèse de monolithes dans les capillaires réside dans l'obtention d'un support perméable qui possède en plus un nombre élevé de sites d'interaction avec les solutés à séparer. Pour avoir une idée de la morphologie du monolithe obtenu à l'intérieur du tube capillaire, des coupes transversales de la colonne ont été effectuées et analysées, par la suite, par microscopie électronique à balayage. La **Figure V.4** montre des clichés MEB sur une partie du tube capillaire de 100 μ m de diamètre interne.

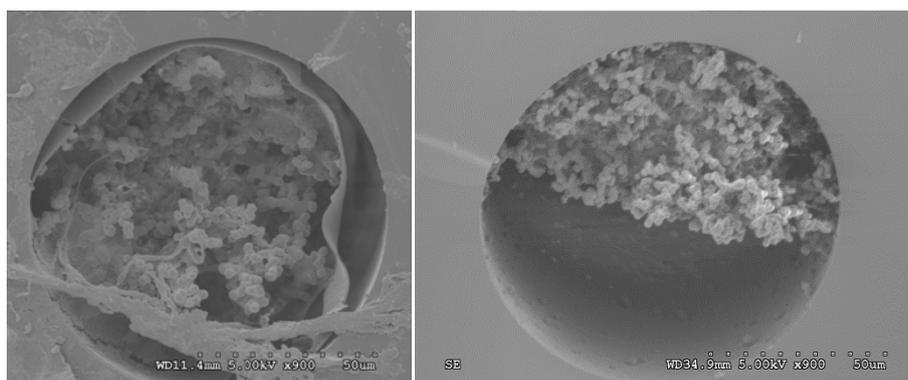


Figure V.4 : Images MEB d'un capillaire de monolithe de silice de 100 μ m de diamètre interne.

Ces observations révèlent des défauts locaux d'ancrage du monolithe aux parois du capillaire. Ces zones de défauts sont dépourvues de toute trace d'ancrage du monolithe aux parois, indiquant ainsi que les silanols de la paroi ne sont pas condensés avec les silanols des oligomères du mélange réactionnel. De fait, le monolithe subit un phénomène de synérèse à l'intérieur du capillaire. Cependant, l'aspect limité de ces zones de « non-ancrage » est confirmé par la tenue en pression des monolithes qui ne sont pas éjectés lors des étapes de rinçage des capillaires pour des pressions de 4 à 5 bars.

Dans ce qui va suivre, l'attention sera donc portée sur l'amélioration de l'homogénéité structurale et/ou l'élimination des défauts d'ancrage. Une fois ces paramètres fixés, une optimisation des constituants du mélange réactionnel sera réalisée afin d'aboutir à des monolithes satisfaisant les contraintes et les performances recherchées.

1.1. Réduction des inhomogénéités longitudinales

L'objectif de cette étude est de retarder la gélification afin de faciliter le remplissage des capillaires et de réduire les inhomogénéités longitudinales tout en conservant une morphologie en adéquation avec l'obtention de performances chromatographiques satisfaisantes.

Deux principales modifications du protocole d'Ishizuka ont été envisagées afin de réduire ces inhomogénéités macro-structurales longitudinales et d'améliorer ainsi les performances chromatographiques :

- ✓ Le contrôle strict de la température (à 0°C) lors de l'hydrolyse.
- ✓ La modification de la durée de l'hydrolyse des précurseurs de silice. Cette durée d'hydrolyse joue sur la quantité d'espèces hydrolysée et leurs proportions relatives.

1.2. Réduction des inhomogénéités radiales

L'existence d'inhomogénéités radiales, comme illustré par la **Figure V.4**, responsables de chemins préférentiels, est susceptible d'être responsable des performances plus faibles de certaines colonnes remplies. Ceci peut être corrélé à la grande hétérogénéité des perméabilités des monolithes synthétisés. Deux principales sources d'hétérogénéités radiales sont possibles :

- La première résulte du stress mécanique produit à l'interface entre le monolithe et la paroi du capillaire durant l'étape de vieillissement du monolithe. En effet, ces tensions interfaciales exercées par la paroi du capillaire contre le mélange de polymérisation peuvent induire une déformation de la séparation de phases dans cette zone proche des parois du capillaire. Lorsqu'un seuil limite de résistance est dépassé, une séparation entre la paroi du capillaire et le monolithe est observée, entraînant un défaut d'ancrage du monolithe sur la paroi. Il en résulte des chemins préférentiels le long des parois du capillaire et par conséquent la création de zones de perméabilité plus importante [1].
- La seconde source d'hétérogénéité radiale envisagée peut être liée à une différence de cinétique de séparation de phases / gélification entre les parois et le centre du capillaire. De fait, l'existence d'un faible gradient de température entre le centre et les parois du capillaire peut affecter de manière locale la concentration en porogène, induisant ainsi un réseau de silice (macropores + squelette) hétérogène au niveau de la section du capillaire [2].

Deux principales modifications du protocole de synthèse ont été intégrées afin de réduire ces inhomogénéités macro-structurales radiales (et/ou locales) et d'améliorer ainsi les performances chromatographiques :

- ✓ Activation des silanols de la paroi interne du capillaire pour accrocher le monolithe.
- ✓ Utilisation des capillaires ayant 75 μm de diamètre interne au lieu des tubes capillaires de 100 μm de diamètre interne.

La préparation des monolithes de silice dans des capillaires de grande taille s'accompagne de la rétraction du squelette de silice, ce qui laisse de vides considérables le long de la paroi (diamètre de capillaire $\geq 100\mu\text{m}$). L'attachement du monolithe de silice à la paroi du tube capillaire de faible diamètre limite la rétraction de la structure de l'ensemble du réseau, supprimant ainsi les chemins préférentiels [3]. Le paragraphe suivant met l'accent sur les résultats expérimentaux après application des propositions d'améliorations cités ci-dessus.

1.2.1. Activation

L'étape préliminaire à la préparation d'une colonne monolithique au format capillaire consiste à modifier chimiquement les groupements silanol présents à la surface du capillaire de silice fondue. Ce traitement de surface a pour but d'assurer un bon ancrage du polymère à la paroi interne du capillaire. Dans la littérature, l'importance de cette étape de prétraitement a été décrite et mise en évidence par différents auteurs [4-5]. En effet, en l'absence de traitement, et sous l'influence de la pression du gaz vecteur, le monolithe peut se détacher en partie ou totalement de la paroi du capillaire rendant ainsi le système séparatif inutilisable.

Pour activer un tube capillaire, il est indispensable d'avoir:

- Un rinçage basique est dans tous les cas indispensable. Il permet de dissoudre partiellement le réseau de silice et ainsi révéler des sites silanol basiques plus facilement activables que sous forme acide, car libérés de toute impureté (cations métalliques ou alcalins). De plus, il semble que la température ait un effet sur cette étape.
- Un rinçage acide est nécessaire, puisque la réaction de silanisation a lieu avec les silanols sous forme acide (forme Si-OH) d'une part et pour neutraliser le milieu basique généré par l'hydroxyde de sodium.

1.2.2. Influence de l'activation des parois du capillaire (75 μm)

Ce paramètre a pour but d'augmenter la densité des silanols disponibles sur la paroi et d'augmenter ainsi le nombre de points d'ancrage du monolithe. Pour cela, deux tubes capillaires de 75 μm de diamètre interne ont subi un pré-traitement et ont été remplis d'un mélange permettant la génération d'un monolithe. La **Figure V.5** montre les images MEB des sections de capillaires monolithiques ayant subi une activation des silanols de la paroi interne du tube capillaire.

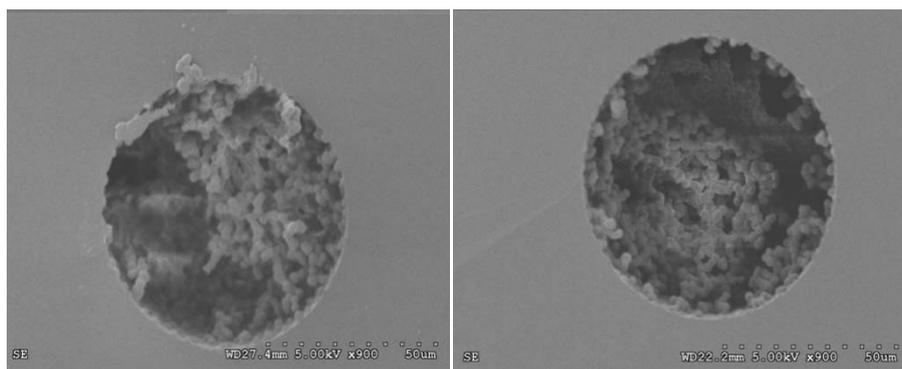


Figure V.5 : Observations MEB de colonnes monolithiques de silice. Les tubes capillaires ont subi deux méthodes d'activation différentes.

Sur ces images, le monolithe apparaît ancré de façon homogène et sans rétreint. On retient donc ce procédé d'activation donnant des résultats satisfaisants en termes d'ancrage du monolithe aux parois.

Certaines caractérisations comme la détermination de surface spécifique ou la distribution des pores par adsorption-désorption d'azote, nécessitent des quantités de matériau largement supérieures à ce qu'il est possible de synthétiser dans un capillaire. L'analyse de macro-monolithes par microscopie électronique à balayage (MEB) permet de déduire une tendance d'évolution au niveau de la morphologie même si une extrapolation directe de cette dernière avec celle obtenue pour des monolithes sous forme capillaire n'est pas garantie étant donné le phénomène de synérèse important pour les macro-monolithes et réduit dans le cas des capillaires compte tenu de l'ancrage aux parois.

1.3. Conclusion

L'amélioration de l'homogénéité des capillaires est significative. Cette amélioration a été rendue possible grâce aux modifications apportées au processus de synthèse d'Ishizuka, soit :

- ✓ Le contrôle strict de la température (à 0°C) lors de l'hydrolyse.

- ✓ La durée de l'hydrolyse des précurseurs de silice qui passe de 20 minutes à 45 minutes. Cette durée d'hydrolyse joue sur la quantité d'espèces hydrolysée et leurs proportions relatives.
- ✓ L'adaptation de l'activation des parois du capillaire lors de l'étape d'activation des silanols.
- ✓ L'utilisation des capillaires ayant 75 μm de diamètre interne au lieu de 100 μm .

Dans ce qui suit, nous allons étudier comment il est possible de modifier le protocole de synthèse afin d'améliorer les performances du monolithe. Tenant compte des modifications suggérées, le nouveau procédé sera appelé « Ishizuka modifié » et les constituants du mélange initial (1 mL TMOS, 2,5 mL acide acétique et 250 mg PEG) seront les conditions du « point zéro »

2. Modification du procédé d'Ishizuka au point zéro:

Le procédé élaboré par Norio Ishizuka et al. [6] a été modifié dans le but d'obtenir de colonnes monolithes exemptes de défauts d'ancrage et ayant une résistance mécanique afin d'éviter les craquelures. Cependant, les quantités des différents réactifs du mélange initial ont été conservées dans un premier temps. Rappelons que le mélange réactionnel contient 250 mg de porogène (polyéthylène glycol 10 KDa), 2,5 g d'une solution aqueuse d'acide acétique et 1 ml de précurseur TMOS.

La **Figure V.6** illustre une séparation de quatre hydrocarbures légers réalisée sur trois colonnes de monolithe de silice du protocole d'Ishizuka modifié. Cette séparation est effectuée sur des capillaires de 70 cm de longueur et 75 μm de diamètre interne.

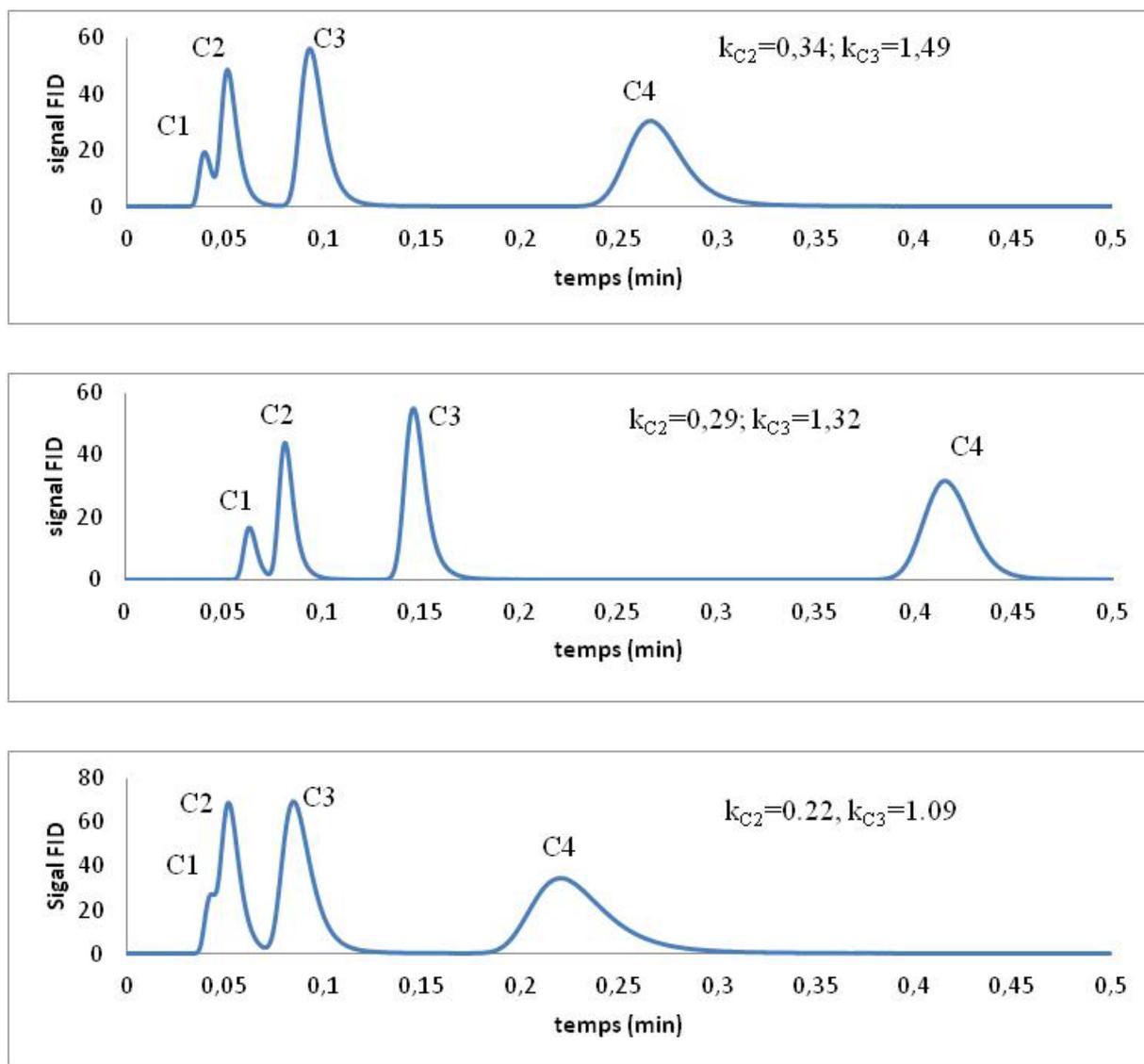


Figure V.6 : Séparation d'alcane légers sur 3 colonnes capillaires monolithiques ($L=70$ cm, $ID=75$ μm), Volume injecté : 10 μl , rapport du split : 10 , gaz vecteur : hélium, $\Delta P=20$ PSI, $T_{\text{injecteur}} : 40^\circ\text{C}$, isotherme à 27°C . Pics de gauche à droite : C1 (méthane), C2 (éthane), C3 (propane), C4 (butane), FID 300°C .

Les chromatogrammes obtenus pour ces trois colonnes montrent une variabilité inter-colonne des rétentions (une variation de 20% du temps de rétention du propane par exemple). Les chromatogrammes présentent un nombre de plateaux théoriques autour de 200 plateaux/mètre (soluté : propane) et un début de résolution pour la séparation du couple méthane-éthane ($1 < R_S < 1,45$). Néanmoins, la très grande perméabilité (**Figure V.7**) de ces monolithes permet de générer une pression de seulement 1,3 bar et la séparation des premiers hydrocarbures linéaires légers est réalisée en moins d'une minute.

La **Figure V.7** illustre les propriétés hydrodynamiques des capillaires monolithiques. Les profils hydrodynamiques de ces monolithes ont été évalués en milieu gazeux par injection

d'un gaz non-retenu, dans notre cas le méthane, dans une plage de pression de 10 à 60 PSI (60 PSI est la pression maximale autorisée par le chromatographe en phase gazeuse utilisé).

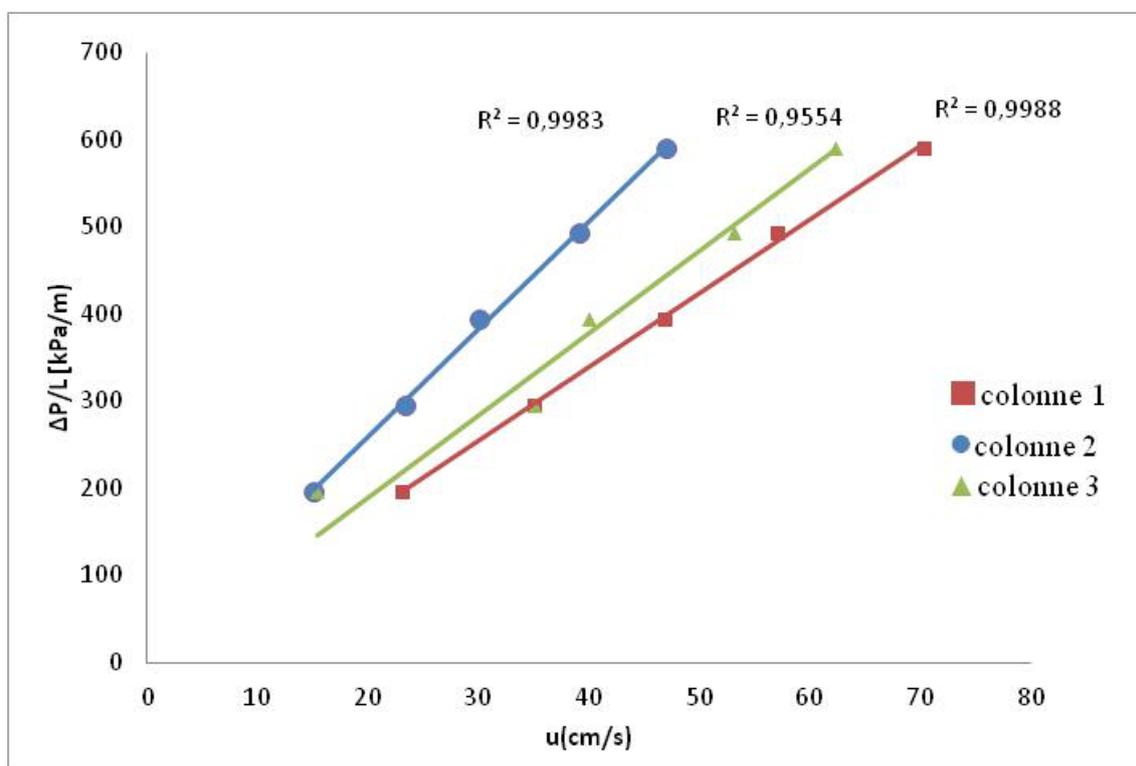


Figure 7 : Profil hydrodynamique des monolithes synthétisés *in-situ* des capillaires selon le protocole d'Ishizuka modifié. Pression appliquée entre 20 et 60 PSI, marqueur de temps de rétention nulle utilisé : méthane, gaz vecteur : hélium.

La linéarité de la loi de Darcy est vérifiée pour les trois colonnes et souligne une très faible résistance mécanique et hydrolytique des réseaux monolithiques ce qui nous laisse penser qu'un effondrement de structure a pu avoir lieu ou que les colonnes contiennent des espaces vides sur les longueurs utilisées.

Les courbes de Van Deemter, représentant la variation de la hauteur équivalente à un plateau théorique en fonction de la vitesse du gaz vecteur, montrent une faible efficacité (environ 200 plateaux par mètre) avec une forte variabilité colonne à colonne : CV=38% (**Figure V.8**). L'optimum est atteint à basse vitesse (< 20 cm/s).

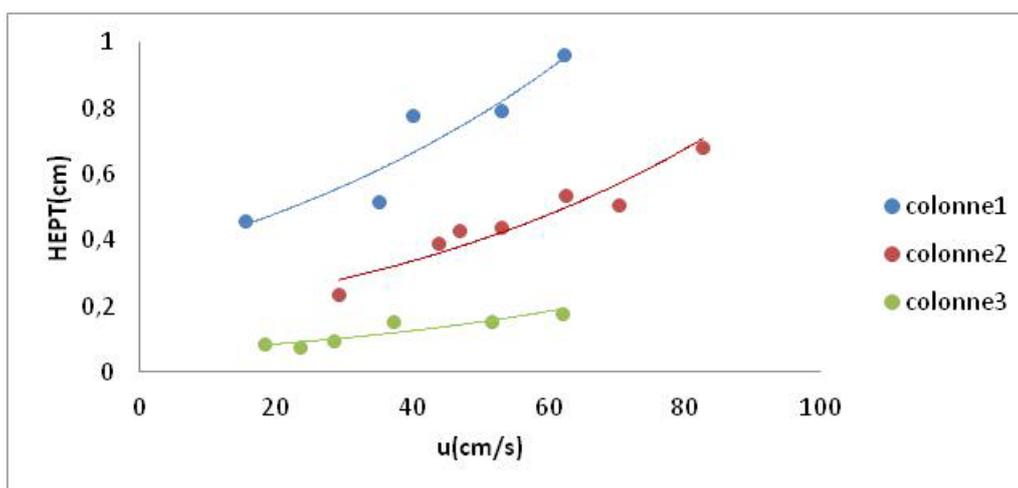


Figure V.8 : Courbes de Van Deemter des trois colonnes remplies, T=27 °C, soluté : propane.

Cette première expérience nous a permis de valider les différentes modifications apportées au procédé initial de synthèse des monolithes. En effet, un début de résolution méthane-éthane a et une grande amélioration de la forme des pics, qui d'ailleurs s'approchent plus d'un format gaussien, ont été constatés. Cependant, une autre modification, cette fois-ci en faisant varier les rapports des réactifs du mélange de départ doit être conduite.

3. Optimisation de la synthèse des monolithes dans les tubes capillaires :

Afin d'améliorer les performances de ces monolithes de silice, nous avons modifié la synthèse en faisant varier deux paramètres : la quantité du porogène (PEG) ainsi que la quantité du catalyseur (acide acétique). Le **Tableau V.2**, illustré graphiquement par **la Figure V.9**, regroupe les conditions expérimentales des différentes synthèses de monolithes effectuées *in-situ* dans des capillaires. A chaque synthèse, trois colonnes sont remplies et leur aptitude à séparer des composés légers est évaluée. Pour simplifier, les synthèses sont numérotées. De plus, les propriétés cinétiques, thermodynamiques et hydrodynamiques de chaque synthèse seront détaillées.

Synthèse	Quantité acide (g)	Quantité porogène (mg)
23	2,5 g	150 mg
24	2,5 g	125 mg
25	2,25 g	100 mg
27	2,25 g	75 mg
24	2 g	125 mg
26	2 g	100 mg
28	2 g	75 mg
29	2 g	62,5 mg

Tableau V.2 : Conditions expérimentales des expériences réalisées dans le cadre de l'optimisation.

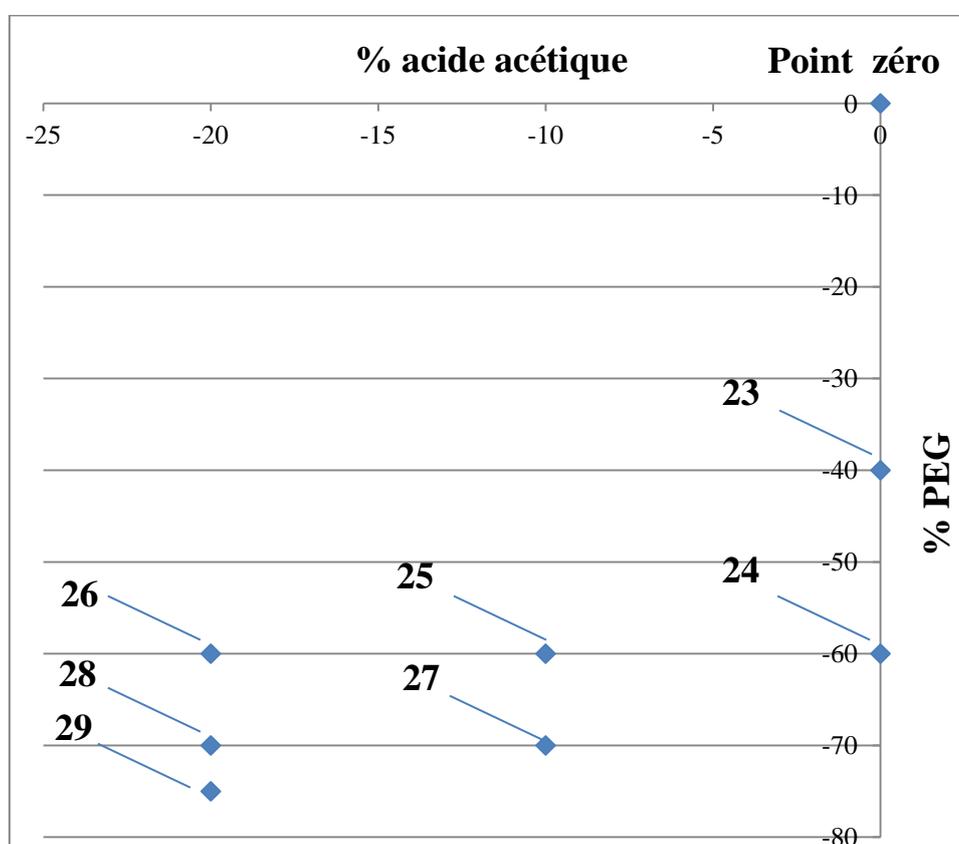


Figure V.9 : Plan des essais d'optimisation en modifiant la quantité du PEG et de l'acide acétique.

3.1. Synthèse 23 (diminution de 40% de la quantité du PEG)

Cette expérience consiste à diminuer la teneur en polyéthylène glycol de 40% rapport à la valeur initiale soit 150 mg. Ces teneurs visent l'obtention d'un monolithe plus perméable ainsi que l'augmentation de la taille du domaine. Rappelons que la taille du domaine est la taille des squelettes plus la taille des macropores. La **Figure V.10** présente les chromatogrammes ainsi obtenus.

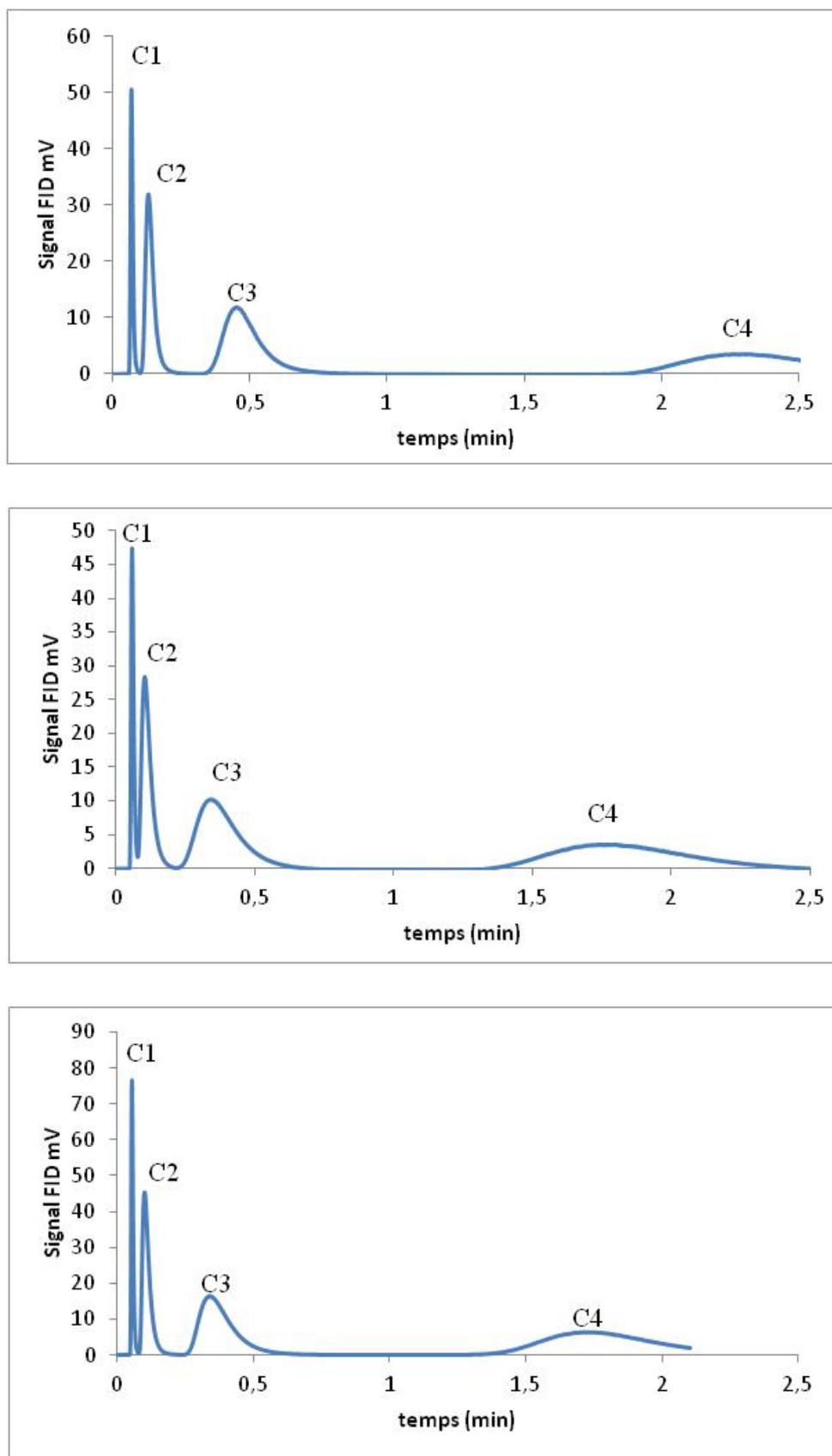


Figure V.10 : Séparation d'alcane légers sur 3 colonnes de la synthèse 23, volume injecté=10 μ l, rapport de split = 10, P =20PSI, Tinjecteur = 40°C ; isotherme à 27°C, C1 (méthane), C2 (éthane), C3 (propane), C4 (butane), FID 300°C.

Les trois colonnes présentent une séparation des hydrocarbures légers en moins de deux minutes tout en ayant des pics majoritairement symétriques ($A_s = 0,6 \pm 0,1$). Notons que la résolution entre les deux pics des composés légers méthane et éthane est moyenne ($R_s = 1,7 \pm 0,3$) mais suffisante. Le **Tableau V.3** montre les différents facteurs de rétention des composés sur les trois colonnes.

	k C2	k C3	k C4	Sélectivité C2/C3	Sélectivité C2/C4
23-1	0,9	5,5	31,6	6,2	35,2
23-2	0,7	4,7	29,0	6,3	38,6
23-3	0,8	5,1	29,5	6,2	36,0
Moyenne	0,8	5,1	30,0	6,2	36,6
Ecart type	0,07	0,41	1,38	0,06	1,81
CV	9%	8%	5%	1%	5%

Tableau V.3 : Rétention et sélectivité des solutés test sur les trois colonnes remplies, T=27°C.

Nous observons que ces trois colonnes sont plus rétentes que les colonnes du point zéro ($k_{C2}=0,34$, $k_{C3}=1,49$). Ceci nous laisse penser que ces monolithes présentent une plus grande surface spécifique ce qui favorise la rétention des solutés (meilleure élimination du PEG et accessibilité plus élevée aux sites d'interaction pour les solutés). On remarque aussi que les facteurs de rétention demeurent peu dispersés d'une colonne à l'autre (CV < 10%) et que les sélectivités sont identiques ce qui prouve que les colonnes ont le même état de surface. Ceci indique la similitude des interactions d'une colonne à l'autre.

Les performances cinétiques sont illustrées dans la **Figure V.11**.

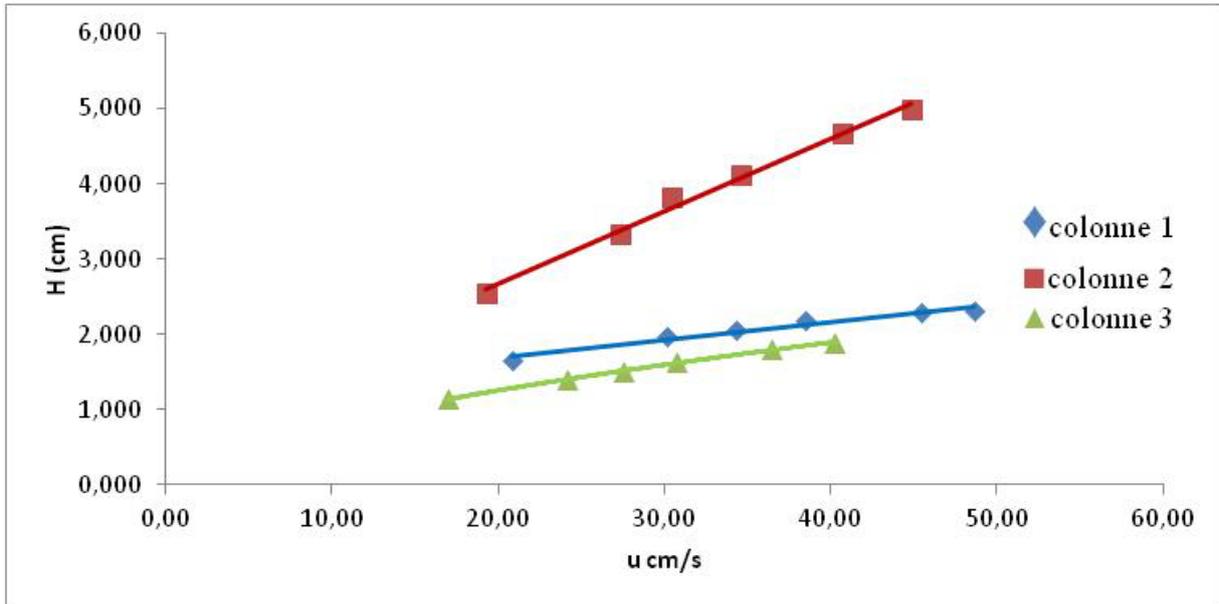


Figure V.11 : Courbes de Van Deemter des trois colonnes de la synthèse 25, soluté : propane, T=27°C.

Les courbes de Van Deemter, dont on n’observe que la partie correspondant à la résistance au transfert de masse, montrent que les trois colonnes sont plutôt efficaces à basse pression (vitesse de la phase mobile autour de 20 cm/s). Ces colonnes présentent des efficacités très faibles entre 50 et 100 plateaux/m avec une hauteur de plateau de 1cm. Cette hauteur est à peu près 10 fois plus grande que les hauteurs atteintes par les colonnes de la synthèse du point zéro. Les perméabilités obtenues en se basant sur la loi de Darcy sont représentées sur la Figure V.12.

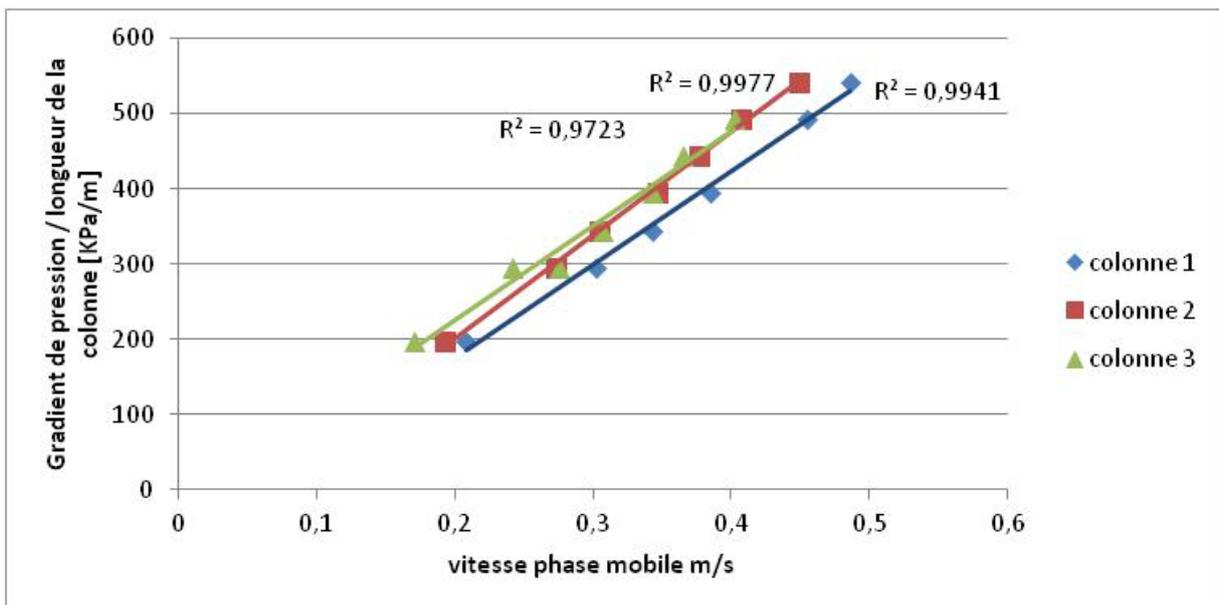


Figure V.12 : Evolution de la pression en fonction de la vitesse de la phase mobile.

On remarque que les 3 colonnes ont pratiquement la même perméabilité $K_D = 1,55 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$ avec une variation colonne à colonne inférieure à 5%. Ce résultat, attendu, correspond à une augmentation de l'ordre de 50 % comparé au résultat pour le point zéro.

Une simple diminution de la quantité du porogène a induit des améliorations des performances des colonnes monolithiques. En effet, les facteurs de rétention sont multipliés par 3 voire 4 (pour l'éthane et le propane) avec moins de dispersion (inférieure à 9% au lieu de 20% pour les colonnes du point zéro)

3.2. Synthèse 24 (diminution de 60% de la quantité du PEG)

Cette expérience consiste à diminuer la teneur en polyéthylène glycol de 60% par rapport à la valeur au point zéro soit 100 mg. L'objectif est l'obtention d'un monolithe encore plus perméable. La **Figure V.13** présente les chromatogrammes ainsi obtenus.

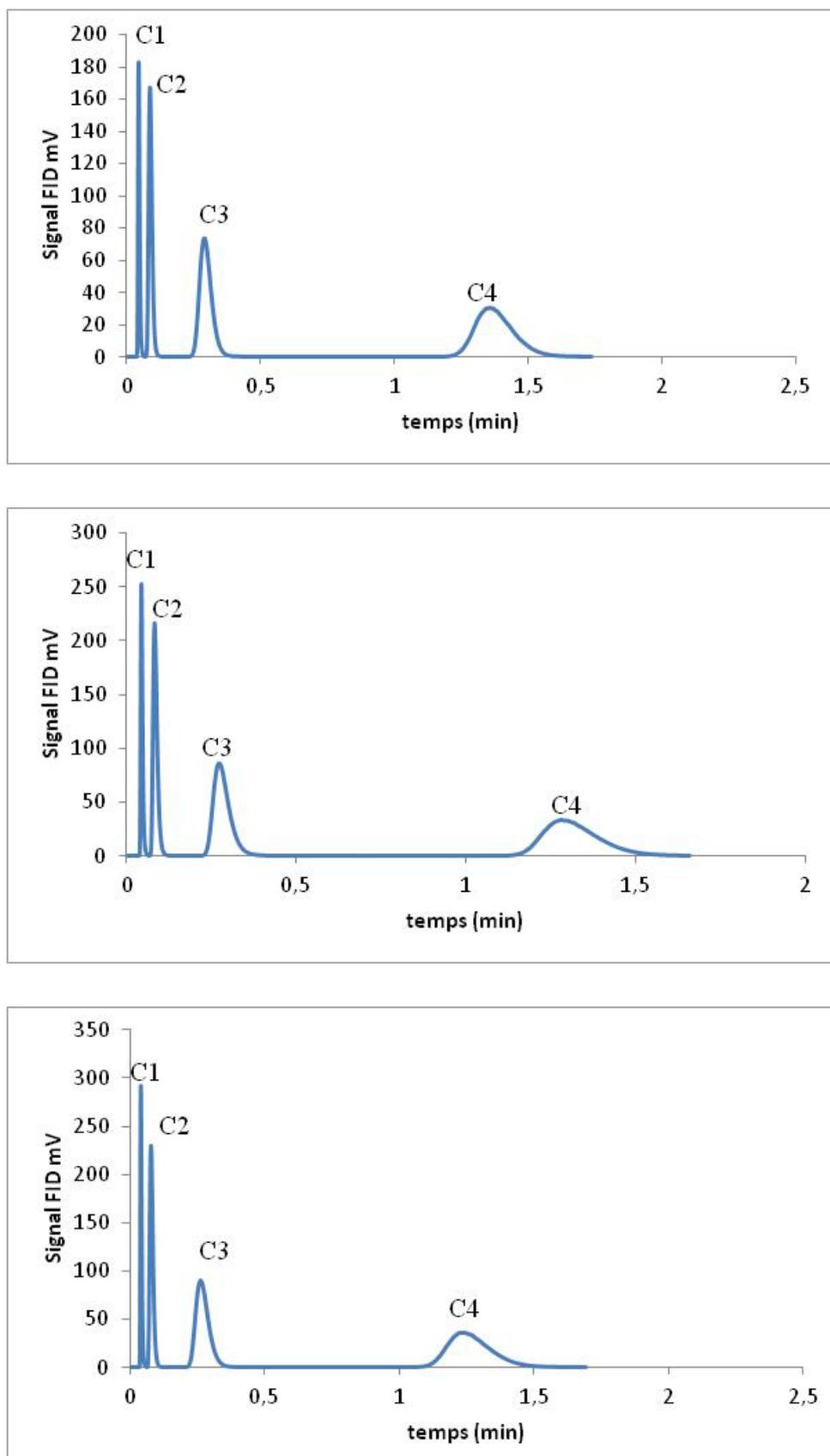


Figure V.13 : Séparation d'alcane légers sur 3 colonnes de la synthèse 24, volume injecté=10 μ l, rapport de split = 10, P =20 PSI, Tinjecteur = 40°C ; isotherme à 27°C, C1 (méthane), C2 (éthane), C3 (propane), C4 (butane), FID 300°C.

Une nette amélioration de la forme des pics ainsi que de l'allure générale des chromatogrammes a été obtenue. Les trois colonnes permettent une séparation rapide des composés légers en moins de deux minutes tout en ayant des pics majoritairement symétriques ($A_s = 0,7 \pm 0,2$). Notons que la résolution entre les deux pics des composés légers méthane et éthane est très satisfaisante ($R_s = 2,3 \pm 0,5$). Le **Tableau V.4** montre les différents facteurs de rétention des composés sur les deux colonnes.

	k C2	k C3	k C4	Sélectivité C2/C3	Sélectivité C2/C4
24-1	0,9	5,2	27,8	5,8	31,2
24-2	0,9	5,4	29,5	6,0	32,6
24-3	0,9	5,5	29,7	5,9	32,1
Moyenne	0,9	5,4	29,0	5,9	32,0
Ecart type	0,01	0,17	1,02	0,11	0,74
CV	2%	3%	4%	2%	2%

Tableau V.4 : Rétention des solutés test sur les deux colonnes remplies, $T=27^\circ\text{C}$.

Les colonnes de la synthèse 24 montrent une similitude des valeurs de rétention par rapport à l'expérience 23. Ces facteurs de rétention et les sélectivités sont, en outre, très peu dispersés d'une colonne à une autre, largement moins dispersés en tous cas par rapport au point zéro et aux colonnes de la synthèse 23 (~3% au lieu de 8%). D'un point de vue thermodynamique, ces colonnes sont similaires. Les performances cinétiques obtenues sont illustrées par les courbes de Van Deemter dans la **Figure V.14**.

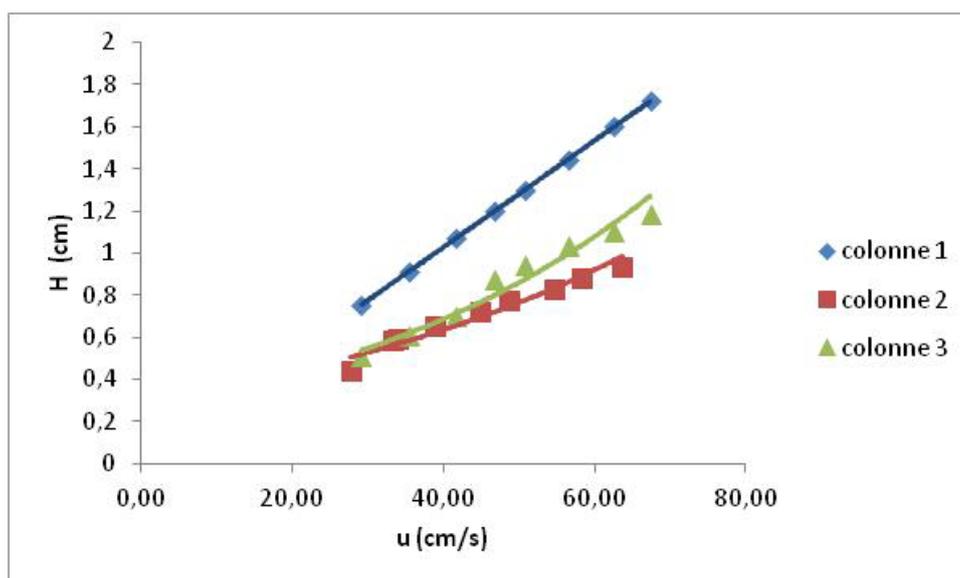


Figure V.14 : Courbes de Van Deemter des trois colonnes de la synthèse 24, soluté : propane, T=27 °C.

Les courbes de Van Deemter montrent que les trois colonnes sont efficaces à basse pression (vitesse de la phase mobile autour de 30 cm/s). Ces colonnes présentent des efficacités de l'ordre de 250 plateaux/m avec une variation de l'ordre de 43%. L'efficacité de ces colonnes est certes moyenne mais néanmoins plus élevée que celles atteintes par les colonnes de la synthèse 23. La perméabilité obtenue en se basant sur la loi de Darcy est représentée dans la Figure V.15.

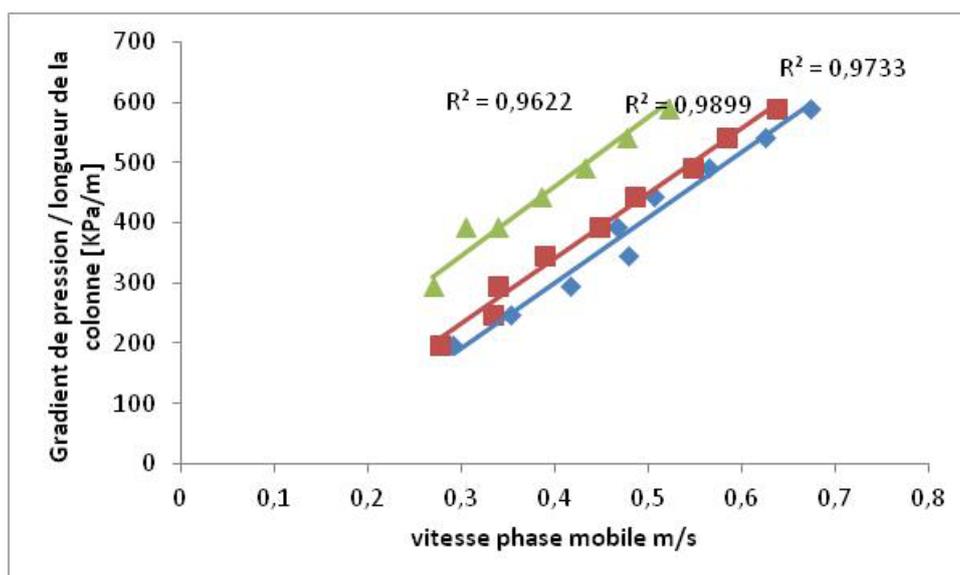


Figure V.15 : Evolution du gradient de pression en fonction de la vitesse de la phase mobile.

D'après ce graphique, on remarque que les 3 colonnes ont pratiquement la même perméabilité ($K_D = 1,85 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$). Ces résultats montrent que ces colonnes sont légèrement plus perméables que les colonnes de la synthèse 23 (une augmentation de l'ordre de 20% des valeurs de K_D), comme attendu.

Les expériences 23 et 24 ont montré la relation entre la perméabilité et la quantité du porogène. En effet, ces deux paramètres sont inversement proportionnels. De plus, l'expérience 24 nous a permis d'obtenir des séparations rapides (autour de 90 secondes) tout en gardant une bonne résolution méthane-éthane (autour de 2).

3.3. Synthèse 25 (-60% de la quantité du PEG et -10% la quantité de l'acide)

Cette expérience consiste à diminuer à la fois la teneur en polyéthylène glycol de 60% et l'acide acétique de 10% par rapport à l'expérience du point zéro. Le but étant l'obtention d'un monolithe plus perméable et d'assurer une rigidité plus élevée au matériau. La **Figure 16** présente les chromatogrammes ainsi obtenus.

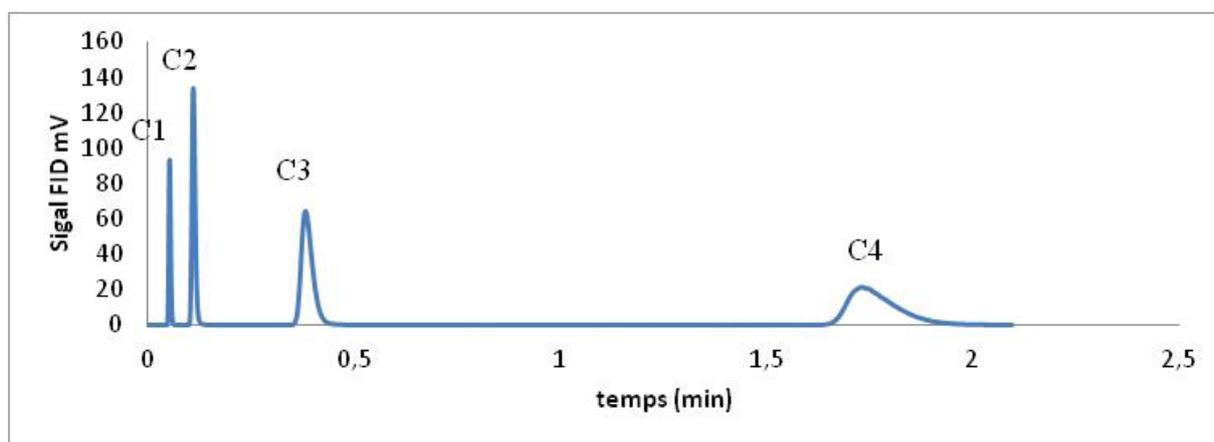
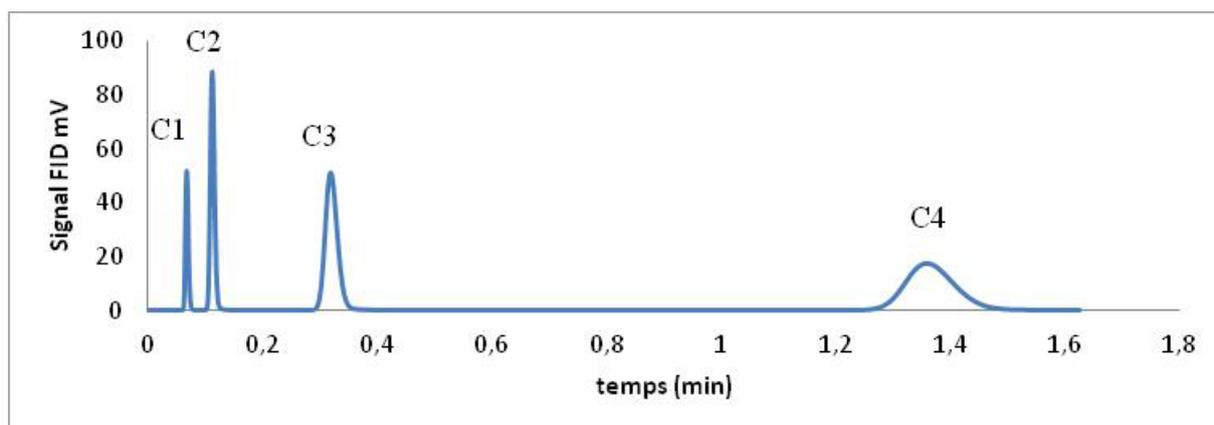
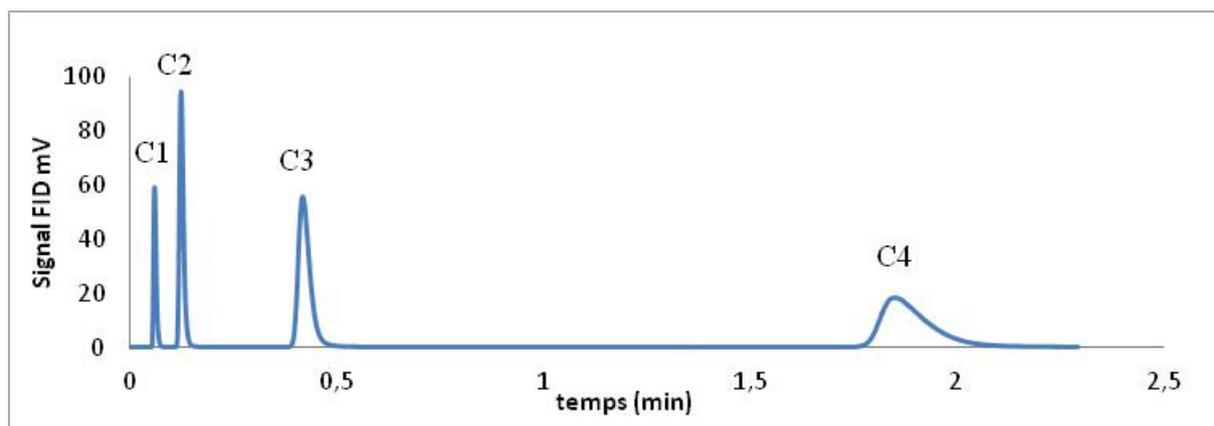


Figure V.16 : Séparation d'alcane légers sur 3 colonnes de la synthèse 25, volume injecté=10 μ l, rapport de split = 10, P =20PSI, Tinjecteur = 40°C ; isotherme à 27°C, C1 (méthane), C2 (éthane), C3 (propane), C4 (butane), FID 300°C.

Les trois colonnes présentent une séparation des hydrocarbures légers en moins de deux minutes tout en ayant des pics majoritairement symétriques ($A_s = 0,7 \pm 0,1$). Notons que la résolution entre les deux pics des composés légers méthane et éthane est très satisfaisante ($R_s = 4,4 \pm 0,5$). Le **Tableau V.5** montre les facteurs de rétention et sélectivités des composés sur les trois colonnes.

	k C2	k C3	k C4	Sélectivité C2/C3	Sélectivité C2/C4
25-1	1,1	6,0	29,8	5,6	27,9
25-2	0,6	3,6	18,5	5,6	28,8
25-3	1,1	6,0	31,1	5,7	29,3
Moyenne	0,9	5,2	26,5	5,6	28,7
Ecart type	0,24	1,4	6,96	0,08	0,72
CV	26%	27%	26%	1%	3%

Tableau V.5 : Rétention et sélectivité des solutés test sur les trois colonnes remplies de la synthèse 25, T=27°C.

Nous observons que les trois colonnes sont plus rétentives que les colonnes du point de départ (les facteurs de rétention sont 3 à 4 fois supérieurs). Ceci nous laisse penser que ces monolithes présentent une plus grande surface spécifique ce qui favorise la rétention des solutés. De plus, les trois colonnes ont la même sélectivité ce qui reflète le même état de surface. Cependant, on remarque que les facteurs de rétention sont plus dispersés d'une colonne à l'autre comparé aux résultats des expériences 23 et 24.

Les performances cinétiques, illustrées par la courbe de Van Deemter, sont présentés dans la **Figure V.17**.

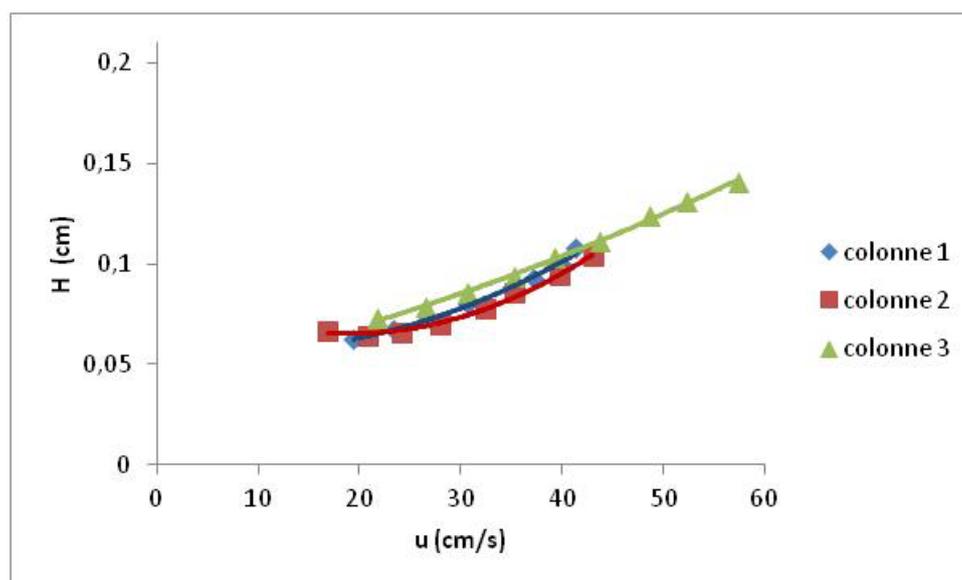


Figure V.17 : Courbes de Van Deemter des trois colonnes de la synthèse 25, soluté : propane, T=27°C.

Les trois courbes de Van Deemter sont superposables. Les colonnes sont efficaces et présentent des hauteurs de plateaux minimales moyennes de 0,48 mm (~1500 plateaux/m) autour d'une vitesse optimale de 25 cm/s. On remarque aussi que les courbes de Van Deemter sont superposables avec très peu de dispersion entre les colonnes. Les mesures des perméabilités ont aussi montré une valeur de K_D moyenne de $1,53 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$ avec très peu de dispersion (CV ~ 21%).

L'expérience 25 conduit à une conservation des valeurs des facteurs de rétention à ceux obtenus par les expériences 23 et 24. Les sélectivités similaires prouvent que les trois colonnes renferment des monolithes ayant le même état de surface. De plus, une augmentation de près de 600% de l'efficacité a été observée.

Dans le but d'essayer d'améliorer les résultats obtenus pour la synthèse 25 en termes de d'efficacité, nous avons varié légèrement les quantités de l'acide acétique ainsi que celle du porogène. Dans un premier temps, une variation de l'ordre de 10% par rapport à l'expérience 25 de la quantité de l'acide est appliquée. Dans un second temps la quantité de l'acide est maintenue constante et une variation de 10% de la quantité du porogène par rapport à l'expérience 25 est appliquée (synthèses 26 et 27 respectivement).

3.4. Synthèse 26 (-60% de la quantité du PEG et -20% la quantité de l'acide)

Après une diminution considérable du polyéthylène glycol de 60%, une diminution de 20% de l'acide acétique par rapport au point zéro a été envisagée. La diminution de la quantité du

catalyseur et par conséquent de la quantité d'eau vise à jouer sur la cinétique de l'hydrolyse. Les chromatogrammes obtenus sont affichés dans la **Figure V.18**.

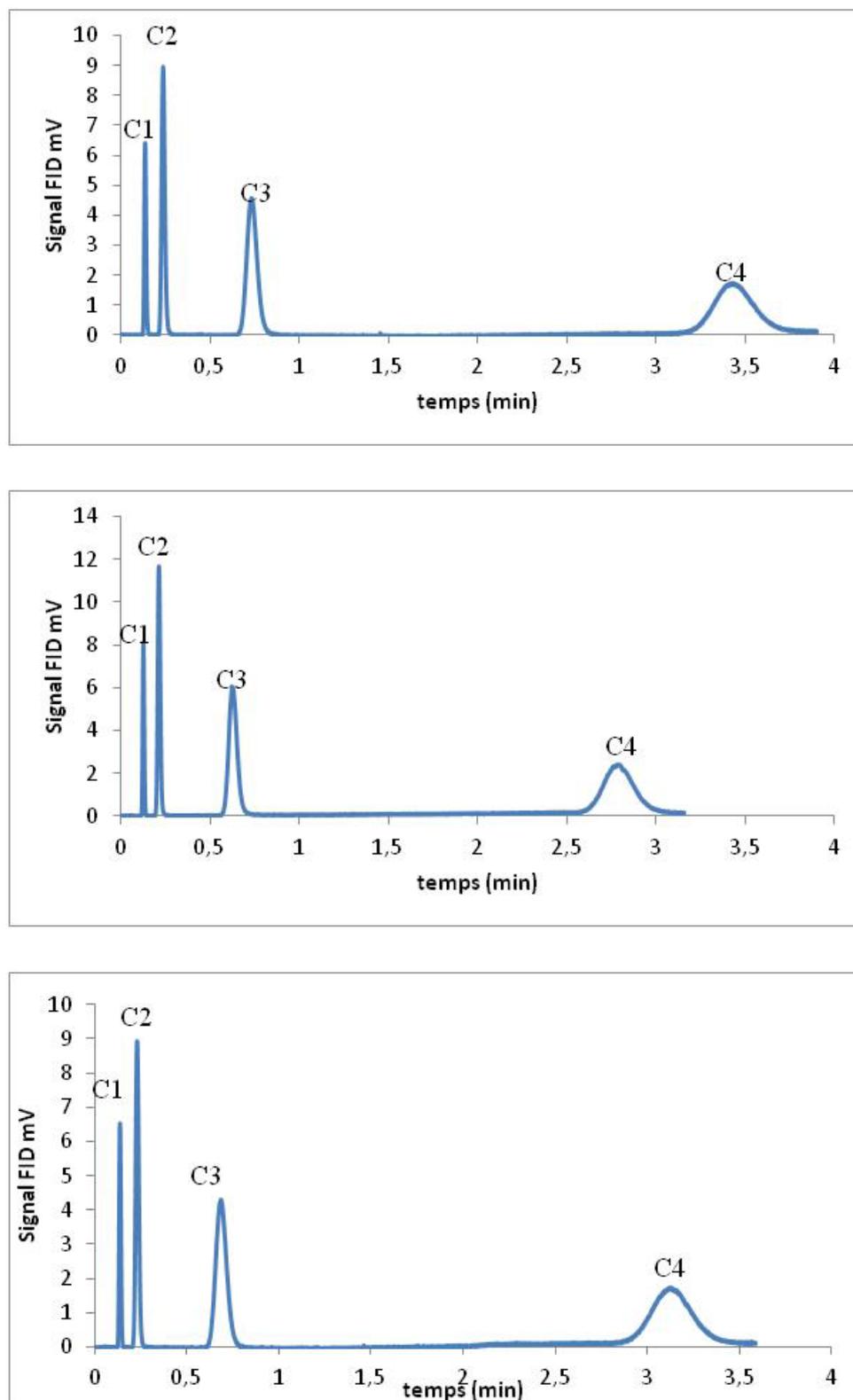


Figure V.18 : Séparation d'alcane légers sur 3 colonnes de la synthèse 26, volume injecté=10 μ l, rapport de split = 10, P =20PSI, Tinjecteur = 40°C ; isotherme à 27°C, C1 (méthane), C2 (éthane), C3 (propane), C4 (butane), FID 300°C.

Les chromatogrammes obtenus montrent que les trois colonnes sont capable de séparer les quatre solutés à température ambiante à une pression allant jusqu'à 60 PSI en moins de quatre minutes. On remarque aussi que la résolution méthane-éthane a faiblement diminué par rapport à l'expérience 25 ($R_s = 3,9 \pm 0,2$) avec une légère amélioration de l'asymétrie des pics ($A_s = 0,8 \pm 0,1$). Les valeurs de rétention, sélectivité et efficacité des différents solutés sont montrées dans le **Tableau V.6**.

	k C2	k C3	k C4	Sélectivité C2/C3	N/m C2	N/m C3	N/mC4
26-1	0,7	4,3	23,9	5,9	1162	1030	1581
26-2	0,7	3,9	21,0	5,9	1707	1209	1774
26-3	0,7	4,0	21,5	6,0	1283	1283	1364
Moyenne	0,7	4,1	22,1	5,9	1384	1174	1573
Ecart type	0,04	0,24	1,55	0,05	286,19	130,08	205,12
CV	6%	6%	7%	1%	21%	11%	13%

Tableau V.6 : Rétention, sélectivité et efficacité des solutés sur les trois colonnes de la synthèse 26, $T=27^\circ\text{C}$. Chaque mesure est répétée trois fois à chaque pression.

Les colonnes de la synthèse 26 montrent une diminution des valeurs de rétention par rapport à l'expérience 25 correspondant à -20% pour l'éthane et -16% pour le butane. On remarque aussi que les facteurs de rétention sont peu dispersés d'une colonne à une autre et largement moins dispersés par rapport à la synthèse 25 (~6% au lieu de 26%). Les performances cinétiques obtenues sont montrées par les courbes de Van Deemter dans la **Figure V.19**.

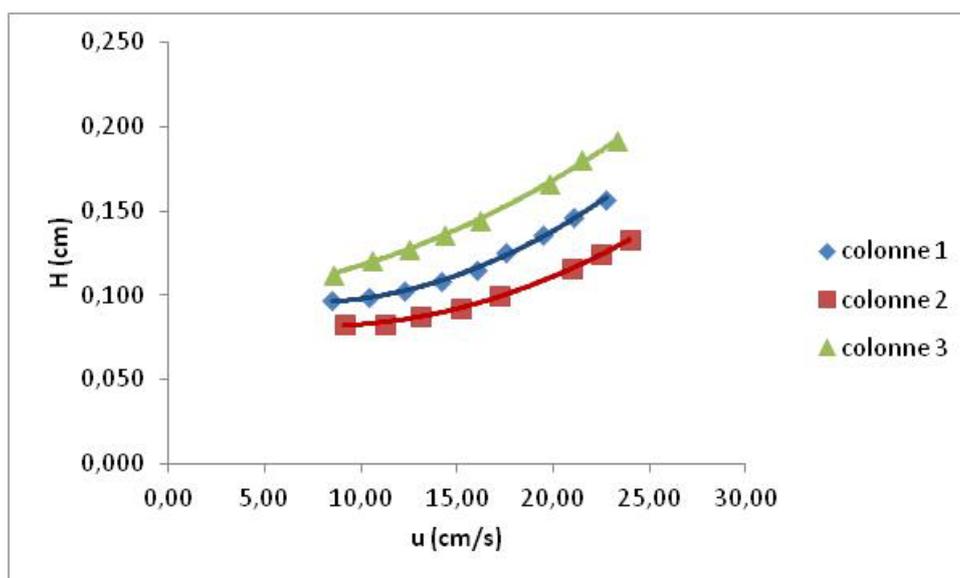


Figure V.19 : Courbes de Van Deemter des trois colonnes de la synthèse 26, soluté : propane, T=27 °C.

Les courbes de Van Deemter montrent que les trois colonnes sont efficaces à basse pression (vitesse de la phase mobile autour de 10 cm/s) ce qui est faible. Ces colonnes présentent des efficacités de l'ordre de 1170 plateaux/m avec une faible variation colonne à colonne (~11%). Cette efficacité moyenne est plus faible de 20% par rapport aux efficacités atteintes par les colonnes de la synthèse 25. La perméabilité obtenue en se basant sur la loi de Darcy est représentée **Figure V.20**.

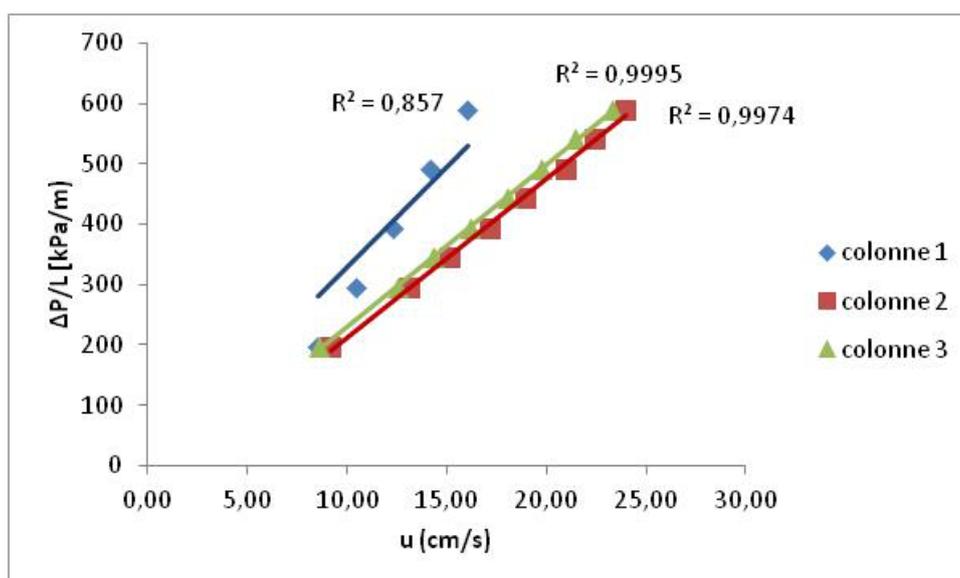


Figure V.20 : Evolution de la pression en fonction de la vitesse de la phase mobile.

D'après ce graphique, on remarque que les colonnes 2 et 3 ont pratiquement la même perméabilité ($K_D = 0,76 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$ et $0,74 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$ respectivement), tandis que la colonne 1 est moins perméable ($K_D = 0,38 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$). Ces résultats montrent une diminution de l'ordre de 60% de la perméabilité par rapport à l'expérience 25.

Cette expérience montre une étroite relation entre la perméabilité et la quantité de l'acide acétique. En effet, la perméabilité passe de 1,85 à 1,59 voire $0,76 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$ en diminuant la quantité de l'acide de -10% à -20% par rapport à l'expérience 24.

3.5. Synthèse 27 (-70% de la quantité du PEG et -10% la quantité de l'acide)

Les colonnes de la synthèse 26 ont montré une diminution des principaux paramètres : efficacité, rétention et perméabilité par rapport à la synthèse 25. Le but de la synthèse 27 est de garder la même quantité d'acide acétique que la synthèse 25 tout en diminuant la teneur en polyéthylène glycol de 10%. Nous avons vu (expériences 23 et 24) que la diminution de la quantité du porogène conduit à un élargissement de la taille du domaine. Cependant, une quantité minimale est indispensable, sinon la taille du domaine diminue trop, laissant place aux structures peu ou voire totalement non poreuses. Les chromatogrammes obtenus pour les trois colonnes remplies sont montrées dans la **Figure V.21**.

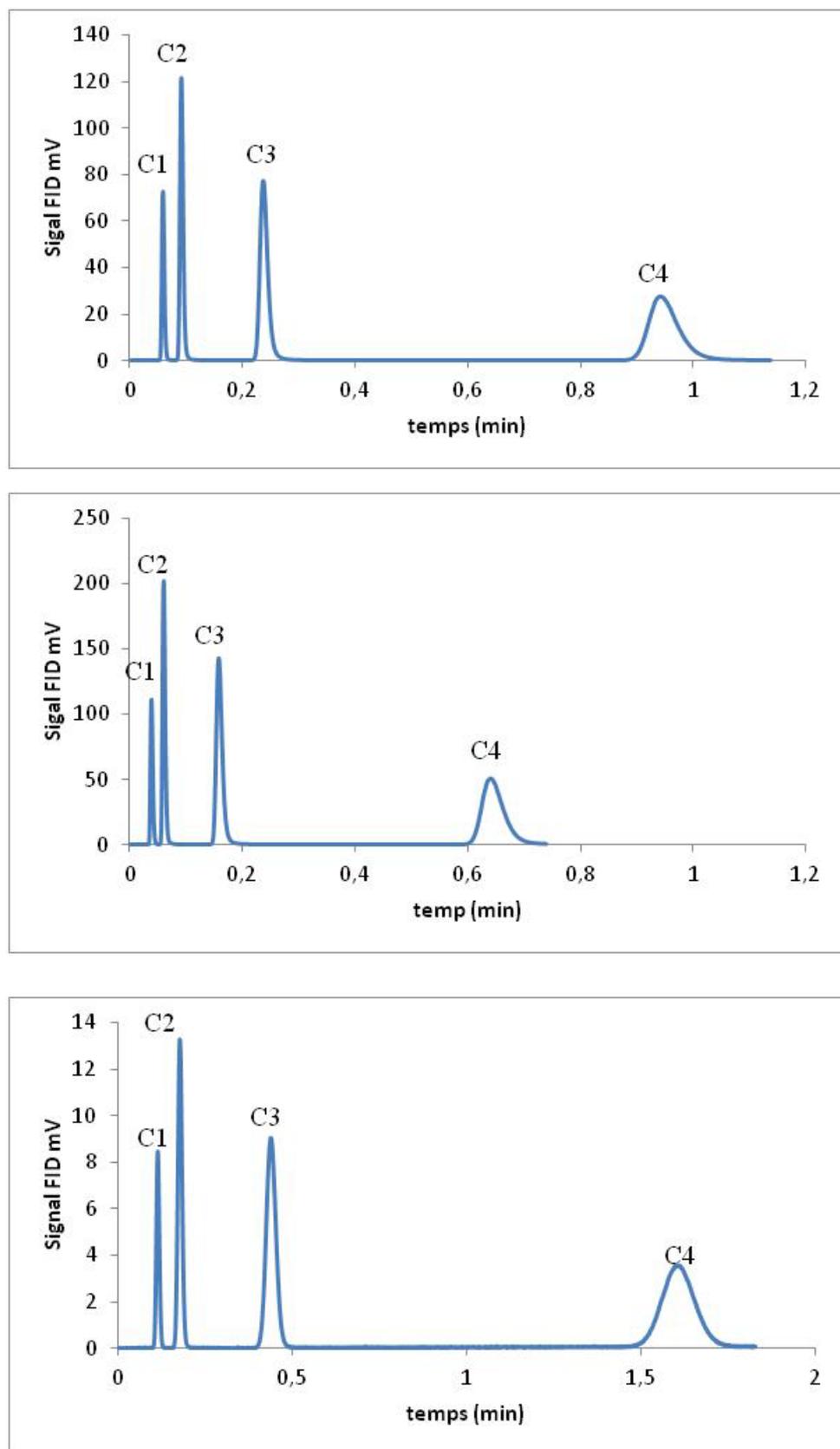


Figure V.21 : Séparation d'alcane légers sur 3 colonnes de la synthèse 27, volume injecté=10 μ l, rapport de split = 10, P =20PSI, Tinjecteur = 40°C ; isotherme à 27°C, C1 (méthane), C2 (éthane), C3 (propane), C4 (butane), FID 300°C.

Les colonnes permettent une séparation rapide (<2 min) des quatre solutés testés, à température ambiante. La résolution méthane-éthane est bonne ($R_s = 3 \pm 0,34$) mais inférieure de 30% par rapport aux colonnes de la synthèse 25. Les facteurs de rétention, sélectivité et efficacité sont rapportés dans le **Tableau V.7**.

	k C2	k C3	k C4	Sélectivité C3/C2	N/m C2	N/m C3	N/mC4
27-1	0,5	3,1	15,0	5,7	1887	2007	1866
27-2	0,4	2,9	15,0	7,6	1152	1592	1916
27-3	0,5	2,7	13,0	4,8	2497	2605	2985
Moyenne	0,5	2,9	14,0	6,1	1846	2068	2255
Ecart type	0,09	0,21	1,44	1,43	674	509	632
CV	18%	7%	10%	24%	37%	25%	28%

Tableau V.7 : Rétention, sélectivité et efficacité des solutés sur les trois colonnes de la synthèse 27, T=27°C.

Nous observons que la rétention des trois colonnes reste tout de même inférieure à celle des phases stationnaires de l'expérience 25. En effet, une diminution de l'ordre de 50% pour la rétention de l'éthane et du propane a été observée. Ceci nous pousse à conclure que la diminution de la teneur en porogène réduit la surface spécifique du matériau. Toutefois, on remarque aussi que les facteurs de rétention sont peu dispersés d'une colonne à l'autre dans cette synthèse. Les performances cinétiques sont montrées dans la **Figure V.22**.

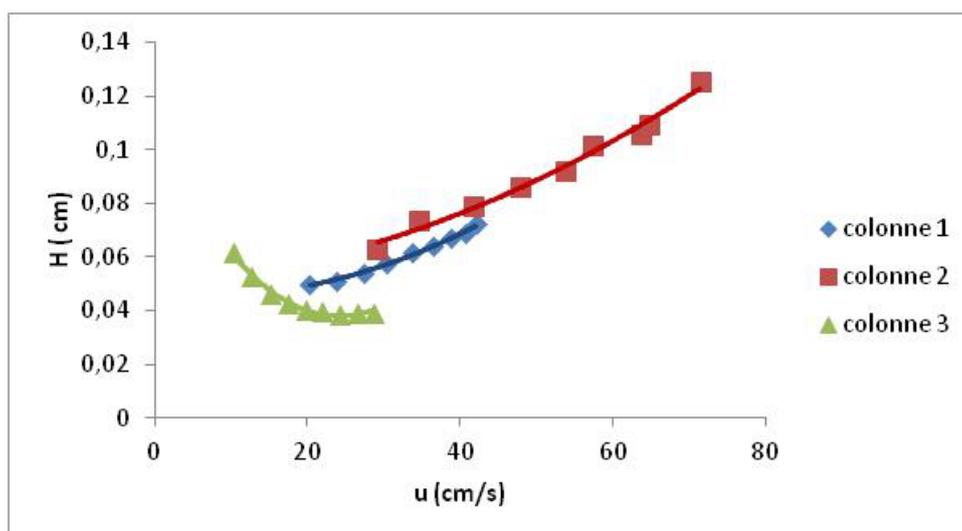


Figure V.22 : Courbes de Van Deemter des trois colonnes de la synthèse 27. Soluté : propane, T=27°C.

Les courbes de Van Deemter des trois colonnes montrent une efficacité largement supérieure aux efficacités des colonnes de la synthèse 25 (une augmentation de plus de 30% pour le propane par exemple). En revanche, les trois colonnes présentent des optimums pour les vitesses de gaz vecteur plus faibles (entre 20 et 30 cm/s). Notons aussi que l'allure de la courbe de Van Deemter de la colonne 3 est différente de celle des deux autres colonnes. Les profils hydrodynamiques des monolithes sont illustrés dans la **Figure V.23**.

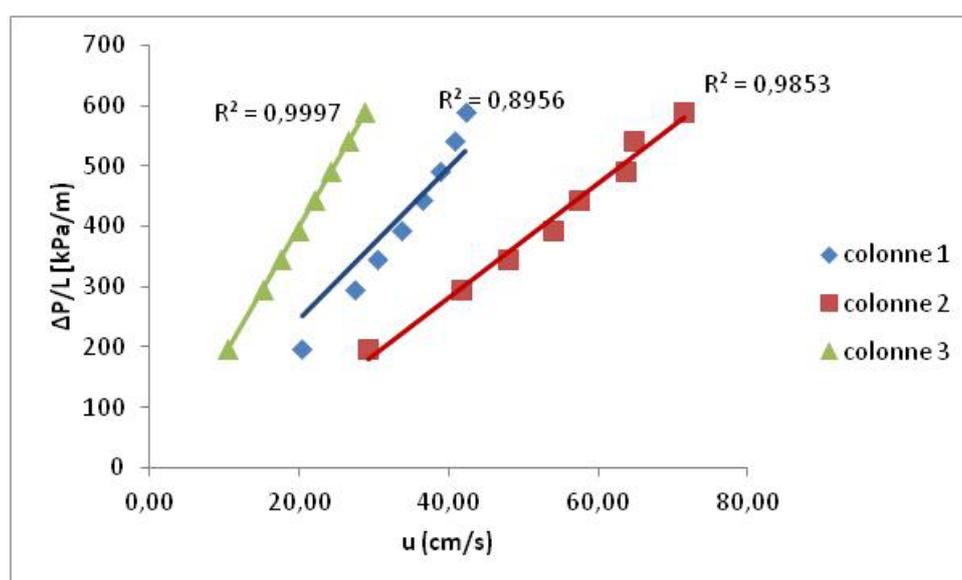


Figure V.23 : Evolution de la pression en fonction de la vitesse de la phase mobile, T=27°C.

Comme prévu, la diminution de la quantité du porogène induit une augmentation de la taille du domaine et par conséquent augmente la perméabilité. Les colonnes ainsi obtenues montrent des valeurs de K_D autour de $1,75 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$ soit ~20 % supérieurs aux valeurs obtenues avec les colonnes de la synthèse 25.

Cette expérience montre une tendance à l'augmentation de l'efficacité des colonnes en diminuant la teneur en porogène (valable aussi pour le passage de l'expérience 23 à 24). Cependant, on peut noter une baisse brusque des facteurs de rétention (autour de 50%), contrairement à ce qui a été observé lors du passage de l'expérience 23 à 24.

Le but de l'expérience suivante est de combiner à la fois la diminution de l'acide et du porogène par rapport à l'expérience 25.

3.6. Synthèse 28 (-70% de la quantité du PEG et -20% la quantité de l'acide)

Dans cette partie nous avons tiré profit des conclusions obtenues pour les synthèses 26 et 27. Pour cela, nous avons effectué une synthèse (28) en diminuant à la fois la quantité du porogène et de l'acide acétique chacune de 10% par rapport à la synthèse 25. Les chromatogrammes obtenus après remplissage de trois colonnes sont illustrés dans la **Figure V.24**.

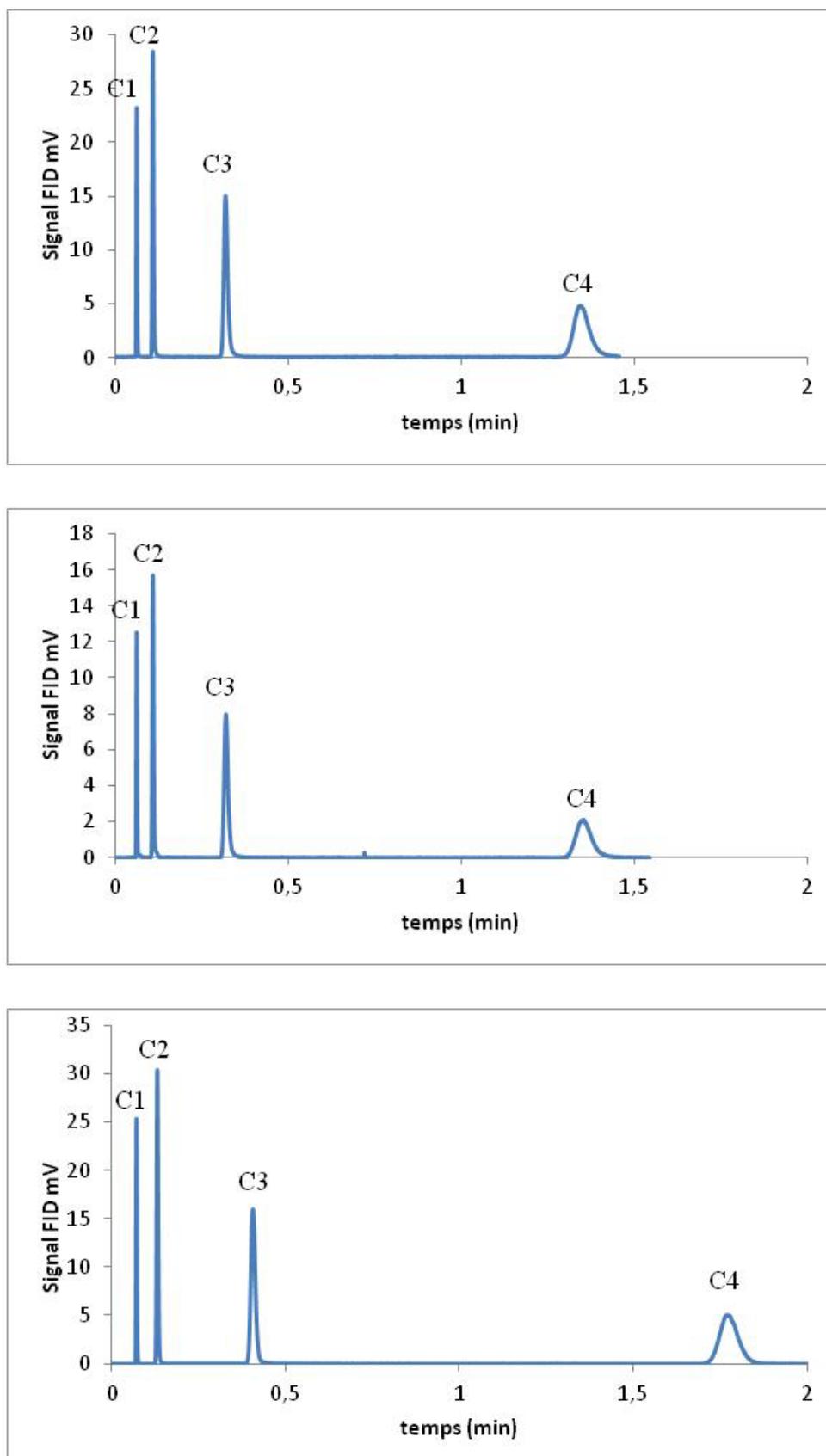


Figure V.24 : Séparation d'alcane légers sur 3 colonnes de la synthèse 28, volume injecté=10 μ l, rapport de split = 10, P = 60PSI, Tinjecteur = 40°C ; isotherme à 27°C, C1 (méthane), C2 (éthane), C3 (propane), C4 (butane), FID 300°C.

Les trois colonnes sont capables de séparer les quatre composés en moins de 2 minutes. De plus, les colonnes permettent une résolution très satisfaisante entre le méthane et l'éthane ($R_s = 4,3 \pm 0,9$), similaire aux résolutions obtenues avec les colonnes de l'expérience 25. Les pics se rapprochent de la forme gaussienne en ayant une asymétrie de $A_s = 0,89 \pm 0,04$. Les facteurs de rétention des composés, sélectivité et efficacités sont montrés dans le **Tableau V.8**.

	k C2	k C3	k C4	N/m C2	N/m C3	N/mC4	sélectivité C2/C3
28-1	0,7	3,7	18,2	4457	3746	5504	5,24
28-2	0,8	4,2	20,7	5737	5105	6006	5,46
28-3	0,8	4,6	23,6	6788	5975	7417	5,60
Moyenne	0,8	4,2	20,8	5661	4942	6309	5,43
Ecart type	0,07	0,49	2,7	1168	1123	992	0,18
CV	9%	13%	12%	21%	23%	16%	3%

Tableau V.8 : Facteurs de rétention des différents solutés, efficacité et sélectivité pour les colonnes de la synthèse 28, $T=27^\circ\text{C}$.

Les facteurs de rétention des colonnes monolithiques de l'expérience 28 sont légèrement inférieurs aux facteurs de rétention obtenus avec les colonnes de la synthèse 25 (~15% pour le propane par exemple). Ils sont aussi presque égaux aux facteurs de rétention des colonnes de la synthèse 26. Cependant, ces facteurs de rétention sont largement supérieurs à ceux obtenus avec les colonnes de la synthèse 27 (>50% pour le propane par exemple). Nous observons que la sélectivité est presque identique pour les trois colonnes ce qui démontre qu'elles ont le même état de surface. Les performances cinétiques de ces colonnes sont illustrées par les courbes de Van Deemter de la **Figure V.25**.

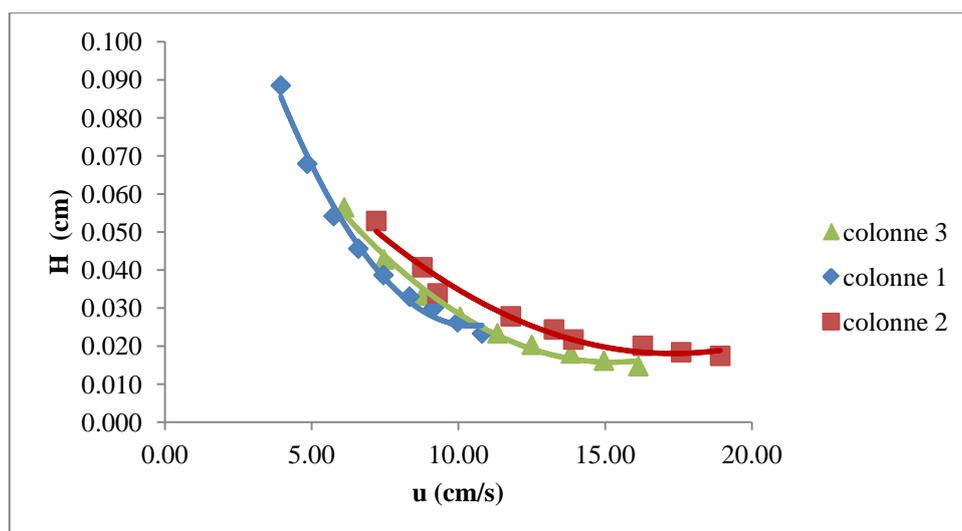


Figure V.25 : Courbes de Van Deemter des trois colonnes de l'expérience 28, T=27°C, soluté : propane.

Les colonnes obtenues dans les conditions de la synthèse 28 sont les plus performantes des colonnes préparées jusqu'à maintenant avec une efficacité atteignant 6300 plateaux/m (soluté : propane). Les optimums d'efficacité sont atteints à haute pression, correspondant à une vitesse du gaz vecteur comprise entre 10 et 18 cm/s seulement. Les trois courbes de Van Deemter sont semblables et superposables (la colonne N°1 présente une perméabilité inférieure aux deux autres colonnes ce qui limite son investigation). Notons que c'est la première fois que la partie accessible expérimentalement de la courbe de Van Deemter est celle gouvernée par la diffusion. Il est probable qu'à plus grande vitesse (pression imposée > 60PSI) nous obtenions des efficacités encore meilleures. L'évolution de la pression en fonction de la vitesse de la phase mobile est illustrée dans la **Figure 26**.

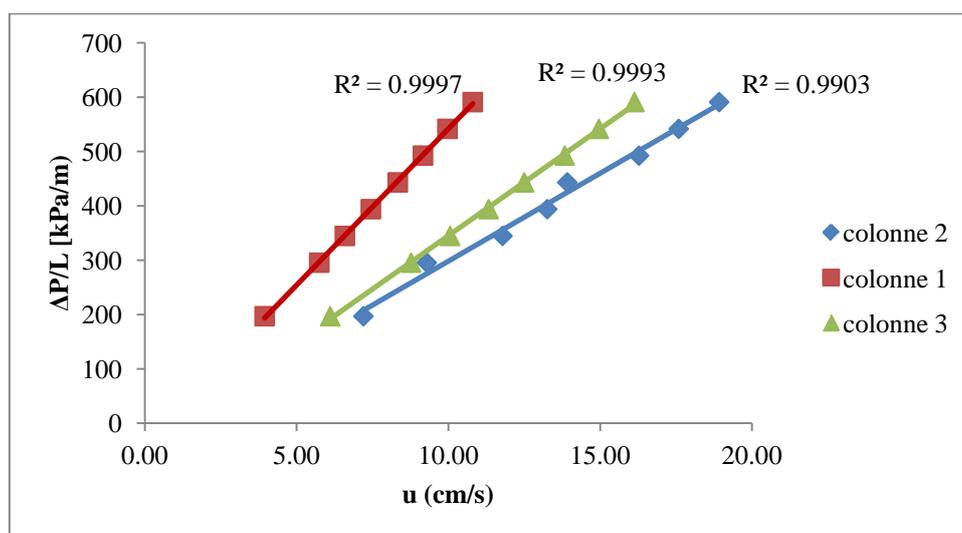


Figure V.26 : Evolution de la pression en fonction de la vitesse du gaz vecteur, T=27°C.

Les trois colonnes montrent des coefficients K_D relativement similaires : $3,41 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$; $6,18 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$ et $5,08 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$ respectivement. Comme attendu, ces valeurs sont inférieures aux valeurs obtenues à la synthèse 27 ; c'est la même tendance qu'entre les valeurs des synthèses 25 et 26.

Cette synthèse a conduit à une excellente séparation des hydrocarbures légers en un temps raisonnable (< 2 minutes), à une excellente résolution méthane-éthane (>4) et à des pics parfaitement symétriques. L'efficacité atteinte (≈6000 plateaux par mètre) est la meilleure obtenue jusqu'à maintenant.

Dans le but d'améliorer encore ce résultat obtenu en termes de rétention et d'efficacité, nous avons conservé la teneur en acide acétique (-20%) constante et nous avons diminué légèrement la teneur en porogène qui passe de (-70%) à (-75%) par rapport aux teneurs des constituants de la synthèse zéro. Le but étant d'augmenter la perméabilité conduisant à des séparations encore plus rapides.

3.7. Synthèse 29 (-75% de la quantité du PEG et -20% la quantité de l'acide)

Nous avons vu (expériences 23, 24, 25 et 27) que la diminution de la teneur en porogène favorise la perméabilité. De plus, nous avons constaté aussi que cette diminution joue favorablement sur l'efficacité : augmentation de l'efficacité de 140 % pour une diminution de la teneur en porogène de 10 % (synthèse 25 vs. synthèse 27). Cette tendance est valable aussi, à une teneur différente en acide (-20%), comme illustré lors du passage de l'expérience 26 à l'expérience 28 (diminution de 10% de la teneur en porogène) où une augmentation de l'efficacité de 530% a été observée. Dans cette optique, la synthèse 29 a été réalisée en diminuant de 5% la teneur en porogène par rapport à l'expérience 28 soit -75% par rapport à l'expérience du point zéro. Les chromatogrammes obtenus pour les trois colonnes remplies sont montrés **Figure V.27**.

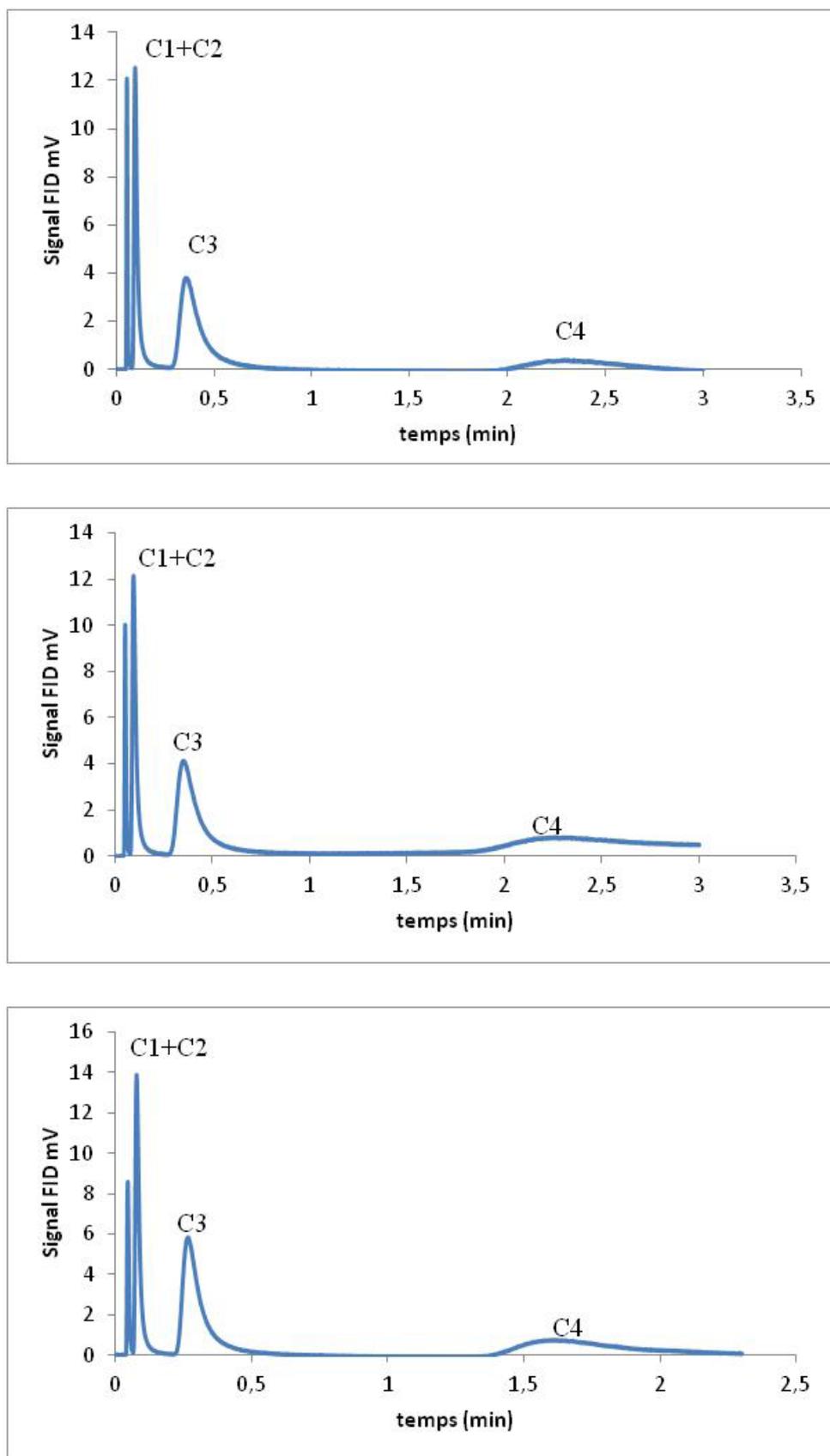


Figure V.27 : Séparation d'alcanes légers sur 3 colonnes de la synthèse 29, volume injecté=10 μ l, rapport de split = 10, P =20PSI, Tinjecteur = 40°C ; isotherme à 27°C, C1 (méthane), C2 (éthane), C3 (propane), C4 (butane).

Les chromatogrammes obtenus pour ces trois colonnes montrent une faible variabilité inter-colonne des temps de rétention et une séparation en moins de 2 minutes. Les chromatogrammes présentent un nombre de plateaux théoriques autour de 230 plateaux/mètre et une résolution pour la séparation du couple méthane-éthane autour de 1,73. De plus, les formes des pics s'éloignent de la forme gaussienne en présentant une asymétrie très marquée de 0,40.

D'après les tendances observées pour la variation des ratios des constituants du mélange de départ, on s'attendait à améliorer les performances des colonnes de monolithes. Cependant, une brusque chute des performances chromatographiques a été observée. Cette synthèse nous laisse penser que le point de la synthèse 28 est probablement un optimal et confirme, s'il était nécessaire, la très grande sensibilité des performances à une faible variation des conditions opératoires.

3.8. Amélioration de la perméabilité :

L'amélioration des performances chromatographiques en changeant les quantités de l'acide acétique et du porogène a été prouvée. Si la diminution de la quantité du porogène joue sur la séparation de phase et conduit à une augmentation de la taille du domaine, l'élimination « efficace » du porogène permet à la fois l'amélioration de la perméabilité et donne plus de surface au monolithe pour plus de rétention. Dans cette partie, nous avons gardé le protocole de la synthèse 28 en substituant l'étape de lavage par une autre étape appelée « A ». Deux colonnes ont été remplies et les chromatogrammes correspondants sont illustrés dans la **Figure V.28**.

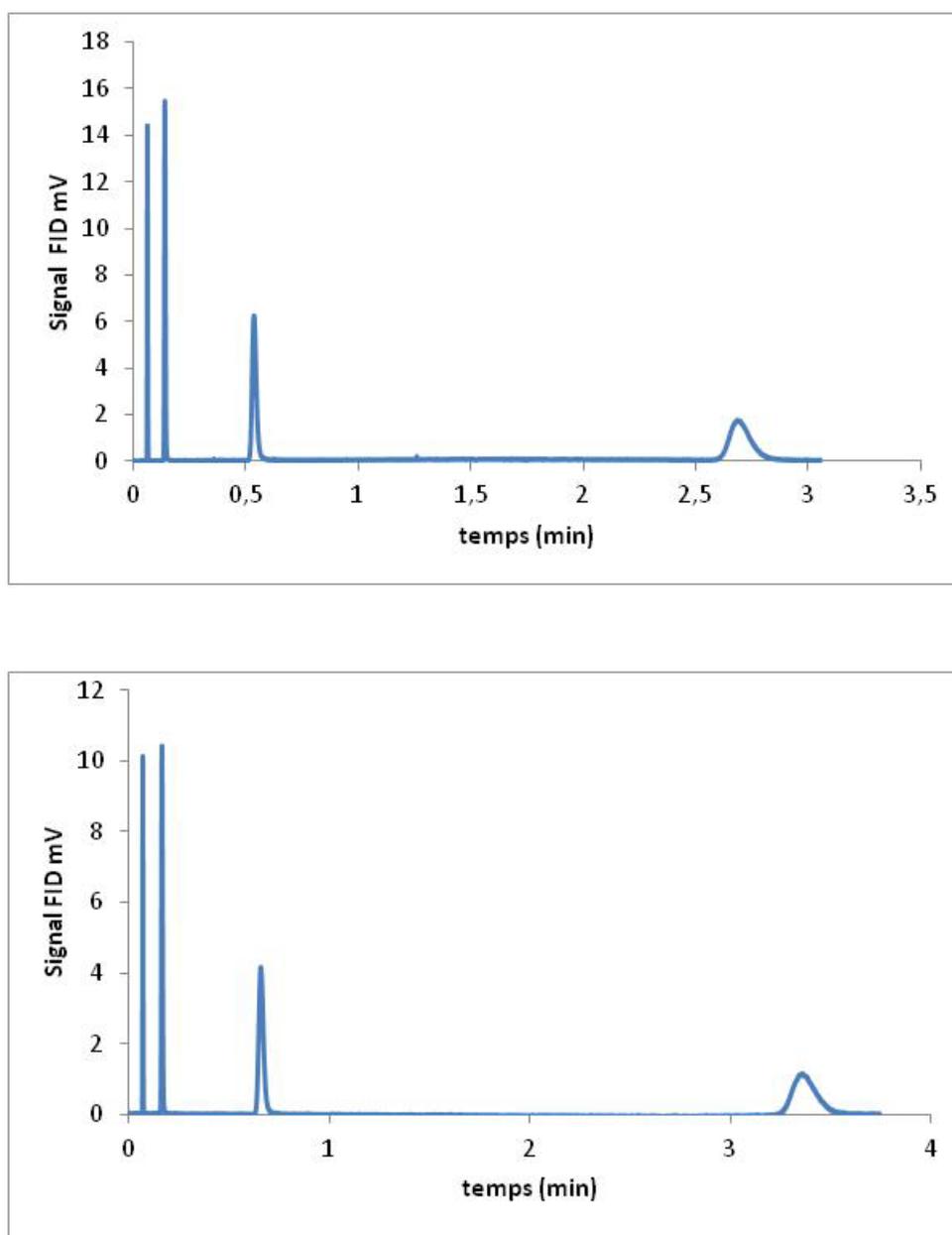


Figure V.28 : Séparation d'alcane légers sur 3 colonnes de la synthèse 29, volume injecté=10 μ l, rapport de split = 10, P =20PSI, Tinjecteur = 40°C ; isotherme à 27°C, C1 (méthane), C2 (éthane), C3 (propane), C4 (butane), FID 300°C.

Les deux chromatogrammes présentent des séparations complètes des quatre composés avec une résolution méthane-éthane $R_s > 10$. Cette séparation a conduit à des pics majoritairement symétriques (A_s proche de 1 pour tous les composés). Le **Tableau V.9** illustre les facteurs de rétention des différents composés séparés sur ces deux colonnes.

	k C2	k C3	k C4	N/m C2	N/m C3	sélectivité C2/C3
Colonne 1	1,26	7,72	41,63	5821	5928	6,12
Colonne 2	1,20	7,54	49,12	5937	5535	6,28

Tableau V.9 : Rétention, sélectivité et efficacité des solutés sur les trois colonnes, T=27°C

Les colonnes de cette synthèse présentent une augmentation des valeurs de rétention autour de 100% par rapport à leurs analogues de la synthèse 28. Ainsi, la sélectivité n'a pas beaucoup changé ($\approx 20\%$ supérieure) ce qui indique que l'état de surface n'a pas beaucoup changé par rapport aux colonnes de l'expérience 28. Les courbes de Van Deemter correspondantes sont montrées dans la **Figure V.29**.

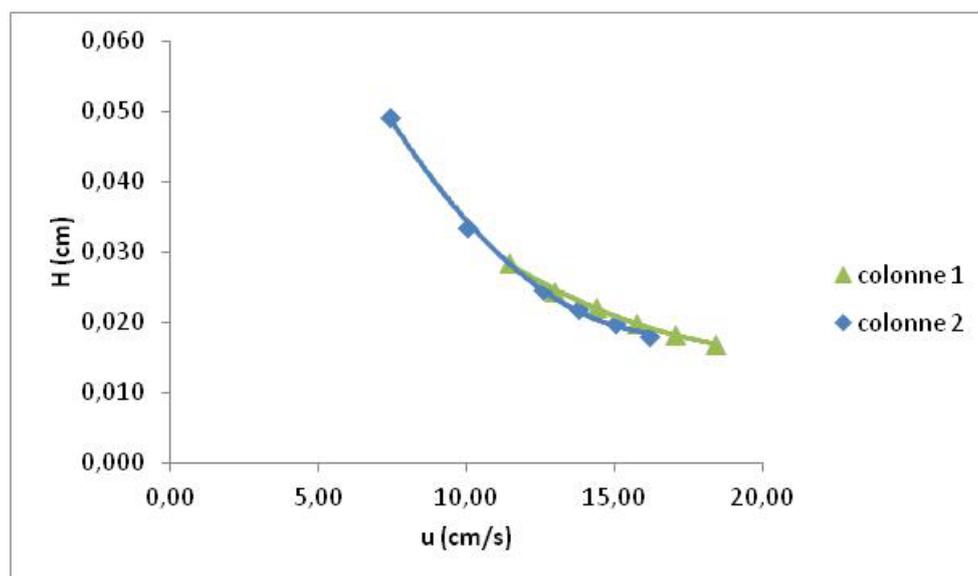


Figure V.29 : Courbes de Van Deemter des deux colonnes de l'expérience 28, T=27°C, soluté : propane.

Les courbes de Van Deemter montrent deux courbes superposables et les colonnes obtenues présentent une efficacité similaire aux colonnes obtenues lors de la synthèse 28 avec 6000 plateaux au mètre. Les optimums d'efficacité sont atteints à une vitesse de gaz vecteur (à partir de 20 cm/s) identique à celle de leurs homologues de la synthèse 28. Les mesures des perméabilités ont conduits à des K_D valant $5,08 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$ et $5,64 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles des colonnes de la synthèse 28 (+10%).

4. Conclusion:

Ce chapitre démontre la possibilité de synthétiser des monolithes de silice *in-situ* dans des tubes capillaires utilisables en CPG. L'optimisation d'un procédé sol-gel en milieu hydro-organique nécessite préalablement l'optimisation des caractéristiques géométriques des colonnes. Les colonnes d'un mètre de longueur et 100 μm de diamètre interne ont été remplacées par des colonnes plus courtes (70 cm) et de diamètre plus fin (75 μm). De plus l'amélioration de l'homogénéité structurale (radiale et longitudinale) du monolithe a permis de générer un monolithe présentant des performances en adéquation avec les morphologies ainsi obtenues.

L'optimisation du mélange de départ, en faisant varier les teneurs en acide acétique et en porogène, a mis en évidence l'importance et l'incidence critique de ces composants sur les performances des colonnes ainsi obtenues. En effet, nous avons démontré qu'une légère variation de la teneur d'un constituant peut améliorer ou altérer drastiquement les performances chromatographiques telles que l'efficacité, la rétention ou la résolution. Un point optimal a été trouvé correspondant à un mélange de départ comprenant 2 g d'acide acétique et 75 mg de polyéthylène glycol.

L'étape de lavage (eau-méthanol) a été substituée par une autre étape que nous avons appelée « A » et dont la brevetabilité est en cours d'évaluation.

Pour répondre aux exigences de miniaturisation, la synthèse de ces monolithes sera transférée des tubes capillaires vers les microsystèmes séparatifs à base de silicium. L'objet de la section suivante sera la faisabilité d'un transfert « efficace » de ce type de monolithe vers les puces chromatographiques.

5. Références bibliographiques

1. Guiochon, G., *Monolithic columns in high-performance liquid chromatography*. Journal of Chromatography A, 2007. **1168**(1–2): p. 101-168.
2. Nakanishi, K. and N. Soga, *Phase separation in silica sol-gel system containing polyacrylic acid I. Gel formation behavior and effect of solvent composition*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992. **139**(0): p. 1-13.
3. Ishizuka, N., et al., *Monolithic silica columns for high-efficiency separations by high-performance liquid chromatography*. Journal of Chromatography A, 2002. **960**(1–2): p. 85-96.
4. Augustin, V., et al., *In situ synthesis of monolithic stationary phases for electrochromatographic separations: Study of polymerization conditions*. Journal of Chromatography A, 2006. **1119**(1–2): p. 80-87.
5. Courtois, J., et al., *A study of surface modification and anchoring techniques used in the preparation of monolithic microcolumns in fused silica capillaries*. Journal of Separation Science, 2006. **29**(1): p. 14-24.
6. Ishizuka, N., et al., *Performance of a Monolithic Silica Column in a Capillary under Pressure-Driven and Electrodriven Conditions*. Analytical Chemistry, 2000. **72**(6): p. 1275-1280.

Chapitre 6 TRANSFERT DE LA SYNTHÈSE DANS DES PUCES

1. Introduction :

L'évolution des systèmes analytiques vers la miniaturisation a engendré le développement de nouveaux formats de colonnes de type microsystèmes. Ces colonnes de nouvelle génération (dans des puces) sont planes, indéformables sous l'action de contraintes mécaniques, contrairement aux colonnes capillaires, fragiles, et qui nécessitent une prise en main particulière. Les avantages de la miniaturisation ont été largement décrits dans la littérature et dans le chapitre 1.

Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre 1, la plupart des techniques pour introduire les phases stationnaires dans des puces reposent sur des dépôts généralement réalisés à partir de solutions liquide. Très peu de phases particulières dont l'introduction et l'immobilisation dans des microcanaux ne sont pas aisées, ont été décrites. Les phases monolithiques synthétisées in-situ nous paraissent très adaptées à ce format miniaturisé sur puce, et présentent a priori de bonnes performances séparatives.

Après avoir développé et évalué nos phases monolithiques pour la séparation d'hydrocarbures légers en format capillaire, la dernière étape de notre projet consiste à transposer et adapter ces travaux au format microsysteme.

Cette partie est consacrée au transfert du protocole de synthèse des monolithes de silice et à l'adaptation du procédé aux spécificités des microsystèmes séparatifs sur puce. En effet, les étapes de traitement (activation) des parois du microsysteme, de gélification / vieillissement du monolithe au sein de ces canaux seront décrites. Les performances chromatographiques, cinétiques et thermodynamiques des puces chromatographiques ainsi obtenues seront décrites et discutées.

2. Géométrie du microsysteme :

La majorité des microsystemes analytiques utilisés jusqu'à présent en chromatographie en phase gazeuse, dont ceux utilisés lors de nos travaux, sont fabriqués à partir d'une association d'une couche de silicium gravée et d'un couvercle en pyrex. Ce systeme est plus adapté dans notre cas d'application en CPG, que les systemes microfluidiques à base PDMS à cause de l'élasticité du polymère. La géométrie choisie du microsysteme pour la séparation des hydrocarbures est de type « serpentín ». La bibliographie montre que ce type de géométrie est plus performant en termes d'efficacité que les deux autres types de géométrie couramment utilisées : « spiral » et « square spiral » [1]. La **Figure VI.1** montre une image de la puce chromatographique avec un agrandissement sur le microcanal.

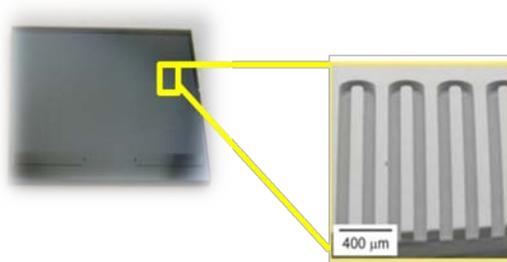


Figure VI.1 : puce chromatographique dans laquelle est synthétisé le monolithe de silice

Etant donné que la puce chromatographique est une association d'une couche de silicium et de pyrex, le monolithe synthétisé *in-situ* ne peut être accroché aux parois. Pour surmonter cette difficulté, l'idée a été de déposer une couche de silice à la surface du tube avant la synthèse du monolithe. Ayant la maîtrise de la pulvérisation cathodique [2], c'est cette technique qui a été utilisée. Ainsi, une couche de silice de 3 µm d'épaisseur a été déposée. Cette couche subira une activation afin d'assurer un bon ancrage du monolithe aux parois internes du capillaire. Le principe de la pulvérisation cathodique est décrit dans la section 3.1.

3. Mise en œuvre et adaptation du procédé de synthèse :

Le protocole de synthèse de la phase stationnaire en capillaire (expérience 28), décrit dans le chapitre précédent comporte toujours deux étapes, tout d'abord le prétraitement des canaux puis le remplissage et la polymérisation *in-situ* à partir du mélange optimisé.

Les étapes de pré-traitement du capillaire ont été adaptées au traitement de surface des canaux de microsystemes afin de permettre un bon attachement du monolithe aux parois des canaux.

A cet effet, une couche de silice a été déposée par pulvérisation cathodique avant la fermeture de la puce puis activée selon un procédé similaire à celui utilisé pour l'activation des tubes capillaires.

3.1. La pulvérisation cathodique

Pour notre étude, la technique originale utilisée pour le dépôt de la silice est la pulvérisation cathodique. Elle se base sur un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau, lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques. Une différence de potentiel est appliquée entre une source solide du matériau à déposer (la cible, constituant la cathode) et les parois du réacteur (ou un plateau polarisé sur lequel est posé le substrat, constituant l'anode) au sein d'une atmosphère raréfiée d'argon (**Figure VI.2**). Ceci conduit à la création d'un plasma froid, composé d'électrons, d'ions Ar^+ , de photons dans un état fondamental ou excité. Sous l'effet du champ électrique, les ions Ar^+ sont accélérés dans la gaine cathodique et acquièrent ainsi de l'énergie cinétique qu'ils libèrent lors de leur collision avec la surface de la cible. Cette collision peut entraîner l'éjection d'un atome par transfert de quantité de mouvement, avec une énergie cinétique moyenne pouvant atteindre plusieurs électrons volt. Les atomes ainsi arrachés sont projetés vers le substrat et se condensent à la surface de celui-ci, formant une couche mince. Dans notre cas, la cible utilisée est une cible de silice pure. La durée et la pression de la pulvérisation cathodique ont un impact direct sur l'épaisseur et la qualité du dépôt. Les films ainsi formés sont généralement très adhérents et très compacts.

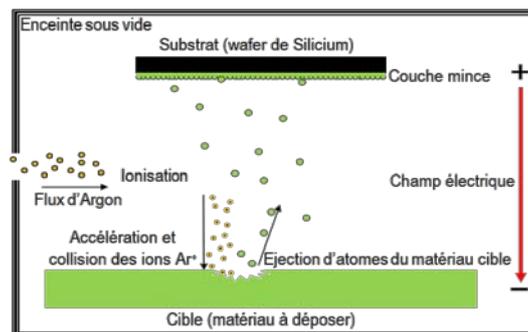


Figure VI.2 : principe de la pulvérisation cathodique

3.2. Synthèse des monolithes

Nous sommes partis du protocole optimisé pour les colonnes capillaires pour le transfert vers les puces chromatographiques afin de s'assurer de la transportabilité de la synthèse des tubes capillaires vers les puces. Une série de puces comprenant des longueurs différentes a été préparée avec un mélange de départ correspondant à celui de l'expérience 28 conduisant aux performances les plus élevées en format capillaire. Le **Tableau VI.1** rappelle les quantités des constituants que comprend le mélange à polymériser.

TMOS	Acide acétique 0,01M	Polyéthylène glycol 10 kDa
1 ml	2 ml	75 mg

Tableau VI.1 : Constitution du mélange de départ.

3.2.1. Activation de la couche de silice

La couche de silice pulvérisée a été activée afin d'assurer l'ancrage du monolithe aux parois. Cette étape se situe en amont des étapes de synthèse du monolithe de silice. La puce a été conditionnée à 5 bars avec une solution de soude NaOH (1M) à 40°C pendant 30 minutes. Un lavage suivi d'une neutralisation par l'acide chlorhydrique a ensuite été effectué (15min + 15 min, P= 5 bars). Finalement un rinçage à l'eau et au méthanol suivi d'un séchage a été réalisé (15 min pour chaque étape sous une pression de 5 bars).

3.2.2. Transposition de la synthèse 28

Deux puces de 50 cm et une puce de 100 cm de longueurs ont été remplies par la même solution. Les chromatogrammes correspondant sont fournis dans la **Figure VI.3**.

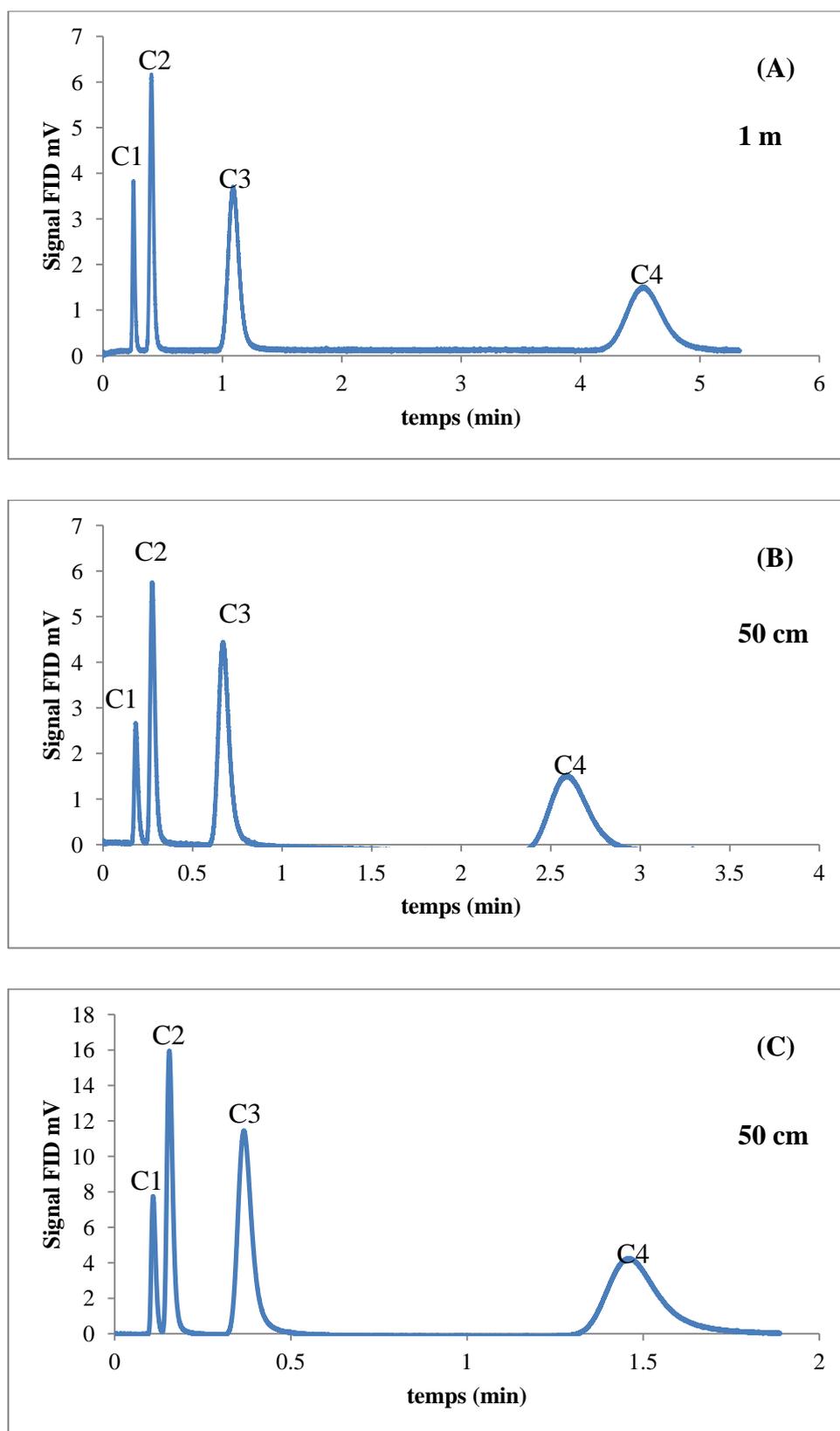


Figure VI.3 : Séparation d'alcane légers sur 3 puces, volume injecté=10 μ l, rapport de split = 10, P =20PSI, Tinjecteur = 40°C ; (A) : colonne 1 m de longueur, (B) : colonne (1) 50 cm de longueur , (C) : colonne (2) 50 cm de longueur , isotherme à 27°C,

C1 (méthane), C2 (éthane), C3 (propane), C4 (butane), Détection FID à 300°C (hélium 30 mL/min, air 300 mL/min, make up 30 mL/min).

Les trois puces (une puce de 1 mètre de longueur et deux puces de 50 cm de longueur chacune) présentent des séparations des quatre solutés testés entre deux et cinq minutes au point optimal d'efficacité (~10 cm/s). Nous observons des pics majoritairement symétriques ($A_s \approx 0,87$; 0,78 et 0,72 respectivement) avec une résolution méthane-éthane de 3,2; 2,1 et 1,8 respectivement. En augmentant la pression à 60 PSI, les temps de séparation peuvent être réduits à 111, 38 et 33 secondes respectivement, tout en gardant une résolution suffisante entre les composés légers méthane et éthane (2,5; 2,4 et 1,6 respectivement). Le **Tableau VI.2** montre les différents facteurs de rétention des composés, sélectivité et efficacités sur les trois puces.

	k C2	k C3	k C4	Sélectivité C3/C2	N/m C2	N/m C3
1m	0,5	3,2	16,5	5,6	1100	980
50 cm-1	0,4	2,3	13,2	5,3	1325	1351
50 cm-2	0,4	2,2	12,2	5,7	851	835
Moyenne	0,4	2,6	14,0	5,5	1092	1055
Ecart type	0,09	0,57	2,23	0,24	237	266
CV	19%	22%	16%	4%	21%	25%

Tableau VI.2 : Rétention, sélectivité et efficacité des solutés test sur les trois colonnes, T=27°C

Nous observons que ces trois puces sont moins rétentives que leurs analogues synthétisés dans des tubes capillaires pour les mêmes conditions. Ainsi, une diminution des facteurs de rétention de l'ordre de 39%, 38% et 33% pour l'éthane, le propane et le butane respectivement a été observée. Ceci nous laisse penser que ces monolithes présentent une plus faible surface spécifique ce qui limite la rétention des solutés. On remarque aussi que les facteurs de rétention demeurent moyennement dispersés d'une puce à l'autre dans une synthèse donnée CV \approx 19% contrairement à CV \approx 11% pour leurs analogues synthétisés dans des capillaires.

Les sélectivités sont similaires d'une colonne à l'autre ($CV < 4\%$) ce qui indique le même état de surface des colonnes et la similitude des interactions d'une colonne à l'autre. Les performances cinétiques détaillées de ces puces sont illustrées par les courbes de Van Deemter de la **Figure VI.4** et **VI.5**.

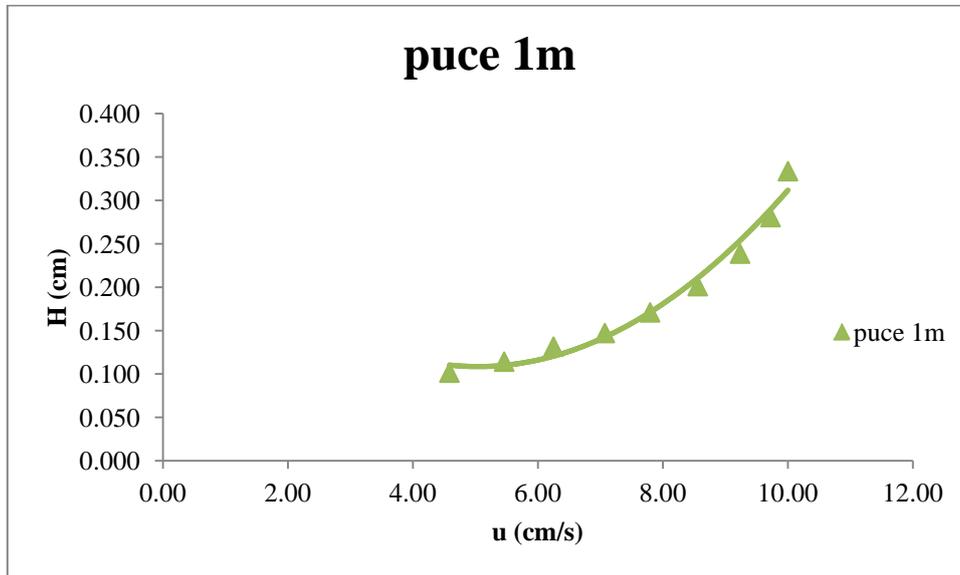


Figure VI.4 : Courbe de Van Deemter de la puce de 1 m de longueur, $T=27^{\circ}\text{C}$, soluté : propane

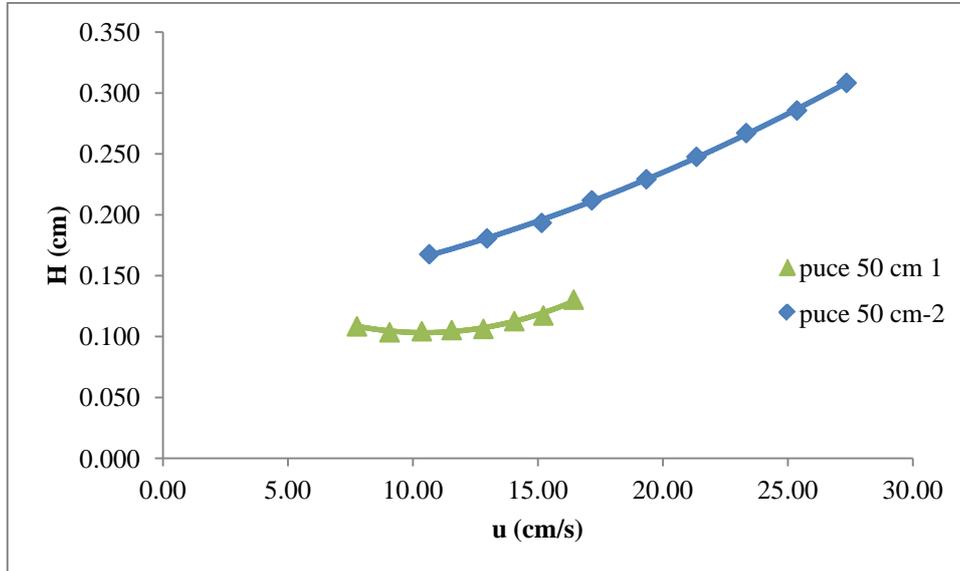


Figure VI.5 : Courbes de Van Deemter des deux puces de 50 cm de longueur, $T=27^{\circ}\text{C}$, soluté : propane

L'examen des courbes de Van Deemter, dont on n'observe que la partie dominée par la résistance au transfert de masse, montrent que les trois puces sont plutôt efficaces à basse vitesse (vitesse du gaz vecteur entre 5 et 10 cm/s). Le décalage de la courbe vers les faibles vitesses provient de la grande résistance au transfert de masse, qui entraîne par conséquent,

une grande pente vers les vitesses de phase mobile les plus élevées. Ces puces présentent des efficacités entre 1000 et 1300 plateaux/m avec une hauteur de plateau autour de 0,1cm. Cette hauteur est à peu près 7 fois plus faible que les hauteurs atteintes par les colonnes de la synthèse 28 réalisées dans les mêmes conditions. Les perméabilités obtenues en se basant sur la loi de Darcy sont représentées la **Figure VI.6**.

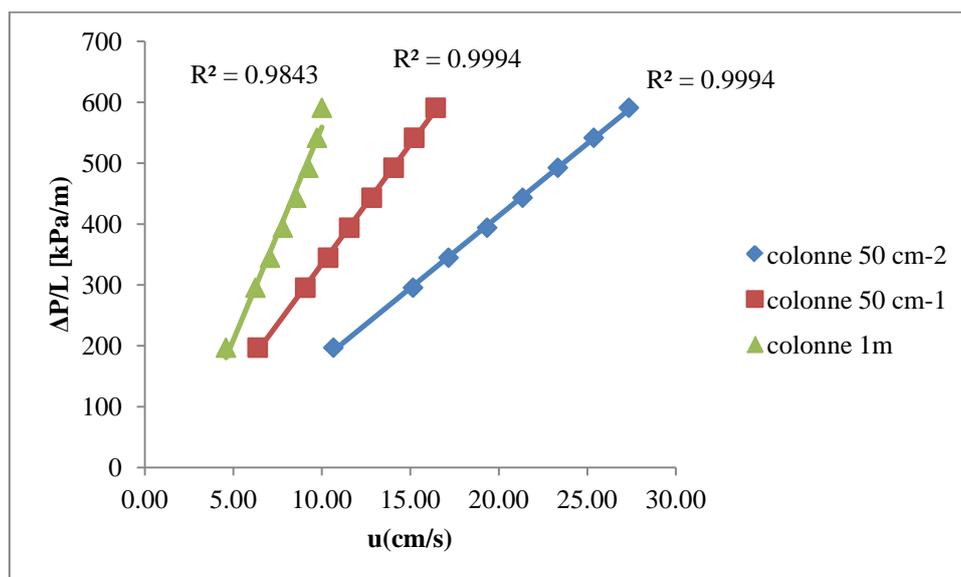


Figure VI.6 : Evolution de la pression en fonction de la vitesse de la phase mobile, T=27°C.

Les trois colonnes montrent des coefficients K_D : $2,86 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$; $8,43 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$ et $5,08 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$ respectivement. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par leurs analogues pour les capillaires de la synthèse 28 ($3,41 \cdot 10^{-10}$; $6,18 \cdot 10^{-10}$ et $5,08 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$). Ces facteurs sont très peu dispersés pour les deux puces ayant 50 cm de longueur. L'effet de la température sur le facteur de rétention est illustré par la **Figure VI.7**.

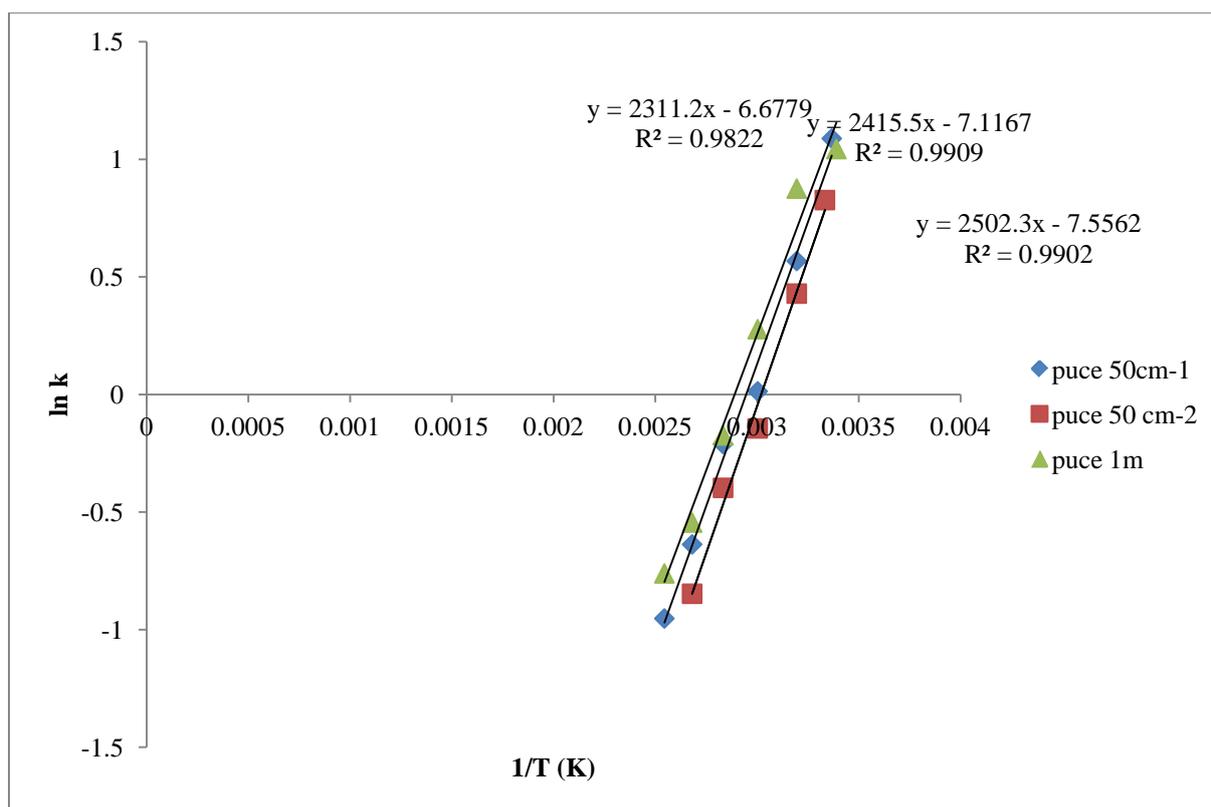


Figure VI.7 : Courbe de Van't Hoff des trois puces testées entre 27°C et 100 °C, soluté : propane.

Les courbes de Van't Hoff sont parallèles et pratiquement superposables. Le fait d'être stables et résistantes à la température est un avantage supplémentaire des puces. Notons aussi que nous nous sommes arrêtés à 100°C limite de la séparation à la ligne de base des composés très légers méthane et éthane. Cependant, la puce est exploitable jusqu'à 200°C et des exemples de séparations seront présentés dans le **Chapitre 7**. L'équation de Van't Hoff permet aussi le calcul de l'énergie ΔH : dans notre cas, cette énergie vaut $20,02 \pm 0,79 \text{ KJ mol}^{-1}$. Ce résultat est en parfaite adéquation avec un résultat obtenu sur les phases stationnaires à base de silice pulvérisée ayant $3 \mu\text{m}$ d'épaisseur et qui font l'objet d'une autre thèse dans l'équipe ($20,55 \pm 0,41$)[3]. En revanche, faute d'informations très précises sur la morphologie des phases stationnaires obtenues par pulvérisation cathodique, la conclusion quant à la similitude des interactions reste limitée.

La **Figure VI.8** montre l'évolution du logarithme du facteur de rétention pour chacune des colonnes en fonction du nombre d'atomes de carbone des solutés injectés.

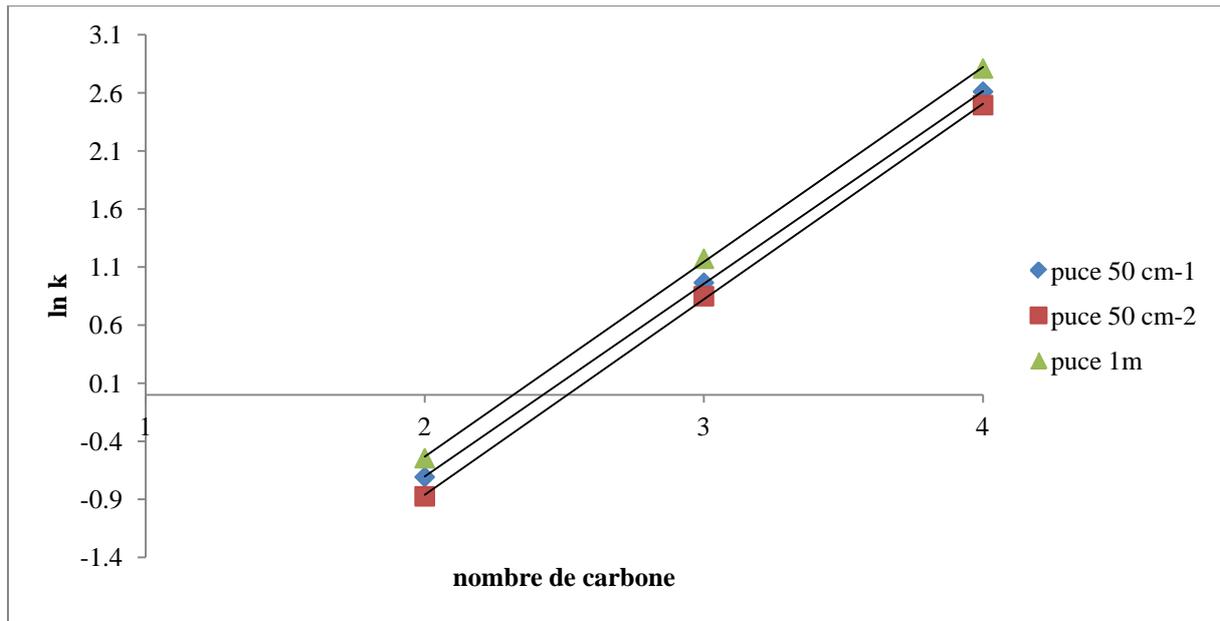


Figure VI.8 : évolution du logarithme du facteur de rétention en fonction du nombre de carbones

Les courbes obtenues dans la **Figure VI.8**, reliant le logarithme du facteur de rétention en fonction du nombre de carbone d'une série d'hydrocarbures, sont linéaires ce qui est un comportement classique observé en chromatographie en phase gazeuse

L'écart des performances entre le format capillaire et le format microsystème peut avoir plusieurs origines :

- L'existence de « portions de canaux » moins performants (homogènes), en particulier aux extrémités. Ces extrémités sont en général coupées pour les monolithes en format capillaire alors qu'ils ne peuvent l'être avec un format miniaturisé sur puce.
- La géométrie de la puce « serpentini » qui est loin de la forme circulaire des tubes capillaires.
- L'élimination du porogène est une étape clé dans le procédé sol-gel. Ainsi, une élimination efficace du porogène conduit à la fois à une hausse de la perméabilité et à une meilleure accessibilité des solutés aux sites d'interactions de la phase stationnaire.

Pour lever ce verrou, une méthode « originale » a été mise en œuvre pour tenter d'éliminer efficacement le porogène. Nous présenterons nos premiers résultats.

3.3. Amélioration du procédé

3.3.1. Elimination du porogène

Nous avons conservé le même protocole de synthèse que celui réalisé sur les puces précédentes (section 3.2.2). La modification apportée concerne l'étape de lavage par l'eau et le méthanol qui a été remplacée par une autre étape que nous appellerons «étape A » pour des raisons de confidentialité (évaluation en cours de la brevetabilité de cette étape). Une puce de 1 m de longueur a été remplie avec un mélange de départ correspondant à celui l'expérience précédente et soumise au lavage de type « étape A ». La **Figure VI.9** montre le chromatogramme ainsi obtenu.

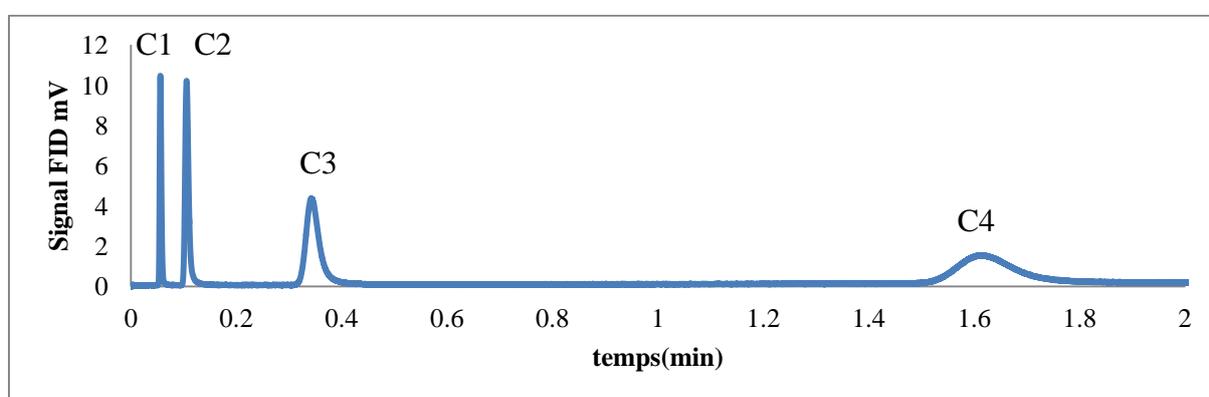


Figure VI.9 : Séparation d'alcane légers sur puce 1m avec rinçage spécial .Volume injecté=10 μ l, rapport de split = 10; He, ΔP =60PSI, Tinjecteur = 40°C ; isotherme à 27°C, C1 (méthane), C2(éthane), C3 (propane), C4(butane), FID à 300°C.

Nous remarquons que cette puce permet une séparation rapide des quatre solutés testés, inférieure à deux minutes à une pression de 60 PSI (96 secondes contre 111 secondes pour la puce de 1 m précédente). Cette puce présente donc une perméabilité supérieure à celle de la puce précédente (section 3.2.2). En effet, le méthane, composé non retenu, traverse cette puce en seulement 3 secondes contre 7 secondes. Nous observons des pics majoritairement symétriques ($A_s \approx 0,87$; 0,78 et 0,72 respectivement) avec une résolution méthane-éthane 5,5 contre 3,2 précédemment. Le **Tableau VI.3** regroupe les différents facteurs de rétention des composés ainsi que les efficacités.

	k C2	k C3	k C4	Sélectivité C3/C2	N/m C2	N/m C3
1m	0,9	5,1	27,8	5,7	1241	1250

Tableau VI.3 : rétention, sélectivité et efficacité des solutés test de la puce, T=27°C.

Nous observons que cette puce est pratiquement deux fois plus rétentive que la précédente (et ce quel que soit le composé). C'est ce qui était attendu en éliminant le porogène pour avoir une plus grande surface spécifique et plus d'accessibilité aux sites d'interaction. On remarque aussi que la sélectivité reste inchangée ce qui prouve que le monolithe présente le même état de surface et que les interactions sont similaires pour les deux puces.

Cependant, quand on compare cette puce avec son analogue de type « tube capillaire » ayant subi le traitement « A », on remarque que la rétention baisse de 30% à 60% du méthane au butane. On remarque aussi que la sélectivité est du même ordre de grandeur. Les performances cinétiques sont représentées dans la **Figure VI.10**.

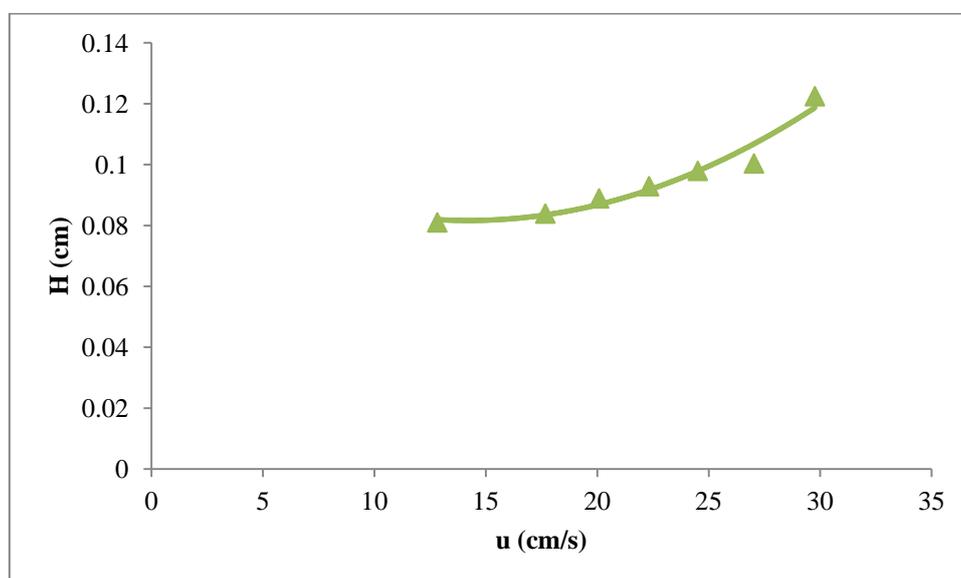


Figure VI.10 : Courbe de Van Deemter de la puce 1m avec « étape A » soluté : propane, T=27°C.

La courbe de Van Deemter, dont on n'observe que la partie dominée par la résistance au transfert de masse, montre que la puce est plutôt efficace à basse pression (vitesse du gaz vecteur autour de 10 cm/s). Cette puce présente une efficacité de 1250 plateaux ce qui est supérieur de 30% à celle de la puce synthétisée précédemment dans les mêmes conditions mais qui n'a pas subi « l'étape A ». En revanche, cette efficacité est pratiquement cinq fois

inférieure à l'efficacité obtenue avec son analogue en tube capillaire ayant subi le traitement « A ». Le profil de perte de charge en fonction de la vitesse du gaz vecteur est montré dans la **Figure VI.11**.

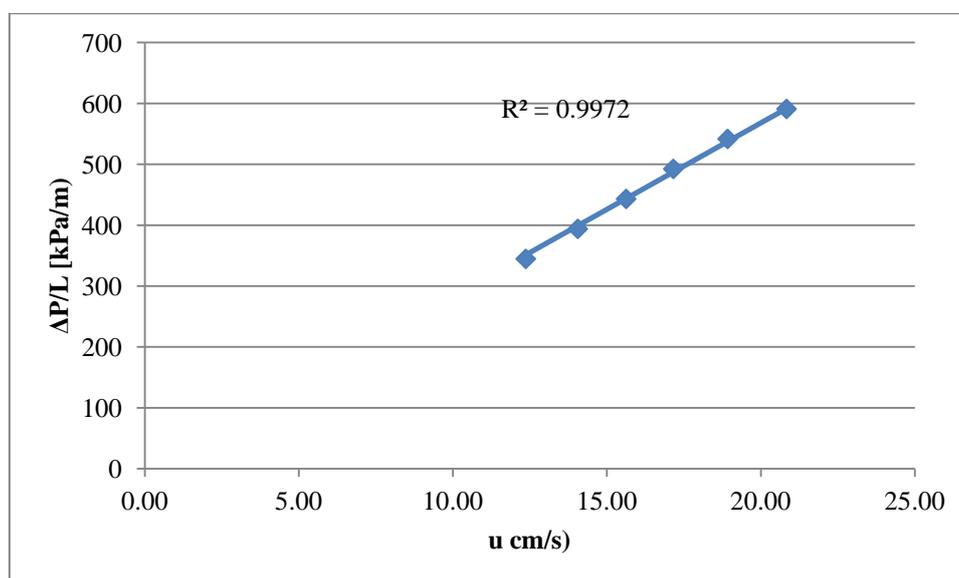


Figure VI.11 : évolution de la pression en fonction de la vitesse du gaz vecteur.

La mesure de la perméabilité conduit à une valeur de $K_D = 1,32 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$. Comme prévu, cette valeur est pratiquement cinq fois plus grande que la perméabilité de la puce précédente. De plus, elle est presque trois fois supérieure à celle de ses analogues capillaires ayant subi le traitement « A ».

L'incorporation d'une étape « efficace » d'élimination du porogène dans le procédé sol-gel a été bénéfique de par l'augmentation de la perméabilité et l'amélioration de l'accessibilité aux sites d'interactions.

3.3.2. Augmentation de la masse molaire du porogène

Remplacer le porogène (PEG) 10 kDa par son homologue de plus haute masse molaire, tel que le PEG 40 kDa devrait améliorer l'interconnectivité du réseau dans l'espace de confinement du mélange réactionnel [4]. Une puce de 1m de longueur a été remplie par ce nouveau mélange réactionnel. Les constituants du mélange sont montrés dans le **Tableau VI.4**.

TMOS	Acide acétique 0,01M	Polyéthylène glycol 40 kDa
1 ml	2,5 ml	265 mg

Tableau VI.4 : Constitution du mélange de départ.

Une fois puce remplie, cette dernière subit le procédé habituel de synthèse des monolithes sans « étape A ». Le chromatogramme de séparation des hydrocarbures est illustré dans la **Figure VI.12**.

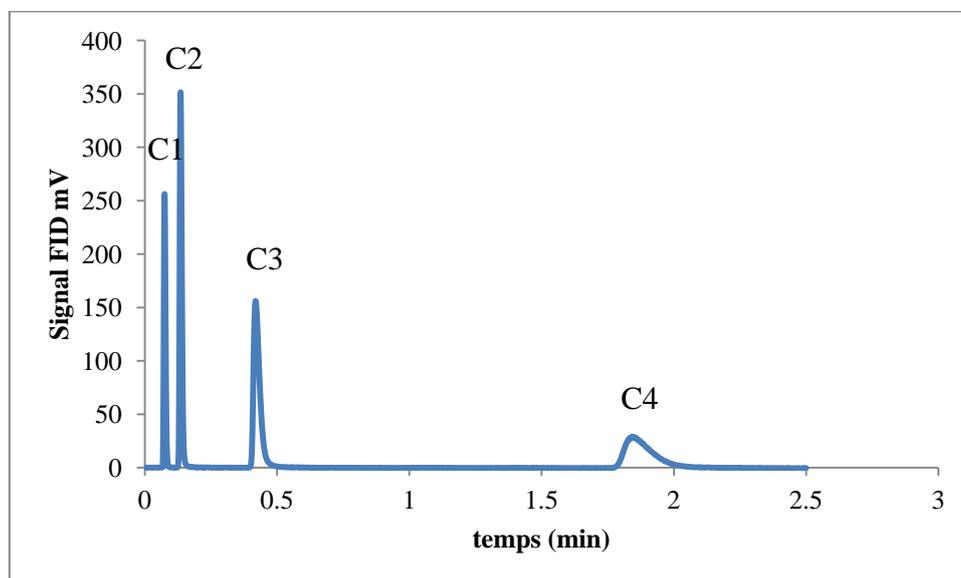


Figure VI.12 : séparation C1-C4, T=35°C, P=40 PSI , FID à 300°C.

La colonne est capable de séparer les quatre solutés en moins de 2 minutes à 60 PSI. De plus, cette colonne permet une bonne résolution méthane-éthane $R_s = 4,29$. Cette résolution est très proche de celle de la puce ayant subi un traitement « A ». Les pics se rapprochent de la forme gaussienne en ayant une asymétrie $A_s=0,85$ Les facteurs de rétention sont présentés dans le **Tableau VI.5**.

	k C2	k C3	k C4	Sélectivité C3/C2	N/m C2	N/m C3
1m	0,80	4,55	23,41	5,7	1170	1700

Tableau VI.5 : rétention, sélectivité et efficacité des solutés test de la puce, T=27°C.

Les facteurs de rétention de cette puce sont légèrement inférieurs aux facteurs obtenus avec la puce ayant subi le traitement « A » (~ 10%). De plus, ces facteurs sont largement supérieurs aux facteurs de rétention obtenus avec les différentes puces obtenues jusqu'à maintenant et qui n'ont pas subi un traitement « A ». Les performances cinétiques de cette puce sont montrées par la courbe de Van Deemter de la **Figure VI.13**.

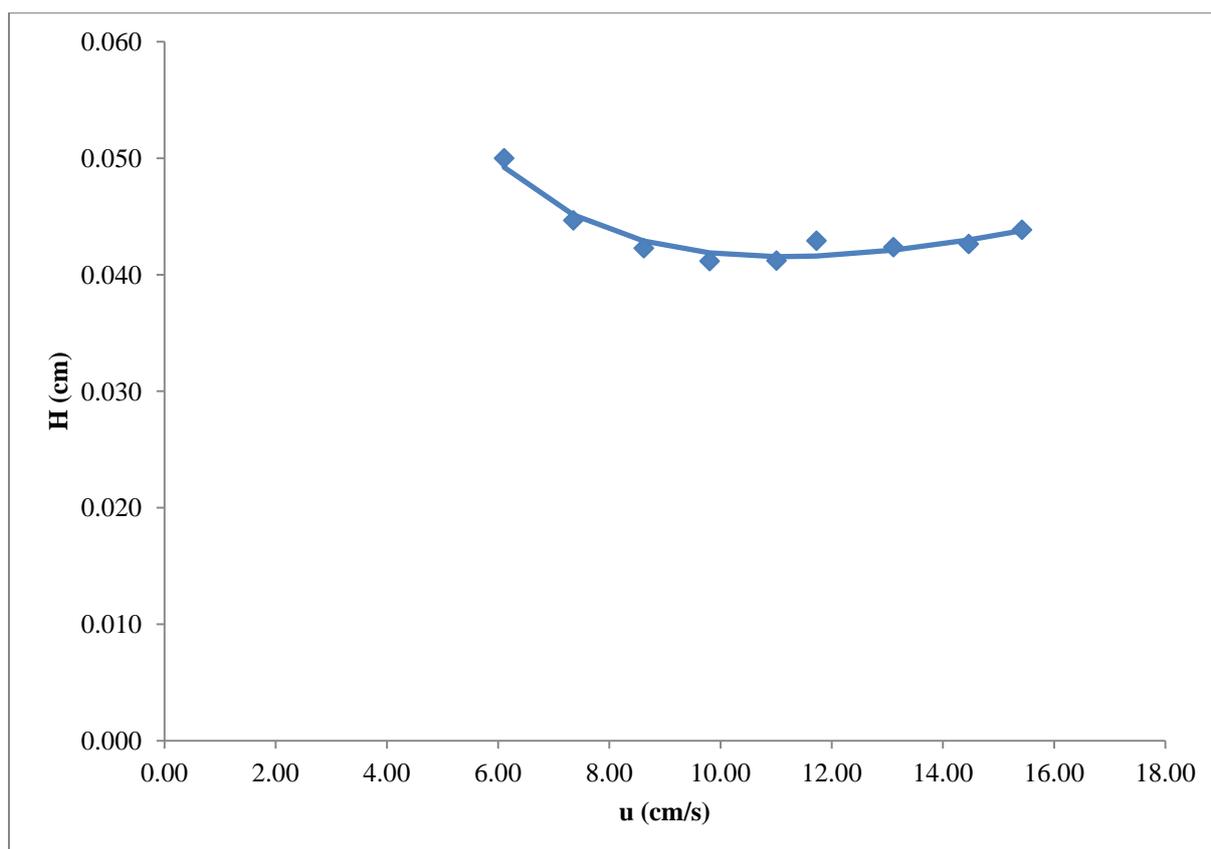


Figure VI.13 : Courbe de Van Deemter de la puce, soluté : propane, T=27°C.

La courbe de Van Deemter présente une efficacité de 1200 plateaux par mètre à une vitesse optimale autour de 12 cm/s. Cette efficacité est comparable aux efficacités obtenues par les autres puces. La courbe a une forme aplatie et pour la première fois, la partie régie par la résistance au transfert de masse n'est pas accessible car elle nécessite une pression largement supérieure à 60 PSI ; pression maximum délivrée par notre chromatographe. Ce comportement laisse notamment entrevoir la possibilité d'opérer à des vitesses linéaires plus élevées et donc d'effectuer des séparations plus rapides avec ce type de puce. L'évolution du gradient de pression en fonction de la vitesse du gaz vecteur est illustrée dans la **Figure VI.14**.

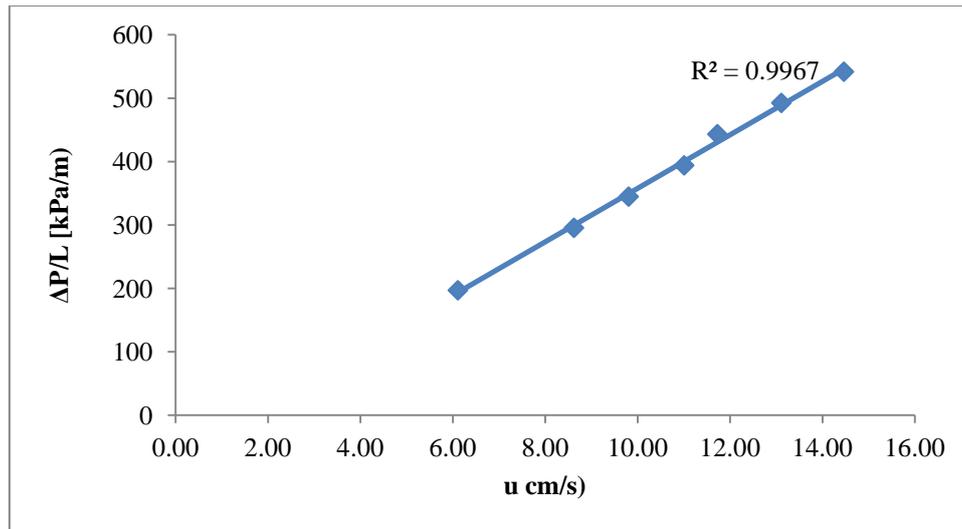


Figure VI.14 : évolution de la pression en fonction de la vitesse du gaz vecteur

Cette puce a une perméabilité $K_D = 4,74 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$. Cette perméabilité est du même ordre de grandeur que les perméabilités obtenues sur les premières puces ayant 50 cm et 100 cm de longueur (moyenne de $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$). Cette perméabilité devrait encore pouvoir être améliorée par le traitement « A » (la puce précédente ayant suivi le traitement « A » a une perméabilité $K_D = 1,32 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$).

Néanmoins, cette expérience nous a d'ores et déjà permis d'atteindre les performances de la puce ayant subi le traitement « A » en terme de rétention et d'efficacité. Il semble vraisemblable qu'un traitement « A » pourrait encore améliorer ces performances.

4. Conclusion :

Pour répondre à des demande industrielles concrètes, telles par exemple dans notre cas l'utilisation d'un microsystème pour l'analyse des flux gazeux en tête de puits de gaz, il est indispensable de disposer d'un système miniaturisé rapide et efficace à la fois. Les phases stationnaires monolithiques ont désormais prouvé leur efficacité et trouveront leur place dans les systèmes miniaturisés. En effet, la transportabilité de la synthèse des colonnes capillaires vers les microsystèmes a été démontrée. Pour joindre l'efficacité, la rétention et la perméabilité, le traitement « A » a prouvé son efficacité grâce à une meilleure élimination du porogène. Cependant, une optimisation « sur puces » reste nécessaire pour se rapprocher des performances atteintes par les colonnes capillaires monolithiques. Ces premiers résultats devront être confirmés par d'autres expériences notamment en intégrant des évaluations statistiques sur un plus grand nombre d'individus.

5. Références bibliographiques

1. Radadia, A.D., et al., The effect of microcolumn geometry on the performance of micro-gas chromatography columns for chip scale gas analyzers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010. 150(1): p. 456-464.
2. Vial, J., et al., Silica sputtering as a novel collective stationary phase deposition for microelectromechanical system gas chromatography column: Feasibility and first separations. *Journal of Chromatography A*, 2011. 1218(21): p. 3262-3266.
3. Haudebourg, R., Développement de nouvelles phases stationnaires pulvérisées pour la chromatographie en phase gazeuse sur puces 2011-2014, ESPCI: Paris.
4. Nakanishi, K., Sol-Gel Process of Oxides Accompanied by Phase Separation. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2006. 79(5): p. 673-691.

Chapitre 7

UTILISATION EN ROUTINE DES MONOLITHES DE SILICE EN CPG : MYTHE OU REALITE

1. Contexte

Les avancées réalisées dans le procédé de synthèse des monolithes nous ont permis de produire des colonnes ou puces chromatographiques efficaces. Dans cette partie nous présenterons l'utilisation de ces phases stationnaires pour la séparation de différentes classes de composés.

Par la suite, une étude de fidélité a été menée sur la synthèse la plus efficace « expérience 28 ». Les variabilités des paramètres chromatographiques seront étudiées en détail.

Enfin, nous exposerons une première étude de stabilité dans le temps des colonnes utilisées sur des périodes plus ou moins longues.

2. Applications :

Cette partie est consacrée à quelques applications des monolithes de silice que ce soit sur la forme tube capillaire ou puce chromatographique pour la séparation de différentes classes de produits. Ainsi, outre les hydrocarbures linéaires, des hydrocarbures cycliques saturés et insaturés seront considérés. Pour finir, un premier essai pour séparer des dérivés chlorés et bromés est réalisé.

2.1. Séparations rapides d'hydrocarbures linéaires sur puce

La puce de 1m de longueur renfermant un monolithe similaire à celui synthétisé dans l'expérience 28 des tubes capillaires a été testée pour les séparations rapides des alcanes linéaires. La **Figure VII.1** illustre cette séparation en conditions isothermes à 100°C.

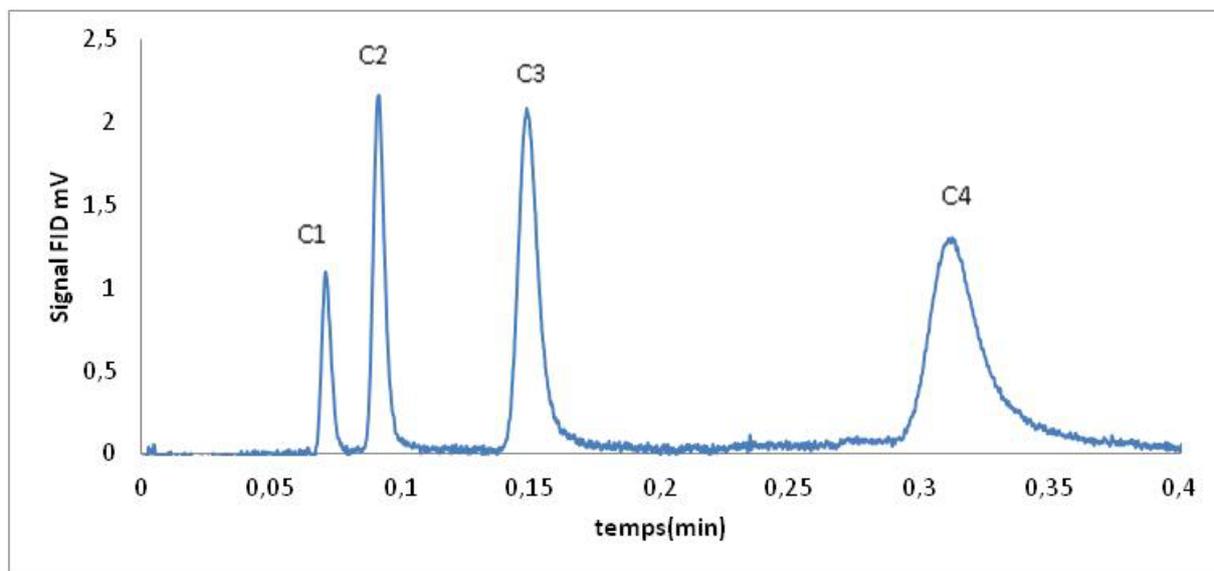


Figure VII.1 : Séparation d'alcane légers C1 C4 sur une puce de 1m .Volume injecté=10 μ l, rapport de split = 10; He, ΔP =60PSI, Tinjecteur = 40°C ; isotherme à 100°C, C1 : méthane, C2 : éthane, C3 : propane, C4 : butane, FID 300°C.

Nous remarquons que les quatre solutés sont séparés en 19 secondes avec une résolution méthane - éthane supérieure à 1,5.

Le même essai a été réalisé sur la puce 50 cm-1 et le chromatogramme correspondant est affiché dans la **Figure VII.2**.

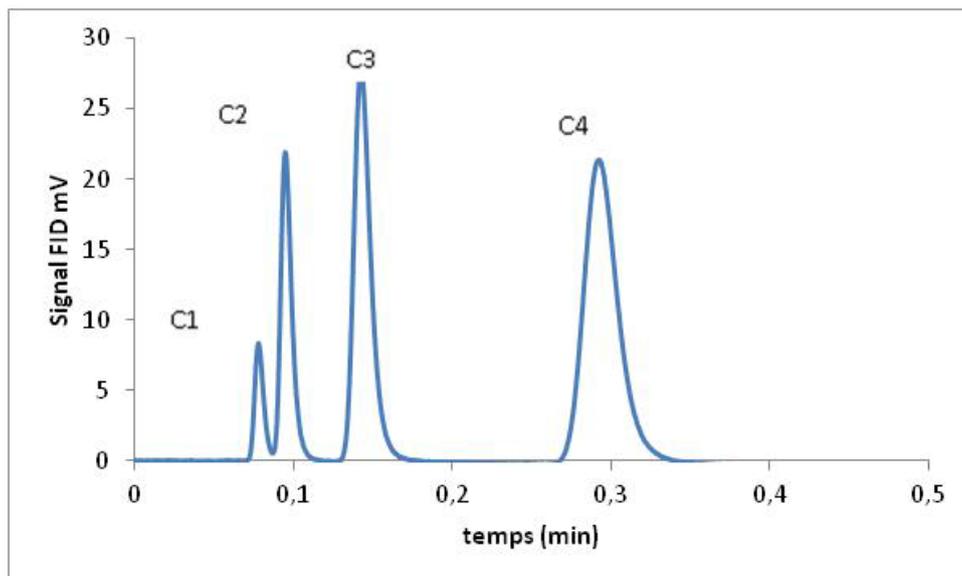


Figure VII.2 : Séparation d'alcane légers C1 C4 sur une puce de 50 cm-1 .Volume injecté=10 μ l, rapport de split = 10; He, ΔP =60PSI, Tinjecteur = 40°C ; isotherme à 80°C, C1 : méthane, C2 : éthane, C3 : propane, C4 : butane, FID 300°C.

La séparation des quatre solutés a été effectuée en 17 secondes en appliquant une isotherme à 80°C tout en gardant une résolution suffisante ($R_s = 1,2$) entre les composés extrêmement légers méthane-éthane.

2.2. Séparation d'hydrocarbures cycliques sur puce

Un mélange équimoléculaire de dérivés cycliques a été préparé dans un flacon puis séparé sur la puce de 1m de longueur. Le chromatogramme ainsi obtenu est montré dans la **Figure VII.3**.

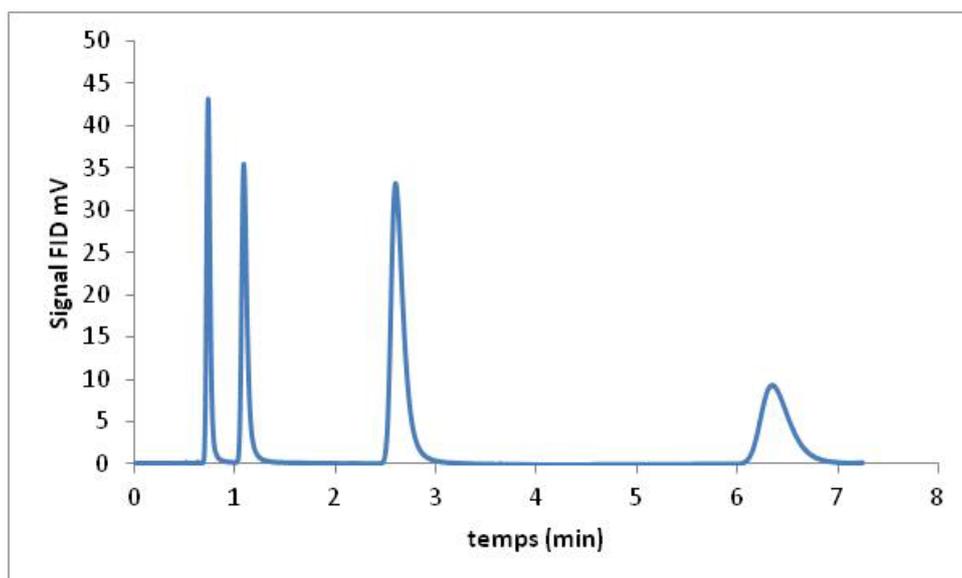


Figure VII.3 : Séparation de dérivés de cycloalcanes sur une puce de 1m. Volume injecté=10 μ l, rapport de split = 200; He, ΔP =60PSI, Tinjecteur = 150°C ; isotherme à 140°C, les pics de gauche à droite : cyclohexène, benzène, toluène, xylène, FID 300°C.

Le chromatogramme présente une séparation isotherme à 140°C. Présentant des pics majoritairement symétriques, les composés sont totalement séparés, même les composés ayant des points d'ébullition proches (benzène 80°C, cyclohexène 83°C). Cette séparation pourrait encore être accélérée en appliquant une rampe de température vu que la puce peut permettre une température maximale d'utilisation autour de 200°C.

2.3. Séparation de dérivés halogénés légers sur puce

Un mélange équivolumentique de dérivés halogénés a été préparé. Le chromatogramme obtenu est montré dans la **Figure VII.4**.

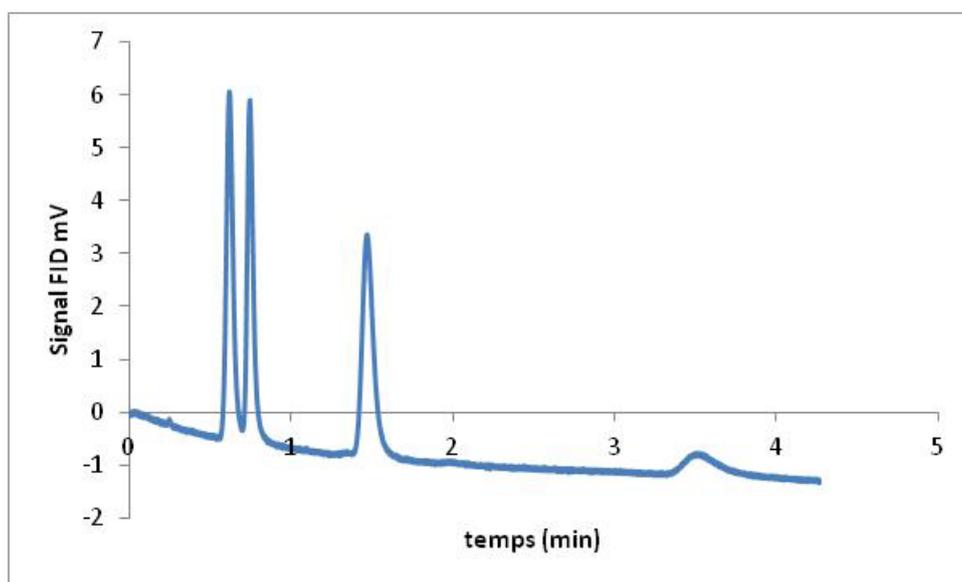


Figure VII.4 : Séparation de dérivés halogénés sur une puce de 1m .Volume injecté=10µl, rapport de split = 200; He, ΔP =60PSI, Tinjecteur = 150°C ; isotherme à 140°C, les pics de gauche à droite 1,1,2 trichloroethane, 1,2 dichloroethane, 1,1,1 trichloroethane, tetrabromométhane, FID 300°C.

. Cet essai a montré une séparation en moins de quatre minutes en isotherme à 140°C de composés halogénés. De plus, deux isomères de position, les 1,1,2 trichloroethane et 1,1,1 trichloroethane ont été totalement résolus.

2.4. Séparation d'hydrocarbures linéaires sur tube capillaire

Pour séparer des alcanes linéaires possédant un nombre de carbones supérieur à quatre, un mélange équivolumentique a été préparé en mélangeant les alcanes du n-pentane au n-nonane. 10 µL d'un mélange C1-C4 ont été prélevés auxquels 1 µL du mélange C5-C9 ont été ajoutés puis injectés dans le chromatographe. La **Figure VII.5** montre le chromatogramme ainsi obtenu.

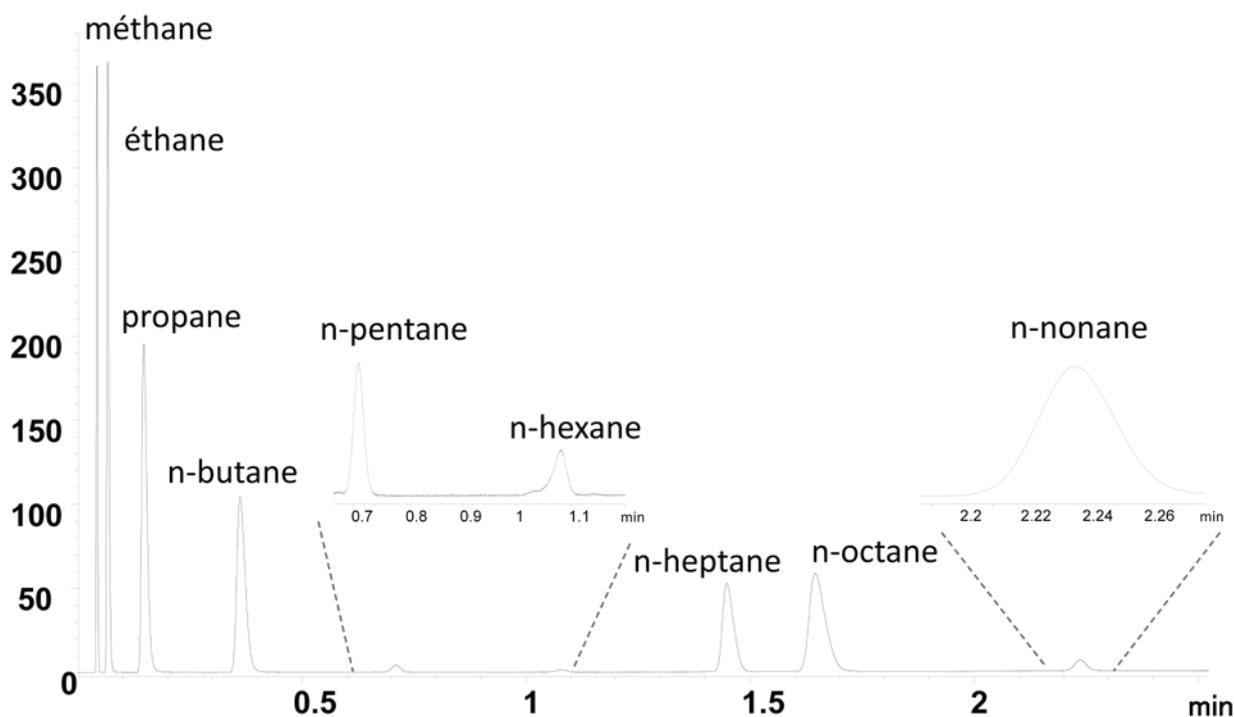


Figure VII.5 : Séparation C1-C9, 58 psi, Tinjecteur = 140°C, Tinitiale = 60°C, Rampe = 70°C/min, Tfinale = 190°C, FID 300°C

La séparation complète des neuf alcanes linéaires a été réalisée en deux minutes et trente secondes en appliquant une rampe de température de 70°C/min.

3. Fidélité :

La préparation des monolithes de silice à partir d'un mélange précurseur liquide nécessite une mise au point et un ajustement des proportions de chacun des constituants du mélange. Une fois la colonne monolithique préparée, les performances et la répétabilité des résultats chromatographiques doivent être évaluées.

Afin d'étudier la fiabilité et la fidélité de nos systèmes séparatifs, trois mélanges réactionnels différents de même composition ont été préparés, et pour chaque mélange, trois colonnes capillaires ont été remplies. . Notons que les synthèses 1 et 2 ont été réalisées par un même opérateur et que la synthèse 3 a été réalisée par un opérateur différent. Cette étude de « fidélité intermédiaire » a été menée sur des colonnes capillaires avec le mélange réactionnel de la synthèse 28. Le **Tableau VII.1** illustré par la **Figure VII.6** regroupe les facteurs de rétention et efficacités mesurés.

	k C2	k C3	k C4	Sélectivité C2/C3	N C2/m	N C3/m
Synthèse 1						
Colonne 1	0,7	3,7	18,2	5,24	4457	3746
Colonne 2	0,8	4,2	20,7	5,46	5737	5105
Colonne 3	0,8	4,6	23,6	5,60	6788	5975
Synthèse 2						
Colonne 1	0,6	3,3	19,4	5,50	4049	4283
Colonne 2	0,7	3,6	17,3	5,14	5791	5963
Colonne 3	0,7	3,7	18,4	5,30	4911	5168
Synthèse 3						
Colonne 1	0,7	3,5	16,2	5,00	3057	4009
Colonne 2	0,7	3,5	16,5	5,00	4573	4403
Colonne 3	0,6	3,1	13,6	5,16	3072	3299
Moyenne	0,7	3,7	18,2	5,26	4715	4661
Ecart-type	0,07	0,45	2,86	0,21	1250	948
CV	10%	12%	16%	4%	27%	20%

Tableau VII.1 : Rétention, sélectivité et efficacité. Trois synthèses comprenant chacune trois colonnes.

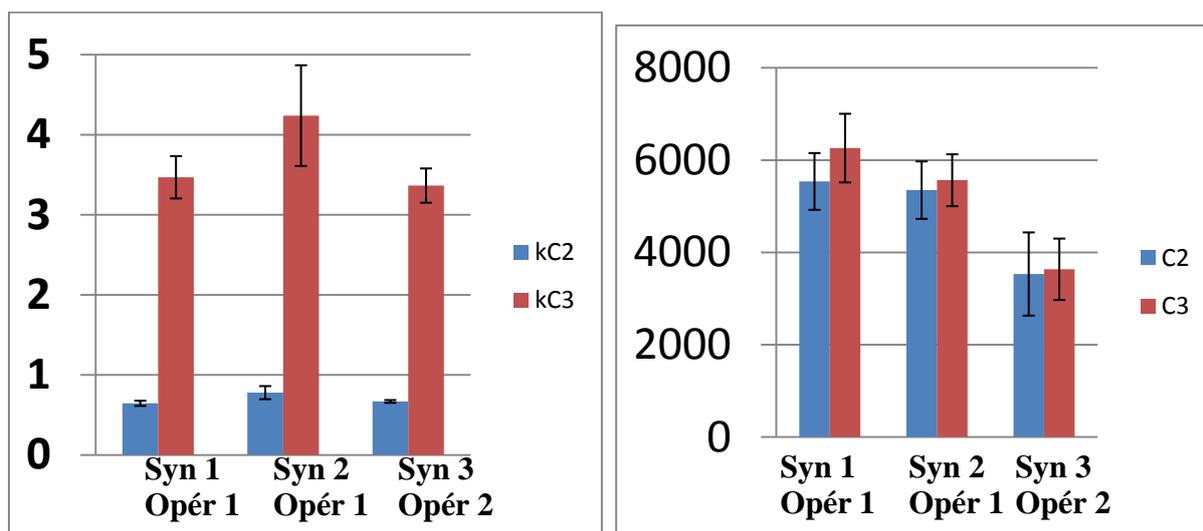


Figure VII.6 : Variabilité synthèse à synthèse et colonne à colonne, Gauche : rétention, Droite : efficacité.

Nous remarquons que la variabilité colonne à colonne à l'intérieur de chaque synthèse est tout à fait acceptable (<10% pour les facteurs de rétention et <20% pour les efficacités). Nous observons que cette tendance est la même pour l'ensemble des données. En effet, on note une

faible dispersion des facteurs de rétention pour toutes les colonnes avec une légère variation au niveau de la sélectivité (<5%). Cependant, une variation moyenne au niveau de l'efficacité a été observée en changeant d'opérateur. Cette variation peut avoir plusieurs origines : tournures de manipulation d'un opérateur à l'autre et/ou variations à la pesée des produits. Le Tableau 2 reprend les rapports molaires entre l'eau (contenue dans l'acide acétique du mélange de départ) et le TMOS pour les trois synthèses effectuées.

	Synthèse 1	Synthèse 2	Synthèse 3
rapport molaire nH ₂ O/nTMOS	14,2844	14,3258	14,6238

Tableau VII.2 : Rapport molaire eau/TMOS des trois synthèses

On remarque qu'il n'y a pas de variation significative entre la synthèse 1 et la synthèse 2 en termes de rapport molaire eau/TMOS (0,3%). Cependant, une variation autour de 2% a été observée pour la synthèse 3. Notons que l'eau représente un paramètre critique dans le procédé sol-gel (Chapitre bibliographie, section 5 : monolithes).

En termes de perméabilité, les neufs colonnes présentent une perméabilité $K_D=2,27\pm 0,73 \text{ m}^2$ représentant une variation autour de 17%.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale:

L'objectif de ce travail était de développer des phases stationnaires originales au sein d'un système séparatif miniaturisé permettant de séparer les hydrocarbures les plus légers en CPG. Dans un premier temps, les travaux ont porté sur les phases stationnaires classiques utilisées en chromatographie en phase gazeuse sur puce et leur aptitude à séparer des hydrocarbures très légers. Ainsi, plusieurs techniques d'insertion de phase stationnaire à l'intérieur des puces ont été exploitées : dépôt de films de PDMS, croissance de nanotubes de carbone (fournis par nos partenaires) et pulvérisation cathodique de silice. Ces phases stationnaires, malgré un réel potentiel en termes de séparation, se sont révélées inadaptées pour séparer les hydrocarbures comportant moins de trois atomes de carbone.

La solution proposée est l'utilisation de phases type monolithiques qui présentent l'avantage d'être synthétisées *in-situ* dans des colonnes/puces et présentent une grande surface spécifique par rapport aux phases stationnaires de type films. Cette dernière caractéristique leur confère plus de rétention ce qui est bénéfique pour la rétention des composés très légers.

En absence de travaux relatifs à l'utilisation de ces phases stationnaires monolithiques en chromatographie en phase gazeuse, l'idée était de partir d'un mélange réactionnel type utilisé couramment en chromatographie en phase liquide et en électrochromatographie.

Dans le cadre de l'utilisation de ces monolithes comme phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse, la compréhension du comportement de ces matériaux sous format « batch » synthétisé dans des flacons a été envisagée. Compte tenu de la multitude de paramètres expérimentaux, les effets de plusieurs grandeurs ont été évalués (ex. temps de mélange, température de mélange, quantité du porogène). Le but était l'obtention d'un lit de monolithe à structure continue ayant une rigidité acceptable pour son utilisation sous pression. Il s'avère que 45 minutes de temps de mélange avec un vieillissement à 40°C pendant 24 heures permettent de se rapprocher de notre objectif. Pour améliorer la structure en termes de morphologie et de solidité, une optimisation en variant les constituants du mélange initial a été réalisée. Il s'avère qu'une diminution de la teneur en acide acétique de 20% et du porogène de 70% par rapport au procédé initialement utilisé par Ishizuka conduit à un point de fonctionnement acceptable. De plus, un traitement à l'ammoniaque (1M) a permis la restructuration du monolithe en ayant une augmentation de la surface spécifique et de la taille

des pores. Le transfert de la méthode vers des tubes capillaires (100 cm de longueur et 100 μ m de diamètre interne) a été très délicat. Pour des raisons de coûts liés à la fabrication des puces chromatographiques, l'idée a été, après l'étude du procédé sol-gel en flacons, de transférer la méthode vers les tubes capillaires avant de réaliser les essais sur les puces.

Les premiers résultats chromatographiques ont montré des colonnes très perméables, des séparations non répétables et des efficacités médiocres. Des modifications ont été apportées sur les tubes capillaires qui ont été substitués par des tubes plus courts et plus fins (75 cm de longueur et 75 μ m de diamètre interne) afin de réduire les différentes inhomogénéités radiales et longitudinales. A l'issue de cette modification, les monolithes de silice ont montré un début de résolution du couple méthane-éthane. Si les performances, quoique moyennes, obtenues à l'issue de ces premières modifications ont été plutôt satisfaisantes, la répétabilité de cette synthèse s'est avérée toujours insuffisante et a démontré la nécessité d'améliorer l'homogénéité radiale et longitudinale des colonnes préparées. Une nouvelle optimisation du procédé de fabrication en modifiant les rapports molaires des constituants du mélange initial a alors été effectuée. A l'issue de ces modifications, les monolithes de silice ainsi obtenus présentaient d'excellentes performances en chromatographie en phase gazeuse, avec de bonnes résolutions et des efficacités atteignant 7000 plateaux/mètre.

Après avoir prouvé les performances chromatographiques en changeant les quantités de l'acide acétique et du porogène, une nouvelle méthode d'élimination du porogène a été mise en œuvre. L'effet du traitement « A » s'avère particulièrement intéressant conduisant ainsi à de meilleures valeurs de la rétention (augmentation de plus de 100% par rapport aux colonnes n'ayant pas subi le traitement « A ») et de perméabilité.

Enfin, les conditions expérimentales de l'expérience « 28 conduisant aux meilleurs résultats en terme d'efficacité et de rétention » en format tube capillaire, ont été reprises pour le transfert vers les puces chromatographiques. Pour disposer d'un lit d'accroche du monolithe aux parois, une couche de silice a été déposée par pulvérisation cathodique avant collage anodique de la puce. Cette couche a subi une activation avant le remplissage par le mélange de polymérisation. Les premiers résultats ont démontré la possibilité du transfert de la synthèse des tubes capillaires vers les puces tout en préservant la résolution totale du mélange de solutés à séparer. Cependant, les performances cinétiques, acceptables mais moins bonnes que celles obtenues pour les capillaires, restent à améliorer.

Le traitement « A » a été aussi bien bénéfique sur les puces que sur les tubes capillaires en augmentant à la fois la perméabilité et la rétention des composés.

Perspectives

Ces résultats nécessitent désormais une étude complémentaire permettant d'améliorer le transfert du protocole du format colonne au format puce. L'évaluation approfondie de l'influence des paramètres qui n'ont pas pu être étudiés en détail, comme l'incidence de la masse moléculaire du porogène.

Afin de répondre aux exigences d'une éventuelle industrialisation du procédé, l'évaluation détaillée des différentes sources de variabilité, paramètres expérimentaux et mécanismes réactionnels doit être menée.

L'utilisation de matériaux autre que la silice peut être envisagée. En effet, l'intérêt de monolithes à bases de titane (TiO_2) ou de zirconie (ZrO_2) a été prouvé en tant que phase stationnaire pour la chromatographie liquide [1-3].

L'incorporation de résistances sur la puce chromatographique devrait permettre des rampes de température rapides jusqu'à 20°C/s [4]. Le but étant d'équiper les puces de ce type de résistance afin d'élargir le spectre des composés à pouvant être séparés..

Enfin la validation définitive de ces phases dans le cadre de l'insertion dans un dispositif analytique complet de routine devra être réalisée.

1. Randon, J., et al., *Synthesis of zirconia monoliths for chromatographic separations*. Journal of Chromatography A, 2006. **1109**(1): p. 19-25.
2. Shi, Z.G., et al., *Preparation and evaluation of zirconia-coated silica monolith for capillary electrochromatography*. Talanta, 2004. **63**(3): p. 593-598.
3. Walsh, Z., B. Paull, and M. Macka, *Inorganic monoliths in separation science: A review*. Analytica Chimica Acta, 2012. **750**(0): p. 28-47.
4. Haudebourg, R., et al., *Temperature-programmed sputtered micromachined gas chromatography columns: An approach to fast separations in oilfield applications*. Analytical Chemistry, 2013. **85**(1): p. 114-120.

Annexe 1 : Porosité par adsorption d'azote

Principe général :

Le but ultime de la mesure de l'adsorption est de déterminer le volume (V_m) de gaz nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche moléculaire d'un gaz inerte. A partir de cette grandeur, on détermine le nombre de molécules nécessaires pour recouvrir cette surface (N_m) en utilisant la loi des gaz parfaits $P.V_m = N_m.R.T$. La dernière étape consiste à multiplier le nombre de molécules déjà calculés par la surface qu'occupe une molécule de gaz (S_0), pour obtenir la surface totale de l'échantillon (S). La surface occupée par une molécule de gaz inerte est calculée à partir de la densité du gaz liquéfié et de sa masse molaire. Ce calcul, approximatif, se rapproche de la réalité où les distances intermoléculaires au sein de la monocouche adsorbée sont plus proches de celles rencontrées dans une phase condensée que dans une phase gazeuse.

Les isothermes d'adsorption :

A l'équilibre, la quantité totale adsorbée par unité de surface est supposée être uniquement déterminée par la température et la pression de la phase gazeuse. L'isotherme d'adsorption est la courbe qui donne la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression à température constante.

Brunauer, Emmett et Teller [1] réalisent une étude détaillée sur l'adsorption des gaz et décrivent les différentes formes des isothermes d'adsorption suivant les caractéristiques structurales du matériau. La **Figure 1** présente les six types isothermes d'adsorption.

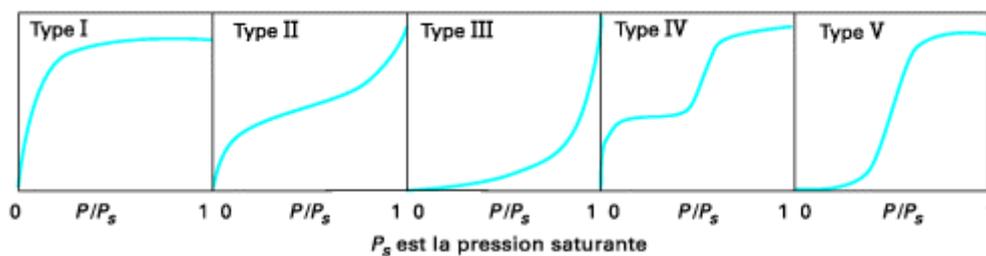


Figure 1 Classifications des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption gazeux

- ❖ L'isotherme d'adsorption de type I est caractérisée par l'adsorption de quelque couche de molécules. Dans ce cas de figure, la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la pression jusqu'à saturation. A basse pression, les molécules de gaz s'adsorbent sur des

pores ayant comme volume quelque molécule de gaz. A haute pression, les pores seront remplis jusqu'à saturation indiquant que le matériau ne peut pas recevoir plus de molécules de gaz et qu'il est saturé. Ce type d'isotherme indique que le matériau est majoritairement microporeux.

- ❖ L'isotherme d'adsorption de type II est caractéristique des matériaux non-poreux ou macro-poreux (largeur > 1micromètre). La quantité adsorbée augmente progressivement en fonction de la pression jusqu'à l'équilibre et la couche adsorbée s'épaissit à haute pression jusqu'à saturation du matériau.
- ❖ L'isotherme d'adsorption de type III est rare et est différente des isothermes d'adsorption de type I et II aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure est dû principalement aux faibles chaleurs de liquéfaction de l'adsorbat par rapport aux chaleurs d'adsorption sur le matériau. Ainsi, une adsorption additionnelle est possible car la nouvelle couche favorise l'interaction avec une couche ancienne que l'interaction avec l'adsorbant.
- ❖ L'isotherme de type IV a la même allure que l'isotherme d'adsorption de type II pour les basses pressions tandis qu'il présente des paliers de saturations de longueurs très variables : cette isotherme est caractéristique des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire.
- ❖ L'isotherme de type V est observée pour les matériaux ayant une faible énergie d'interaction adsorbant-adsorbat. C'est le cas de l'adsorption de la vapeur d'eau par une surface hydrophobe.

Mesure de la surface par la méthode B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller)

La méthode dite de B.E.T [1], la plus utilisée pour traduire une isotherme d'adsorption, a l'avantage de prendre en compte l'adsorption multicouche caractéristique du mécanisme de physisorption. Ce modèle repose sur un certain nombre d'hypothèses parmi lesquelles :

- ❖ L'adsorption ne se produit que sur des sites à la surface du solide, chaque site présente des propriétés d'adsorption.
- ❖ La surface est idéalement homogène et tous les sites sont donc équivalents

- ❖ A tout moment, il y a équilibre entre la couche i et la couche $i-1$
- ❖ On considère que toutes les couches à partir de la deuxième couche identiques. La première couche adsorbée est différente des autres couches de part l'effet de la surface du matériau

L'équation B.E.T. est une droite et est représentée souvent sous la forme :

$$\frac{P_S}{V_A(P_0 - P_S)} = \frac{1}{V_M C} + \left[\frac{C - 1}{V_M C} \right] \times \frac{P_S}{P_0}$$

Où :

V_M : volume de la couche

V_A : volume adsorbé

P_S : pression du matériau

P_0 : pression de saturation

C : constante relative à l'enthalpie d'adsorption

En traçant la droite $\frac{P_S}{V_A(P_0 - P_S)}$ en fonction de $\frac{P_S}{P_0}$, la droite admet une pente de valeur $\frac{C-1}{V_M C}$ et une intersection de $\frac{1}{V_M C}$

Finalement, la surface BET (m^2/g) est déterminée suivant l'expression :

$$S_{BET} = \frac{V_M \times N_A \times A_M}{M_V}$$

Où :

S_{BET} : surface BET

N_A : nombre d'Avogardo

A_M : surface occupée par une molécule de l'adsorbat ($0,162 \text{ mn}^2$ pour la molécule d'azote)

M_V : volume moléculaire (22414 mL)

Si on considère que les couches de 2 à i étant condensée, comme dans un liquide, formant un capillaire de rayon r et si ce liquide mouillant (angle de contact $<90^\circ$) imbibe partiellement ce capillaire alors la vapeur au dessus du ménisque est inférieure à la pression de vapeur du liquide libre. Ce phénomène est appelé capillarité et la désorption du gaz condensé dans les pores n'est pas réversible, on observe alors une hystérèse de la désorption par rapport à l'adsorption (**Figure 2**).

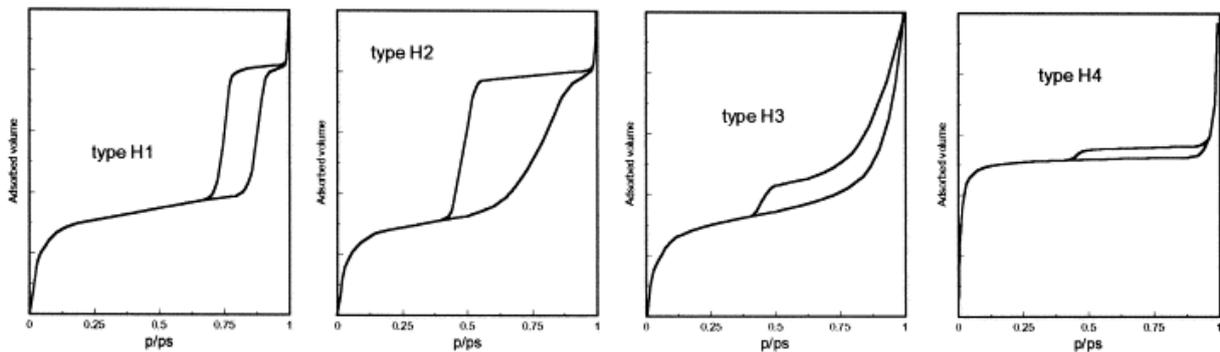


Figure 2 : classification des quatre états d'hystérèse selon [2]

Les boucles montrées ci-dessus représentent les différentes boucles d'hystérèses suivant le type d'isotherme d'adsorption.

Les caractéristiques morphologiques par adsorption/désorption d'azote ont été réalisées uniquement sur les supports de synthèse dans les flacons car cette mesure n'est pas faisable au sein des capillaires.

Annexe 2 : Porosité par intrusion de mercure

La pénétration d'un liquide non mouillant dans les pores n'est possible que sous l'action d'une force externe (la pression appliquée). Cette force s'opposant à la résistance créée par la tension superficielle du liquide est d'autant plus forte que la porosité est fine suivant la loi de Washburn :

$$P = \frac{-2\gamma \cos \theta}{r_p}$$

r_p : rayon du pore

γ : tension superficielle (N.M^{-1}) à l'interface liquide-gaz

θ : angle du mouillage du liquide avec le matériau

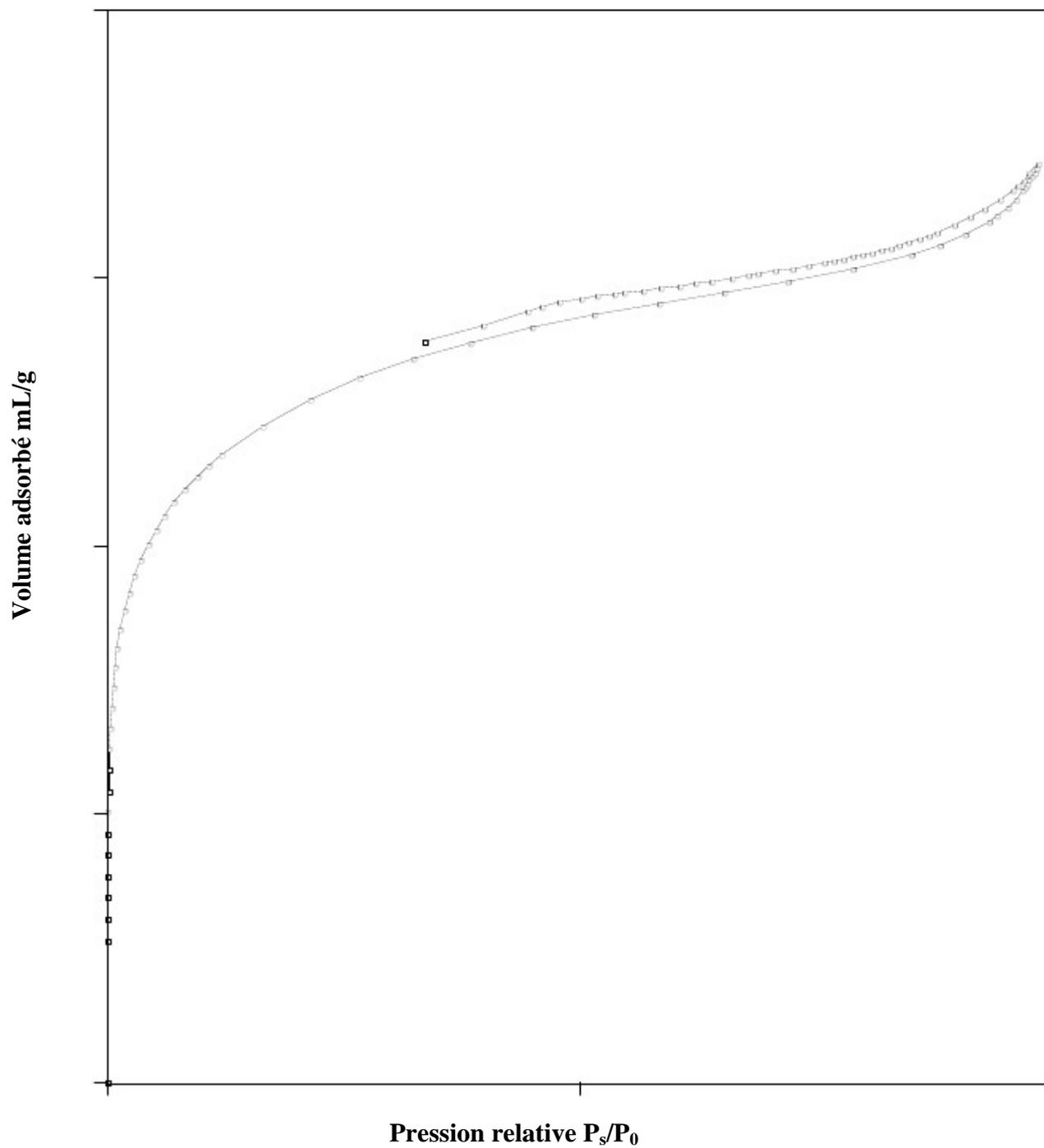
Les valeurs généralement employées sont $\gamma=485 \text{ dyn.cm}^{-1}$ et θ compris entre 110° et 160° . La mesure expérimentale consiste à mesurer la quantité de liquide disparue, suite à la pénétration dans les pores, en fonction de la pression appliquée. On obtient alors la courbe de répartition du volume poreux en fonction de la taille des pores.

Annexe 3 : Microscopie électronique a balayage

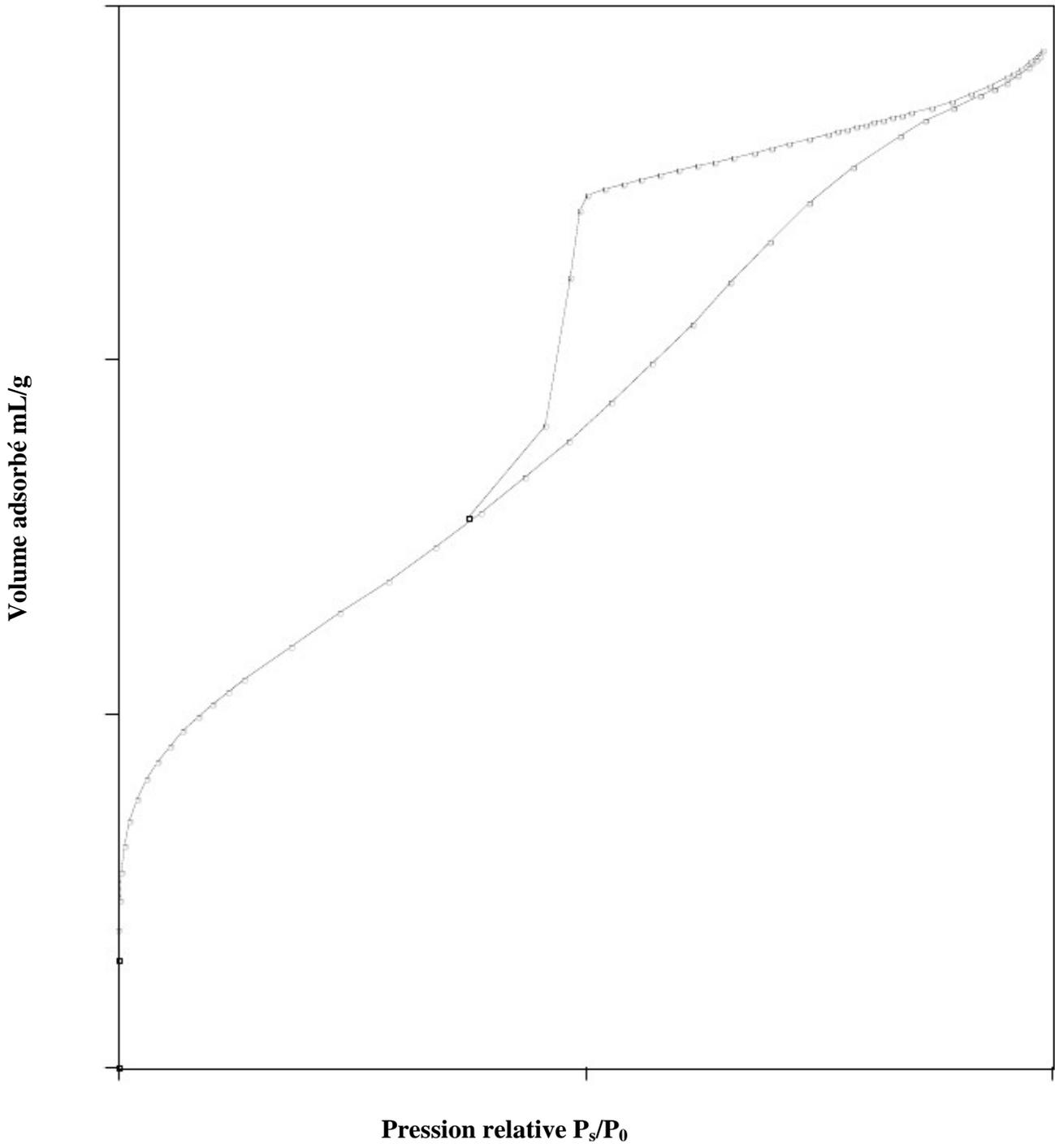
La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy*) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre les électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires, et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. Dans la pratique, les MEB actuels permettent d'atteindre une résolution de l'ordre de 20 nm. La gamme de grossissement varie entre 12 x et 30.10^4 .

Annexe 4 : Isothermes d'adsorption :

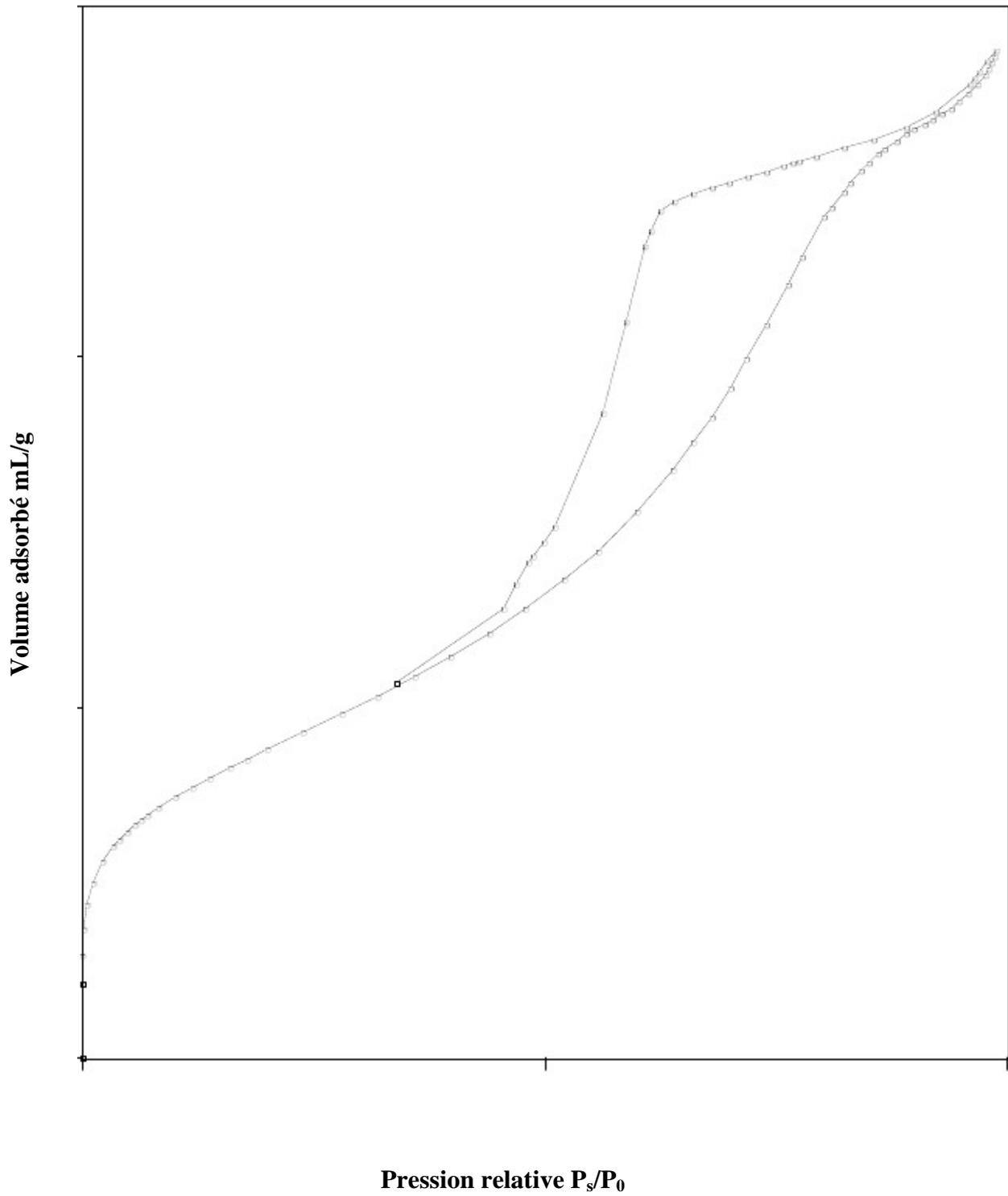
Echantillon 20-1



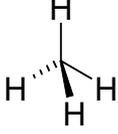
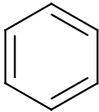
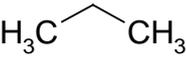
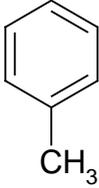
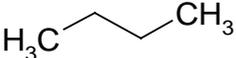
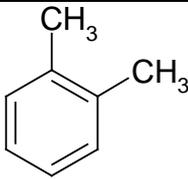
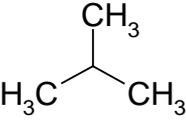
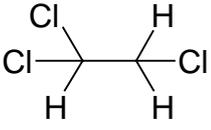
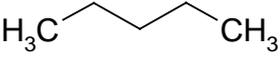
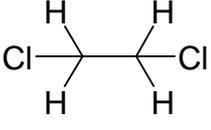
Echantillon 20-2

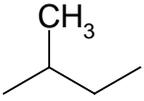
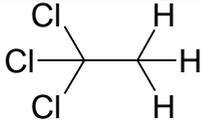
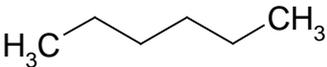
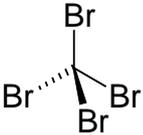
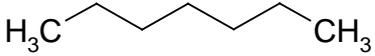
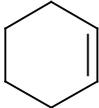
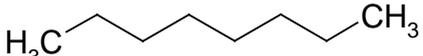
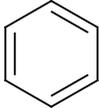
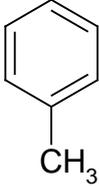


Echantillon 20-3



Annexe 5 : Produits séparés

Produit	Point d'ébullition	Produit	Point d'ébullition
 Méthane	-161,5 °C	 Cyclohexène	83,0 °C
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ Ethane	-88,6 °C	 Benzène	80,1 °C
 Propane	-42,1 °C	 Toluène	110,6 °C
 Butane	-0,5 °C	 Xylène	138,2-144,4 °C
 i-butane	-11,7 °C	 1,1,2-trichloroéthane	113,6 °C
 Pentane	36,1 °C	 1,2 dichloroethane	83,5 °C

 <p>i-pentane</p>	28 °C	 <p>1,1,1 trichloroethane</p>	74,0 °C
 <p>Hexane</p>	68,7 °C	 <p>Tetrabromométhane</p>	189,5
 <p>Heptane</p>	98,4 °C	 <p>Cyclohexène</p>	83,0 °C
 <p>Octane</p>	125,7 °C	 <p>Benzène</p>	80,1 °C
 <p>Nonane</p>	150,8 °C	 <p>Toluène</p>	110,6 °C

Liste des figures et des tableaux

Liste des figures

Chapitre 1

Figure I.3 : Comparaison des coupes d'une colonne remplie (3,2 mm ID) et d'une colonne capillaire (0,32 mm ID).	5
Figure I.4 : Schéma d'une colonne remplie pour la chromatographie en phase gazeuse.	5
Figure I.5: Colonne ouverte ayant une épaisseur de film e_f et diamètre d .	8
Figure I.6: exemple de chromatogramme de séparation d'hydrocarbures (>C6) sur une colonne capillaire, 250 μm ID, épaisseur du film 0,25 μm .	10
Figure I.7 : colonne capillaire à film épais, ED=700 μm , ID=530 μm , épaisseur du film 145 μm adaptée de [7].	11
Figure I.8: exemple de chromatogramme de séparation d'hydrocarbures légers linéaires et ramifiés sur une colonne PLOT 0,32 mm ID, rampe de température 35°C à 240°C à 10°C/min puis 240°C pendant 10 min, He P=18 PSI.	12
Figure I.9.Gauche : Etapes de fabrication d'une puce chromatographique : (a) Dépôt d'une résine à l'aide d'une tournette puis insolation par un faisceau parallèle d'U.V. (b) Photolithographie et gravure par le procédé DRIE (c) lift-off (d) collage anodique du wafer de silicium à une plaque en pyrex. Droite : Tournette (spin coater) pour étaler une couche de résine photosensible sur un wafer en silicium.	14
Figure I.10: Puce chromatographique de première génération.	14
Figure I.11: Fabrication d'un dispositif microfluidique en PDMS. (a) Fabrication d'un moule par les techniques de photolithographie à partir d'un masque transparent ; (b) Moulage de l'élastomère sur le moule. (c) Après démoulage de l'élastomère réticulé, les entrées et les sorties des fluides sont créées, il ne reste alors plus qu'à assembler le dispositif sur son substrat.	15
Figure I.12 : schéma du four d'un chromatographe en phase gazeuse.	30
Figure I.13 : Chauffage et refroidissement d'un μCPG . (A) la colonne est chauffée par une résistance externe. (B) la colonne est chauffée par une résistance gravée directement lors du procédé de fabrication. Adaptée de [28]	31
Figure I.14 : Structure poreuse de monolithes obtenue par images MEB. (A) mésopores, (B) macropores, (C) monolithe inorganique (silice vierge), (D) monolithe organique (poly divinylbenzène) [46-47]	32
Figure I.15 : La réaction du procédé sol-gel.	35
Figure I.16 : Evolution de la morphologie du matériau au cours de la séparation des phases en fonction de la taille des oligomères [55].	36
Figure I.17: synthèse d'un monolithe de silice pour la chromatographie liquide [56].	36
Figure I.18 Evolution de la structure du monolithe en fonction du moment d'intervention de la gélification lors de la séparation de phases. $t = 10$ min à $t = 75$ min : images réalisées au microscope confocal à balayage laser (MCBL), échelle = 50 μm . Adaptée de [58]	38
Figure I.19 : Distribution relative de la taille des pores d'un monolithe de silice en fonction de la durée de traitement hydrothermique.	39

Figure I.20 : Diagramme de mélanges ternaires montrant l'évolution de la morphologie du monolithe en fonction des teneurs en solvant, précurseur de silice et porogène. Adapté de [56]	41
Figure I.21 : Relation entre la composition initiale du mélange réactionnel et la morphologie du matériau obtenu. FA : formamide, GAUCHE : précurseur VTMS, DROITE : mélange de précurseurs TMOS et VTMS. ● : agrégats particulaires, ○ : structure nanoporeuse, ◐ : structure macroporeuse bi-phasique, ⊗ : structure monolithique [73].	42
Figure I.22 : Interaction du PEG avec le matériau de silice	43
Figure I.23 : comparaison de la morphologie de deux monolithes de silice préparés à partir de porogènes de masse moléculaires différentes : gauche : utilisation PEG de masse moléculaire 10000, droite : utilisation de PEO de masse moléculaire 100000. L'échelle est en bas à droite des deux figures (1 μm) [76].	44
Figure I.24 : Représentation schématique des vitesses relatives (V) d'hydrolyse et de condensation en fonction du pH pour les alkoxydes de silicium, adaptée de [79].	45

Chapitre 2

Figure II.25 : montage d'activation des tubes capillaires	54
Figure II.26 : système de remplissage des tubes capillaires.	54
Figure II.27 : procédure de lavage de monolithe sous forme de bloc.	55
Figure II.28 : méthode statique de remplissage des puces	56
Figure II.29 : montage expérimental pour évaluer les puces renfermant un film de PDMS	56
Figure II.30 : Montage de test des puces dans un chromatographe gaz Agilent 7820 A équipé d'un injecteur split-splitless et d'un détecteur à ionisation de flamme	57
Figure II.31 : appareil de mesure de surface spécifique et porosité des matériaux par adsorption/désorption d'azote	58
Figure II.32 : appareil de mesure de porosité par intrusion de mercure	59
Figure II.33 : Microscope électronique à balayage (MEB).	60
Figure II.34 : paramètres expérimentaux des pics chromatographiques	61
Figure II.35 : Courbe représentative de l'équation de Van Deemter.	63
Figure II.36 : pic chromatographique non gaussien	65

Chapitre 4

Figure IV.37 : Photographies MEB des échantillons de quatre monolithes de silice, préparés à partir de plusieurs mélanges réactionnels de compositions molaires similaires. Temps de réaction 20 minutes, gélification à 40°C (24h), rinçage eau (1h) puis méthanol (1h), traitement thermique (40°C-120°C à 1°C/min puis 120°C pendant 10h).	75
Figure IV.38 : effondrement d'un monolithe de faible résistance mécanique.	75

Figure IV.39 : Effet de la température de gélification sur la morphologie microscopique (MEB) des gels préparés à partir de plusieurs mélanges réactionnels de compositions molaires similaires. Gélification à 45°C (24h) pour les gels 1,2 et 3 ; gélification à 50°C (24h) pour les gels 4, 5 et 6. Temps de réaction 20 minutes, rinçage eau (1h) puis méthanol (1h), traitement thermique (45°C/50°C-120°C à 1°C/min puis 120°C pendant 10h).	77
Figure IV.40 : Effet du temps de mélange sur la morphologie microscopique (MEB) des gels préparés à partir de plusieurs mélanges réactionnels de compositions molaires similaires. Gélification à 40°C (24h). Temps de réaction 20 minutes pour les gels 1,2 et 3, 45 minutes pour les gels 4, 5 et 6, rinçage eau (1h) puis méthanol (1h), traitement thermique (40°C-120°C à 1°C/min puis 120°C pendant 10h)	78
Figure IV.41 : Effets de la diminution de la teneur en porogène sur la morphologie microscopique (MEB) des gels préparés à partir de trois mélanges réactionnels contenant des teneurs réduites de PEG : 10KDa. Gélification à 40°C (24h). Temps de réaction 45 minutes, rinçage eau (1h) puis méthanol (1h), traitement thermique (40°C-120°C à 1°C/min puis 120°C pendant 10h)	79
Figure IV.42 : images MEB des quatre synthèses effectuées autour du point de départ.	82
Figure IV.43 : Gauche : thermogramme représentant les courbes ATG et DTG, Droite : thermogramme représentant les courbes ATG et ATD.	83
Figure IV.44 : images MEB des essais en modifiant les proportions de l'acide acétique et du polyéthylèneglycole dans le mélange réactionnel.	86
Figure IV.45 : plan des essais d'optimisation en modifiant la quantité du PEG et de l'acide acétique.	87
Figure IV.46 : images MEB des monolithes : Gauche (point de départ), Milieu (point 12), Droite (point 13), flèche : sens d'augmentation de la porosité.	88
Figure IV.47 : Influence de la composition du mélange initial sur la morphologie des monolithes.	89
Figure IV.48 : distribution de la taille des pores des trois échantillons 20-1, 20-2 et 20-3.	90

Chapitre 5

Figure V.49 : Séparation d'alcane légers sur 3 colonnes capillaires monolithiques (L= 70 cm, ID=100 µm), Volume injecté : 10 µl, rapport du split : 10, gaz vecteur : hélium, ΔP=60 PSI, T _{injecteur} : 40°C, isotherme à 27°C. Pics de gauche à droite : C1 (méthane), C2 (éthane), C3 (propane), C4 (butane), FID 300°C.	95
Figure V.50 : Apparition de craquelures et vides à l'intérieur des tubes (100 µm ID) remplis de monolithes de silice selon le procédé du point de départ.	96
Figure V.51 : Photographies au microscope optique d'un fragment de capillaire (100µm ID) ayant subi des contraintes. Le décrochage du monolithe est bien visible	97
Figure V.52 : Images MEB d'un capillaire de monolithe de silice de 100 µm de diamètre interne.	97
Figure V.53 : Observations MEB de colonnes monolithiques de silice. Les tubes capillaires ont subi deux méthodes d'activation différentes.	100
Figure V.54 : Séparation d'alcane légers sur 3 colonnes capillaires monolithiques (L= 70 cm, ID=75 µm), Volume injecté : 10 µl, rapport du split : 10, gaz vecteur : hélium, ΔP=20 PSI, T _{injecteur} : 40°C, isotherme à 27°C. Pics de gauche à droite : C1 (méthane), C2 (éthane), C3 (propane), C4 (butane), FID 300°C.	102

Figure 55 : Profil hydrodynamique des monolithes synthétisés <i>in-situ</i> des capillaires selon le protocole d'Ishizuka modifié. Pression appliquée entre 20 et 60 PSI, marqueur de temps de rétention nulle utilisé : méthane, gaz vecteur : hélium.	103
Figure V.56 : Courbes de Van Deemter des trois colonnes remplies, T=27 °C, soluté : propane.	104
Figure V.57 : Plan des essais d'optimisation en modifiant la quantité du PEG et de l'acide acétique.	105
Figure V.58 : Séparation d'alcane légers sur 3 colonnes de la synthèse 23, volume injecté=10µl, rapport de split = 10, P =20PSI, Tinjecteur = 40°C ; isotherme à 27°C, C1 (méthane), C2 (éthane), C3 (propane), C4 (butane), FID 300°C.	106
Figure V.59 : Courbes de Van Deemter des trois colonnes de la synthèse 25, soluté : propane, T=27°C.	108
Figure V.60 : Evolution de la pression en fonction de la vitesse de la phase mobile.	108
Figure V.61 : Séparation d'alcane légers sur 3 colonnes de la synthèse 24, volume injecté=10µl, rapport de split = 10, P =20 PSI, Tinjecteur = 40°C ; isotherme à 27°C, C1 (méthane), C2 (éthane), C3 (propane), C4 (butane), FID 300°C.	110
Figure V.62 : Courbes de Van Deemter des trois colonnes de la synthèse 24, soluté : propane, T=27 °C.	112
Figure V.63 : Evolution du gradient de pression en fonction de la vitesse de la phase mobile.	112
Figure V.64 : Séparation d'alcane légers sur 3 colonnes de la synthèse 25, volume injecté=10µl, rapport de split = 10, P =20PSI, Tinjecteur = 40°C ; isotherme à 27°C, C1 (méthane), C2 (éthane), C3 (propane), C4 (butane), FID 300°C.	114
Figure V.65 : Courbes de Van Deemter des trois colonnes de la synthèse 25, soluté : propane, T=27°C.	116
Figure V.66 : Séparation d'alcane légers sur 3 colonnes de la synthèse 26, volume injecté=10µl, rapport de split = 10, P =20PSI, Tinjecteur = 40°C ; isotherme à 27°C, C1 (méthane), C2 (éthane), C3 (propane), C4 (butane), FID 300°C.	117
Figure V.67 : Courbes de Van Deemter des trois colonnes de la synthèse 26, soluté : propane, T=27 °C.	119
Figure V.68 : Evolution de la pression en fonction de la vitesse de la phase mobile.	119
Figure V.69 : Séparation d'alcane légers sur 3 colonnes de la synthèse 27, volume injecté=10µl, rapport de split = 10, P =20PSI, Tinjecteur = 40°C ; isotherme à 27°C, C1 (méthane), C2 (éthane), C3 (propane), C4 (butane), FID 300°C.	121
Figure V.70 : Courbes de Van Deemter des trois colonnes de la synthèse 27. Soluté : propane, T=27°C.	123
Figure V.71 : Evolution de la pression en fonction de la vitesse de la phase mobile, T=27°C.	123
Figure V.72 : Séparation d'alcane légers sur 3 colonnes de la synthèse 28, volume injecté=10µl, rapport de split = 10, P = 60PSI, Tinjecteur = 40°C ; isotherme à 27°C, C1 (méthane), C2 (éthane), C3 (propane), C4 (butane), FID 300°C.	125
Figure V.73 : Courbes de Van Deemter des trois colonnes de l'expérience 28, T=27°C, soluté : propane.	127

Figure V.74 : Evolution de la pression en fonction de la vitesse du gaz vecteur, T=27°C.	127
Figure V.75 : Séparation d'alcanes légers sur 3 colonnes de la synthèse 29, volume injecté=10µl, rapport de split = 10, P =20PSI, Tinjecteur = 40°C ; isotherme à 27°C, C1 (méthane), C2 (éthane), C3 (propane), C4 (butane).	129
Figure V.76 : Séparation d'alcanes légers sur 3 colonnes de la synthèse 29, volume injecté=10µl, rapport de split = 10, P =20PSI, Tinjecteur = 40°C ; isotherme à 27°C, C1 (méthane), C2 (éthane), C3 (propane), C4 (butane), FID 300°C.	131
Figure V.77 : Courbes de Van Deemter des deux colonnes de l'expérience 28, T=27°C, soluté : propane.	132

Chapitre 6

Figure VI.78 : puce chromatographique dans laquelle est synthétisé le monolithe de silice	136
Figure VI.79 : principe de la pulvérisation cathodique	137
Figure VI.80 : Séparation d'alcanes légers sur 3 puces, volume injecté=10µl, rapport de split = 10, P =20PSI, Tinjecteur = 40°C ; (A) : colonne 1 m de longueur, (B) : colonne (1) 50 cm de longueur, (C) : colonne (2) 50 cm de longueur, isotherme à 27°C, C1 (méthane), C2 (éthane), C3 (propane), C4 (butane), Détection FID à 300°C (hélium 30 mL/min, air 300 mL/min, make up 30 mL/min).	139
Figure VI.81 : Courbe de Van Deemter de la puce de 1 m de longueur, T=27°C, soluté : propane	141
Figure VI.82 : Courbes de Van Deemter des deux puces de 50 cm de longueur, T=27°C, soluté : propane	141
Figure VI.83 : Evolution de la pression en fonction de la vitesse de la phase mobile, T=27°C.	142
Figure VI.84 : Courbe de Van't Hoff des trois puces testées entre 27°C et 100 °C, soluté : propane.	143
Figure VI.85 : évolution du logarithme du facteur de rétention en fonction du nombre de carbonnes	144
Figure VI.86 : Séparation d'alcanes légers sur puce 1m avec rinçage spécial .Volume injecté=10µl, rapport de split = 10; He, ΔP =60PSI, Tinjecteur = 40°C ; isotherme à 27°C, C1 (méthane), C2(éthane), C3 (propane), C4(butane), FID à 300°C.	145
Figure VI.87 : Courbe de Van Deemter de la puce 1m avec « étape A » soluté : propane, T=27°C.	146
Figure VI.88 : évolution de la pression en fonction de la vitesse du gaz vecteur.	147
Figure VI.89 : séparation C1-C4, T=35°C, P=40 PSI, FID à 300°C.	148
Figure VI.90 : Courbe de Van Deemter de la puce, soluté : propane, T=27°C.	149
Figure VI.4 : évolution de la pression en fonction de la vitesse du gaz vecteur.	150

Chapitre 7

Figure VII.91 : Séparation d'alcanes légers C1 C4 sur une puce de 1m .Volume injecté=10µl, rapport de split = 10; He, ΔP =60PSI, Tinjecteur = 40°C ; isotherme à 100°C, C1 : méthane, C2 : éthane, C3 : propane, C4 : butane, FID 300°C.	153
Figure VII.92 : Séparation d'alcanes légers C1 C4 sur une puce de 50 cm-1 .Volume injecté=10µl, rapport de split = 10; He, ΔP =60PSI, Tinjecteur = 40°C ; isotherme à 80°C, C1 : méthane, C2 : éthane, C3 :	154

propane, C4 : butane, FID 300°C.	
Figure VII.93 : Séparation de dérivés de cycloalcanes sur une puce de 1m. Volume injecté=10µl, rapport de split = 200; He, ΔP =60PSI, Tinjecteur = 150°C ; isotherme à 140°C, les pics de gauche à droite : cyclohexene, benzène, toluène, xylène, FID 300°C.	154
Figure VII.94 : Séparation de dérivés halogénés sur une puce de 1m .Volume injecté=10µl, rapport de split = 200; He, ΔP =60PSI, Tinjecteur = 150°C ; isotherme à 140°C, les pics de gauche à droite 1,1,2 trichloroethane, 1,2 dichloroethane, 1,1,1 trichloroethane, tetrabromométhane, FID 300°C.	155
Figure VII.95 : Séparation C1-C9, 58 psi, Tinjecteur = 140°C ,Tinitiale = 60°C, Rampe = 70°C/min, Tfinale = 190°C , FID 300°C	156

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau I.1 : Quelques polymères adsorbants : DVB : divinylbenzène, EGDMA : éthylène glycol diméthacrylate, PEI : polyéthylèneimine, ACN : acétonitrile.	6
Tableau I.2 : Propriétés des principales phases stationnaires commerciales.	9
Tableau I.3 : Principaux adsorbants et leurs températures limite d'utilisation.	11
Tableau I.4 : Influence du catalyseur et du pH sur le temps de gel [80].	46

Chapitre 2

Tableau II.5 : Identification des phénomènes physico-chimiques associés aux variations de masse de l'échantillon par mesure de la variation d'enthalpie.	60
--	----

Chapitre 4

Tableau IV.6 : rapport molaire des différents composants du mélange initial de polymérisation	74
Tableau IV.7 : rapport molaire des différents composants du mélange initial de polymérisation	76
Tableau IV.8 : rapport molaire des différents composants du mélange initial de polymérisation	78
Tableau IV.9 : rapport molaire des différents composants du mélange initial de polymérisation	79
Tableau IV.10 : composition des mélanges autour du point de départ	81
Tableau IV.11 : conditions expérimentales des essais préliminaires.	86
Tableau IV.12 : estimation de la taille des macropores des monolithes synthétisés	88
Tableau IV.13 : porosité et surface spécifique des monolithes.	
Tableau IV.14 : rapport molaire des différents composants du mélange initial de polymérisation	90

Chapitre 5

Tableau V.15 : Constitution du mélange de polymérisation du point de départ.	94
Tableau V.16 : Conditions expérimentales des expériences réalisées dans le cadre de l'optimisation.	105
Tableau V.17 : Rétention et sélectivité des solutés test sur les trois colonnes remplies, T=27°C.	107
Tableau V.18 : Rétention des solutés test sur les deux colonnes remplies, T=27°C.	111
Tableau V.19 : Rétention et sélectivité des solutés test sur les trois colonnes remplies de la synthèse 25, T=27°C.	115
Tableau V.20 : Rétention, sélectivité et efficacité des solutés sur les trois colonnes de la synthèse 26, T=27°C. Chaque mesure est répétée trois fois à chaque pression.	118
Tableau V.21 : Rétention, sélectivité et efficacité des solutés sur les trois colonnes de la synthèse 27, T=27°C.	122
Tableau V.22 : Facteurs de rétention des différents solutés, efficacité et sélectivité pour les colonnes de la synthèse 28, T=27°C.	126
Tableau V.23 : Rétention, sélectivité et efficacité des solutés sur les trois colonnes, T=27°C	132

Chapitre 6

Tableau VI.24 : Constitution du mélange de départ.	138
Tableau VI.25 : Rétention, sélectivité et efficacité des solutés test sur les trois colonnes, T=27°C	140
Tableau VI.26 : rétention, sélectivité et efficacité des solutés test de la puce, T=27°C.	146
Tableau VI.27 : Constitution du mélange de départ.	147
Tableau VI.28 : rétention, sélectivité et efficacité des solutés test de la puce, T=27°C.	148

Chapitre 7

Tableau VII.29 : Rétention, sélectivité et efficacité. Trois synthèses comprenant chacune trois colonnes.	157
Tableau VII.30 : Rapport molaire eau/TMOS des trois synthèses	158

Résumé

Ce travail est consacré à l'élaboration de phases stationnaires monolithiques à base de silice par procédé sol-gel pour les techniques séparatives miniaturisées en Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG). La partie bibliographique situe les différentes phases stationnaires utilisées en CPG sur puces d'une part et l'état de l'art sur l'utilisation des monolithes de silice d'autre part. Après avoir montré expérimentalement l'inadéquation des phases stationnaires déjà décrites dans la littérature pour la séparation de ces hydrocarbures légers, nous nous sommes naturellement orientés vers des phases stationnaires de type monolithique, synthétisées *in-situ* dans des colonnes et possédant une grande surface spécifique permettant de retenir les composés très légers. Dans un premier temps, les monolithes ont été développés sous forme de barreau, afin d'autoriser les caractérisations physico-chimiques permettant de mieux appréhender les phénomènes régissant le procédé sol-gel. Des améliorations de protocole ont été apportées pour la synthèse de ces monolithes *in-situ* dans les tubes capillaires afin de répondre aux contraintes des techniques séparatives miniaturisées. Le protocole a subi de nouvelles adaptations pour être transposé avec succès dans des puces chromatographiques ayant une géométrie bien différente. Les propriétés chromatographiques de ces phases originales se sont révélées parfaitement adaptées à l'objectif poursuivi et peuvent être mises à profit pour la séparation rapide d'hydrocarbures linéaires et ramifiés.

Mots clés : sol-gel, monolithe de silice, MEMS, miniaturisation, chromatographie en phase gazeuse

Abstract

This work is devoted to the development of silica monolithic stationary phases based on sol-gel process for miniaturized gas chromatography (GC) separation techniques. The bibliographic section described different stationary phases used in GC chips on one hand and the state of the art on the use of silica monoliths in separation science in the other hand. After showing the inadequacy of stationary phases already described in the literature for the separation of light hydrocarbons, we naturally oriented our work to monolithic stationary phases, synthesized *in-situ* in columns and having a large surface area to retain very light compounds. At first, the monoliths were developed in the form of a bar to allow the physico-chemical characterization to better understand the phenomena governing the sol-gel process. Many protocol enhancements have been made for the synthesis of these *in-situ* monoliths in capillary tubes to meet the constraints of miniaturized separation techniques. The protocol has been further adapted to be implemented successfully in chromatographic chips with a quite different geometry. The chromatographic properties of the original phases proved ideally suited to the purpose and can be utilized for fast linear and branched hydrocarbon separation.

Key words: sol-gel, silica monolith, MEMS, miniaturization, gas chromatography
