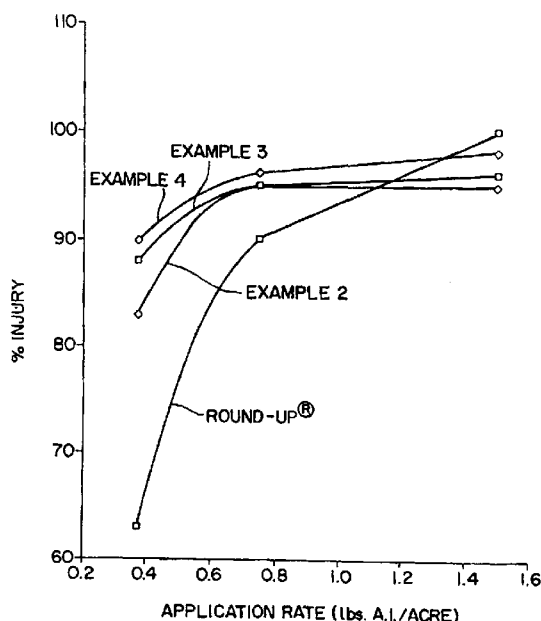


(72) PARKER, Brian A., IE
(72) HOLEJKO, Longin V., US
(72) CULLEN, Barry A., US
(72) DAVIS, Jonathan D., US
(71) HAMPSHIRE CHEMICAL CORP., US
(51) Int.Cl.⁶ A01N 25/24, A01N 47/34, A01N 25/30, A01N 41/02,
A01N 57/28, A01N 57/20, A01N 33/12, A01N 31/04
(30) 1996/08/05 (08/693,375) US
(54) **COMPOSITIONS PESTICIDES**
(54) **PESTICIDAL COMPOSITIONS**



(57) Composition pesticide qui comporte des diols, triols et polyols à poids moléculaire élevé et à coiffe isocyanate. Un pesticide et de l'eau sont combinés avec des prépolymères hydrophiles à coiffe terminale isocyanate afin d'améliorer considérablement l'efficacité du pesticide. Les compositions pesticides liquides de la présente invention peuvent être préparées par simple mélange des divers constituants. L'ordre d'ajout peut être utilisé efficacement de manière à amener les groupes isocyanate libres à coiffer le prépolymère hydrophile.

(57) A pesticidal composition including isocyanate capped high molecular weight diols, triols and polyols. A pesticide and water are combined with hydrophilic isocyanate end-capped prepolymers in order to significantly improve the efficacy of the pesticide. The liquid pesticidal compositions of the present invention can be prepared by simply mixing the various constituents. The order of addition can be used effectively to cap free isocyanate groups in the hydrophilic prepolymer.

Abrégé

L'appareil (10) comporte un injecteur (11) pour des produits à analyser, une colonne de séparation (12) desdits produits, un détecteur (13) du type détecteur à ionisation de flamme et un dispositif (14) de production de gaz de combustion. Ce
5 dispositif (14) comporte un dispositif d'électrolyse (15) contenant de l'eau distillée ou une solution aqueuse de soude caustique (NaOH) ou de potasse caustique (KOH), dans laquelle plongent deux électrodes (16, 17). Ces électrodes sont alimentées par une source d'énergie électrique (18). De l'hydrogène et de l'oxygène se forment aux électrodes et sont
10 transmis, sans séparation, par des moyens (19) pour alimenter ledit détecteur à ionisation de flamme en hydrogène et en oxygène.

APPAREIL ET PROCEDE DE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

5 La présente invention concerne un appareil de chromatographie en phase gazeuse comportant un injecteur pour l'introduction de produits à analyser, une colonne de séparation desdits produits à analyser, un détecteur du type à ionisation de flamme agencé pour détecter les produits à analyser après leur séparation dans la colonne de séparation et un dispositif d'électrolyse
10 de l'eau.

Cette invention concerne également un procédé de chromatographie en phase gazeuse dans lequel on injecte des produits à analyser dans un injecteur, on sépare lesdits produits à analyser par entraînement au moyen
15 d'un gaz porteur, dans une colonne de séparation des produits, on détecte les produits séparés au moyen d'un détecteur du type à ionisation de flamme.

Les appareils de chromatographie les plus couramment utilisés actuel-
20 lement comportent un détecteur à ionisation de flamme connu sous le nom de FID. Un tel détecteur est notamment décrit dans le brevet américain publié sous le No. US-A-2 991 158. Ce détecteur comporte une flamme dans laquelle des produits à analyser sont envoyés après leur séparation dans une colonne de séparation, et des électrodes placées à proximité de la
25 flamme et agencées pour mesurer le nombre d'ions formés. La flamme est alimentée par un gaz combustible, généralement de l'hydrogène, auquel est ajouté un gaz d'appoint, tel que l'azote dans le cas où la colonne de séparation est un tube capillaire, et un gaz comburant tel que l'air ou l'oxygène. Selon un mode de réalisation particulier décrit dans le document ci-dessus,
30 l'hydrogène utilisé comme gaz combustible et l'oxygène utilisé comme gaz

comburant peuvent être produits par électrolyse de l'eau. Dans ce cas, l'oxygène et l'hydrogène sont séparés avant d'être envoyés au détecteur.

Un autre appareil de chromatographie est notamment décrit dans la
5 demande internationale publiée sous le No. WO 93/16790. Cet appareil comporte un générateur d'hydrogène et d'oxygène produits par l'électrolyse de l'eau. L'hydrogène et l'oxygène sont séparés et seul l'hydrogène est utilisé.

10 En pratique, l'oxygène est rarement utilisé comme gaz comburant car, lorsque l'hydrogène et l'oxygène sont recombinaés, il existe un risque d'explosion.

Lorsque l'hydrogène et l'oxygène sont obtenus par électrolyse de l'eau, leur
15 séparation est complexe et renchérit fortement le coût de l'appareil.

Lorsque seul l'hydrogène obtenu par électrolyse de l'eau est utilisé, la séparation de l'oxygène et des vapeurs d'eau doit de toute façon être effectuée et un gaz comburant doit être ajouté, par exemple à partir d'un réservoir
20 sous pression.

Dans ces deux cas, l'utilisation d'hydrogène obtenu par électrolyse de l'eau n'est pas très intéressante du point de vue du coût et de la sécurité d'utilisation. C'est pourquoi la majorité des appareils de chromatographie de ce
25 type utilisent un réservoir d'hydrogène et, par exemple, un réservoir d'air.

Bien que ce type d'alimentation en gaz de combustion soit relativement bon marché, elle n'exclut pas totalement les risques d'explosion en cas d'accident avec les réservoirs d'hydrogène et d'air, dans le cas où l'hydrogène provient d'un réservoir. En outre, ce risque d'explosion subsiste
30 lorsque l'hydrogène provient d'un générateur d'hydrogène. L'ensemble de

l'installation est relativement volumineux puisqu'il est nécessaire de disposer d'au moins un réservoir de gaz pour alimenter la flamme du détecteur.

- 5 De ce fait, il n'est pas possible de réaliser un appareil de chromatographie véritablement portable, sûr et bon marché.

La présente invention se propose de pallier ces inconvénients en réalisant un appareil de chromatographie particulièrement compact, présentant moins
10 de risque d'explosion et relativement bon marché.

Ces buts sont atteints par un appareil de chromatographie tel que défini en préambule et caractérisé en ce qu'il comporte des moyens pour alimenter le détecteur au moins avec de l'hydrogène et de l'oxygène produits par le
15 dispositif d'électrolyse de l'eau, et en ce que l'hydrogène et l'oxygène produits par ce dispositif d'électrolyse ne sont pas séparés avant d'être fournis au détecteur.

Selon une première forme de réalisation, le détecteur n'est pas alimenté en
20 air.

Selon une deuxième forme de réalisation, le détecteur n'est pas alimenté en gaz d'appoint.

25 Selon une forme de réalisation préférée, le détecteur n'est alimenté ni en air ni en gaz d'appoint.

Le détecteur est avantageusement alimenté en mélange d'hydrogène et d'oxygène en proportion stoechiométrique de l'eau.

Les buts de l'invention sont également atteints par un procédé tel que défini en préambule et caractérisé en ce que l'on alimente le détecteur au moins avec de l'hydrogène et de l'oxygène produits par électrolyse de l'eau, et en ce que l'on ne sépare pas l'hydrogène et l'oxygène produits avant d'alimenter le détecteur.

Selon un premier mode de réalisation, l'on n'alimente pas le détecteur en air.

10 Selon un deuxième mode de réalisation, l'on n'alimente pas le détecteur en gaz d'appoint.

Selon un mode de réalisation préféré, l'on n'alimente le détecteur ni en air ni en gaz d'appoint.

15

De façon avantageuse, l'on alimente le détecteur en mélange d'hydrogène et d'oxygène en proportion stoechiométrique de l'eau.

La présente invention et ses avantages seront mieux compris en référence
20 à un mode de réalisation préféré de l'appareil et aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 illustre un mode de réalisation préféré de l'appareil selon la présente invention,

25

- la figure 2a illustre un premier mode de réalisation d'un détecteur tel qu'utilisé avec l'appareil de la figure 1, et

- la figure 2b illustre un deuxième mode de réalisation d'un détecteur du
30 type à ionisation de flamme, adapté pour être utilisé avec l'appareil de la figure 1.

En référence à la figure 1, l'appareil 10 comporte un injecteur 11 pour des produits à analyser, une colonne de séparation 12 desdits produits à analyser, un détecteur 13 desdits produits à analyser et un dispositif 14 de
5 production de gaz de combustion.

Le détecteur 13 est un détecteur du type à ionisation de flamme dans lequel le nombre d'ions formés dans la flamme est mesuré au moyen d'électrodes placées autour d'elle. Cette flamme alimentée par le mélange de gaz
10 provenant du dispositif 14 de production de gaz de combustion. Ce dispositif 14 comporte une cellule d'électrolyse 15 contenant de l'eau distillée ou une solution aqueuse de soude caustique (NaOH) ou de potasse caustique (KOH), dans laquelle plongent deux électrodes 16, 17. Ces électrodes sont alimentées par une source d'énergie électrique 18. De
15 l'hydrogène et de l'oxygène se forment aux électrodes et sont transmis sans séparation préalable, par des moyens 19 pour alimenter ledit détecteur en gaz combustible, à une buse 21 constituant la cathode du détecteur.

Les moyens 19 pour alimenter le détecteur en gaz combustible comportent
20 un canal 22 qui transmet la totalité des gaz produits au détecteur. La quantité et la pression de gaz peuvent être réglées en modulant la tension fournie par la source d'énergie électrique 18. La proportion entre l'hydrogène et l'oxygène est toujours la même et correspond au rapport stoechiométrique de l'eau. Ce canal 22 comporte un dispositif anti-retour de
25 flamme agencé pour empêcher la flamme de provoquer la combustion ou l'explosion du mélange d'oxygène et d'hydrogène contenu dans la cellule d'électrolyse. Le canal 22 comporte en outre une cartouche 23 de séchage et de purification du mélange de gaz produit par la cellule électrolyte, cette cartouche étant agencée pour éliminer la vapeur d'eau et les hydrocarbures
30 qui peuvent être contenus dans le mélange de gaz. Le détecteur 13 reçoit

en outre un gaz porteur des produits dans la colonne de séparation, ce gaz pouvant notamment être de l'hydrogène, de l'hélium ou de l'azote.

La figure 2A illustre de façon plus détaillée une partie du détecteur 13 tel
5 qu'utilisé dans l'appareil selon la présente invention. Ce détecteur comporte un manchon 30 dans lequel débouche d'une part une extrémité 31 de la colonne de séparation 12 des produits à analyser et d'autre part, une extrémité 32 du canal 22. L'oxygène et l'hydrogène mélangés sont brûlés à la sortie du détecteur et forment la flamme.

10

Il est à noter que ce détecteur n'utilise pas nécessairement de gaz d'appoint tel que l'azote comme cela est généralement le cas dans les détecteurs à ionisation de flamme conventionnels. Ce détecteur n'utilise pas non plus d'air sous pression comme gaz comburant.

15

La figure 2B illustre un autre mode de réalisation d'un détecteur utilisé dans un appareil selon la présente invention. Ce détecteur est similaire à un détecteur à ionisation de flamme conventionnel et comporte un tube d'alimentation 40 en gaz porteur, un tube d'alimentation 41 en gaz
20 combustible, un tube d'alimentation 42 en gaz d'appoint et un tube d'alimentation 43 en gaz comburant.

Ce détecteur comporte également une vanne 44 disposée sur le tube d'alimentation en gaz d'appoint et une vanne 45 disposée sur le tube
25 d'alimentation en gaz comburant.

De cette façon, en fermant les deux vannes 44 et 45 et en introduisant le mélange de gaz produit par la cellule d'électrolyse 15, le détecteur selon ce mode de réalisation fonctionne de la même façon que le détecteur tel
30 qu'illustré par la figure 2.

En ouvrant l'une des vannes 44 ou 45 ou les deux, il est possible d'ajouter un gaz d'appoint et/ou un gaz comburant et d'utiliser ce détecteur de façon similaire à un détecteur à ionisation de flamme conventionnel.

- 5 L'appareil de chromatographie selon la présente invention permet de produire de façon particulièrement économique et sûre, les gaz utilisés pour la combustion de la flamme du détecteur à ionisation de flamme. Cet appareil peut donc également être réalisé de façon très compacte puisque la totalité des gaz utilisés par le détecteur sont formés par électrolyse.

REVENDEICATIONS

LES RÉALISATIONS DE L'INVENTION, AU SUJET DESQUELLES UN DROIT EXCLUSIF DE PROPRIÉTÉ OU DE PRIVILÈGE EST REVENDIQUÉ SONT DÉFINIES COMME SUIT:

1. Appareil de chromatographie en phase gazeuse comportant un injecteur pour l'introduction de produits à analyser, une colonne de séparation
5 desdits produits à analyser, un détecteur du type à ionisation de flamme agencé pour détecter les produits à analyser après leur séparation dans la colonne de séparation et un dispositif d'électrolyse de l'eau, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens (19) pour alimenter le détecteur (13) au moins avec de l'hydrogène et de l'oxygène produits par le dispositif d'électrolyse
10 de l'eau (15), et en ce que l'hydrogène et l'oxygène produits par ce dispositif d'électrolyse ne sont pas séparés avant d'être fournis au détecteur.
2. Appareil selon la revendication 1, caractérisé en ce que le détecteur (13)
15 n'est pas alimenté en air.
3. Appareil selon la revendication 1, caractérisé en ce que le détecteur (13)
n'est pas alimenté en gaz d'appoint.
4. Appareil selon la revendication 1, caractérisé en ce que le détecteur (13)
20 n'est alimenté ni en air ni en gaz d'appoint.
5. Appareil selon la revendication 1, caractérisé en ce que le détecteur (13)
est alimenté en mélange d'hydrogène et d'oxygène en proportion stoechio-
métrique de l'eau.
25
6. Procédé de chromatographie en phase gazeuse dans lequel on injecte des produits à analyser dans un injecteur, on sépare lesdits produits à ana-
lyser par entraînement au moyen d'un gaz porteur, dans une colonne de
séparation des produits, on détecte les produits séparés au moyen d'un
30 détecteur du type à ionisation de flamme, caractérisé en ce que l'on alimente le détecteur (13) au moins avec de l'hydrogène et de l'oxygène

produits par électrolyse de l'eau, et en ce que l'on ne sépare pas l'hydrogène et l'oxygène produits avant d'alimenter le détecteur.

5 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on n'alimente pas le détecteur (13) en air.

8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on n'alimente pas le détecteur (13) en gaz d'appoint.

10 9. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on n'alimente le détecteur (13) ni en air ni en gaz d'appoint.

15 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'on alimente le détecteur (13) en mélange d'hydrogène et d'oxygène en proportion stoechiométrique de l'eau.

WO 98/07025

PCT/IB97/00986

1/1

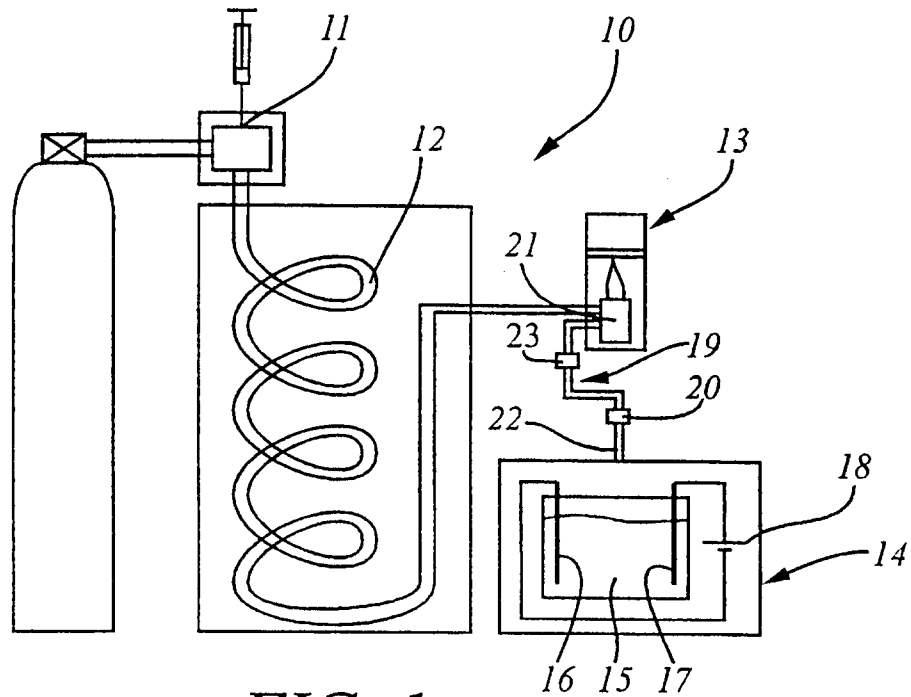


FIG. 1

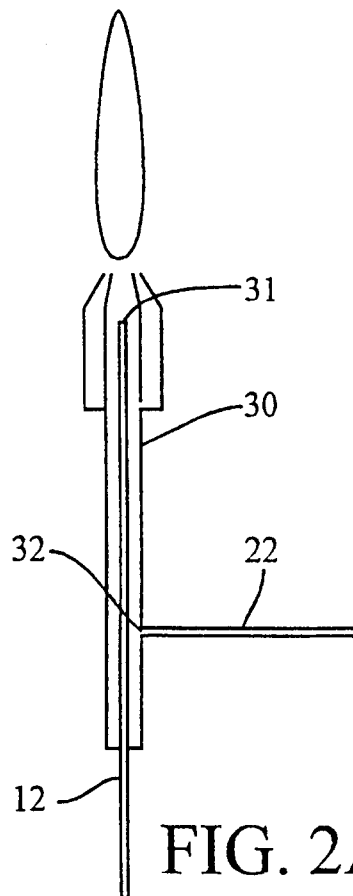


FIG. 2A

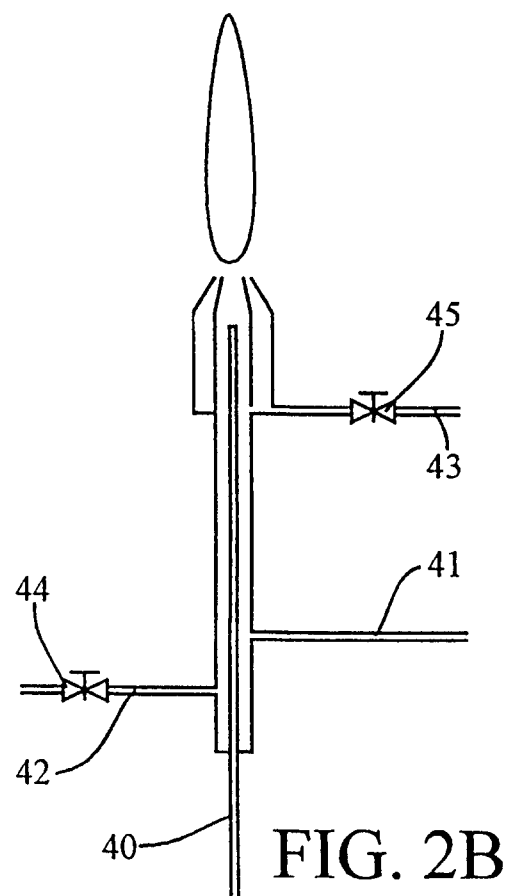


FIG. 2B

