

# **EC- CHRO**

## **Chapitre III**

# **La chromatographie en phase gazeuse**

**I-Principe général**

**II- colonnes**

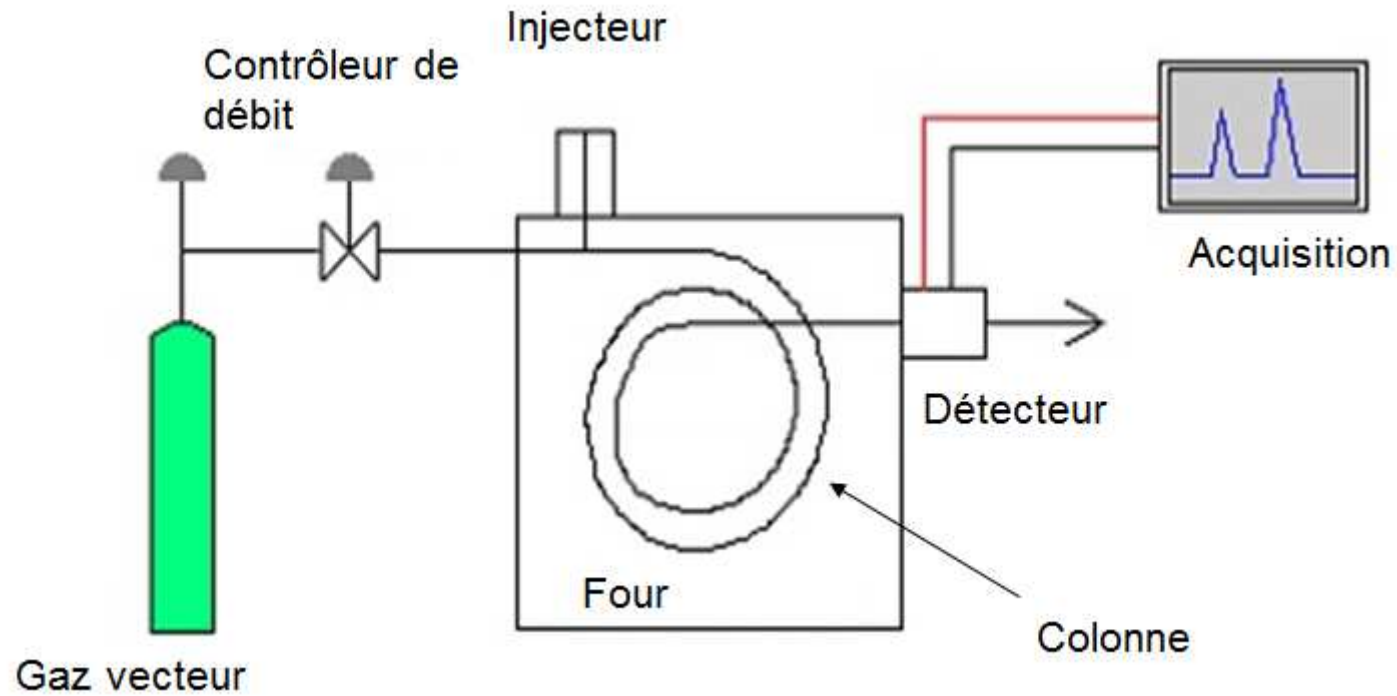
**III- Injecteurs**

**IV-Détecteurs**

# I. Principe Général de la chromatographie en phase gazeuse

## A. Schéma de l'appareillage

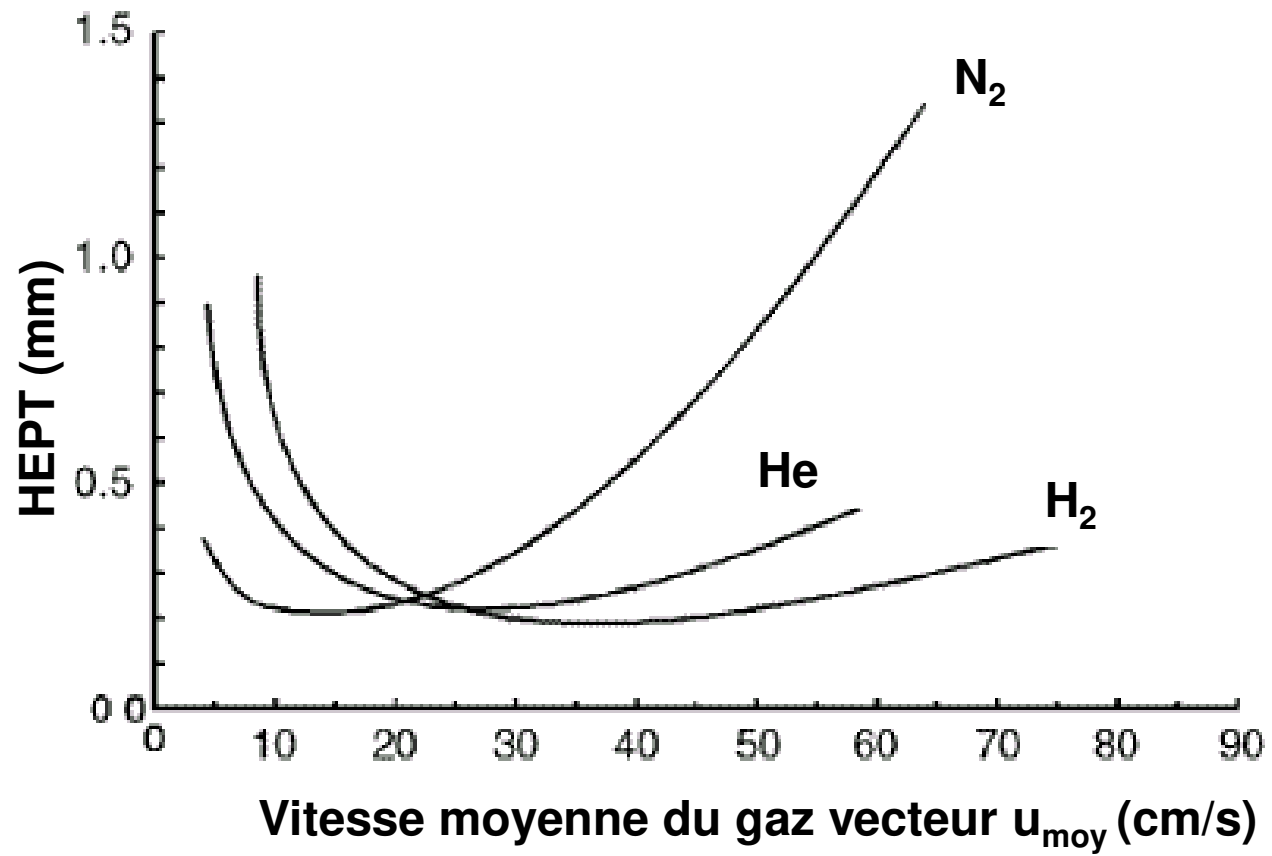
---



# I. Principe Général de la chromatographie en phase gazeuse

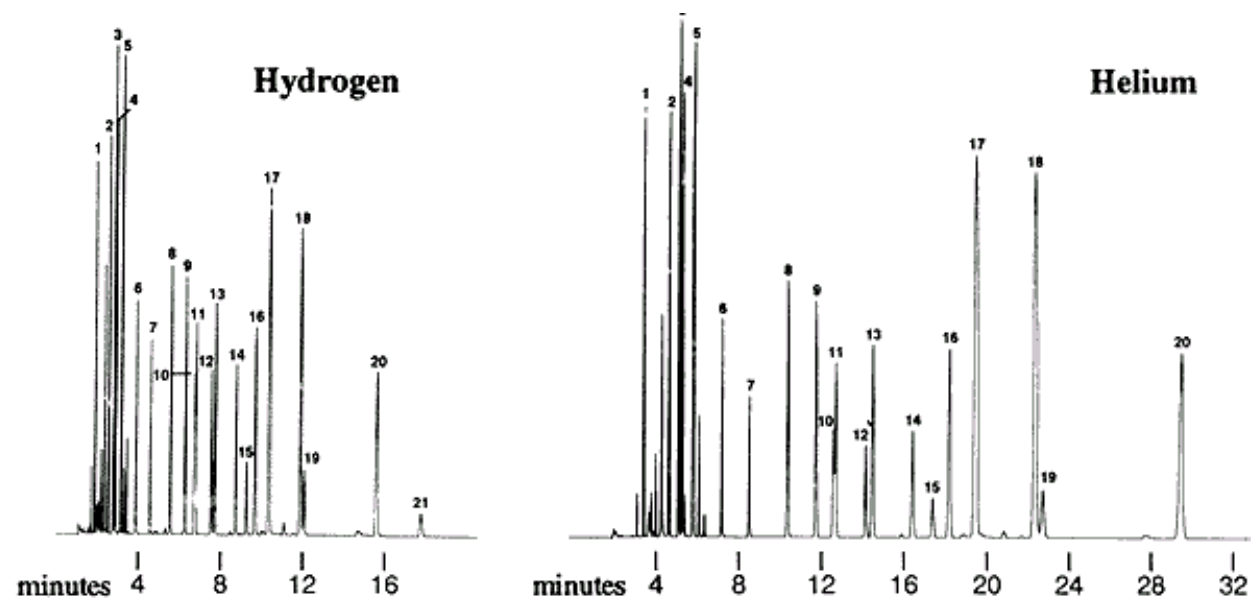
## B. Caractéristique du gaz vecteur

---



# I. Principe Général de la chromatographie en phase gazeuse

## B. Caractéristique du gaz vecteur



Run Conditions: 30m, 0.25mm ID, 0.25µm Rt®-5  
0.1µl split injection of chlorinated pesticides

Oven temp: 210°C isothermal  
Inj./Det. temp: 250°C/300°C  
Linear velocity: hydrogen = 40 cm/sec.,  
helium = 20 cm/sec.

ECD sensitivity: 512 x 10<sup>-11</sup> AFS  
Split vent flow: 00cm<sup>3</sup>/min.

Component list:

- |                         |                        |
|-------------------------|------------------------|
| 1. tetrachloro-m-xylene | 2. alpha-BHC           |
| 3. beta-BHC             | 4. gamma-BHC           |
| 5. delta-BHC            | 6. heptachlor          |
| 7. aldrin               | 8. heptachlor epoxide  |
| 9. gamma-chlordane      | 10. endosulfan I       |
| 11. alpha-chlordane     | 12. dieldrin           |
| 13. DDE                 | 14. endrin             |
| 15. endosulfan II       | 16. DDD                |
| 17. endrin aldehyde     | 18. endosulfan sulfate |
| 19. DDT                 | 20. endrin ketone      |

# **I. Principe Général de la chromatographie en phase gazeuse**

## **B. Caractéristique du gaz vecteur**

---

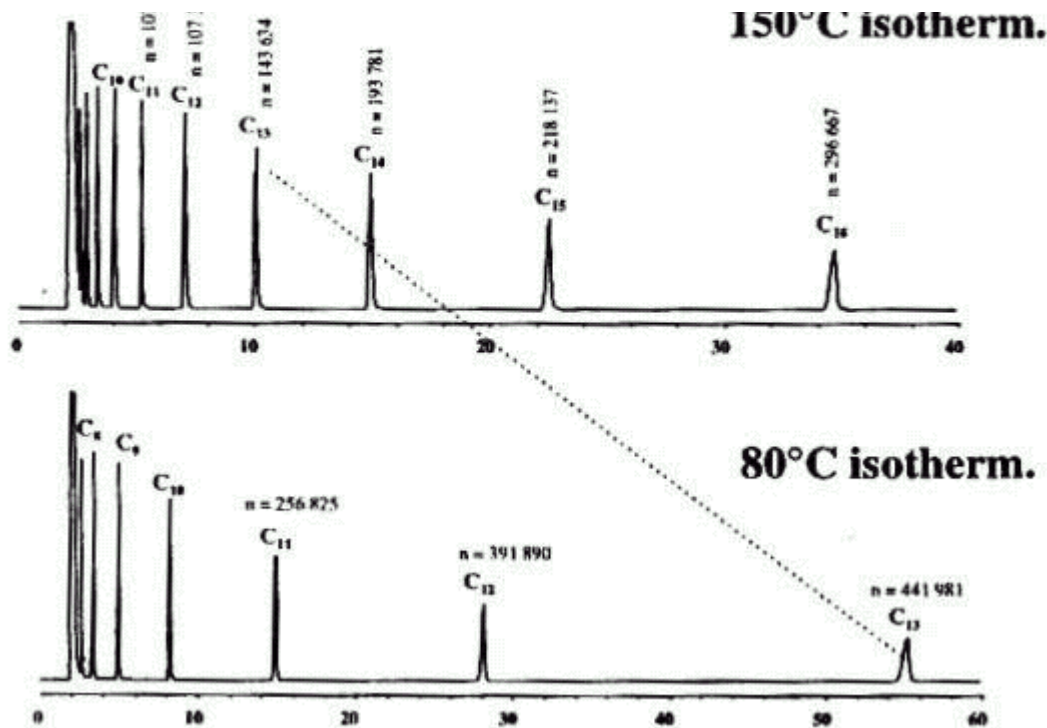
Perte de charge :

# I. Principe Général de la chromatographie en phase gazeuse

## C. Temps de rétention et température de four

En isotherme :

Mélange d'hydrocarbures linéaires



Dans une série homologue :

En isotherme

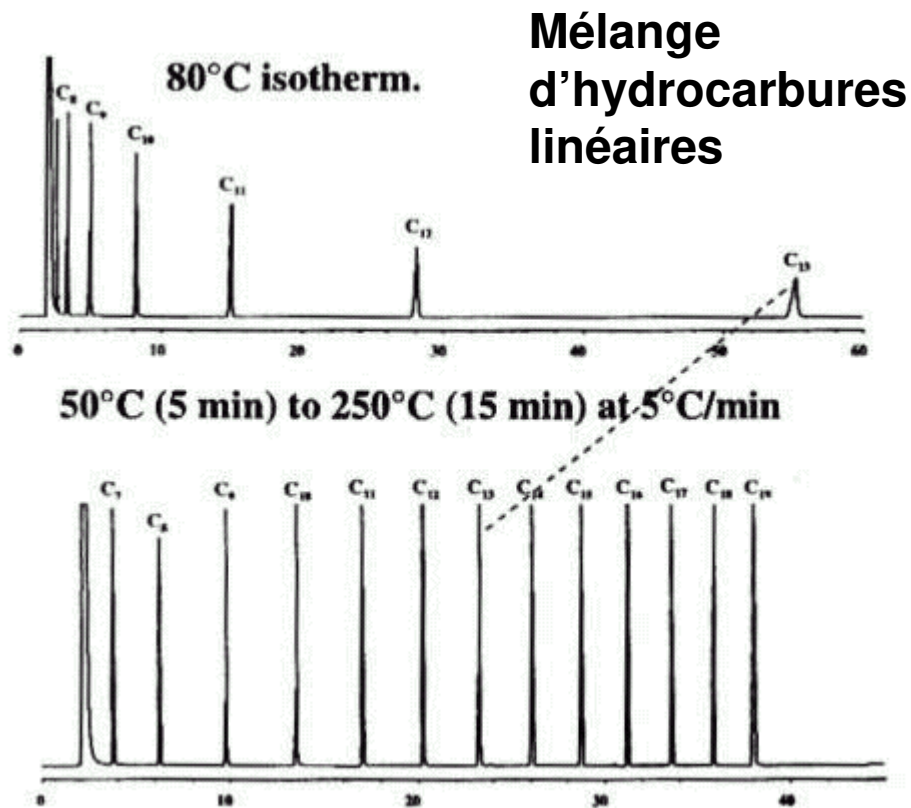
$$\ln(\text{tr}) = A \times \text{NC} + B$$

NC : nombre de carbones

# I. Principe Général de la chromatographie en phase gazeuse

## C. Temps de rétention et température de four

### Cas d'un gradient de température



Dans une série homologue :

En gradient de T°

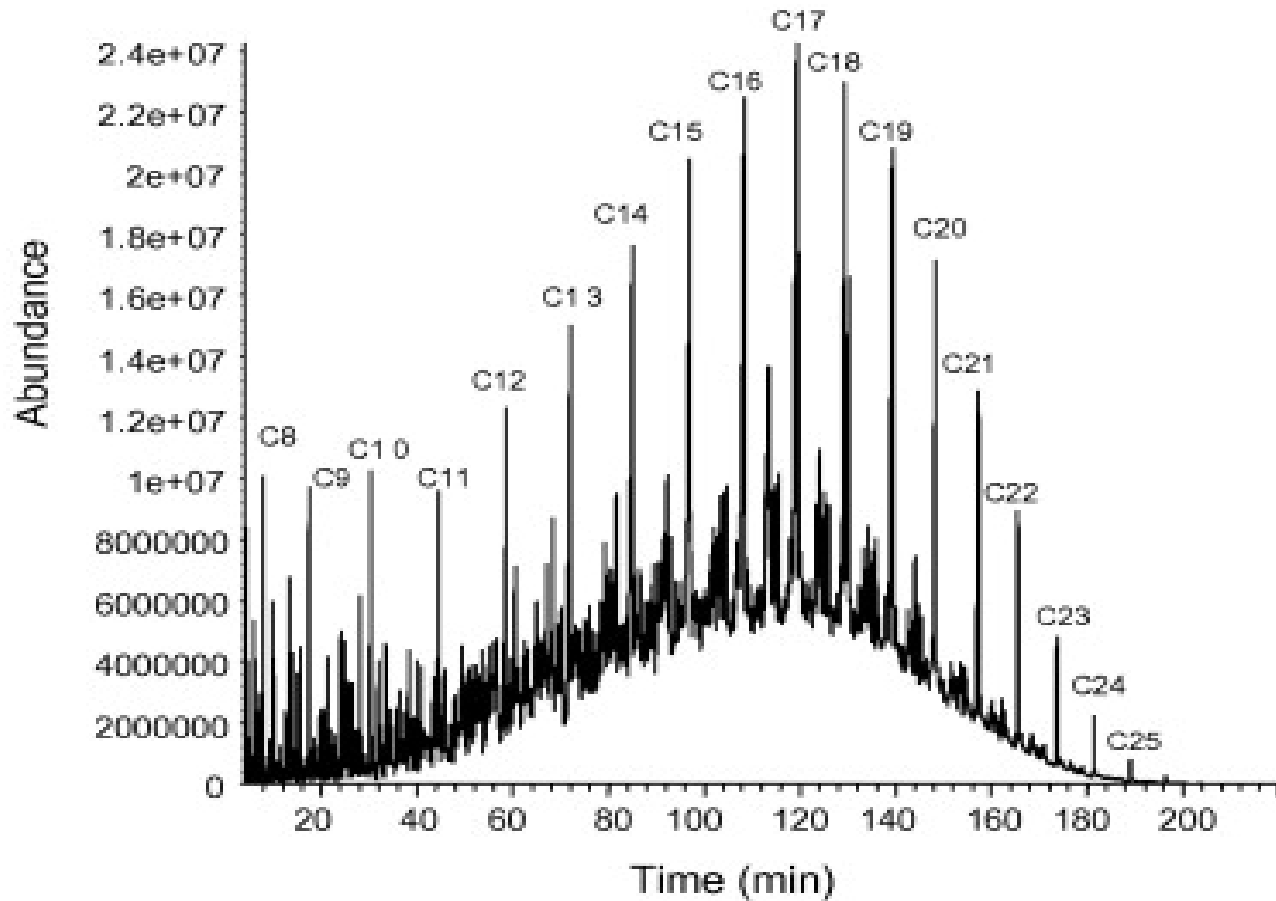
$$tr = AxNC+B$$

NC : nombre de carbonnes

# I. Principe Général de la chromatographie en phase gazeuse

## C. Temps de rétention et température de four

---



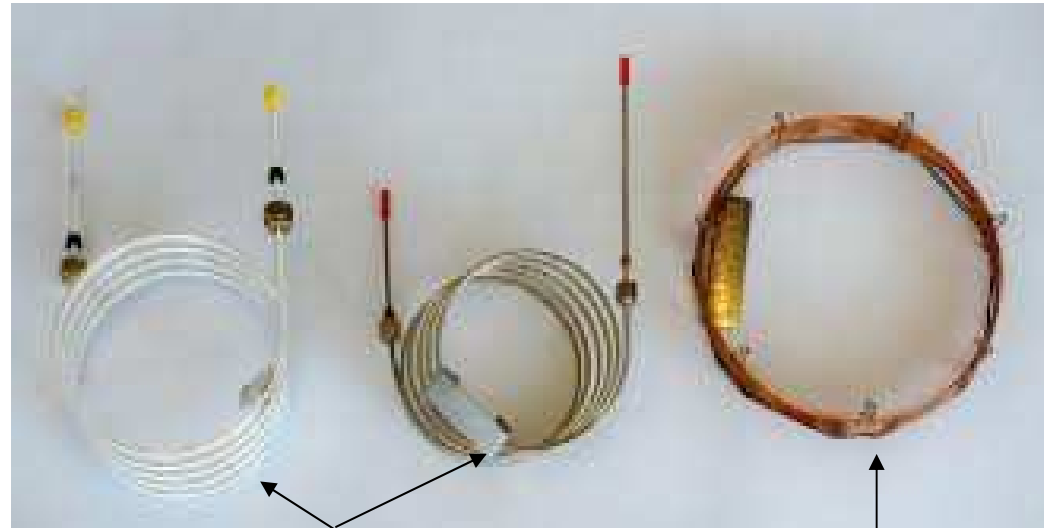
Chromatogramme d'un mélange d'hydrocarbures type diesel



## II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

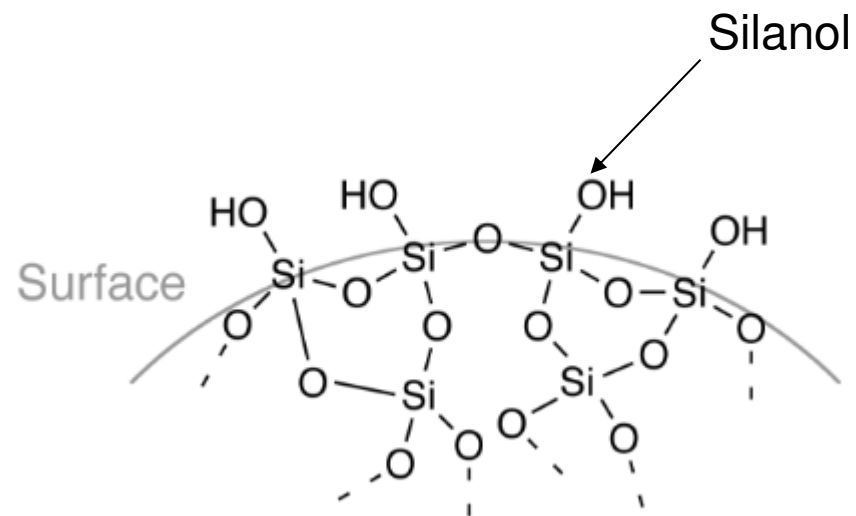
### A. Colonne remplie

---



Colonnes remplies

Colonne capillaire



## II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

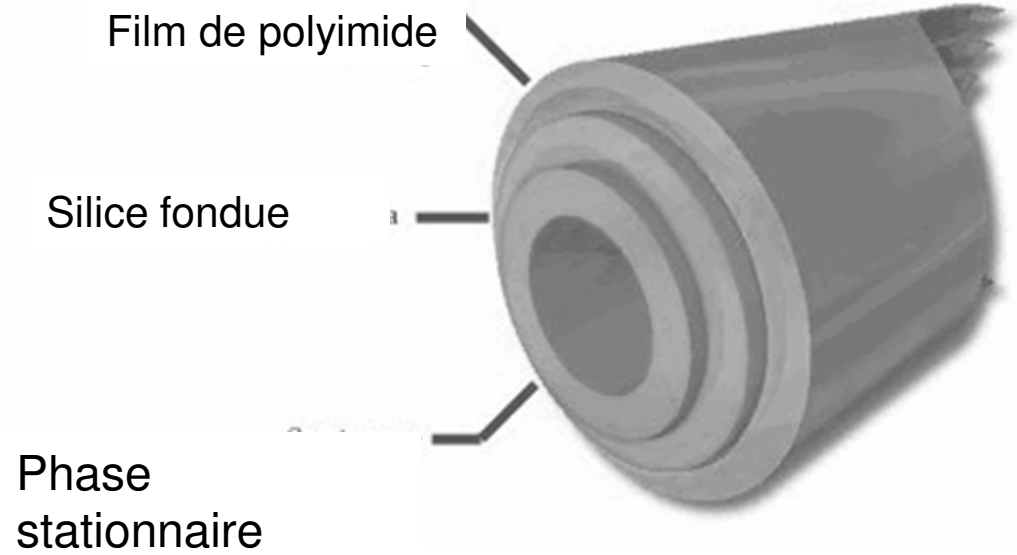
### B. Colonne capillaire

#### 1. Structure générale

---



WCOT colonne

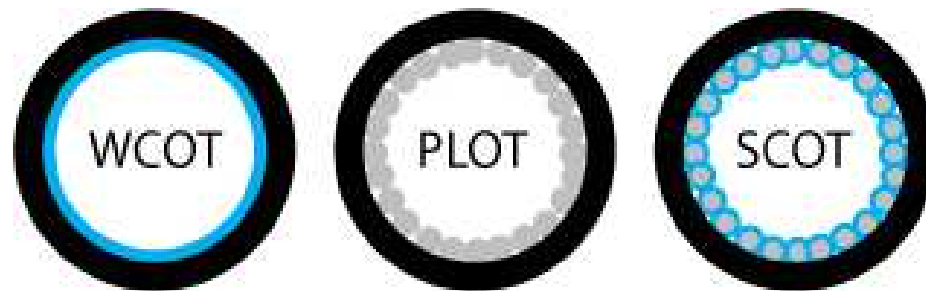


## II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

### B. Colonne capillaire

#### 1. Structure générale

---



- capillary column
- liquid stationary phase
- porous solid support
- porous solid support coated w/liquid stationary phase

## II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

### B. Colonne capillaire

#### 1. Structure générale

---

*D'après Catalogues CHROMPACK, RESTEK, OSGE*

*Conditions optimales*

<b>d interne ( mm )</b>	<b>0.1</b>	<b>0.22</b>	<b>0.25</b>	<b>0.32</b>	<b>0.53</b>
<b>u<sub>moy</sub> He ( cm.s<sup>-1</sup> )</b>	27-32	25-30	22-27	16-21	11-16
<b>u<sub>moy</sub> H<sub>2</sub> ( cm.s<sup>-1</sup> )</b>	45-55	45-60	40-45	29-34	20-25
<b>u<sub>moy</sub> N<sub>2</sub> ( cm.s<sup>-1</sup> )</b>	15-20	12-17	10-15	7-11	4-8
<b>Neff / m</b>	4-5000	2-5000	2-3000	2-3000	0.8-1200

## II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

### B. Colonne capillaire

#### 2. Comparaison avec les colonnes remplies

---

colonne	remplie	Capillaire
Diamètre interne	2.2 mm	0.25 mm
Épaisseur phase stationnaire	5µm	0.25µm
débit	20 mL/min	1 mL/min
N	4000	180000
HEPT	0.5 mm	0.3 mm
avantage	Faible coût Plus d'échantillon injecté	Rapide efficace
Longueur	2 m	60 m

**Avantage de la colonne capillaire:**

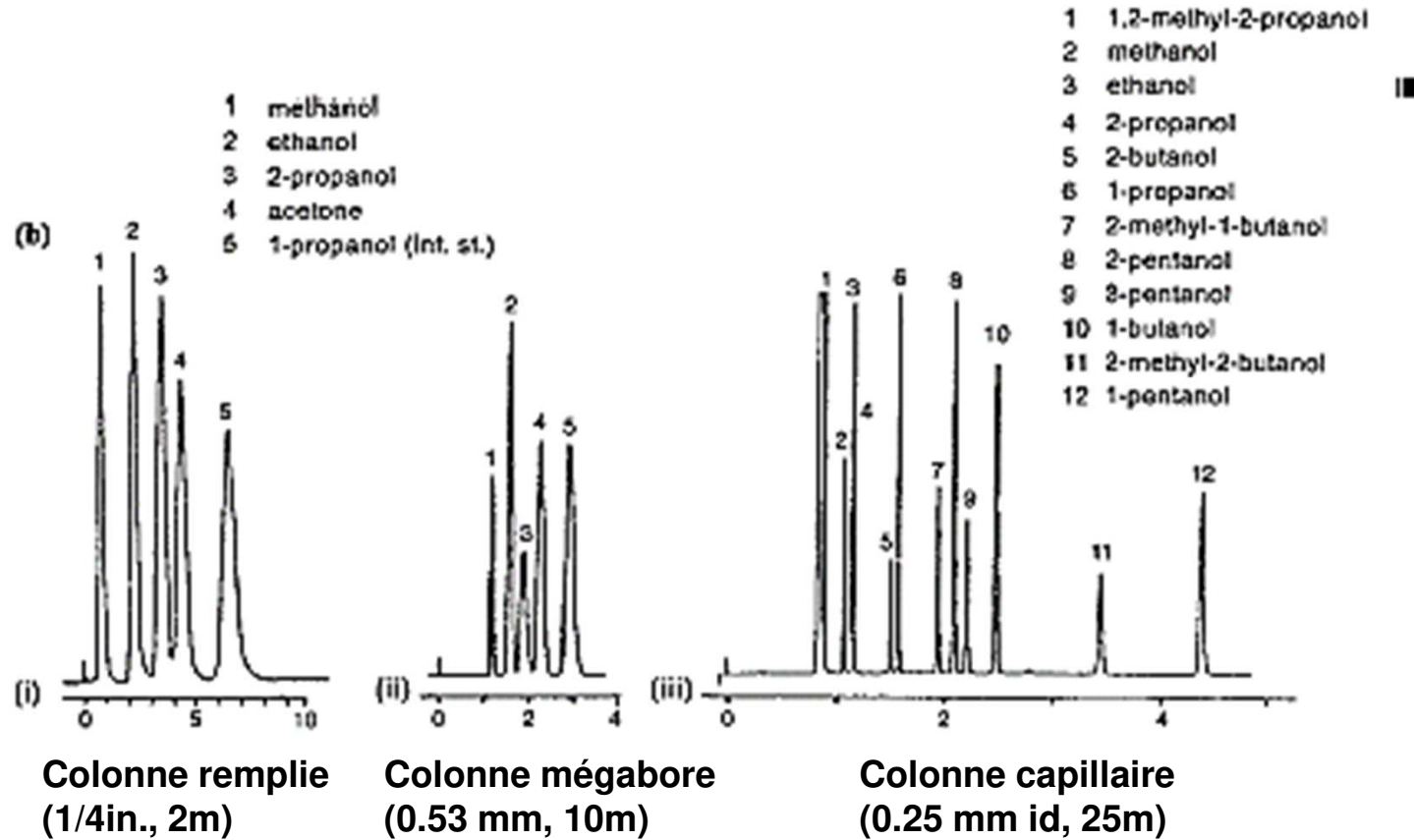
**En général, HEPT un peu plus petite (pas d'écoulement tourbillonnaire)**

**Or, plus grande longueur (ouverte) ⇒ N ↗↗**

## II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

### B. Colonne capillaire

#### 2. Comparaison avec les colonnes remplies



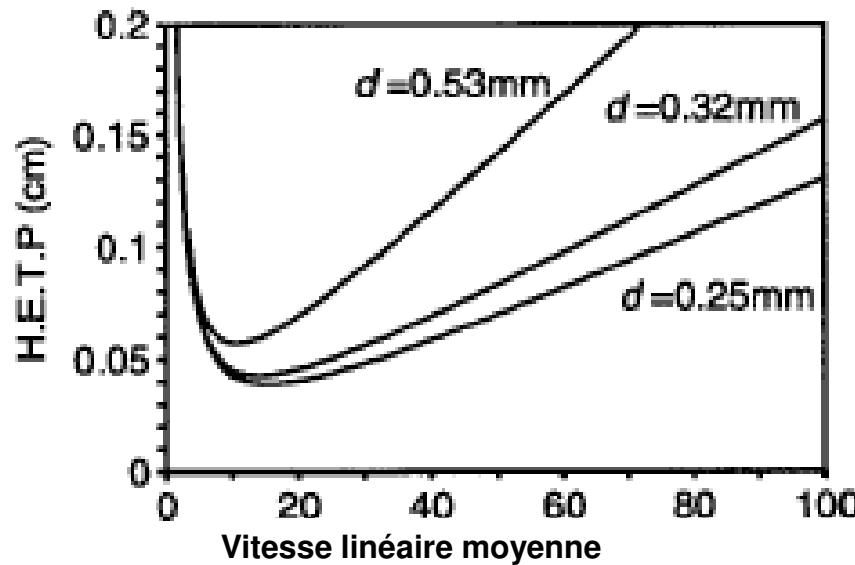
## II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

### B. Colonne capillaire

#### 3. Influence de la géométrie de la colonne capillaire

- Effet du diamètre sur  $k'$

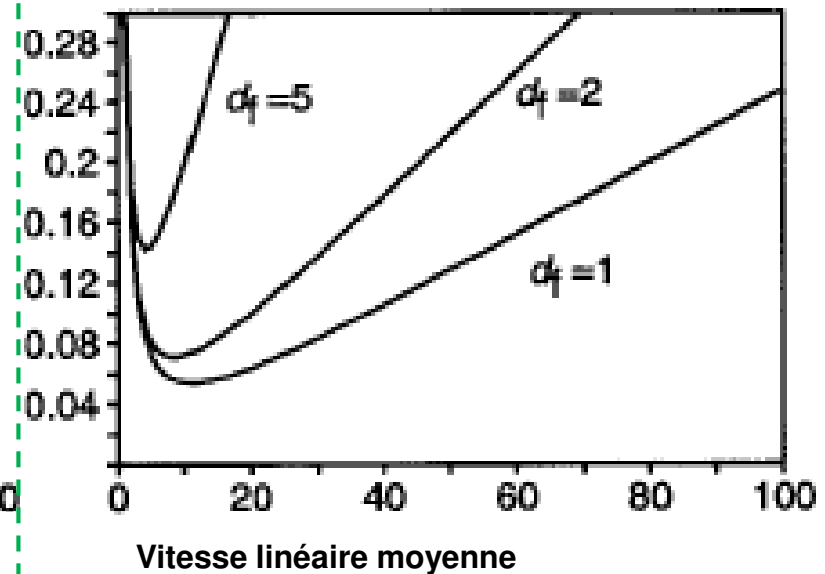
- Effet du diamètre sur HEPT



Si  $\Phi_i \searrow$ , la diffusion radiale  $\searrow$

- Effet de l'épaisseur de film sur  $k'$

- Effet de l'épaisseur du film sur HEPT



Si  $e \searrow$ , transfert de masse  $\searrow$

## II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

### B. Colonne capillaire

#### 3. Influence de la géométrie de la colonne capillaire

---

Conséquence de la géométrie de la colonne sur la capacité injectable :

	<b>d interne (mm)</b>	<b>e film (μm)</b>	<b>Quantité injectable pour un composant (ng)</b>
	<b>0.1</b>	<b>0.12</b>	<b>1-10</b>
	<b>0.22</b>	<b>0.12</b>	<b>2-50</b>
	<b>0.25</b>	<b>0.25</b>	<b>50-100</b>
	<b>0.32</b>	<b>0.5</b>	<b>150-300</b>
Colonne mégabore	<b>0.53</b>	<b>1.0</b>	<b>1000-2000</b>
Colonne remplie	<b>5</b>	<b>x</b>	<b>10<sup>5</sup></b>



## II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

### B. Colonne capillaire

#### 3. Influence de la géométrie de la colonne capillaire

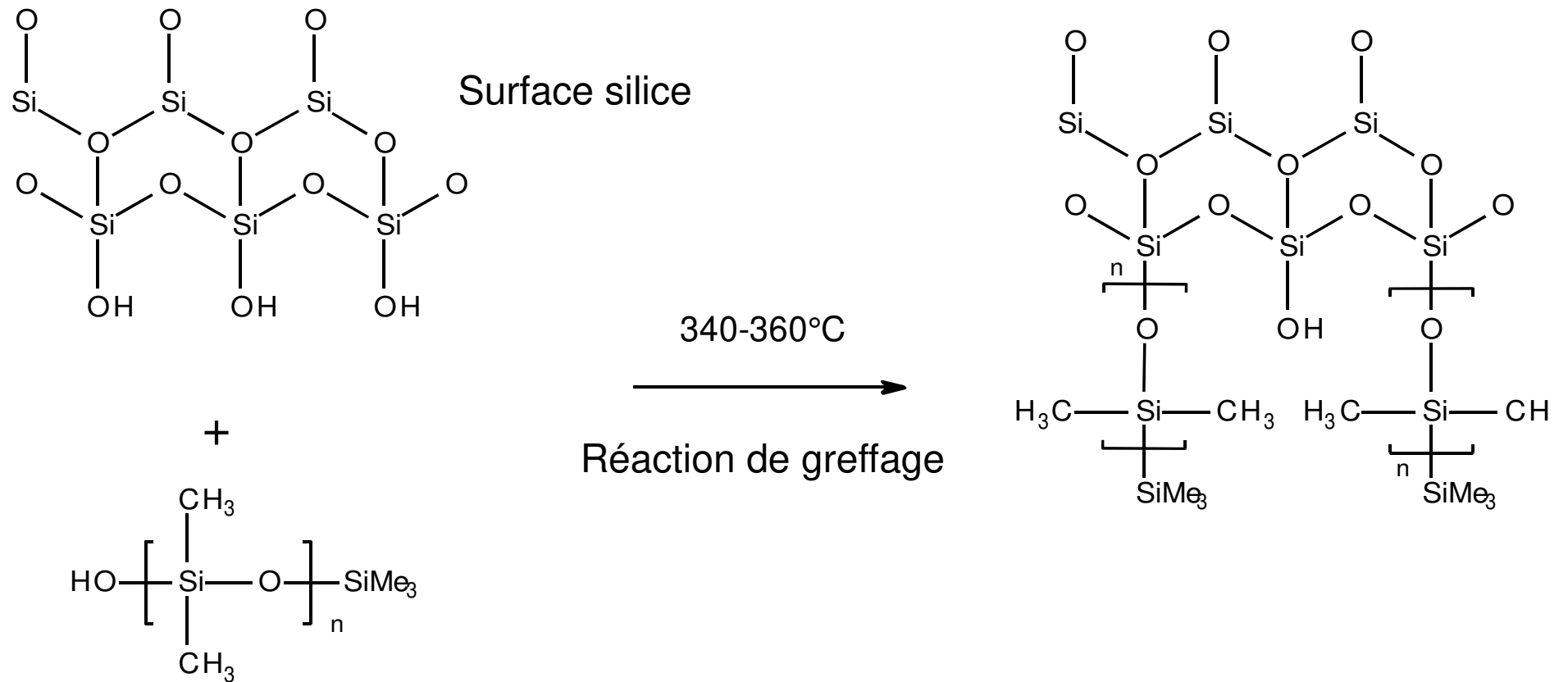
---

Récapitulatif :

Paramètres		capacité	$\alpha$	HEPT	N	k'	R
Longueur	↓	↓	-	-	↓	-	↓
Diamètre interne	↓	↓	-	↓	↑	↑	↑
Épaisseur du film	↓	↓	-	↓	↑	↓	↑

## II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

### C. Les différentes phases stationnaires



## II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

### C. Les différentes phases stationnaires

---

Impact des groupes silanol résiduels:

Exemple : séparation du propan-1,2-diol et de la butanone

Solution : « end capping » traitement final des colonnes au  $\text{ClSiMe}_3$

NB: Avec le temps, les colonnes s'abîment avec  $\nearrow$  des  $\text{SiOH}$

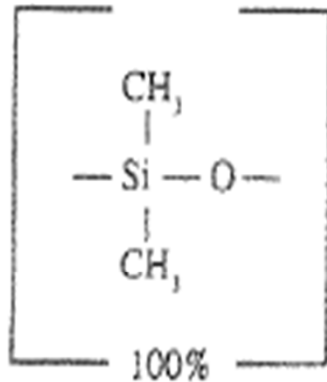
$\Rightarrow$  Parfois, réaction de dérivation de l'analyte

## II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

### C. Les différentes phases stationnaires

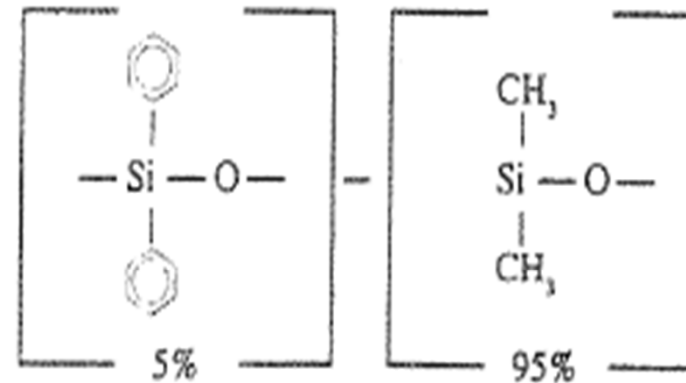
#### Phases en silicone

Rtx<sup>®</sup>-1  
100% dimethyl polysiloxane



**Polarity:** non-polar  
**Uses:** solvents, petroleum products,  
pharmaceutical samples, waxes  
**Temp. limits:** -60°C / 360°C

Rtx<sup>®</sup>-5 / XTI<sup>®</sup>-5  
5% diphenyl - 95% dimethyl polysiloxane

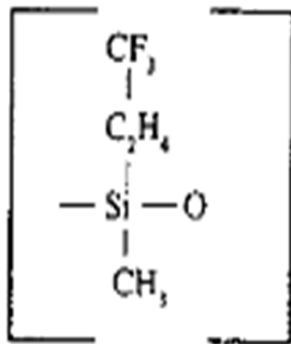


**Polarity:** non-polar  
**Uses:** flavors, environmental samples,  
aromatic hydrocarbons  
**Temp. limits:** -60°C / 340°C XTI<sup>®</sup>: -60°C / 360°C

## II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

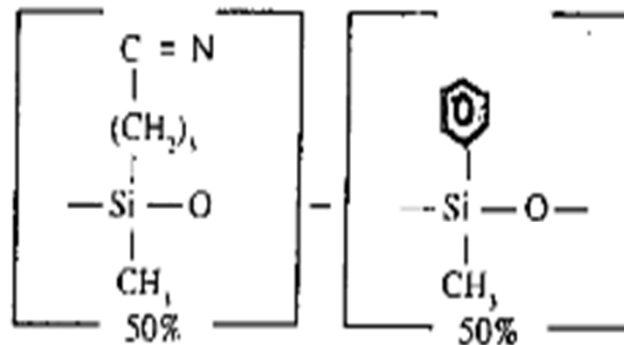
### C. Les différentes phases stationnaires

**Rtx<sup>®</sup>-200**  
trifluoropropylmethyl polysiloxane



**Polarity:** selective for lone pair electrons  
**Uses:** environmental samples, solvents, Freons<sup>®</sup>, drugs, ketones, alcohols  
**Temp. limits:** -20°C / 360°C

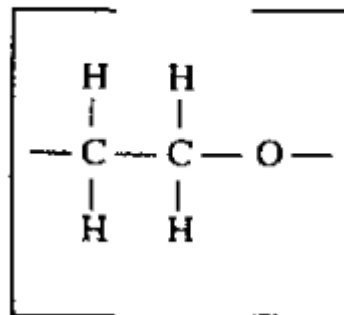
**Rtx<sup>®</sup>-225**  
50% cyanopropylmethyl - 50% phenylmethyl polysiloxane



**Polarity:** polar  
**Uses:** FAMES, carbohydrates  
**Temp. limits:** 40°C / 260°C

### Colonnes PEG

**Stabilwax<sup>®</sup>**  
**Carbowax<sup>®</sup> PEG**

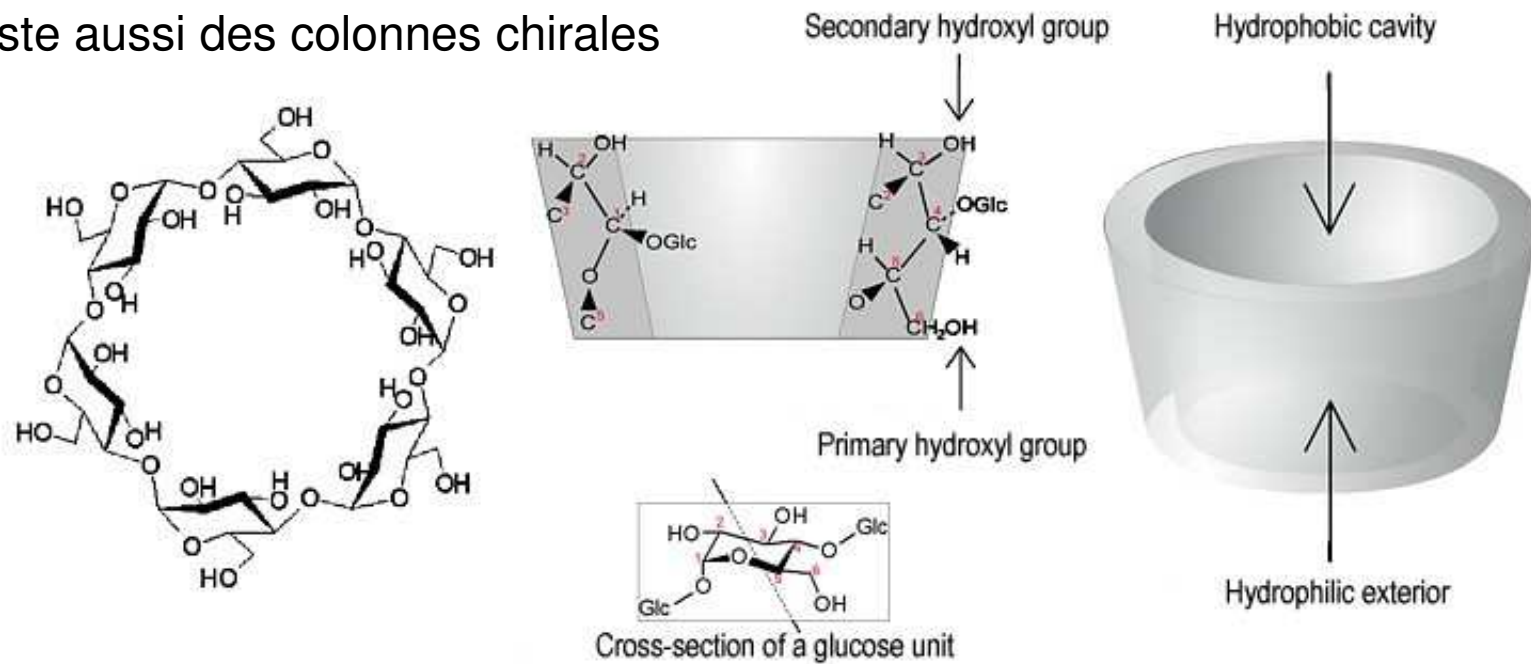


**Polarity:** polar  
**Uses:** FAMES, flavors, acids, amines, solvents, xylene isomers  
**Temp. limits:** 40°C / 250°C

## II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

### C. Les différentes phases stationnaires

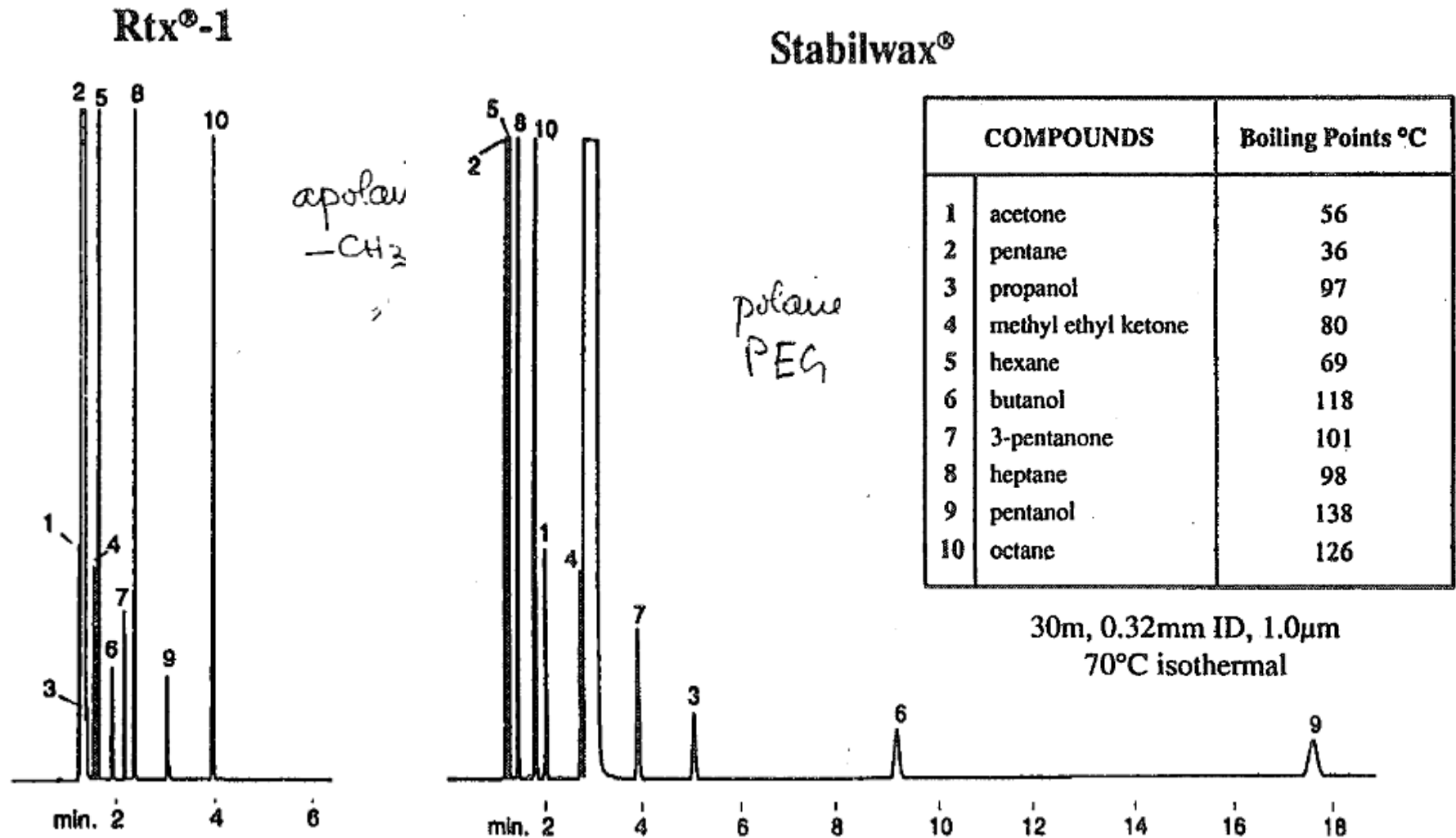
NB1 : il existe aussi des colonnes chirales



NB2 : Rappel de l'ordre de polarité des fonctions chimiques

## II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

### C. Les différentes phases stationnaires



## **II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse**

### **C. Les différentes phases stationnaires**

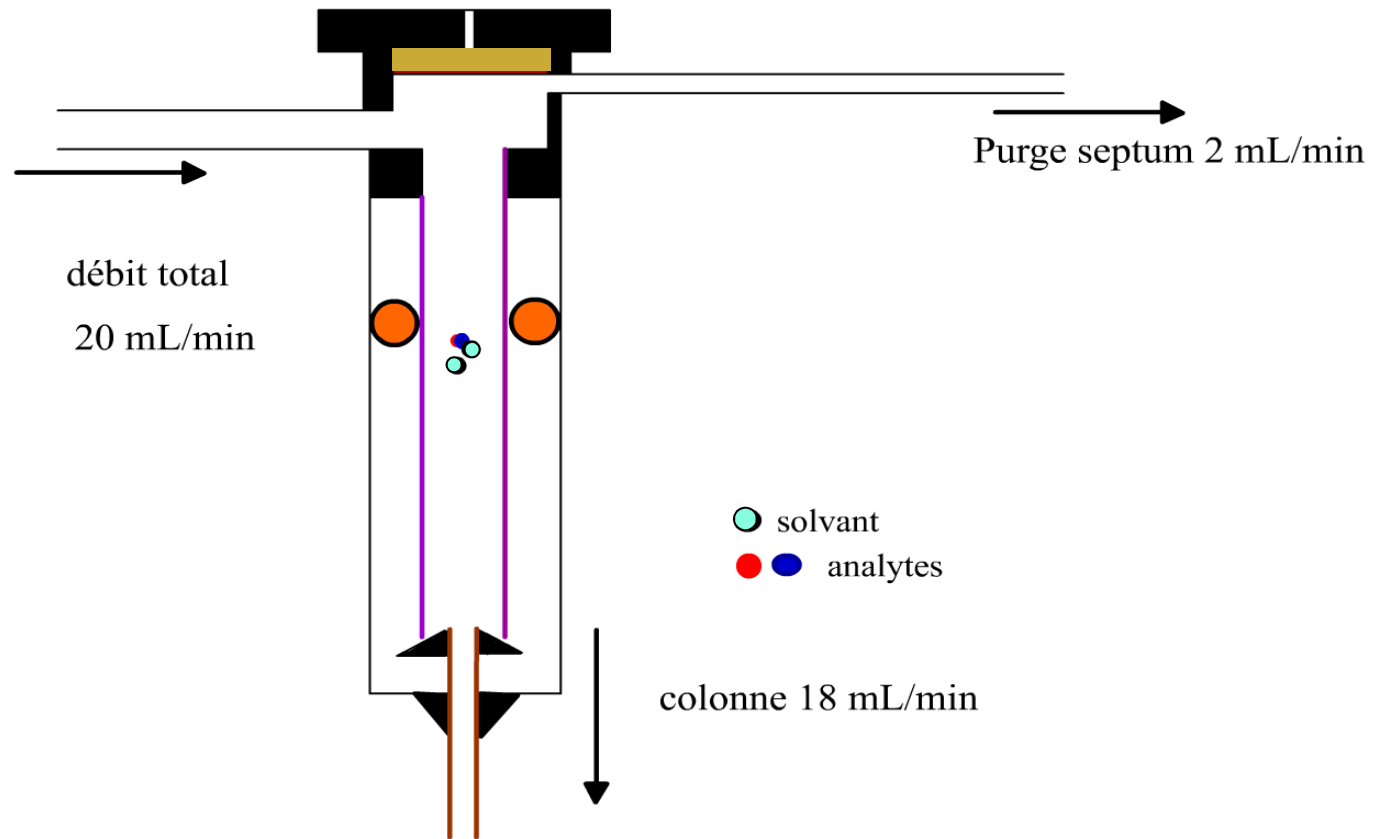
---

Comment prévoir l'ordre de sortie?



### III. Les injecteurs en chromatographie en phase gazeuse

#### A. Injecteur pour colonne remplie

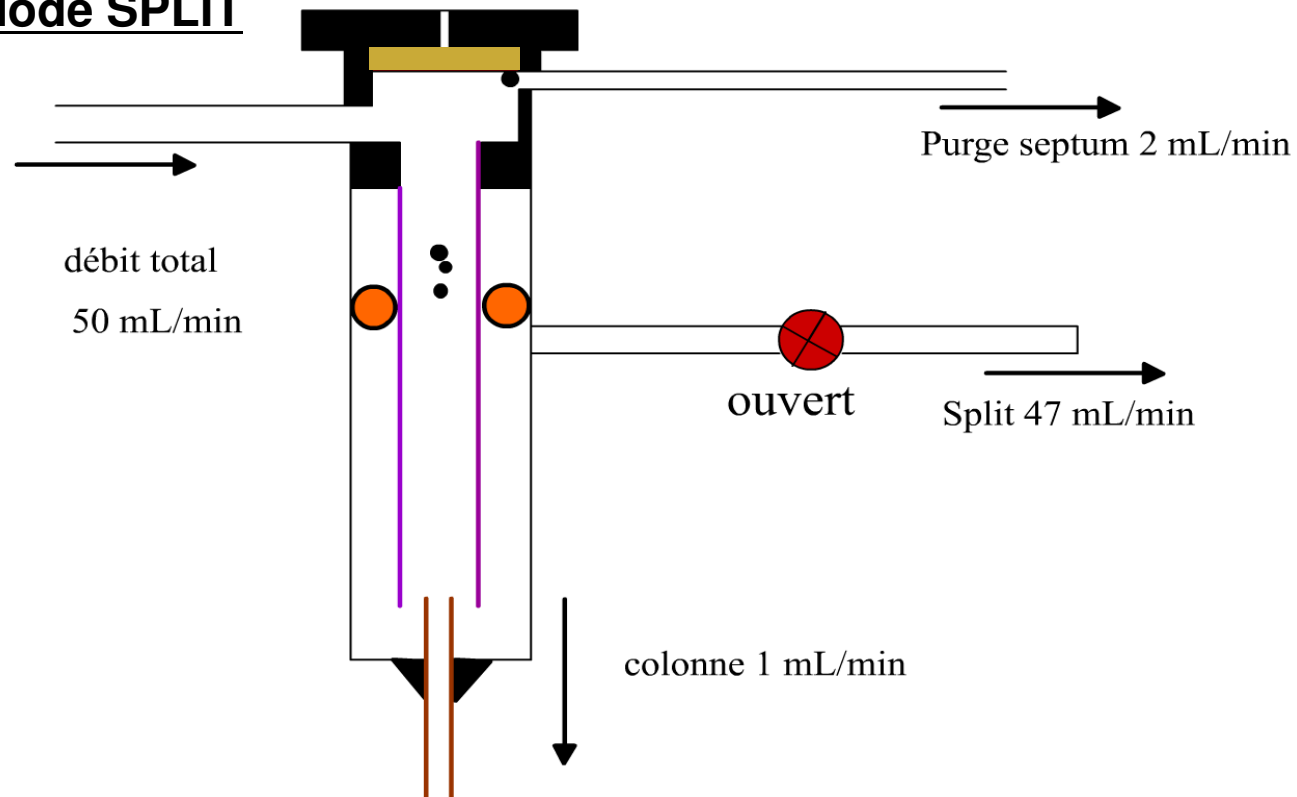


L'injection doit permettre de déposer une quantité raisonnable de composés sur une petite hauteur de colonne

### III. Les injecteurs en chromatographie en phase gazeuse

#### B. Injecteur pour colonne capillaire de type split/splitless

##### Mode SPLIT



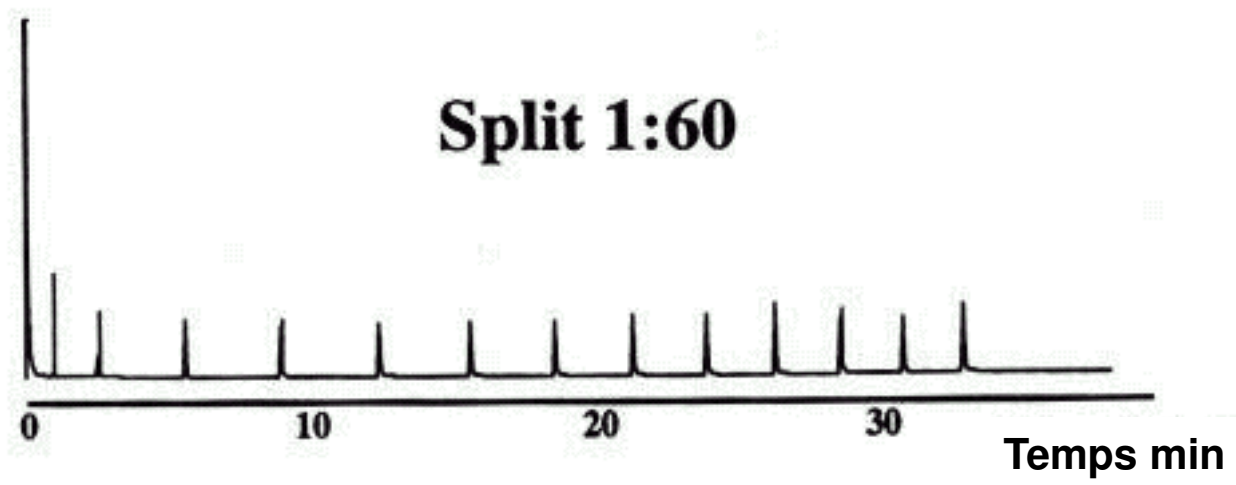
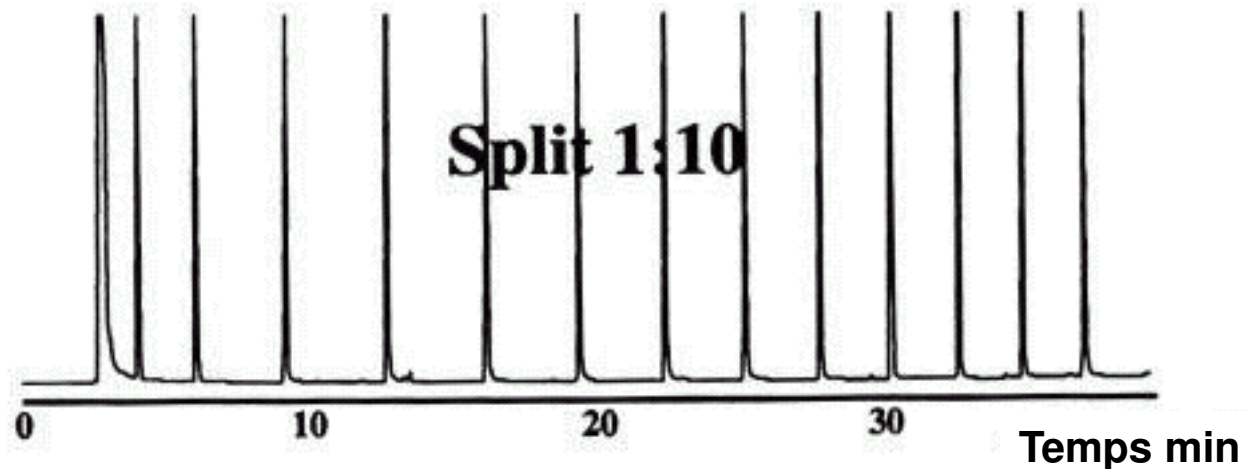
L'injection doit permettre de déposer une quantité raisonnable de composés sur une petite hauteur de colonne

⇒ une partie seulement de l'échantillon passe dans la colonne

### III. Les injecteurs en chromatographie en phase gazeuse

#### B. Injecteur pour colonne capillaire de type split/splitless

---



### III. Les injecteurs en chromatographie en phase gazeuse

#### B. Injecteur pour colonne capillaire de type split/splitless

#### Mode SPLITLESS : analyse de traces

Conditions :

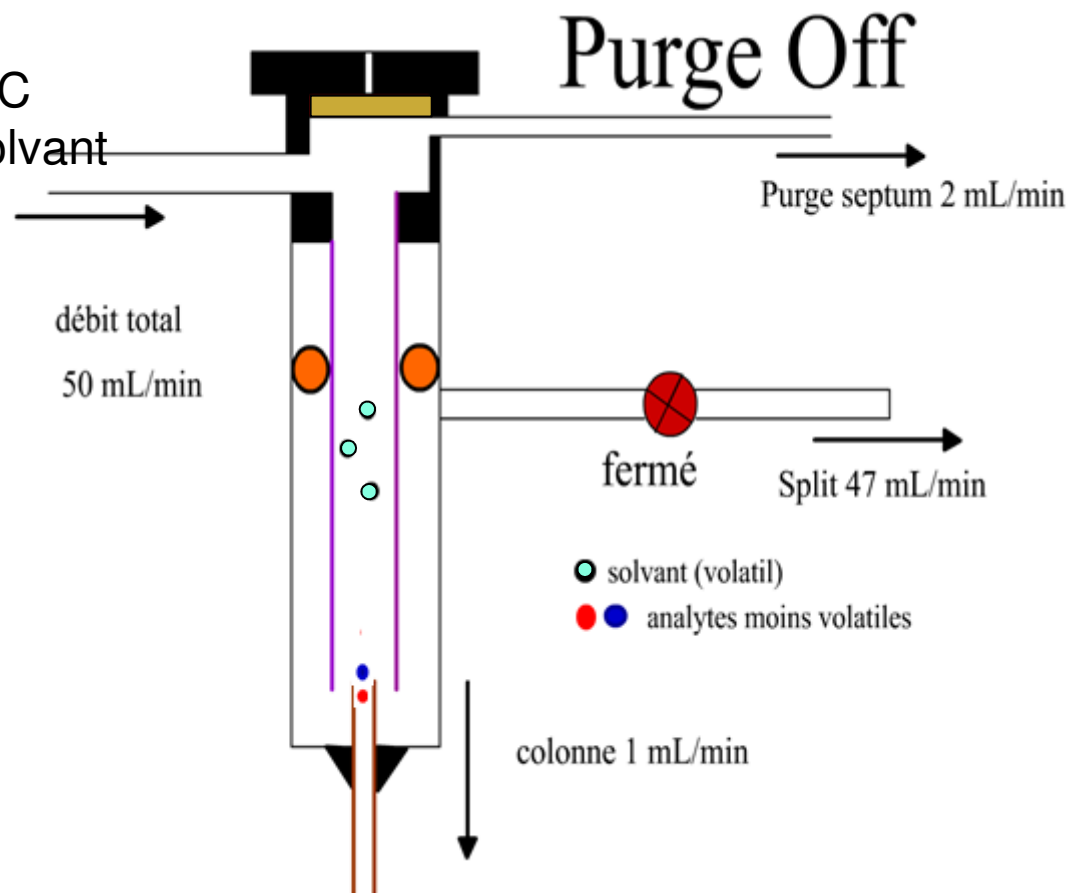
$T_{init} \text{ colonne} \cong T_{eb \text{ solvant}} - 5 \text{ à } 10^\circ \text{ C}$

solutés moins volatiles que le solvant

Étape 1 (20 à 60 secondes) :

Purge Off vanne de split fermée

Injecteur chaud  $\Rightarrow$  l'échantillon se volatilise mais la colonne est froide donc condensation des produits peu volatiles en tête de colonne. Le reste (solvant) reste dans l'insert.



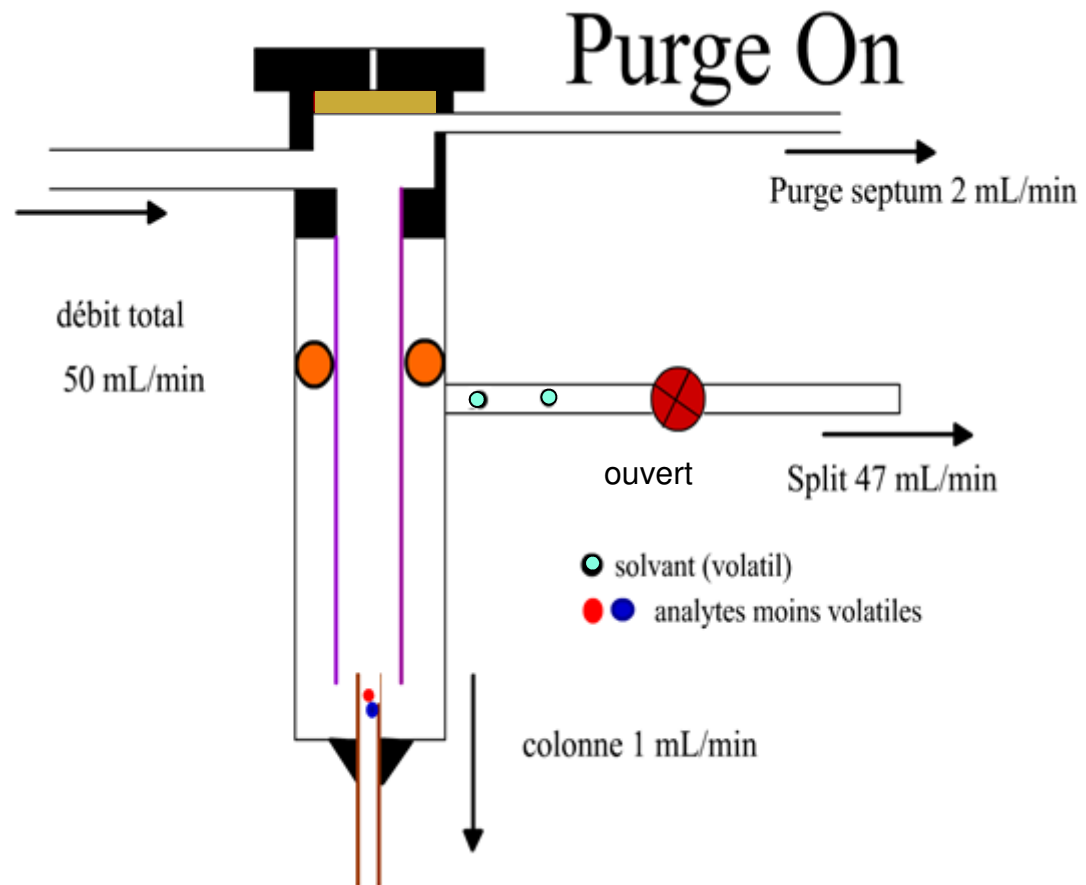
### III. Les injecteurs en chromatographie en phase gazeuse

#### B. Injecteur pour colonne capillaire de type split/splitless

#### Mode SPLITLESS

Etape 2 : Mode Purge On

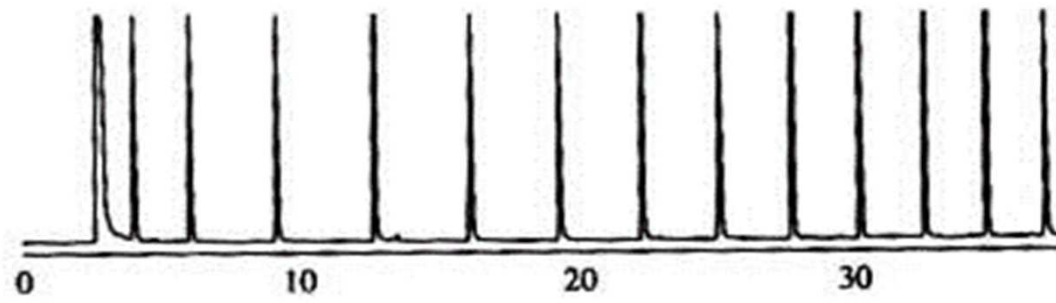
la vanne de split s'ouvre. Cela purge l'insert des produits très volatiles. Puis on programme le four en gradient de température.



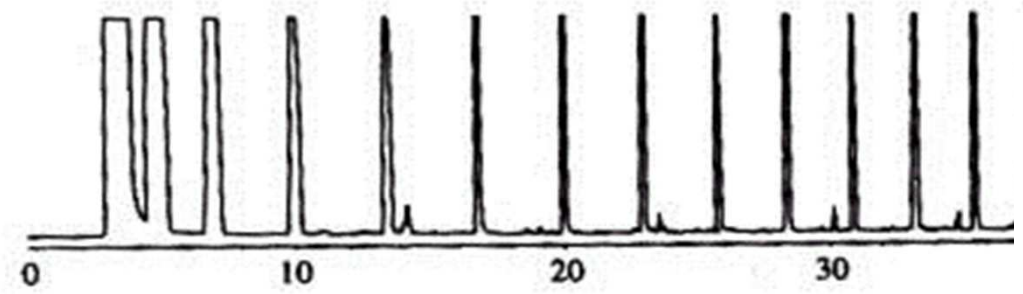
### III. Les injecteurs en chromatographie en phase gazeuse

#### B. Injecteur pour colonne capillaire de type split/splitless

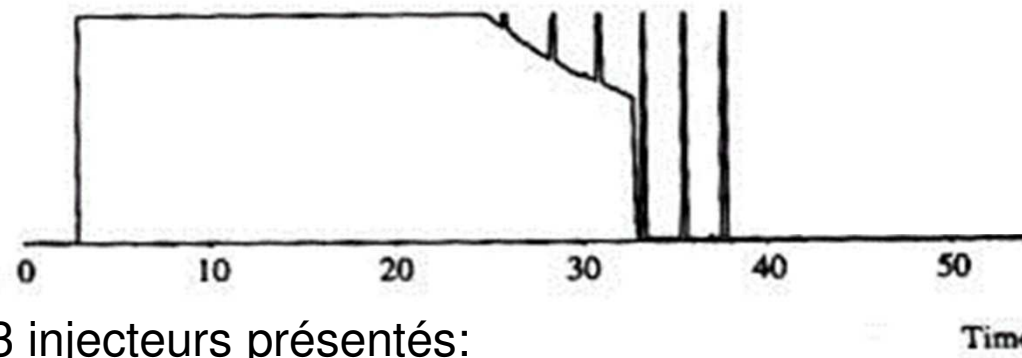
Mode split



Mode splitless



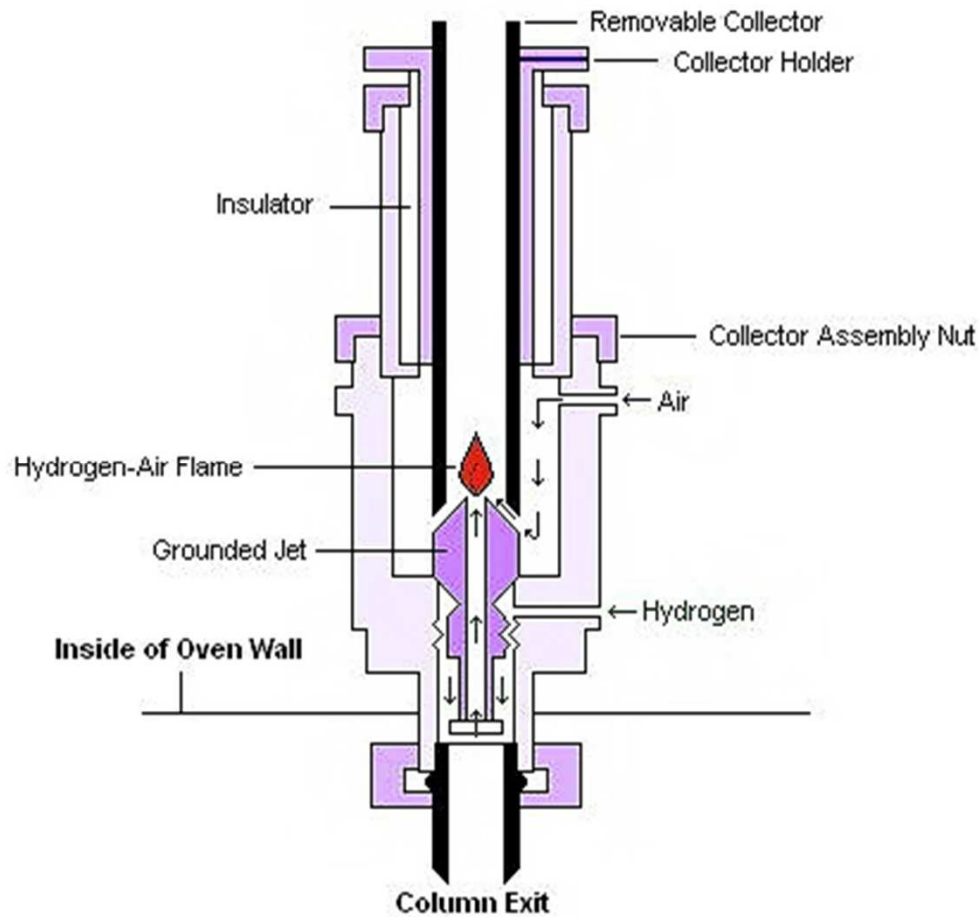
Mode Purge  
Off seulement  
pas de purge  
de l'insert



Problèmes communs aux 3 injecteurs présentés:

# IV. Les détecteurs en chromatographie en phase gazeuse

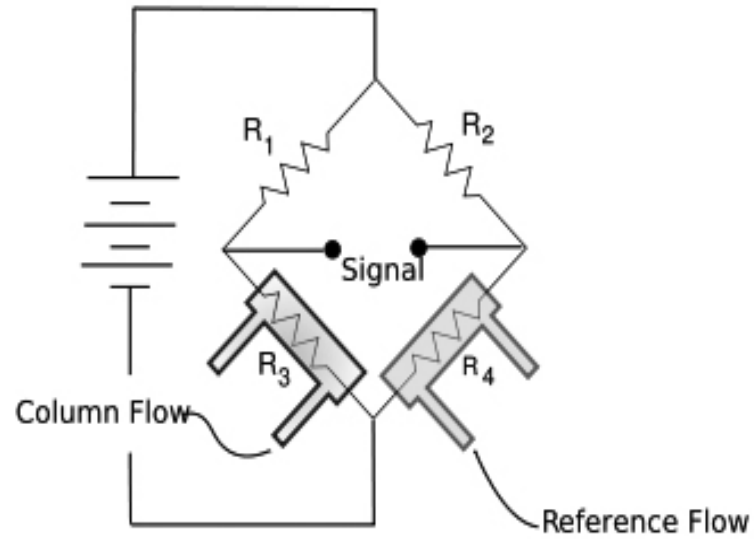
## A. Détecteur à ionisation de flamme FID



Le signal est proportionnel à la masse de carbone dans une série homologue

# IV. Les détecteurs en chromatographie en phase gazeuse

## B. Détecteur à conductivité thermique TCD

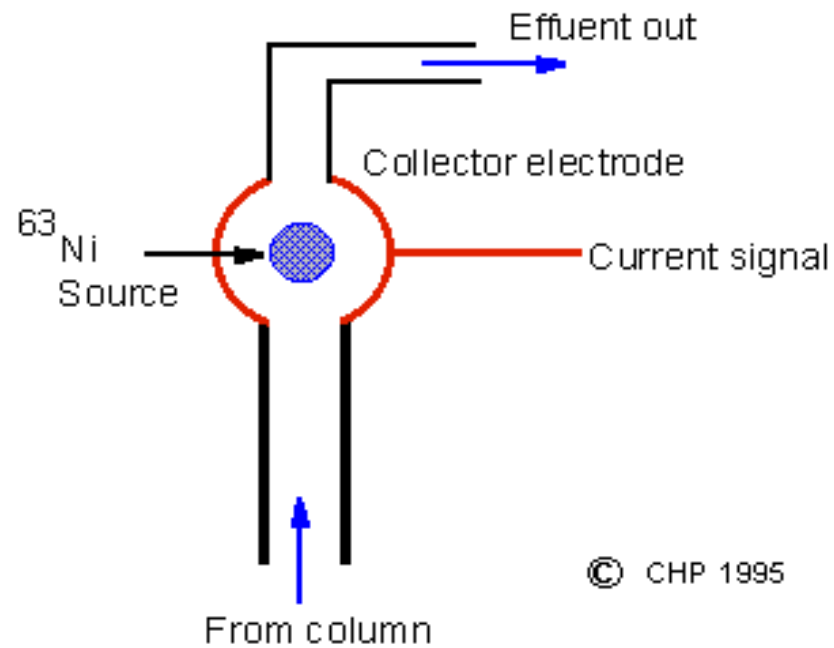




## IV. Les détecteurs en chromatographie en phase gazeuse

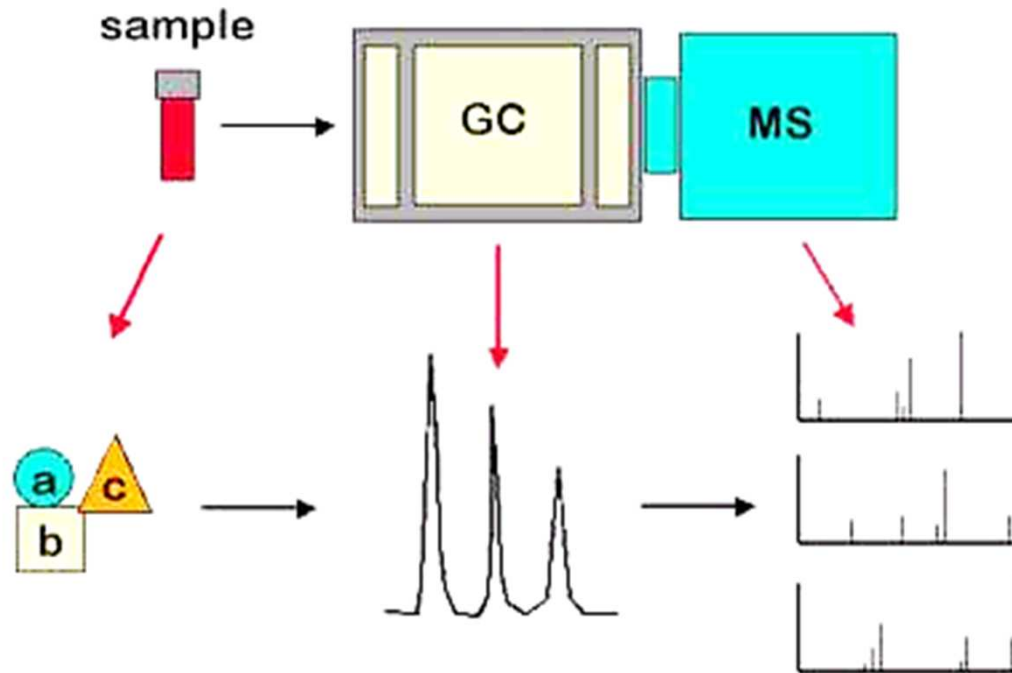
### C. Détecteur à capture d'électron ECD

---



# IV. Les détecteurs en chromatographie en phase gazeuse

## D. Spectromètre de masse



## IV. Les détecteurs en chromatographie en phase gazeuse

### E. Comparaison des détecteurs

#### Caractéristiques principales des détecteurs:

- Dispersion des pics  $\sigma^2 = \sigma_{col}^2 + \sigma_{inject}^2 + \sigma_{detect}^2$  (Avec environ dix points par pic)

	$W_{1/2}$ (s)	Hz
$\sigma_{col}^2$	1	10-20
$\sigma_{inject}^2$	0.1	100-200
$\sigma_{detect}^2$	0.01	1000-2000

Vu précédemment

Lié au type d'injecteur et au volume injecté.

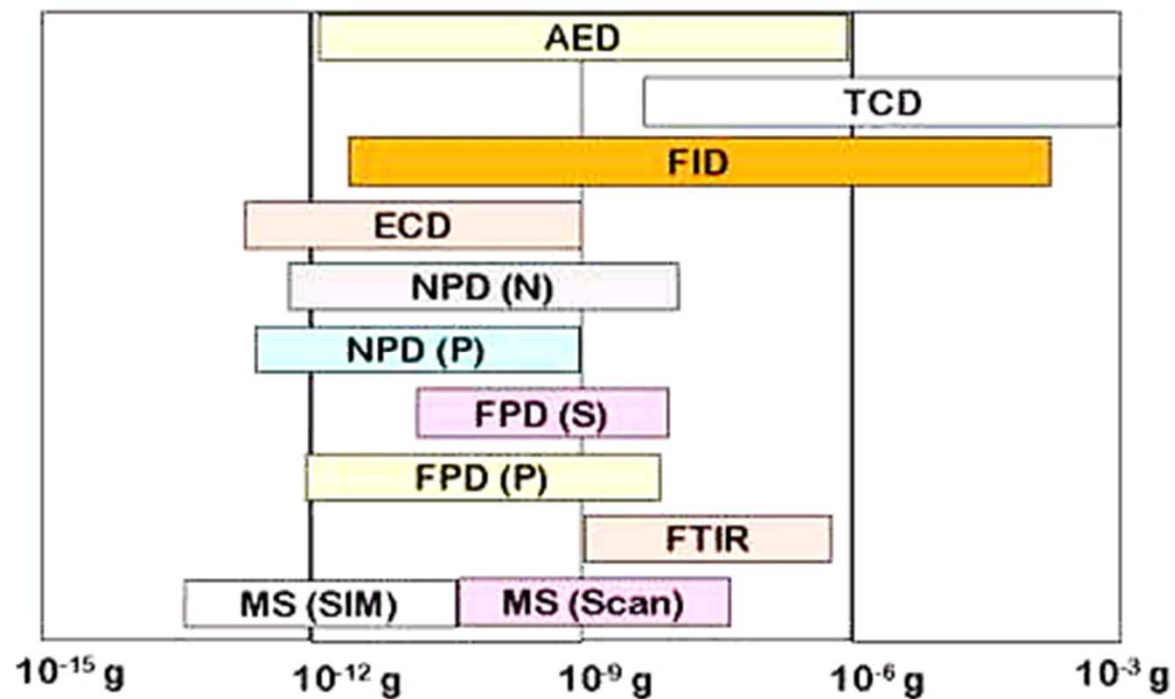
Lié à la géométrie du détecteur et à la fréquence d'acquisition

- Sensibilité et rapport Signal/bruit
- Type : universel  
spécifique

## IV. Les détecteurs en chromatographie en phase gazeuse

### E. Comparaison des détecteurs

Domaine de linéarité



Détecteur	FID	TCD	ECD	MS
Sensible				
Universel/spécifique				
Destructif				
Identification possible				

L'analyse CPG des arômes contenus dans une barre chocolatée "peppermint/chocolate cookie bar " se fait dans les conditions suivantes :

Prélèvement par espace de tête  
Colonne CPG: PTE-5; 30m x 0,25mm ID; 0,25µm film  
Four: 60° C (1 min) jusqu'à 230° C à 10° C/min  
Phase mobile: hélium, 35cm/sec  
Detecteur.: FID, 250° C  
Injecteur: splitless (split fermé 3 min), 250° C

### Questions

- 1- Calculer le temps mort de cette analyse
- 2- Calculer le rapport de phase de la colonne  $V_F/V_M$
- 3- Le menthol sortant à 7,80 min, calculer sa constante de partition K dans cette analyse.

