

EC- CHRO

Chapitre III

La chromatographie en phase gazeuse

I-Principe général

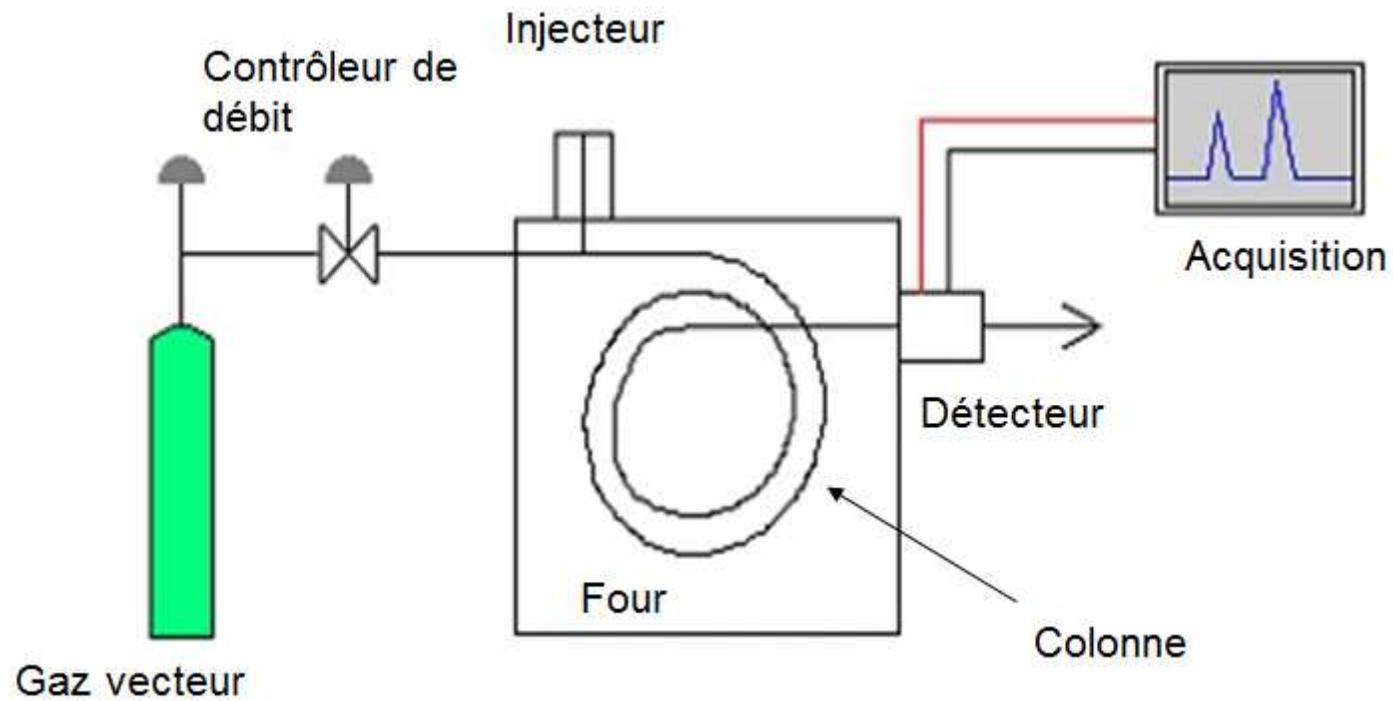
II- colonnes

III- Injecteurs

IV-Détecteurs

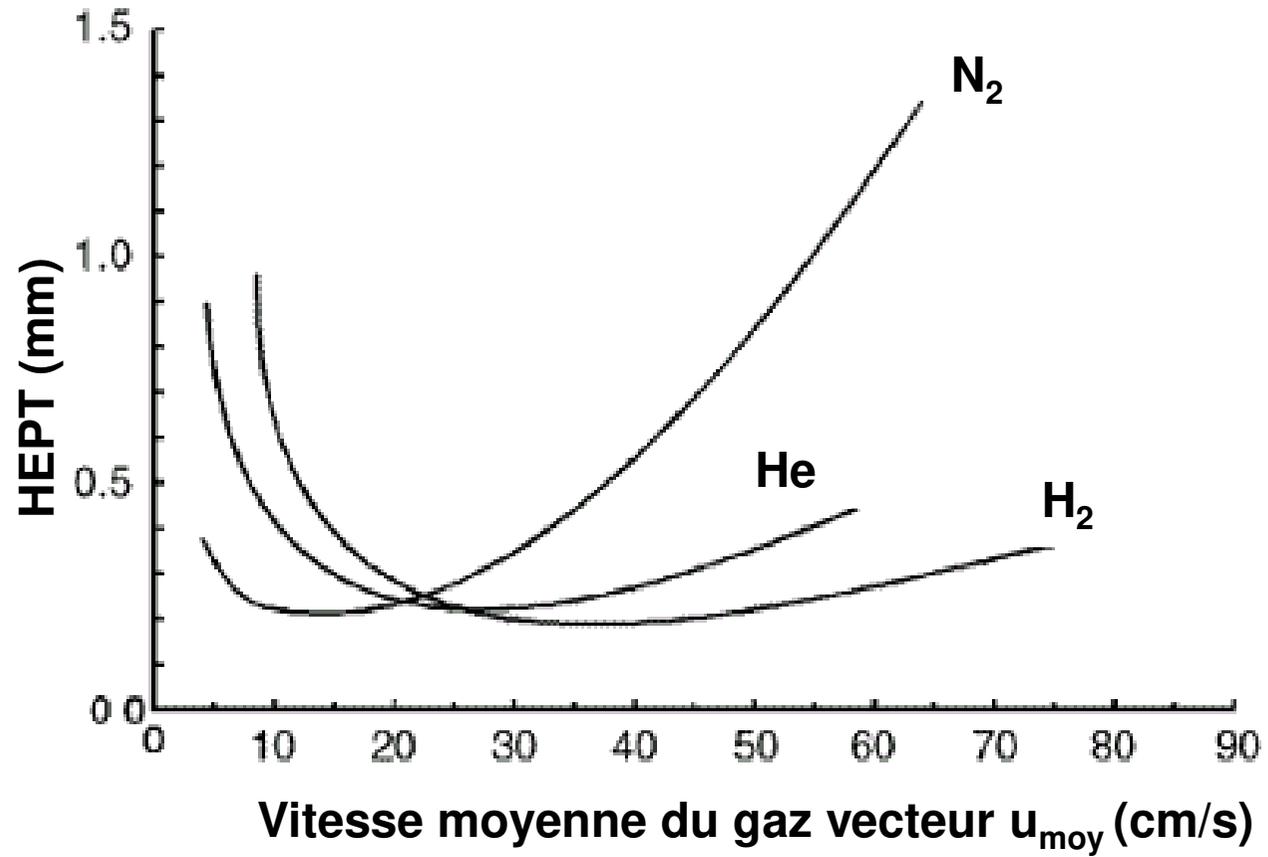
I. Principe Général de la chromatographie en phase gazeuse

A. Schéma de l'appareillage



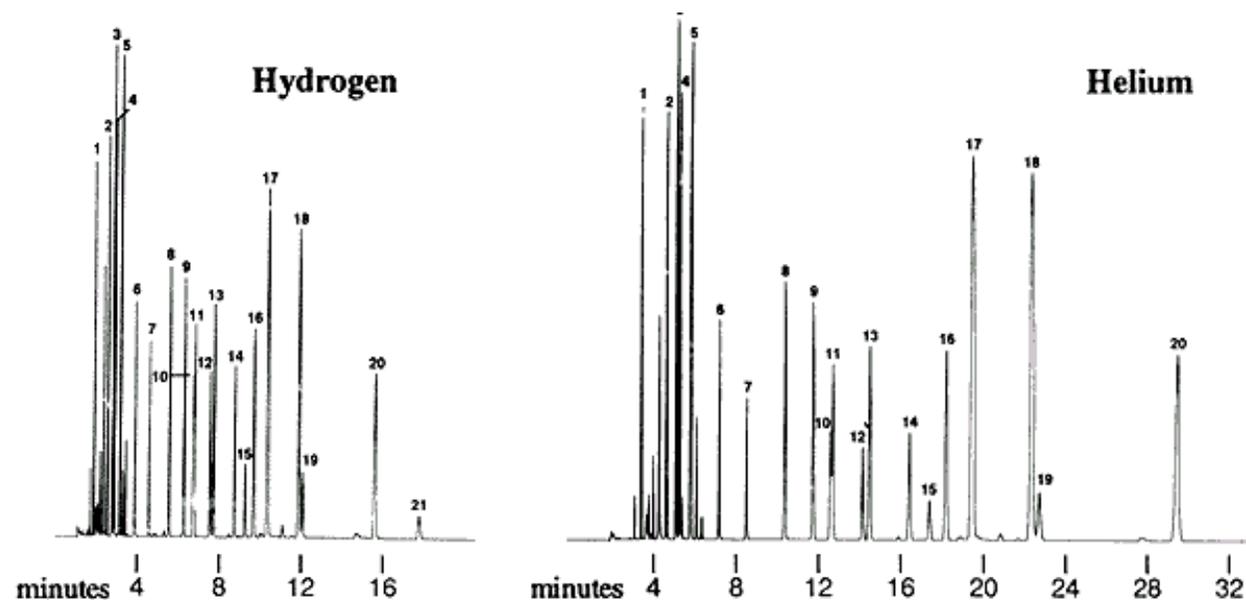
I. Principe Général de la chromatographie en phase gazeuse

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 Rtx®-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 10⁻¹¹ AFS
Split vent flow: 00cm³/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

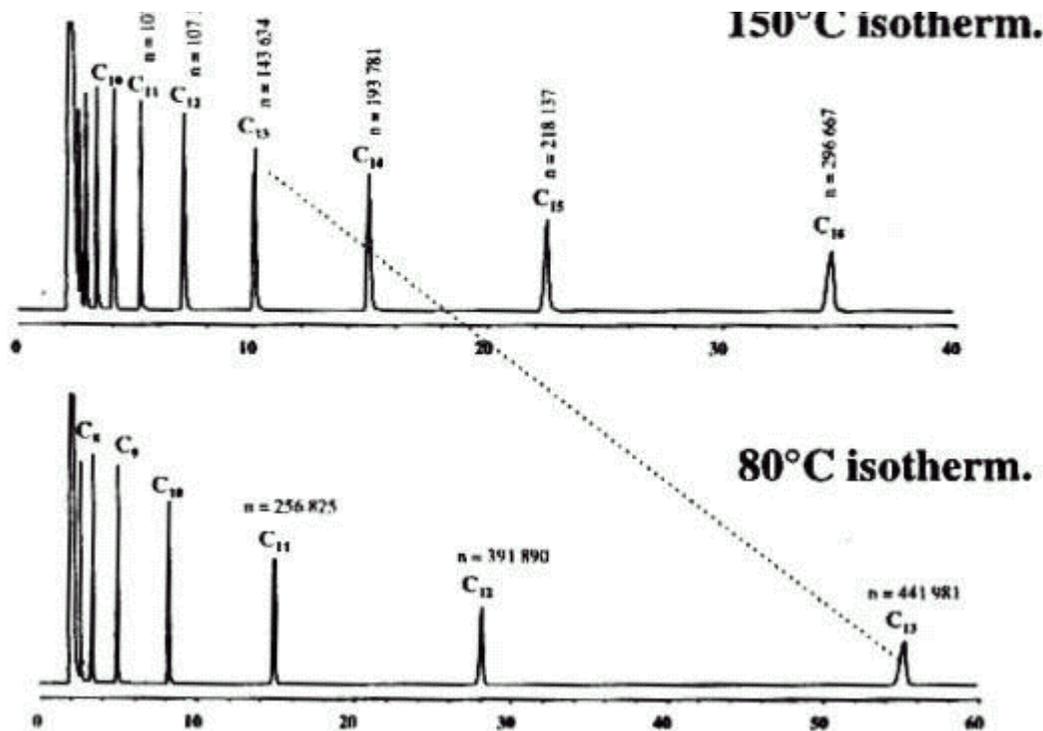
Perte de charge :

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

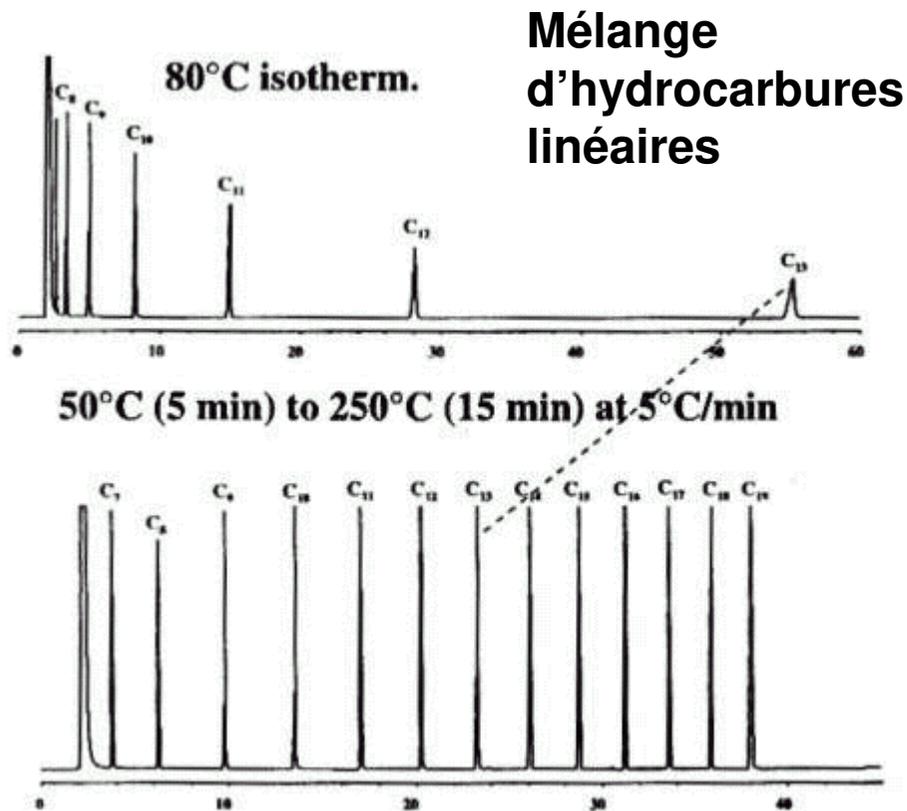
$$\ln(\text{tr}) = A \times \text{NC} + B$$

NC : nombre de carbonnes

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 :

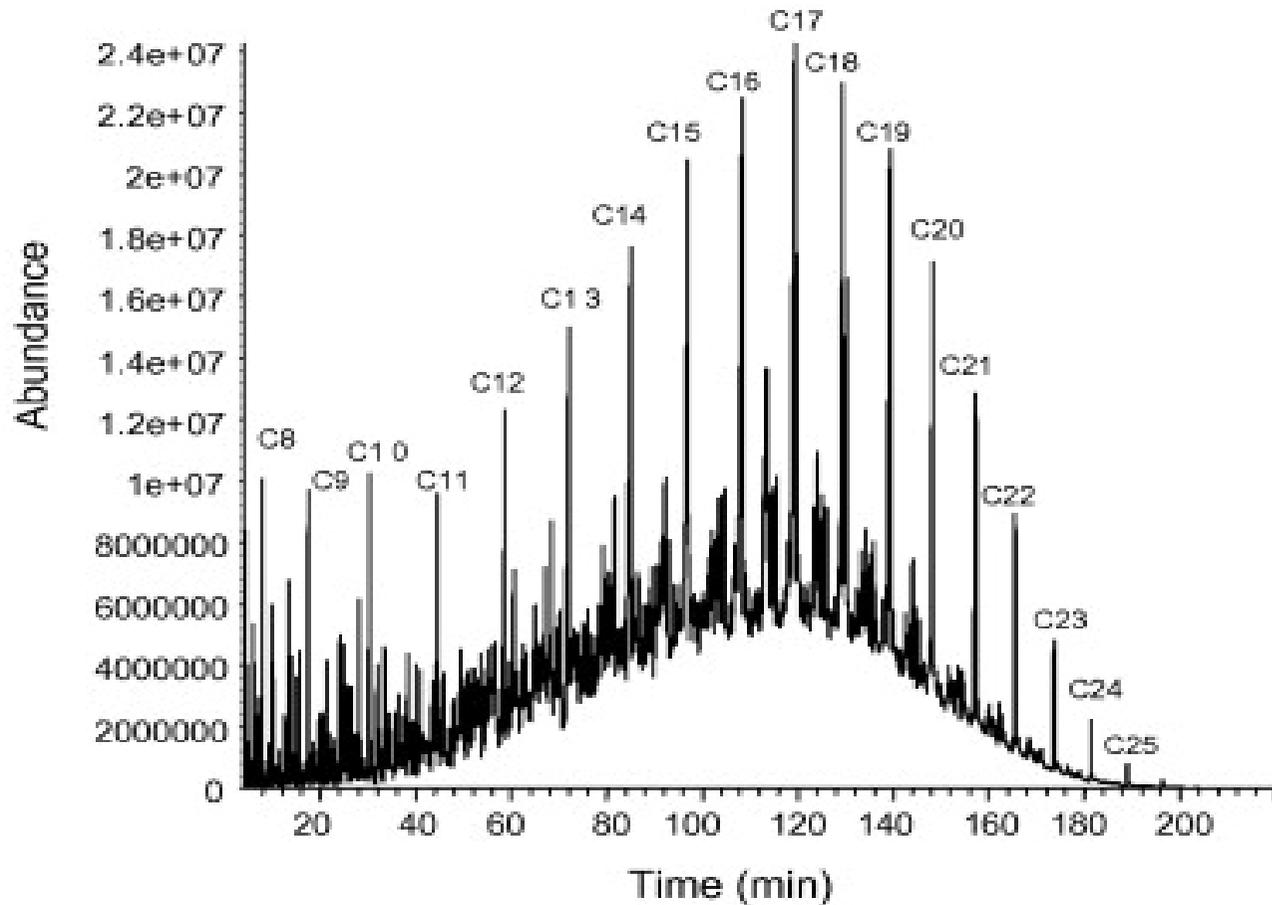
En gradient de T°

$$tr = AxNC + B$$

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

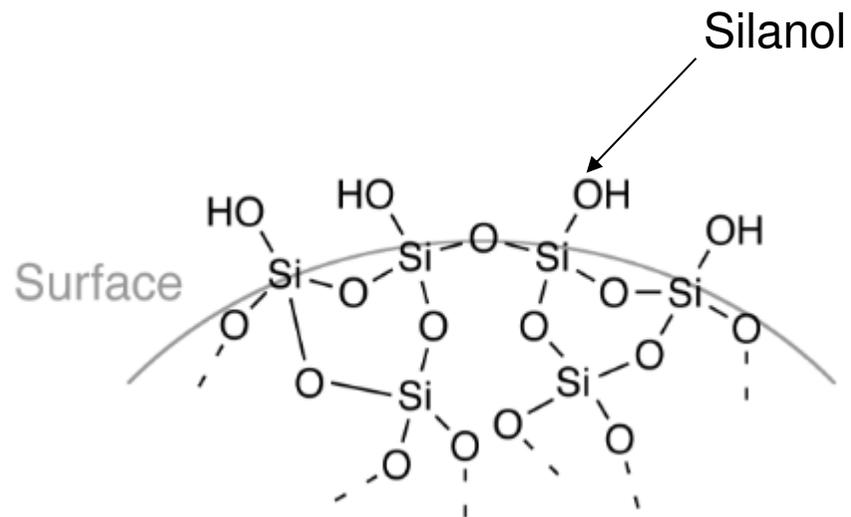
II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

A. Colonne remplie



Colonnes remplies

Colonne capillaire



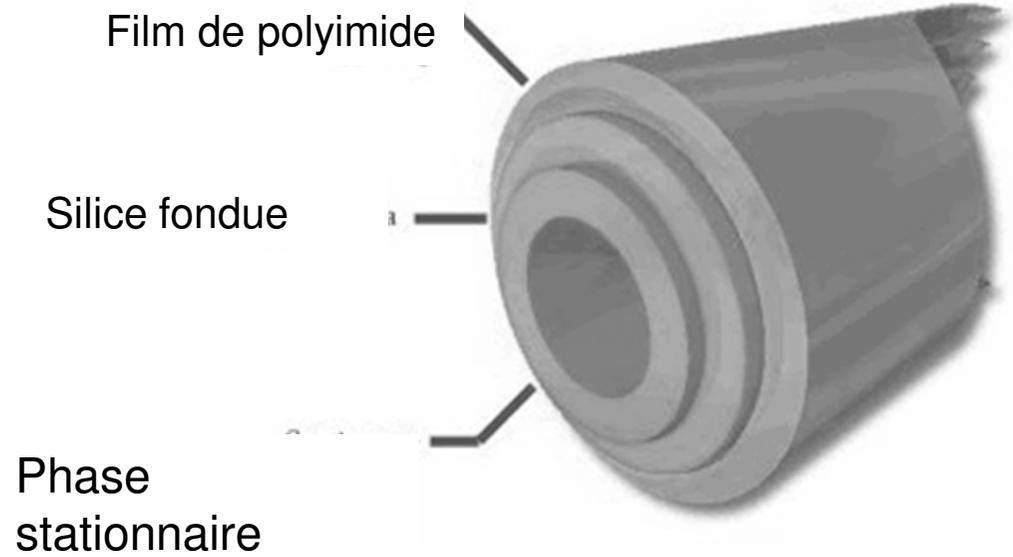
II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

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

d interne (mm)	0.1	0.22	0.25	0.32	0.53
u_{moy} He (cm.s⁻¹)	27-32	25-30	22-27	16-21	11-16
u_{moy} H₂ (cm.s⁻¹)	45-55	45-60	40-45	29-34	20-25
u_{moy} N₂ (cm.s⁻¹)	15-20	12-17	10-15	7-11	4-8
Neff / m	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:

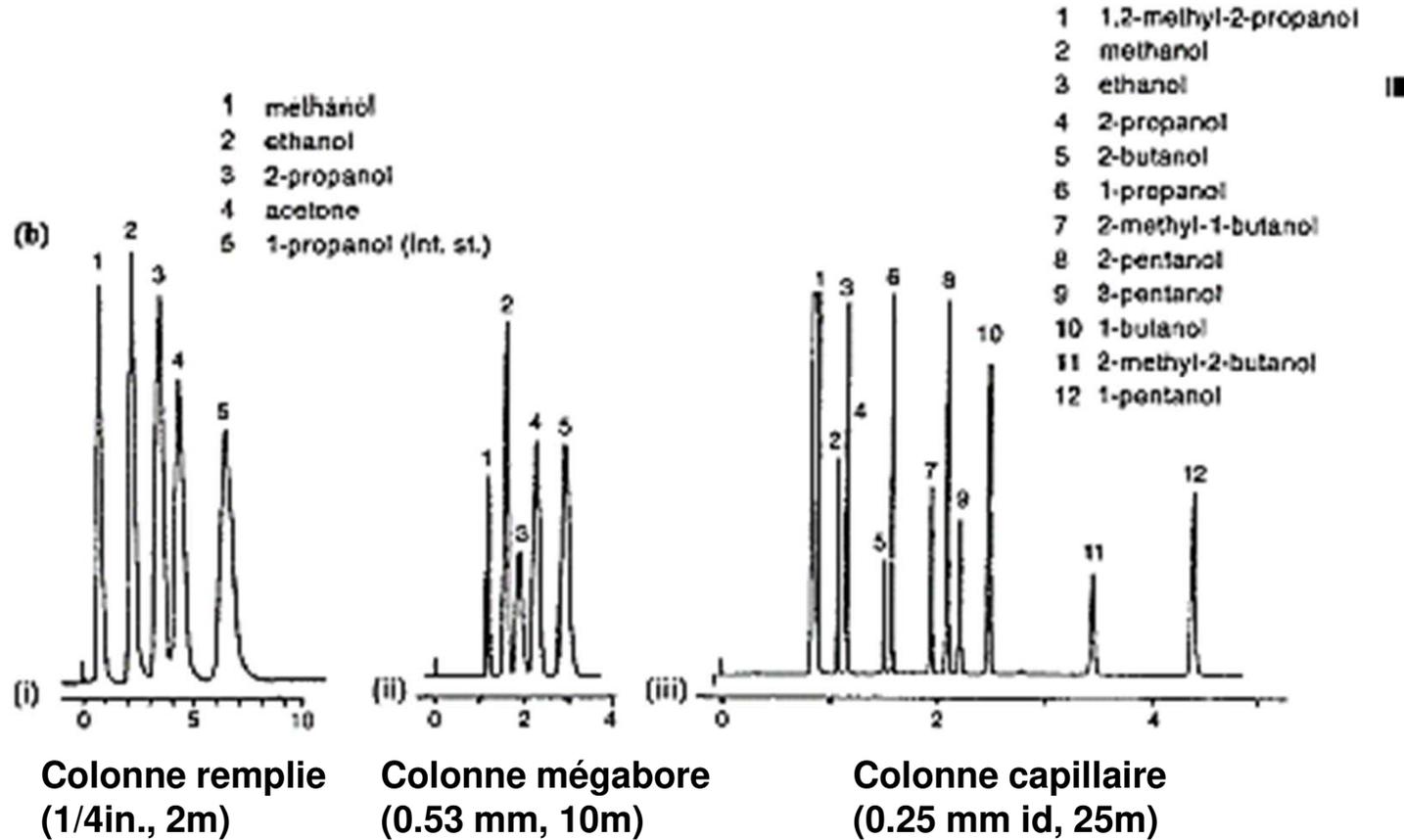
En général, HEPT un peu plus petite (pas d'écoulement tourbillonnaire)

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

II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

B. Colonne capillaire

2. Comparaison avec les colonnes remplies



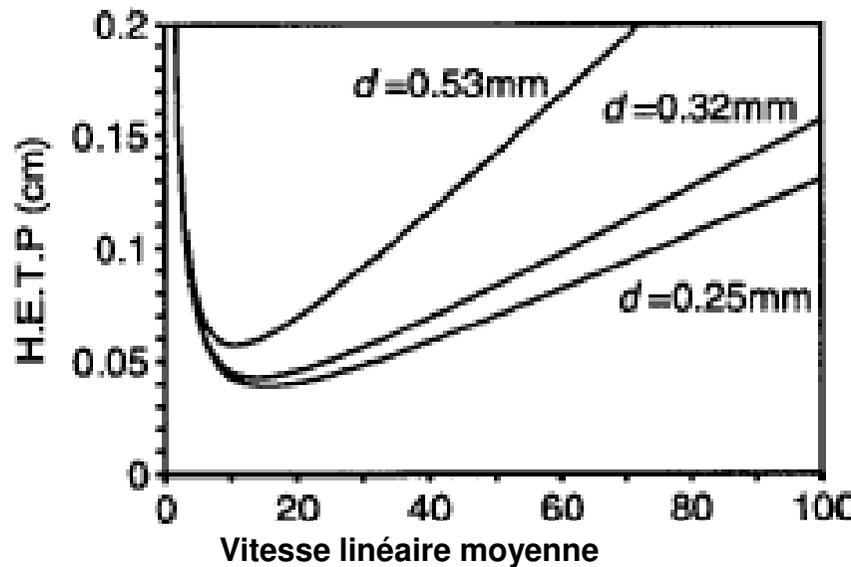
II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

B. Colonne capillaire

3. Influence de la géométrie de la colonne capillaire

- Effet du diamètre sur k'

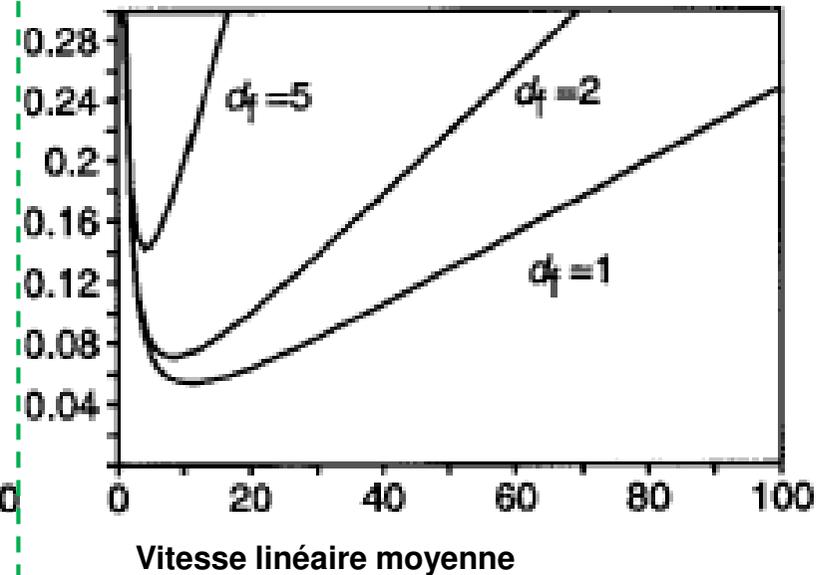
- Effet du diamètre sur HEPT



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 :

	d interne (mm)	e film (μm)	Quantité injectable pour un composant (ng)
	0.1	0.12	1-10
	0.22	0.12	2-50
	0.25	0.25	50-100
	0.32	0.5	150-300
Colonne mégabore	0.53	1.0	1000-2000
Colonne remplie	5	x	10⁵

II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

B. Colonne capillaire

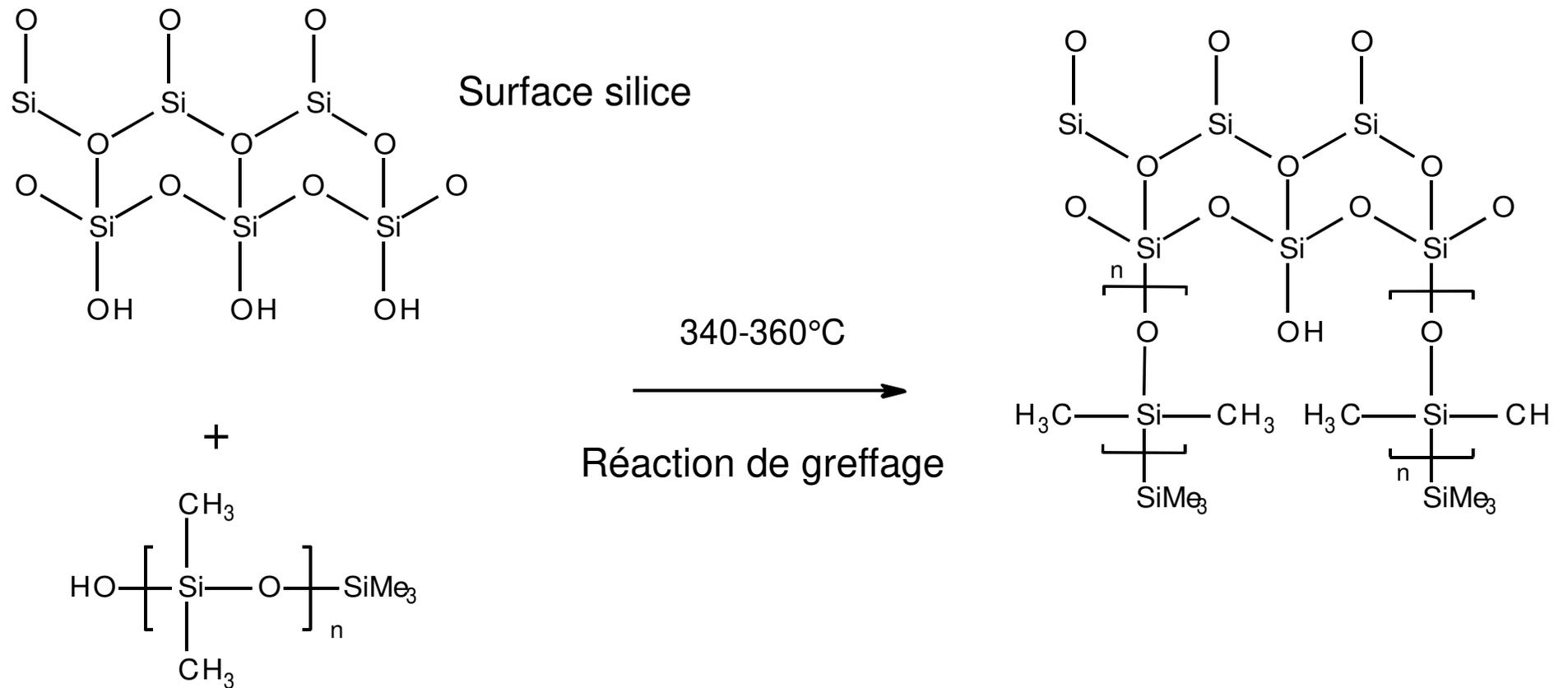
3. Influence de la géométrie de la colonne capillaire

Récapitulatif :

Paramètres		capacité	α	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 ClSiMe_3

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

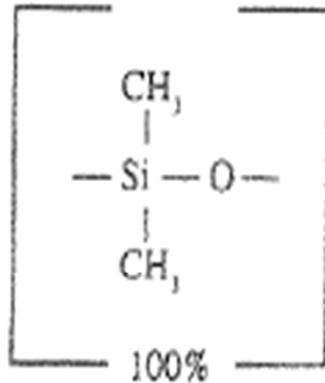
\Rightarrow Parfois, réaction de dérivation de l'analyte

II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

C. Les différentes phases stationnaires

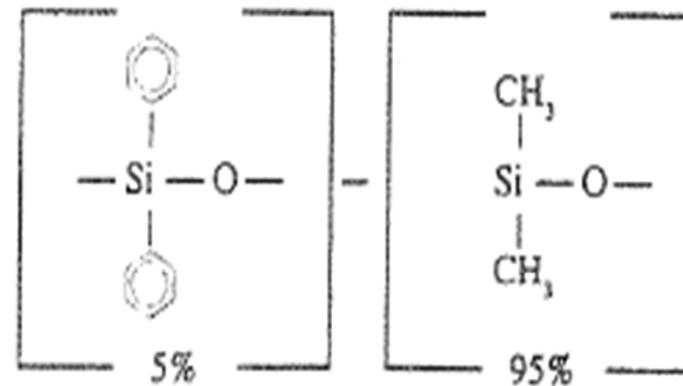
Phases en silicone

Rtx[®]-1
100% dimethyl polysiloxane



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

Rtx[®]-5 / XTI[®]-5
5% diphenyl - 95% dimethyl polysiloxane

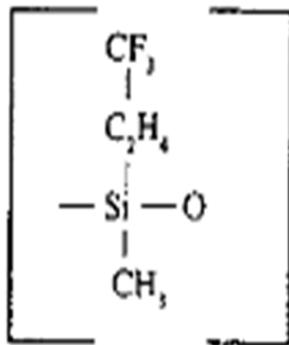


Polarity: non-polar
Uses: flavors, environmental samples,
aromatic hydrocarbons
Temp. limits: -60°C / 340°C XTI[®]: -60°C / 360°C

II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

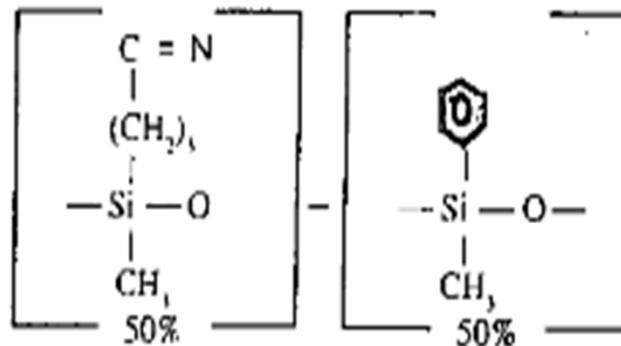
C. Les différentes phases stationnaires

Rtx[®]-200
trifluoropropylmethyl polysiloxane



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

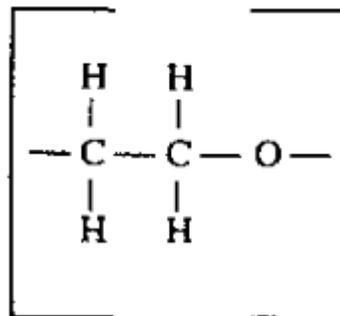
Rtx[®]-225
50% cyanopropylmethyl - 50% phenylmethyl polysiloxane



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

Colonnes PEG

Stabilwax[®]
Carbowax[®] PEG

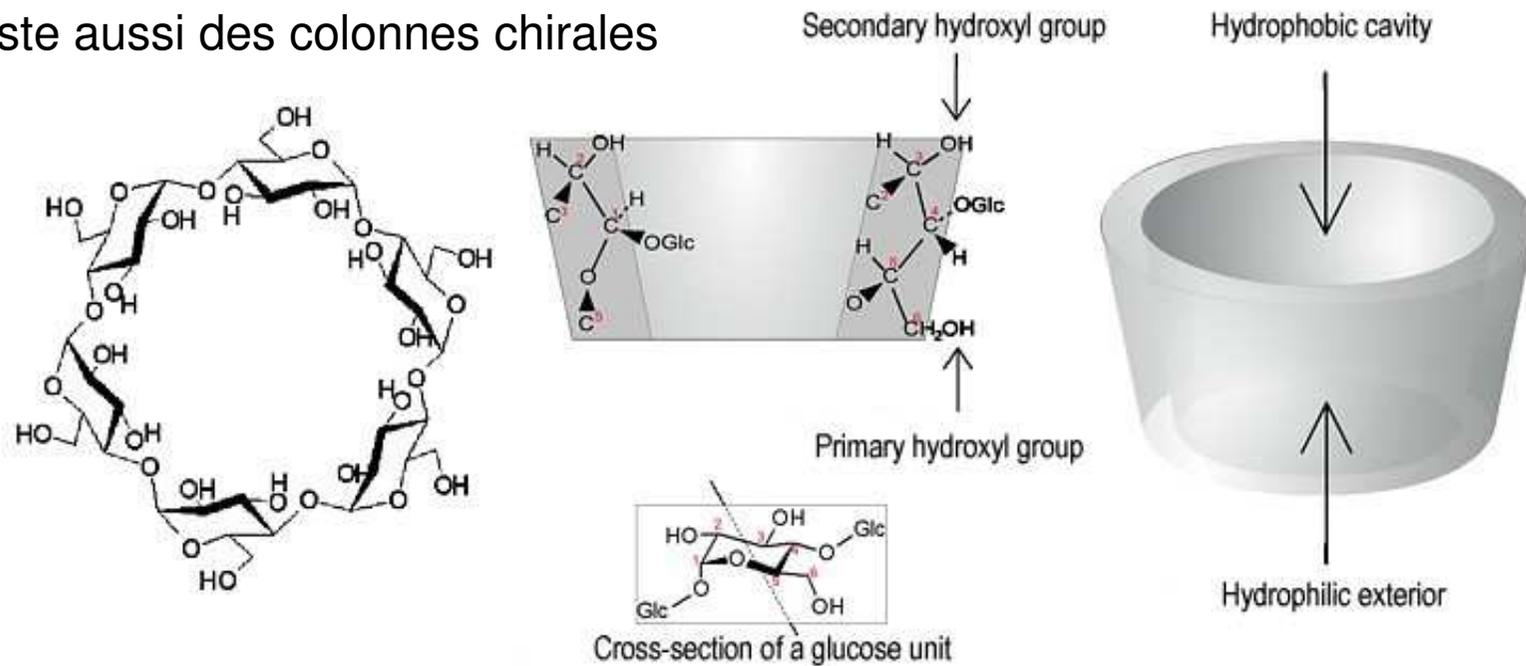


Polarity: polar
Uses: FAMES, flavors, acids, amines, solvents, xylene isomers
Temp. limits: 40°C / 250°C

II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

C. Les différentes phases stationnaires

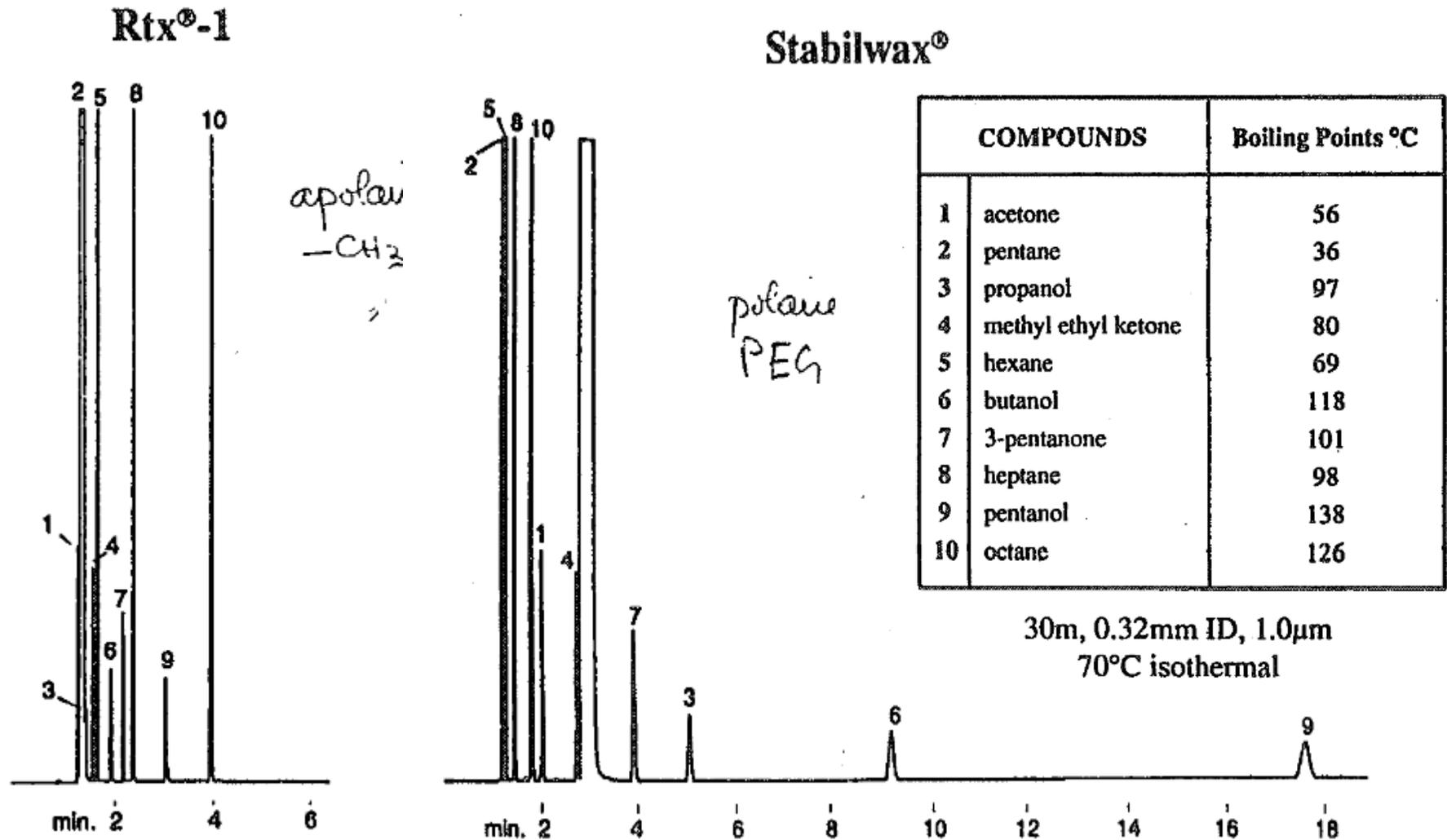
NB1 : il existe aussi des colonnes chirales



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

II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

C. Les différentes phases stationnaires



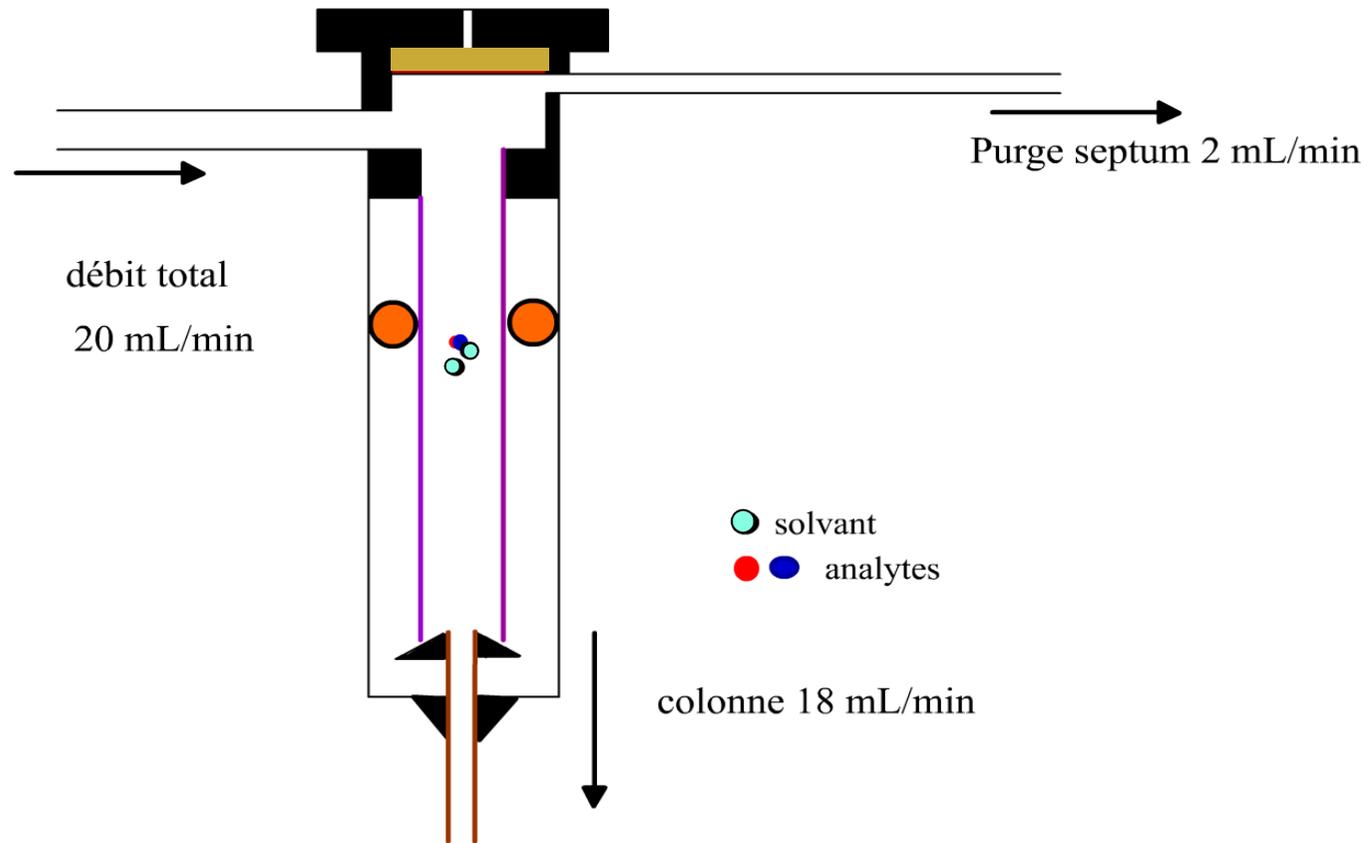
II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

C. Les différentes phases stationnaires

Comment prévoir l'ordre de sortie?

III. Les injecteurs en chromatographie en phase gazeuse

A. Injecteur pour colonne remplie

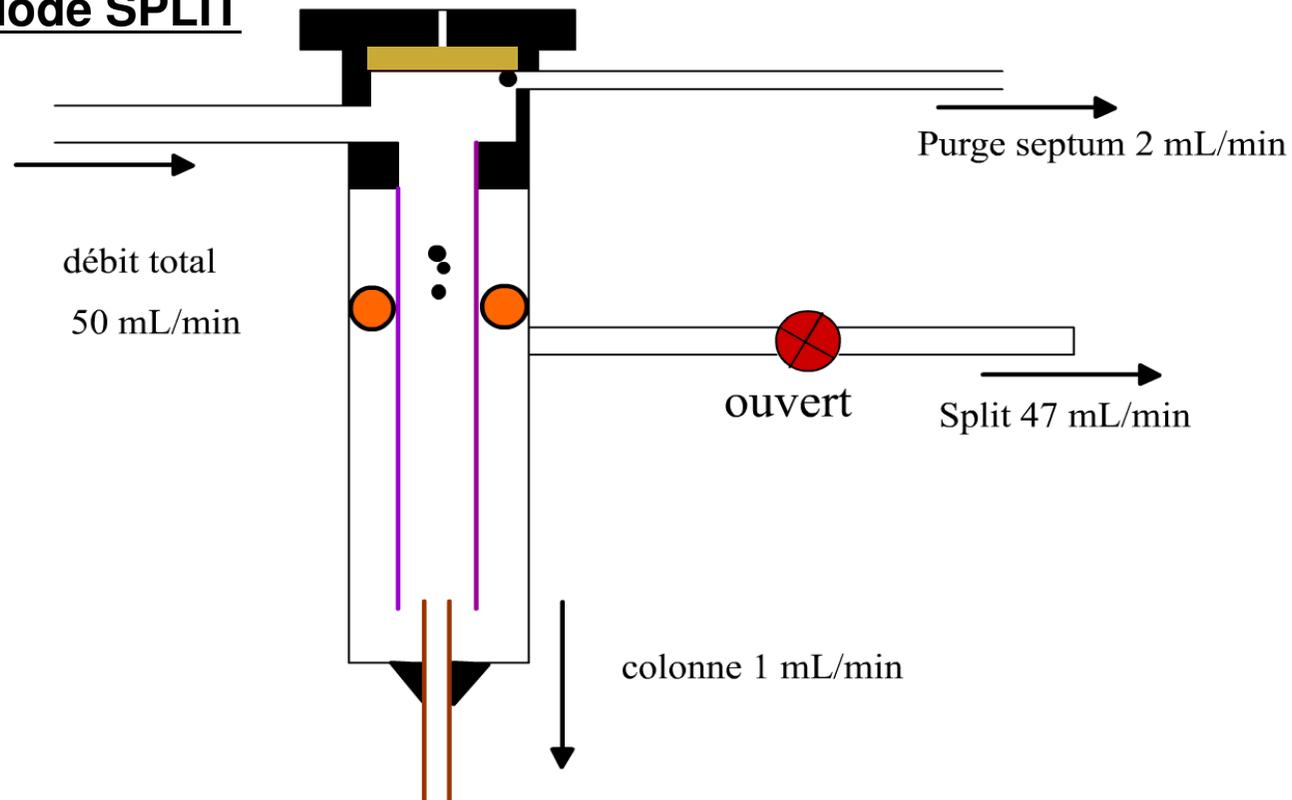


L'injection doit permettre de déposer une quantité raisonnable de composés sur une petite hauteur de colonne

III. Les injecteurs en chromatographie en phase gazeuse

B. Injecteur pour colonne capillaire de type split/splitless

Mode SPLIT

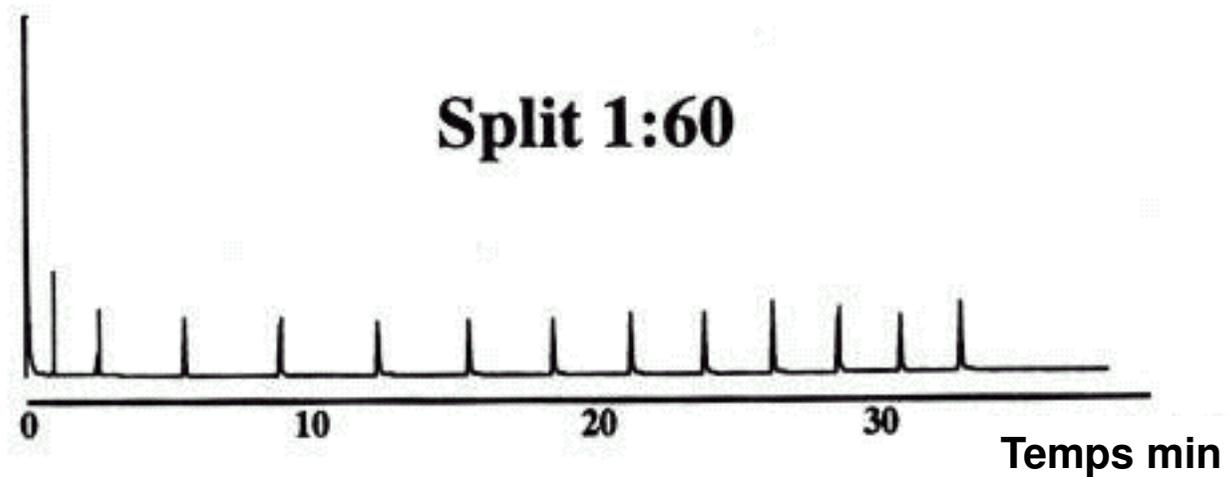
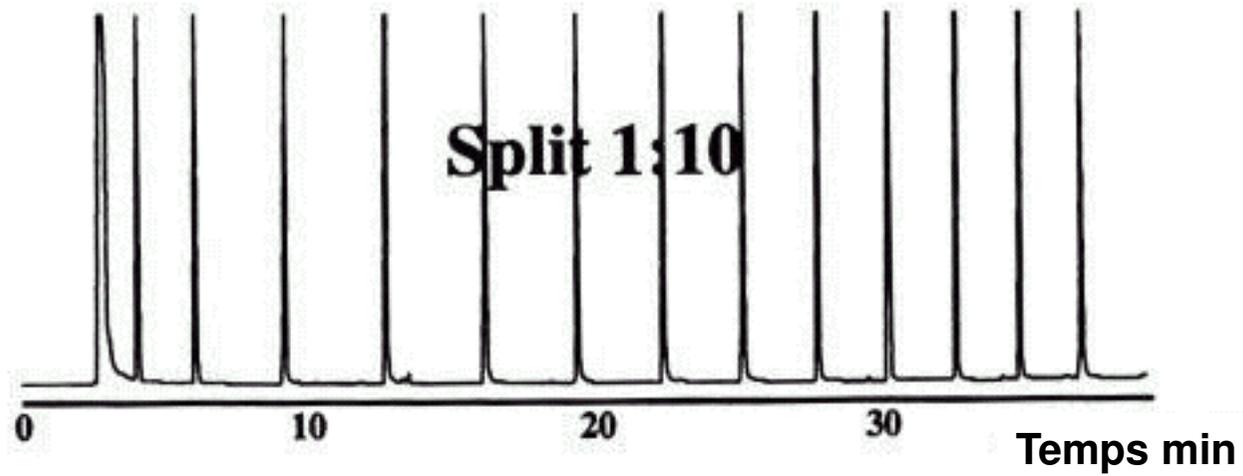


L'injection doit permettre de déposer une quantité raisonnable de composés sur une petite hauteur de colonne

⇒ 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 :

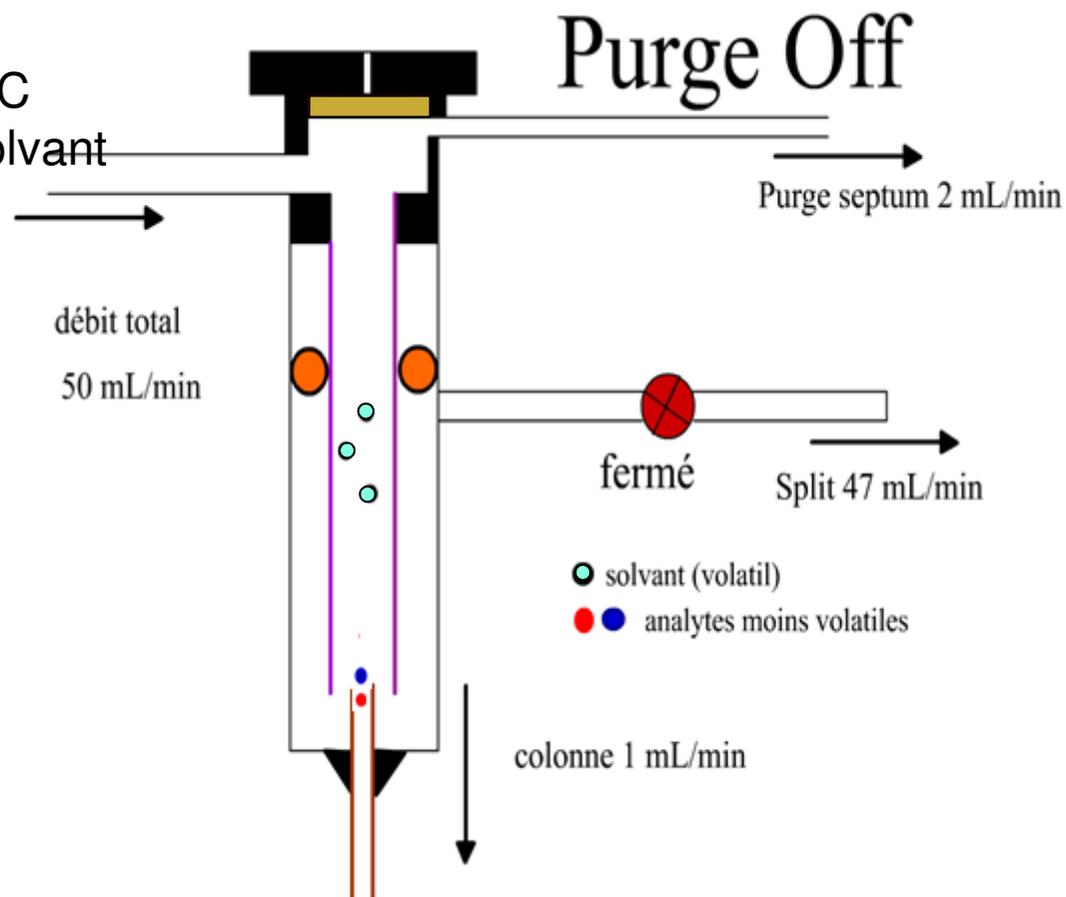
$T_{init} \text{ colonne} \cong T_{eb \text{ solvant}} - 5 \text{ à } 10^{\circ} \text{ C}$

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.



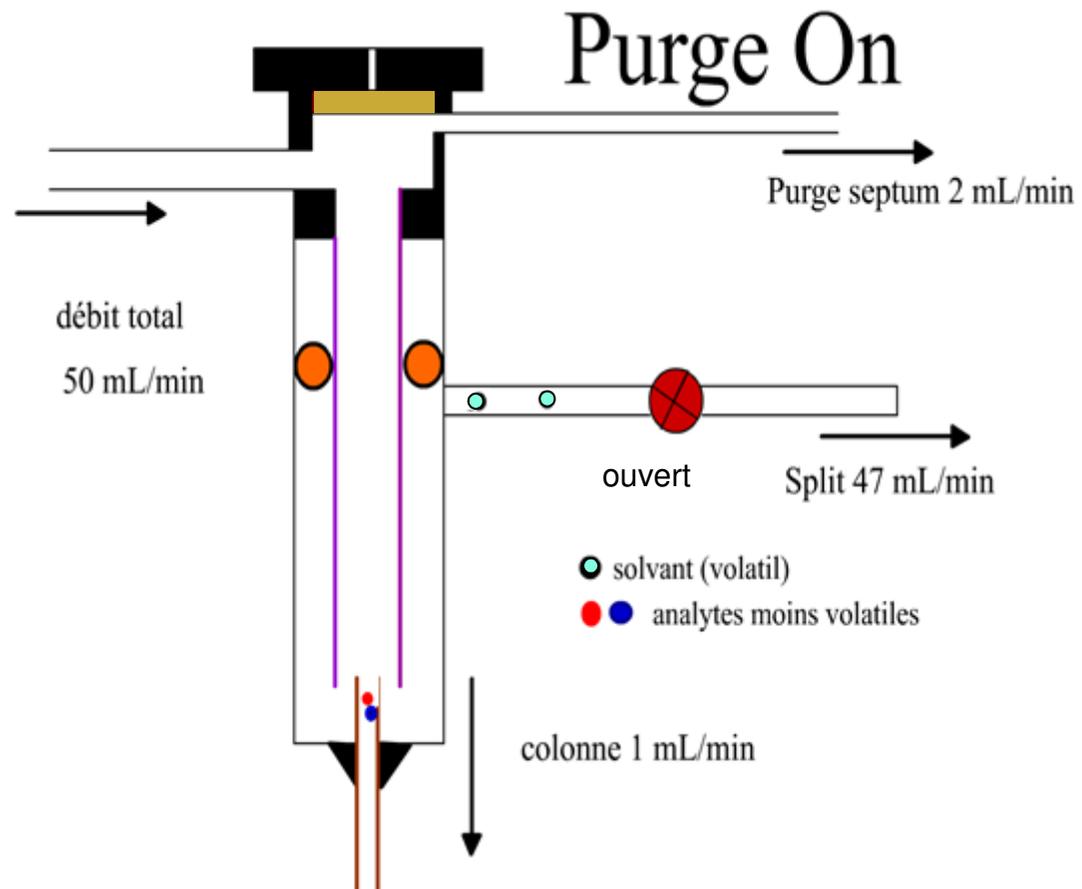
III. Les injecteurs en chromatographie en phase gazeuse

B. Injecteur pour colonne capillaire de type split/splitless

Mode SPLITLESS

Etape 2 : Mode Purge On

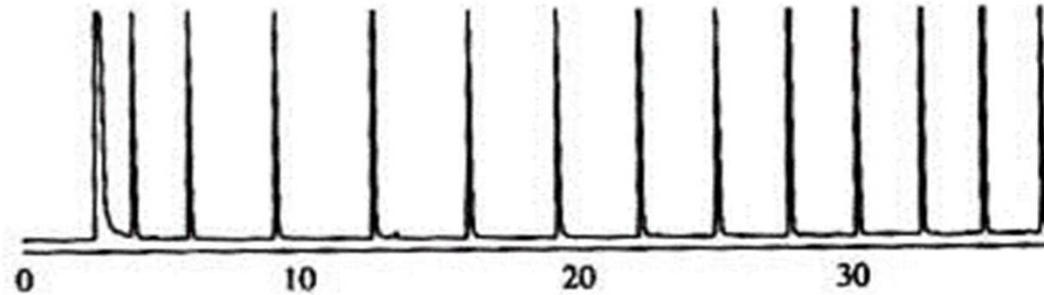
la vanne de split s'ouvre. Cela purge l'insert des produits très volatiles. Puis on programme le four en gradient de température.



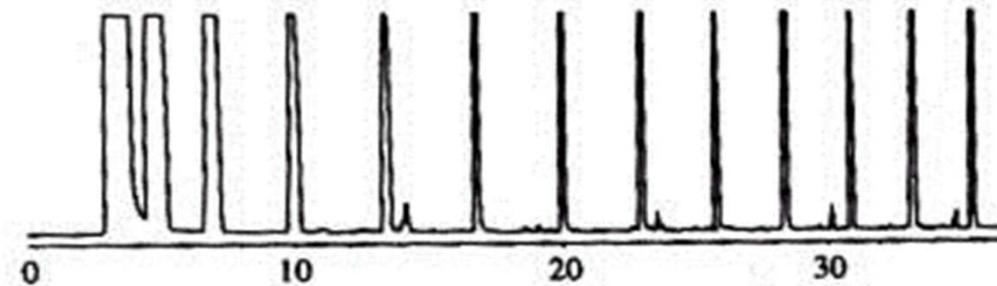
III. Les injecteurs en chromatographie en phase gazeuse

B. Injecteur pour colonne capillaire de type split/splitless

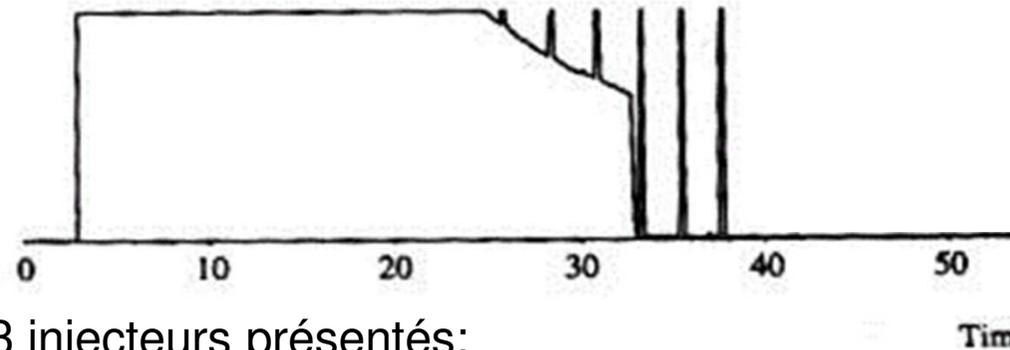
Mode split



Mode splitless



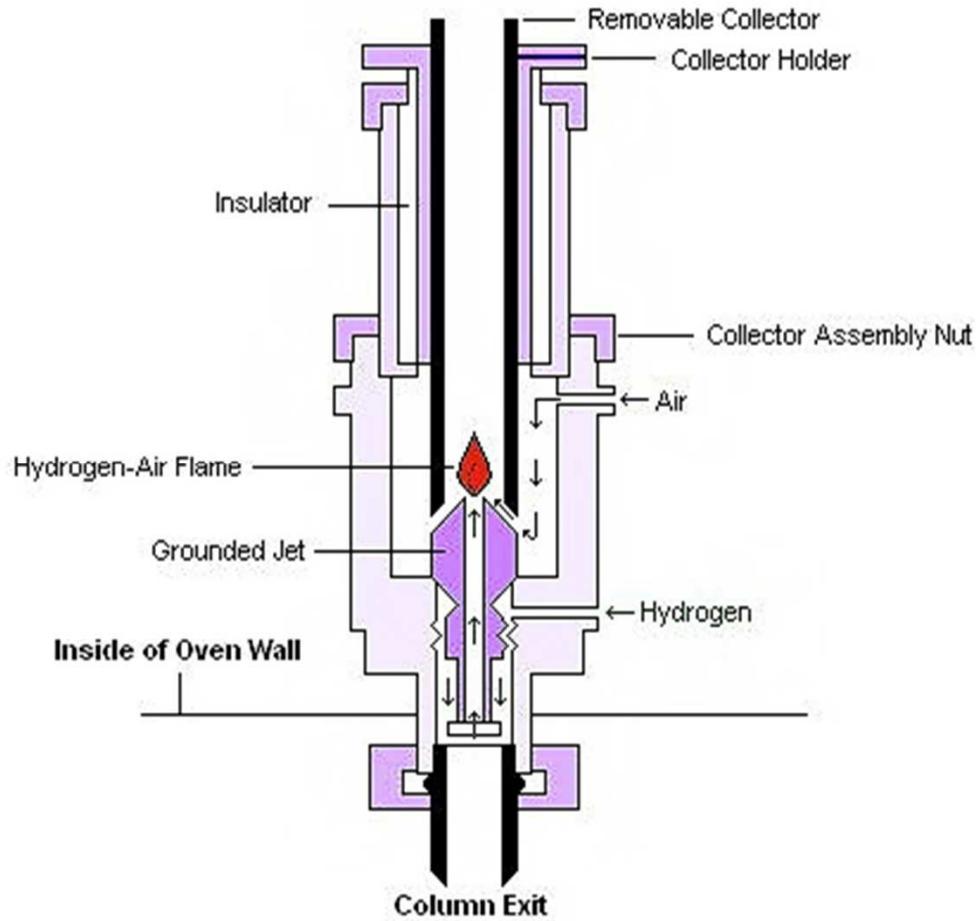
Mode Purge
Off seulement
pas de purge
de l'insert



Problèmes communs aux 3 injecteurs présentés:

IV. Les détecteurs en chromatographie en phase gazeuse

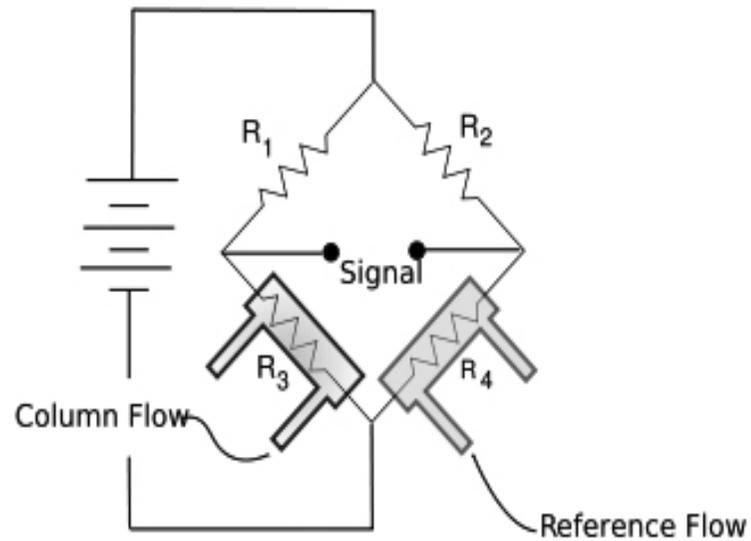
A. Détecteur à ionisation de flamme FID



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

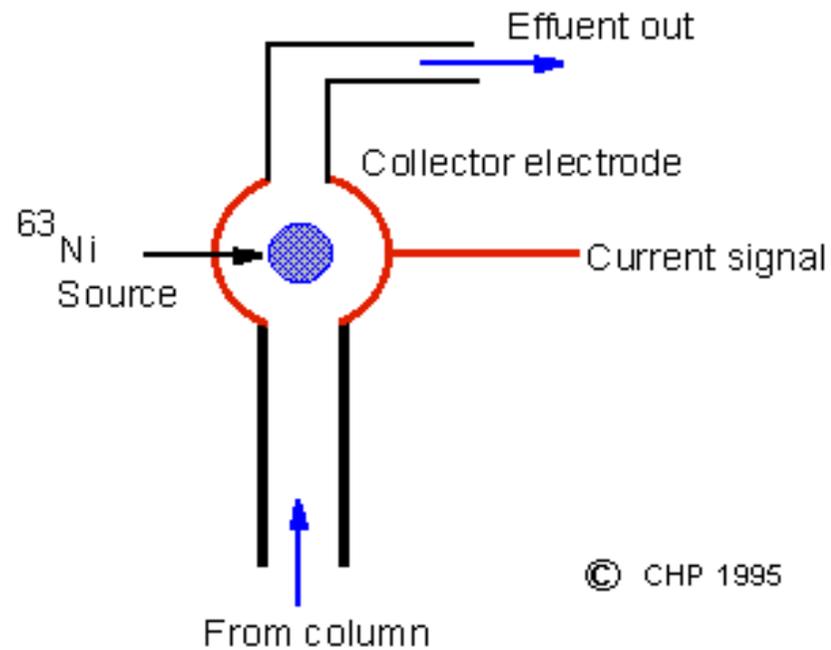
IV. Les détecteurs en chromatographie en phase gazeuse

B. Détecteur à conductivité thermique TCD



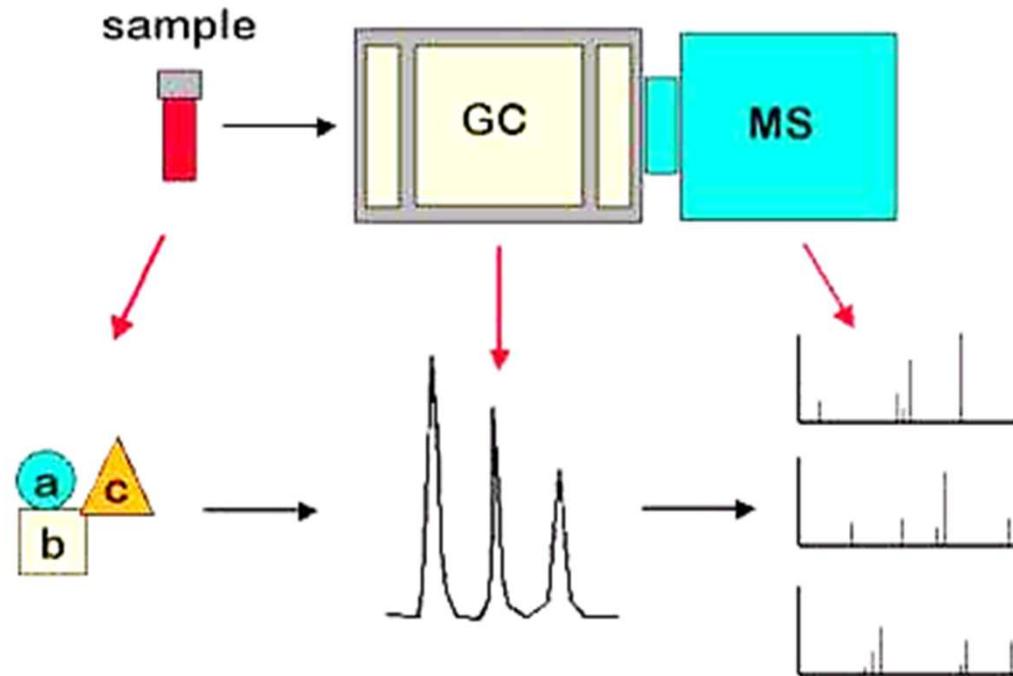
IV. Les détecteurs en chromatographie en phase gazeuse

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
σ_{col}^2	1	10-20
σ_{inject}^2	0.1	100-200
σ_{detect}^2	0.01	1000-2000

Vu précédemment

Lié au type d'injecteur et au volume injecté.

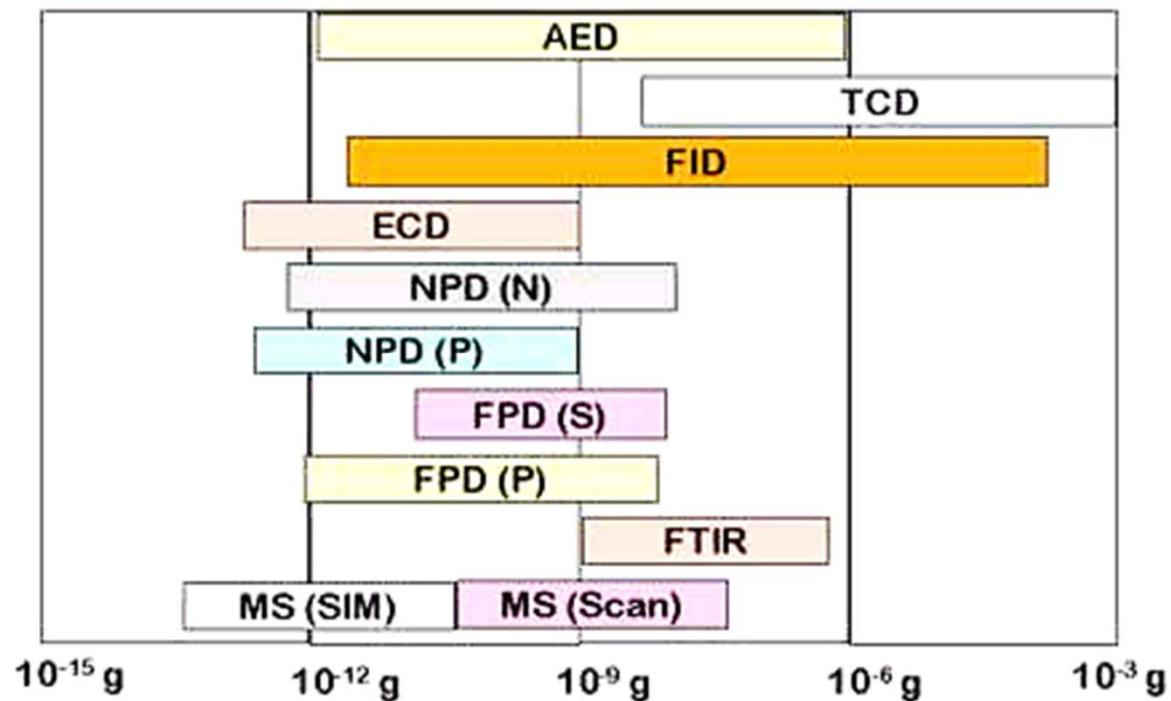
Lié à la géométrie du détecteur et à la fréquence d'acquisition

- 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.

