

Chapitre III.

La chromatographie en phase gazeuse

I. Principe général de la chromatographie en phase gazeuse

- A. Schéma de principe de l'appareillage
- B. Caractéristiques du gaz vecteur
- C. Temps de rétention et température de four

II. La colonne en chromatographie en phase gazeuse

- A. Colonne remplie
- B. Colonne capillaire
 - 1. Structure générale
 - 2. Comparaison avec les colonnes remplies
 - 3. Influence de la géométrie de la colonne capillaire
- C. Les différentes phases stationnaires

III. Les injecteurs en chromatographie en phase gazeuse.

- A. Injecteur pour colonne remplie
- B. Injecteur de type split
- C. Injecteur de type splitless

IV. Les détecteurs en chromatographie en phase gazeuse.

- A. Détecteurs à ionisation de flamme FID
- B. Détecteurs à conductivité thermique TCD
- C. Détecteur à capture d'électron ECD
- D. Couplage à la spectrométrie de masse GC/MS
- E. Comparaison des différents détecteurs.

Exercice

Exercice 1

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

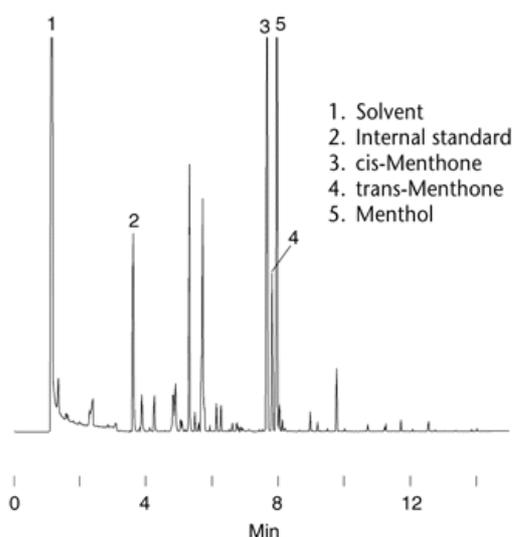
Colonne CPG: PTE-5; 30m x 0,25mm ID; 0,25 μ m film

Four: 60°C (1 min) jusqu'à 230°C à 10°C/min

Phase mobile: hélium, 35cm/sec

Détecteur.: 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 mn, calculer sa constante de partition K dans cette analyse.

Exercice 2

On désire analyser des solvants dans l'eau par chromatographie en phase gazeuse. On utilise pour cela un chromatographe équipé d'un injecteur de type split (taux de split de 1/30) et un détecteur de type ionisation de flamme (FID). L'injecteur est chauffé à 300°C et le détecteur à 300°C également. On injecte 0,3 μ L.

On souhaite analyser par cette technique les solvants suivants :

Produits	Teb	concentration
Ethylene glycol HOCH ₂ CH ₂ OH	197,3°C	100 mg/L
diethyleneglycol HO(CH ₂ CH ₂ O) ₂ H	245°C	100 mg/L
Triethyleneglycol HO(CH ₂ CH ₂ O) ₃ H	285°C	100 mg/L
Diethyleneglycol monomethyl ether HO(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃	194°C	100 mg/L

Expérience 1 :

Colonne Stabilwax (polyéthyléneglycol), 30 m, 0.32mm, 0.25 μ m. T=180°C.

Produits	tr (min)	w _{1/2}
1	2.05	0.12
2	2.35	0.13
3	3.44	0.17
4	3.68	0.19

Expérience 2 :

Colonne Stabilwax (polyéthyléneglycol), 30 m, 0.32mm, 0.25 μ m. T=160°C.

Produits	tr (min)
1	2.67
2	2.89
3	3.78

4	4.23
---	------

Expérience 3 :

Colonne Stabilwax (polyéthylenglycol), 30 m, 0.32mm, 1 μ m. T=180°C.

Produits	tr (min)
1	2.65
2	3.85
3	8.21
4	9.17

- 1) Attribuer l'ordre de sortie des différents produits en justifiant.
- 2) On injecte 0.3 μ L de méthane (composé non retenu par la colonne). On observe un pic à $t_r=1.85$ min. Quelle est la vitesse linéaire moyenne en cm/s du gaz vecteur ?
- 3) Sur une colonne 100% polydiméthylsiloxane, quel serait l'ordre de sortie des produits ?
- 4) Comparer les expériences 1 et 2. Expliquer les différences observées.
- 5) Comparer les expériences 1 et 3. Expliquer les différences observées. Comment évolue le nombre de plateaux théoriques entre ces deux expériences ? justifier
- 6) A l'aide de k' , estimer la valeur du coefficient de partage de l'éthylène glycol lors de l'expérience 1. En déduire le temps de rétention que l'on obtiendrait sur une colonne de même nature et taille mais d'épaisseur de phase fixe 2 μ m. On supposera le temps mort peu impacté par ce changement.
- 7) Calculer la quantité de produit de chaque composé introduite réellement sur la colonne.
- 8) Pourquoi l'eau ne donne pas de réponse sur le chromatogramme ?
- 9) Si il fallait développer une méthode par injection en splitless, comment faudrait-il si prendre (température colonne, injecteur...) ? expliquer le principe et l'intérêt de cette méthode.
- 10) En mode splitless, on obtient les résultats suivants :

Colonne Stabilwax (polyéthylenglycol), 30 m, 0.32mm, 0.5 μ m. T=180°C

Produits	tr (min)	w _{1/2}
1	2.05	0.34
2	2.35	0.35
3	3.44	0.22
4	3.68	0.19

Commentez les valeurs de w_{1/2} obtenues.

- 11) On souhaite réaliser l'analyse en gradient de température en mode split, on teste deux gradients :
 - 180°C puis 10°C/min jusqu'à 300°C
 - 180°C puis 20°C/min jusqu'à 300°C
 Donner l'allure des chromatogrammes obtenus dans chacun des cas.