

EC CHRO

Examen de Chromatographie

Durée : 2h00

Documents autorisés : formulaire, cours (papier ou moodle)

Ne pas mettre votre nom sur votre copie. Déposer votre travail sur moodle dans le cours de chromatographie, devoir Evaluation CFI3 2020

I. CPG

Les mercaptans sont des composés particulièrement odorants et ceci à de très faibles teneurs. Ils sont pour cette raison particulièrement surveillés. On s'intéresse à plusieurs d'entre eux dont les caractéristiques sont données ci-dessous.

Composés	Formule semi-développée	T eb (°C)
Ethanethiol	CH ₃ CH ₂ SH	35°C
Butanethiol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ SH	98°C
Propanethiol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ SH	68°C
Sulfure d'hydrogène	H ₂ S	-60°C

Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

Colonne capillaire RTx1 (apolaire) L=60m, diamètre interne=0.32mm, épaisseur du film de phase stationnaire= 7 µm. Injection en mode split (taux de split 1:5). Température de l'injecteur 50°C. Température de la colonne 50°C puis 15°C/min jusqu'à 200°C. Détecteur FID : détecteur à ionisation de flamme.

I-A) Développement de méthode

On injecte 100 µL de gaz d'un mélange comportant les 4 composés.

On observe les temps de rétention suivants :

attribution	tr (min)	$\omega_{1/2}$ (min)
A	1,22*	0,05*
B	3.54	0,11
C	8.31	0,25
D	11.54	0,31

*Détecté avec un autre type de détecteur.

I-A-1) Donner les noms des composés A, B, C et D en justifiant.

I-A-2) La vitesse moyenne du gaz vecteur (hélium) est de 103 cm/s, en déduire la valeur du temps mort avec une hypothèse à préciser.

I-A-3) Calculer le facteur de rétention k' de A et B ainsi que la sélectivité α_{AB} .

I-A-4) Calculer la résolution entre les pics A et B. Conclusion?

I-A-5) Calculer le nombre de plateaux théoriques du pic B.

I-A-6) On garde la même colonne mais de 10 m de long.

- a) La séparation dans les mêmes conditions serait-elle bonne pour les pics A et B ?
- b) Quel serait le temps mort ?
- c) En déduire les temps de rétention des différents produits.

I-A-7) Donner l'évolution de k' et N en le justifiant si :

- a) le diamètre de la colonne diminue
- b) l'épaisseur du film de phase stationnaire diminue.

8) Donner l'évolution de k' si la température initiale de la colonne baisse

I-B / Analyse quantitative.

On souhaite analyser un mélange gazeux comportant les espèces A, B, C et D par chromatographie en phase gazeuse en utilisant la méthode chromatographique décrite au A.

On injecte 100 μ L de gaz d'une solution de référence dont la composition est connue et on obtient les aires suivantes :

Produit	Concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Aire
A	2100	Non détecté
B	2100	5123
C	1300	3156
D	4500	10923

L'injection de 200 μ L du mélange inconnu conduit aux aires suivantes :

Produit	Aire
A	Non détecté
B	2345
C	5432
D	6345

I-B-1/ Quelle est la quantité de B dans le gaz de référence réellement introduite dans la colonne (en pg)?

I-B-2/ Pourquoi le composé A n'est pas détecté ? Proposer un détecteur qui pourrait le détecter.

I-B-3/ Déterminer les concentrations de B dans le mélange inconnu.

II. Analyse d'acides organiques dans le sol

Une méthode de dosage et d'extraction est mise au point.

Composé	Formule semi-développée
Acide acétique	CH ₃ COOH
Acide méthanoïque	HCOOH
Acide butanoïque	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH
Acide propanoïque	CH ₃ CH ₂ COOH

On étudie la séparation des composés présentés ci-dessus par HPLC.

On injecte une solution contenant les quatre acides en HPLC sur une colonne Atlantis C18 (Waters) de longueur 250 mm, de diamètre 4.6 mm et de taille de particules 5µm.

Expérience 1 :

Phase mobile : 100% eau pH=2.7

Température 30°C

Débit : 0.8 ml/min

Temps de rétention (min)	Pic
4.74	1
8.21	2
22.53	3
35.12	4

Expérience 2 :

Phase mobile : 95% eau/ 5% MeOH pH=2.7

Température 30°C

Débit : 0.8 ml/min

Temps de rétention (min)	Pic
4.66	1
6.99	2
15.97	3
25.76	4

Expérience 3 :

Phase mobile : 95% eau /5% ACN pH=2.7

Température 30°C

Débit : 0.8 ml/min

Temps de rétention (min)	Pic
4.56	1
6.02	2
13.21	3
22.53	4

II-A/ Développement de la méthode analytique

1. Identifier les produits 1, 2, 3 et 4 grâce aux résultats de l'expérience 1.
2. Expliquer l'évolution des temps de rétention entre les expériences 1 et 2.
3. Expliquer l'évolution des temps de rétention entre les expériences 2 et 3.

4. Que se passerait-il si on passait à une colonne de 100 mm de long (effet sur les temps de rétention et sur le nombre de plateaux théoriques) ? Qu'en serait-il de la pression en tête de colonne ? justifier.
5. Quel détecteur est le plus approprié pour l'analyse de ces produits et pourquoi ?

II-B/ Dosage

On réalise le dosage des acides extraits d'un sol avec les conditions 3. Pour ce faire on réalise une calibration externe à un point grâce à une solution de référence à 60 mg/L en chacun des acides et on s'intéresse aux résultats obtenus avec l'acide propanoïque. La solution est injectée trois fois, on obtient les résultats suivants :

Injection	Aire de l'acide propanoïque
Injection 1	1673
Injection 2	1728
Injection 3	1688

(1) Préparation de la solution à analyser : On prélève 1 mL de solution obtenue par extraction d'un sol à analyser que l'on verse dans une fiole de 10 mL. On complète avec un mélange 95% eau /5% ACN pH=2.7. On injecte la solution. Ce protocole est réalisé 3 fois. On obtient les résultats suivants :

Injection échantillon	Aire
Injection 1 échantillon	2117
Injection 2 échantillon	2083
Injection 3 échantillon	2107

Test de contrôle : On réalise le protocole (1) sur une solution certifiée à 0,62 mg/mL. On obtient le résultat suivant.

Injection échantillon	Aire
Injection contrôle 1	1706
Injection contrôle 2	1725
Injection contrôle 3	1693

II-B-1/ Comment pourrait-on s'assurer de la sélectivité de la méthode ?

II-B-2/ Expliquer pourquoi la méthode de calibration externe est bien applicable dans cette étude.

II-B-3/ A l'aide de l'injection de contrôle, estimer la justesse de la méthode.

II-B-4/ Quelle est la teneur en mg/mL d'acide propanoïque dans la solution d'extrait de sol ?