



Chapitre IV

La chromatographie en phase gazeuse-CPG

IV-1-Introduction.

IV-2-Description de l'appareil CPG.

IV-3-Gaz vecteur.

IV-4-Introduction de l'échantillon.

IV-5-Injecteurs et types des injecteurs.

IV-6-Enceinte thermostatée.

IV-7-Colonnes et types des colonnes.

IV-8-Phases stationnaires.

IV-9-Principaux détecteurs.

IV-10-Analyse qualitative/Analyse quantitative.

IV-1-Introduction:

- ❖ **La chromatographie en phase gazeuse (CPG)** est une technique très répandue, dans le domaine industrielles ou la recherche scientifique, son développement est dû, principalement, a plusieurs avantages:
 - ✓ *à son extrême sensibilité*
 - ✓ *à sa polyvalence*
 - ✓ *aux possibilités d'automatisation*
 - ✓ *à la rapidité de mise au point des analyses nouvelles*
- ❖ Cependant, l'utilisation de la **CPG** se fait sur des composés qui doivent être à l'état gazeux, l'analyse des liquides ou solides impose de pouvoir les transformer à l'état de vapeur par chauffage. Ce qui présente l'inconvénient majeur de cette techniques puisqu'elle limite son emploi à l'étude des composés moléculaires thermostables et suffisamment volatils. On distingue de type de **CPG** selon la phase stationnaire:
 - ✓ **La chromatographie gaz-liquide** : *la phase stationnaire est un liquide immobilisé sur un support solide par imprégnation ou par greffage.*
 - ✓ **La chromatographie gaz-solide** : *la phase stationnaire est un solide poreux, réservé à l'analyse de mélanges de gaz ou de liquides à bas points d'ébullition.*

IV-2-Description de l'appareil CPG:

- ❖ Un appareil de **CPG** réunit les compartiments suivants: **injecteur**, **colonne**, **détecteur** et un **four** thermostaté qui permet de porter la colonne à une température bien déterminé. La phase mobile qui entraîne l'échantillon dans la colonne est un gaz, appelé **gaz vecteur**. Les débits, contrôlés avec précision, permettent une grande reproductibilité des temps de rétention.



- ❖ L'analyse débute à l'instant où on introduit une très petite quantité de l'échantillon, sous forme liquide ou gazeuse, dans l'**injecteur**, qui a la double fonction de le porter à l'état de vapeur et de l'amener dans le flux gazeux en tête de la **colonne**. Celle-ci se présente comme un tube de faible section enroulé sur lui-même, de 1 à plus de 100 m de longueur. Cette colonne est placée dans une **enceinte à température régulée**. La phase gazeuse qui a traversé la colonne passe dans un **détecteur** avant de sortir à l'air libre.

IV-3-Gaz vecteur:

- ❖ On utilise comme phase mobile l'un des trois gaz suivants : l'hélium, le diazote ou le dihydrogène. Ils proviennent soit d'un cylindre sous pression soit d'un générateur (électrolyse de l'eau pour H₂ et séparation de l'air pour N₂),
- ❖ Ce gaz vecteur doit être exempt de traces d'hydrocarbures, de vapeur d'eau et de dioxygène qui se comportent comme des impuretés nuisibles pour certaines phases stationnaires polaires et qui réduisent la sensibilité des détecteurs.

IV-4-Introduction de l'échantillon:

- ❖ Une très petite quantité d'échantillon en solution (0,5 ml), est introduite dans l'appareil avec une micro seringue dont il existe de nombreux modèles adaptés aux divers injecteurs et colonnes.
- ❖ Pour mieux maîtriser la reproductibilité des résultats on adapte un injecteur automatique grâce auquel les mouvements de la seringue sont automatisés. Associé à porte-échantillons, il devient possible de programmer la séquence cyclique de prélèvement de l'échantillon, de son introduction très rapide dans l'injecteur et du rinçage de la seringue.



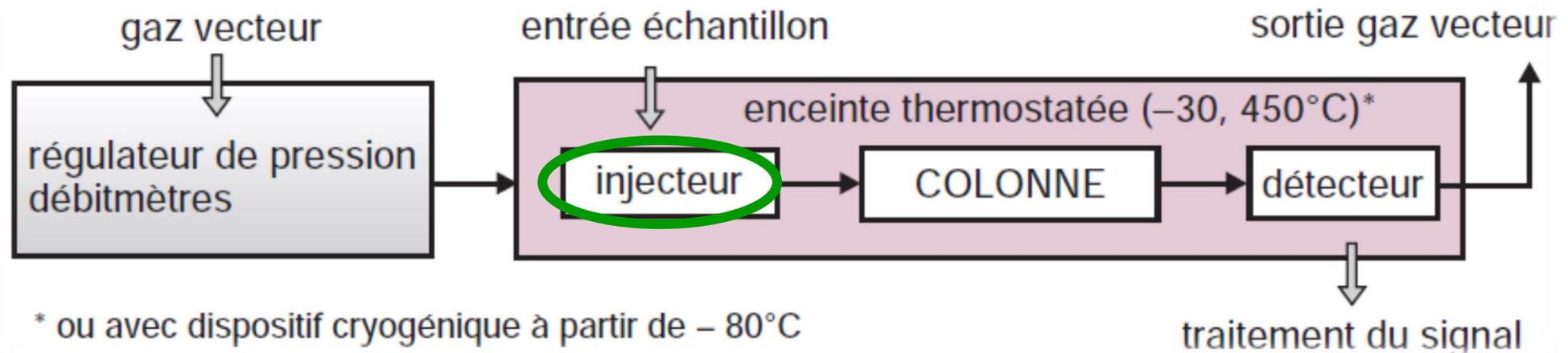
IV-5-Injecteurs et types des injecteurs:

- ❖ L'injecteur est la porte d'entrée de l'échantillon dans le chromatographe. Il a deux autres fonctions : **vaporiser** et *entraîner en tête de colonne* l'échantillon mélangé au gaz vecteur. Les caractéristiques des injecteurs, ainsi que les modes d'injection, diffèrent suivant les types de colonnes auxquels ils sont réunis.
- ❖ On distingue trois types d'injecteurs:

1- *Injecteur à vaporisation directe.*

2- *Injecteur avec ou sans division.*

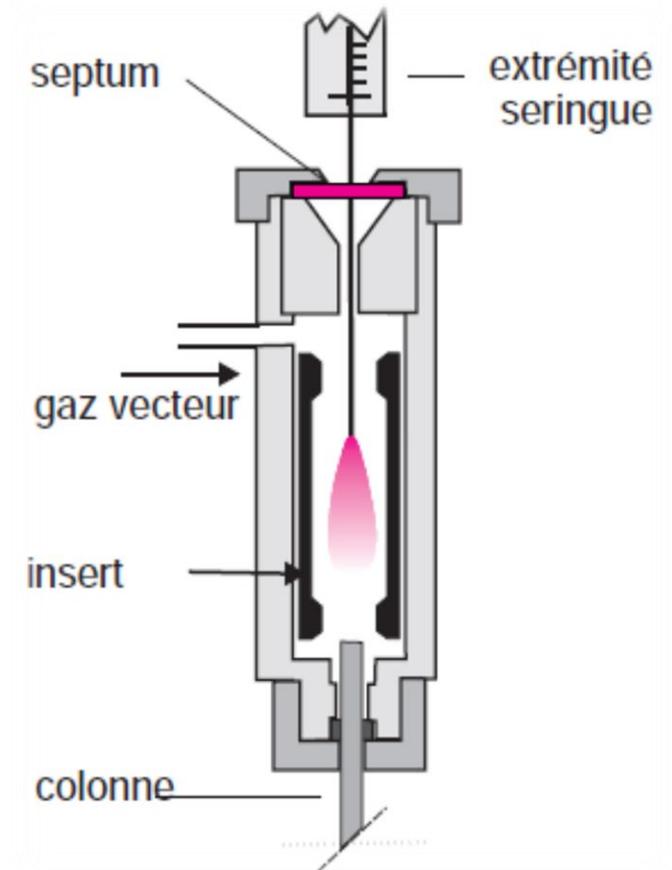
3- *Injecteur à température programmable.*



IV-5-Injecteurs et types des injecteurs:

1- Injecteur à vaporisation directe

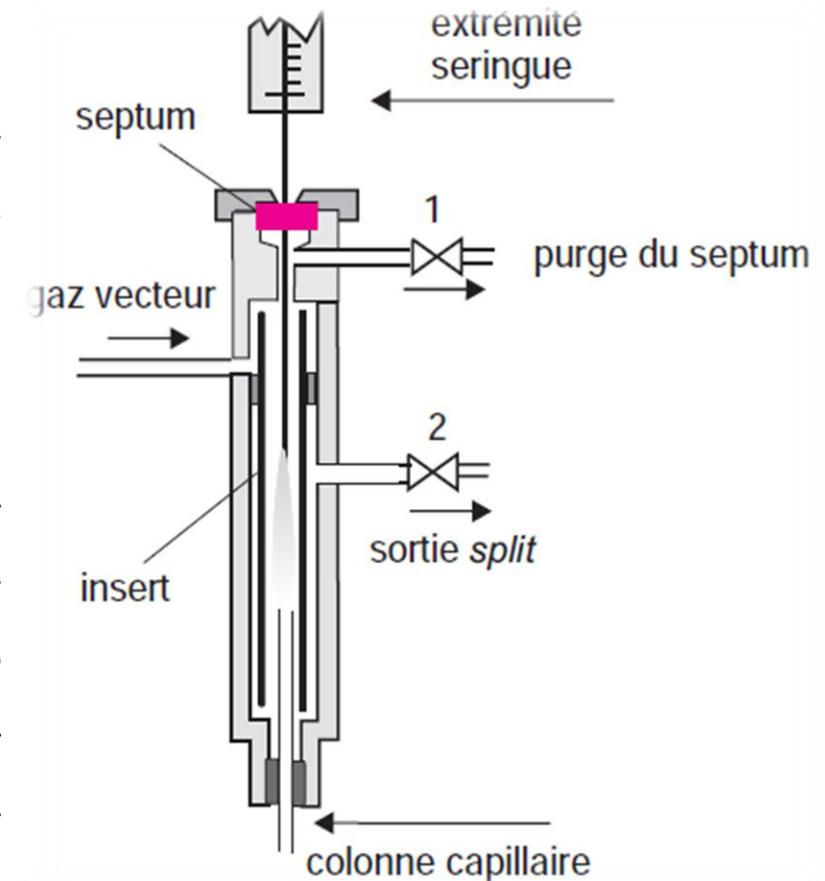
- ❖ Il consiste en un tube métallique doublé d'un chemisage de verre (appelé *insert*), balayé par le gaz vecteur et chauffé à la température moyenne d'ébullition des composés à chromatographier.
- ❖ L'aiguille de la micro seringue contenant l'échantillon traverse l'une des extrémités de l'injecteur obturée par une pastille d'élastomère siliconé (le *septum*). L'autre extrémité est raccordée à la colonne également chauffée. La totalité de l'échantillon introduit, immédiatement vaporisé, part dans la colonne en quelques secondes.
- ❖ Cette méthode convient pour les colonnes remplies et les grosses colonnes capillaires, quand le débit de gaz vecteur atteint au moins 8 ml/min.



IV-5-Injecteurs et types des injecteurs:

2- Injecteur avec ou sans division.

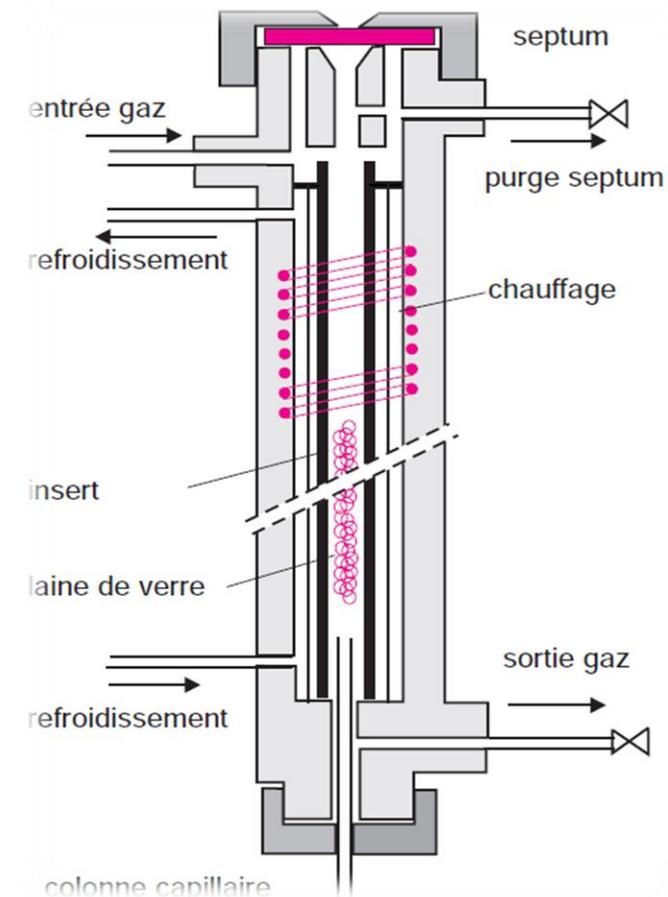
- ❖ Pour les *colonnes capillaires*, à faible capacité d'échantillon, les plus petits volumes qu'il est possible de prélever avec une micro seringue (0,1 ml) peuvent saturer la colonne. On utilise alors des injecteurs pouvant fonctionner suivant deux modes, avec ou sans division (encore appelés *split* ou *splitless*).
- ❖ Un courant de gaz vecteur arrive avec un grand débit dans la chambre de vaporisation où il se mélange à l'échantillon injecté. Une vanne de fuite, couramment réglée entre 50 et 100 ml/min, divise ce débit en deux fractions dont la plus importante est éliminée du corps de l'injecteur.
- ❖ Ce type d'injecteur peut également fonctionner en mode *splitless*. Dans ce mode d'introduction réservé aux échantillons en solution très diluée, on injecte lentement le contenu de la micro seringue en laissant la vanne 2 en position fermée durant 0,5 à 1 minute afin que les composés vaporisés avec le solvant se concentrent dans les tous premiers décimètres de la colonne. L'ouverture de la vanne 2 élimine de l'injecteur l'excès d'échantillon.



IV-5-Injecteurs et types des injecteurs:

3- Injecteur à température programmable.

- ❖ Cet injecteur encore appelé PTV, (*Programmed Temperature Vaporizer*), est de conception analogue à celle de l'injecteur split/splitless. Cependant la température de la chambre d'injection peut être programmée, de 20 à plus de 300°C
- ❖ Ses trois principaux modes de fonctionnement sont l'injection à froid en mode split, l'injection à froid en mode splitless et l'injection avec élimination du solvant.
- ✓ Dans **l'injection avec division, à froid**, l'échantillon est introduit dans la chambre de vaporisation froide. Comme l'échantillon n'est pas instantanément vaporisé, le solvant et les différents composés pénètrent dans la colonne dans l'ordre de leur point d'ébullition.
- ✓ **L'injection sans division, à froid**, est utilisée pour l'analyse de traces.
- ✓ Dans le mode **injection avec élimination de solvant**, l'échantillon est introduit dans l'injecteur froid. Après injection, la vanne de fuite est ouverte pour éliminer tout le solvant. Puis l'injecteur est ensuite chauffé pour permettre le transfert des composés lourds dans la colonne,



IV-6-Enceinte thermostatée:

- ❖ Le chromatographe comporte une enceinte qui permet de chauffer la colonne jusqu'à plus de 400°C. Elle doit avoir une faible inertie thermique pour permettre une montée contrôlée et rapide en température (rampe pouvant aller jusqu'à 100°C/min) et une excellente stabilisation.
- ❖ En adjoignant une vanne cryogénique alimentée par N₂ ou CO₂ liquides, l'enceinte peut être réglée à basse température.

IV-7-Colonnes et types des colonnes:

- ❖ Il existe deux types de colonnes, **les colonnes remplies** (ou colonnes à garnissage) et **les colonnes capillaires**. Pour les colonnes remplies, la phase stationnaire est immobilisée par imprégnation ou par réaction chimique avec le support poreux. Pour les colonnes capillaires, une faible épaisseur de phase stationnaire est soit déposée, soit greffée sur la surface interne de la colonne.



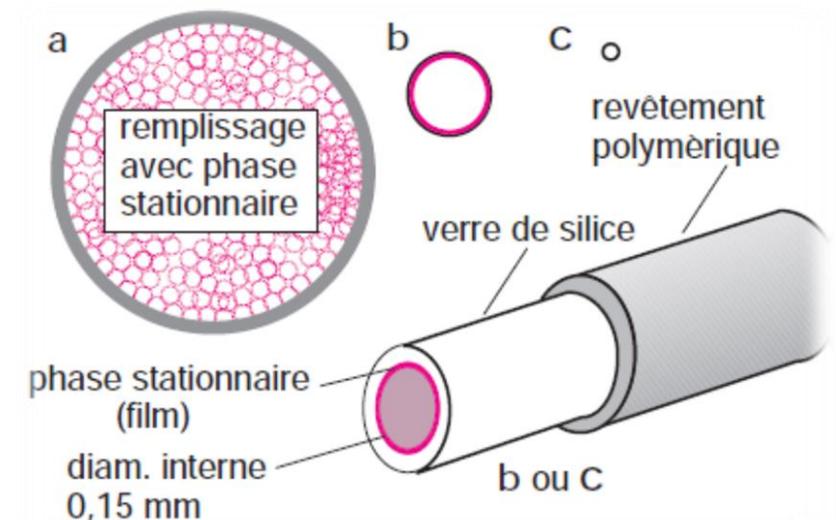
IV-7-Colonnes et types des colonnes:

1- Colonnes remplies:

- ❖ Ces colonnes, d'un diamètre de 3,18 ou 6,35 mm et de 1 à 3 m de long, sont fabriquées à partir d'un tube d'acier ou de verre dont la paroi interne est traitée pour éviter d'éventuels effets catalytiques sur l'échantillon. Elles supportent un débit de gaz vecteur allant de 10 à 40 ml/min. Elles contiennent un support poreux et inerte.
- ❖ Ce type de colonne n'est pas adaptées aux analyses de traces.

2- Colonnes capillaires:

- ❖ Elles sont généralement en *silice fondue* de grande pureté, le diamètre interne de ces colonnes varie de 100 à 530 μm . avec un longueur peut aller jusqu'à 100 m pour. Elles comportent un revêtement extérieur brun de polyimide, polymère thermiquement stable ($T_{\text{max}} = 370^\circ\text{C}$), pour les rendre moins fragiles et pouvoir les enrouler sur elles-mêmes grâce à un support métallique adapté.



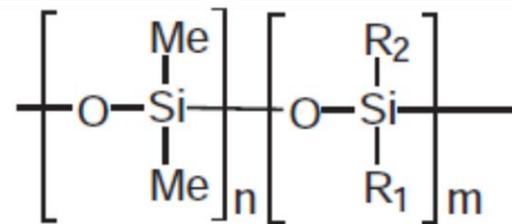
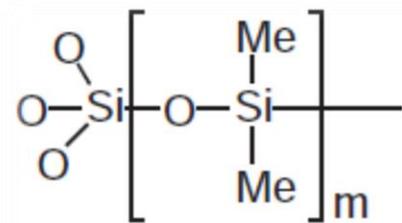
IV-8-Phases stationnaires:

❖ On distingue quatre types de phase stationnaires:

1- Phase stationnaire de type polysiloxanes:

❖ Les polysiloxanes (également connus sous le nom de gomme silicone) correspondent **à la répétition d'un motif de base comportant deux chaînes carbonées par atome de silicium.**

❖ Les grandes firmes mondiales en commercialisent une vingtaine de diverses compositions avec des chaînes alkyle ou aryle pouvant comporter en plus des fonctions (ex. cyanopropyle, trifluoropropyle). Les monomères, combinés en diverses proportions, permettent de moduler les propriétés des phases stationnaires tel que la polarité et le domaine de stabilité. **Grâce à leur gamme de température très étendue, ce sont, pour les colonnes capillaires, les phases les plus utilisées.**



nombreuses autres possibilités
avec des substituants variés

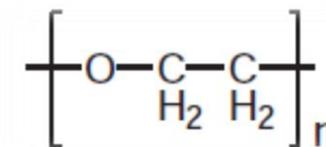
$(\text{CH}_2)_3\text{-CN}$ ou $\text{C}_2\text{H}_4\text{-CF}_3 \dots$

ex. R_1 et $\text{R}_2 = \text{Ph}$ $m = 95\%$ et $n = 5\%$

IV-8-Phases stationnaires:

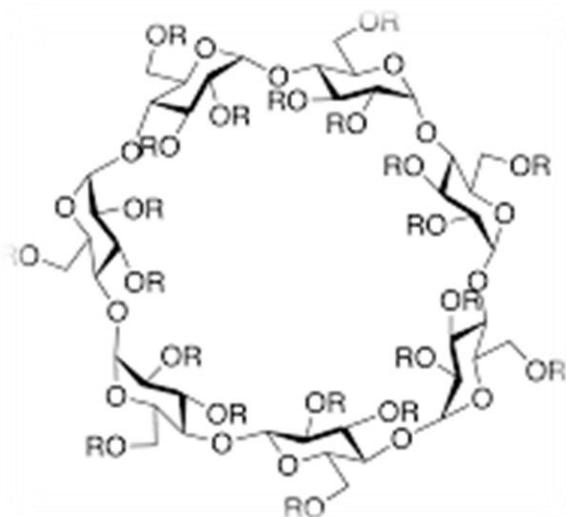
2- Phase stationnaire de type Polyéthylène glycols (PEG):

- ❖ Les représentants les plus connus de cette famille sont les **Carbowax**, polymères polaires ($1\ 500 < M < 20\ 000$) qui peuvent être utilisés en mode déposé, imprégné ou greffé



3- Phase stationnaire chirale:

- ❖ Ce sont généralement des phases polysiloxanes contenant entre 10 et 20 % en masse de molécules de **β -cyclodextrine** (polysaccharide chiral) incluses dans le polymère de base.



- ❖ On utilise ce type de colonne lorsqu'on s'intéresse à **la pureté optique des analytes**. Si un composé organique, par exemple, comporte un **carbone asymétrique**, les énantiomères **R** et **S** n'auront pas tout à fait la même affinité pour la phase stationnaire chargée en cyclodextrine ce qui se traduira par des temps de rétention différents. Donc un composé chimiquement pur à l'état de racémate donnera naissance à deux pics égaux, chacun correspondant à un seul énantiomère

IV-8-Phases stationnaires:

4- Phase stationnaire solide:

❖ Ces phases sont constituées par des matériaux adsorbants divers : **silice ou alumine désactivées par des sels minéraux, tamis moléculaires 5 Å, verres ou polymères poreux, carbone graphité**. On les utilise pour séparer les composés gazeux ou très volatils. Les colonnes à phase graphite, par exemple, ont été développées pour la séparation de N_2 , CO , CO_2 et des hydrocarbures très légers.

IV-9-Principaux détecteurs:

❖ Certains détecteurs sont universels, c'est-à-dire qu'ils sont sensibles à pratiquement tous les composés élués, d'autres sont beaucoup plus sensibles à un type particulier de molécules.

❖ Tous les détecteurs donnent une réponse qui dépend de la concentration molaire ou massique du soluté dans le gaz vecteur. On distingue cinq types de détecteurs:

1- Détecteur à conductibilité thermique (TCD).

2- Détecteur à ionisation de flamme (FID).

3- Détecteur thermoionique (NPD).

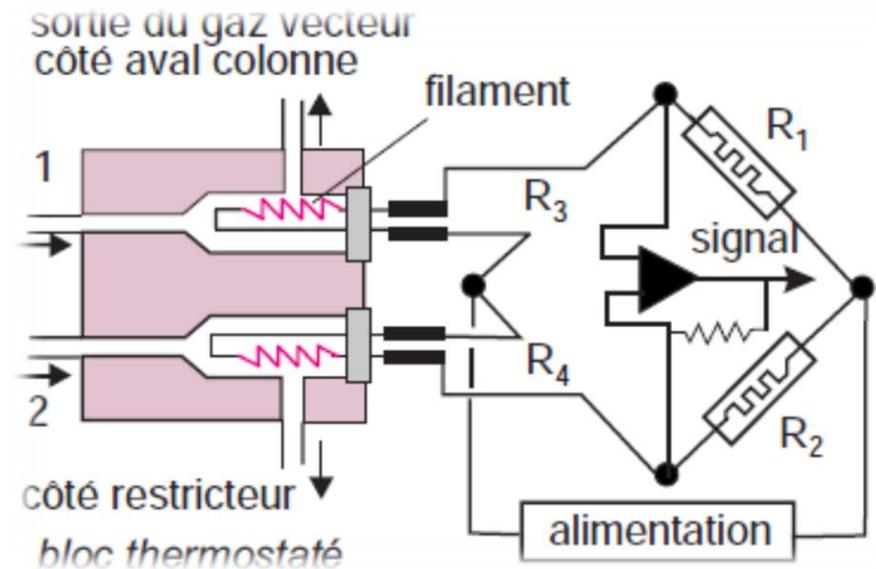
4- Détecteur à capture d'électrons (ECD)

5- Détecteur à photo-ionisation (PID)

IV-9-Principaux détecteurs:

1- Détecteur à conductibilité thermique (TCD):

❖ Ce détecteur, mis au point dès les débuts de la chromatographie en phase gazeuse, est un appareil à réponse universelle, mais relativement peu sensible. Il est fondé sur une comparaison continue entre le flux de chaleur emporté par le gaz vecteur pur et le flux de chaleur emporté par le gaz vecteur chargé des molécules de soluté par le biais de deux thermistances placés en parallèle.

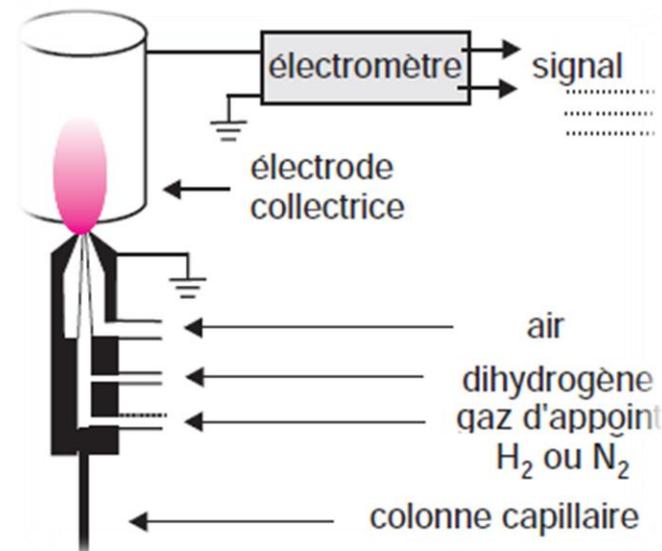


❖ Le détecteur à conductibilité thermique (catharomètre) présente l'avantage de ne pas détruire les substances analysées. Mais son principal inconvénient provient de sa faible sensibilité

IV-9-Principaux détecteurs:

2- Détecteur à ionisation de flamme (FID):

❖ Considéré comme pratiquement universel pour les composés organiques. Le courant gazeux issu de la colonne pénètre dans la flamme d'un petit brûleur alimentée par un mélange d'**hydrogène** et d'**air**. Ce détecteur détruit l'échantillon dont la combustion produit des ions et particules chargées, responsables du passage d'un courant ionique extrêmement faible (10^{-12} A) entre deux électrodes. L'extrémité du brûleur sert d'électrode de polarisation. La seconde électrode, de forme annulaire, entoure la flamme.

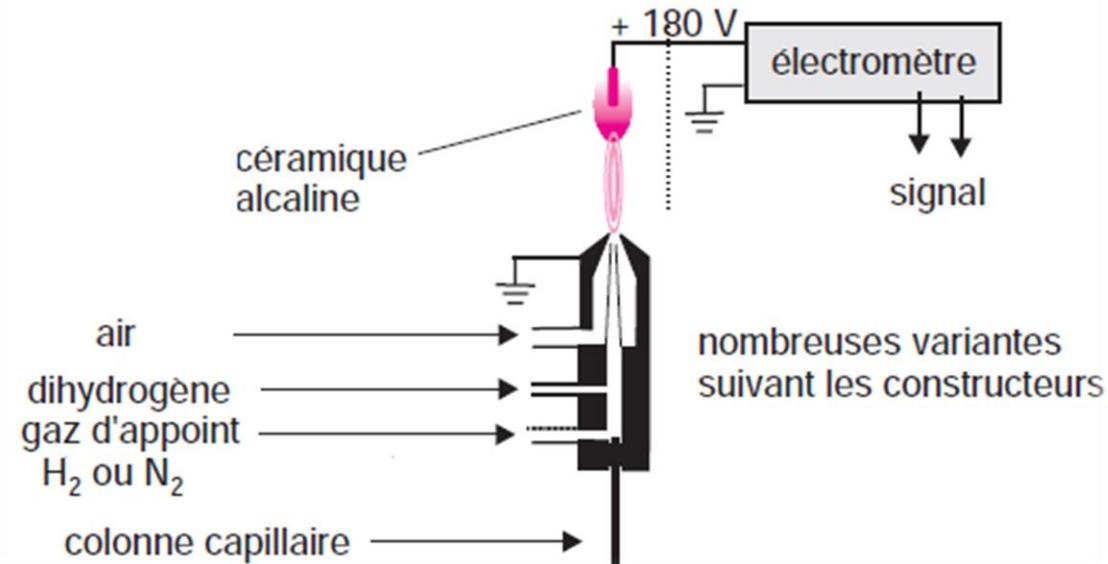


❖ Le signal est amplifié par un électromètre en une tension mesurable. Pour les composés organiques, l'intensité du signal est sensible au *débit massique* de l'échantillon

IV-9-Principaux détecteurs:

3- Détecteur thermoionique (NPD):

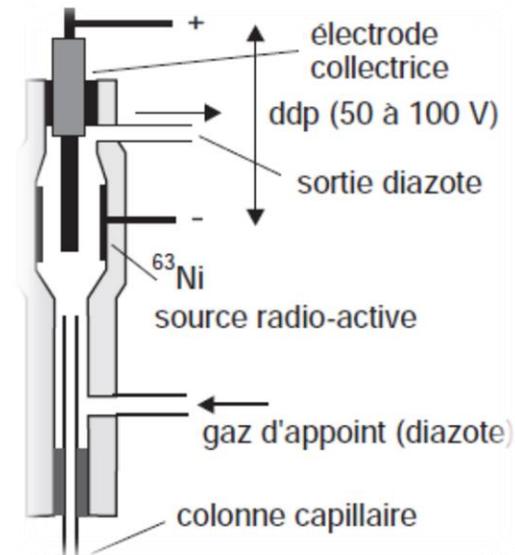
❖ Ce détecteur est très sensible aux composés azotés (N) ou phosphorés (P). Il comporte un petit cylindre en céramique dopée avec un sel alcalin (ex. sulfate de rubidium) auquel on applique une tension électrique pour entretenir un petit plasma (800°C) alimenté par combustion d'un mélange air/hydrogène. À la différence du FID la flamme est plus petite. Les composés contenant N ou P donnent des fragments de décomposition transformés en ions négatifs. Ces ions sont recueillis sur une électrode collectrice.



IV-9-Principaux détecteurs:

4- Détecteur à capture d'électrons (ECD):

❖ Ce détecteur considéré comme sélectif car il est beaucoup plus sensible aux dérivés **halo carbonés**. Un courant d'azote, ionisé par un flux d'électrons généré au moyen d'une source radioactive de faible énergie circule entre deux électrodes. Si des molécules de soluté, contenant un halogène (F, Cl ou Br), traversent la zone entre les deux électrodes, elles captent une partie des électrons pour former des ions négatifs lourds, donc moins mobiles.

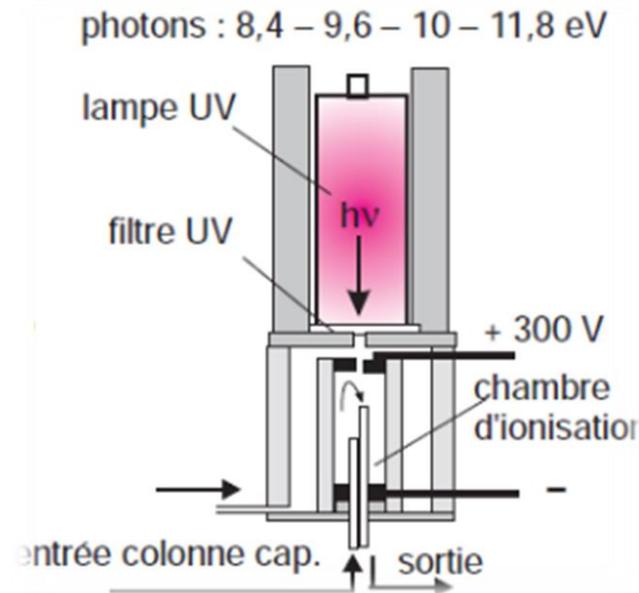


❖ L'intensité recueillie suit une loi exponentielle décroissante du type $I = I_0 \exp[-kc]$. La présence d'une source radioactive dans ce détecteur le soumet à une réglementation particulière. Il est souvent utilisé dans l'analyse des pesticides chlorés.

IV-9-Principaux détecteurs:

5- Détecteur à photo-ionisation (PID):

❖ Ce détecteur assez sélectif, convient aux **hydrocarbures ainsi qu'aux dérivés contenant S ou P**. Le principe consiste à irradier le composé élué avec une lampe UV émettant des photons très énergétiques (de 8,4 à 11,8 eV). La photo-ionisation se produit quand l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de 1^{re} ionisation du composé.



❖ La collecte des électrons libérés par une électrode reliée à la borne d'un électromètre permet des mesures de concentrations. Il s'agit d'un détecteur qui peut fonctionner à plus de 400°C et qui n'est pas destructif, l'ionisation étant réversible et ne touchant qu'une faible fraction des molécules de chaque composé.

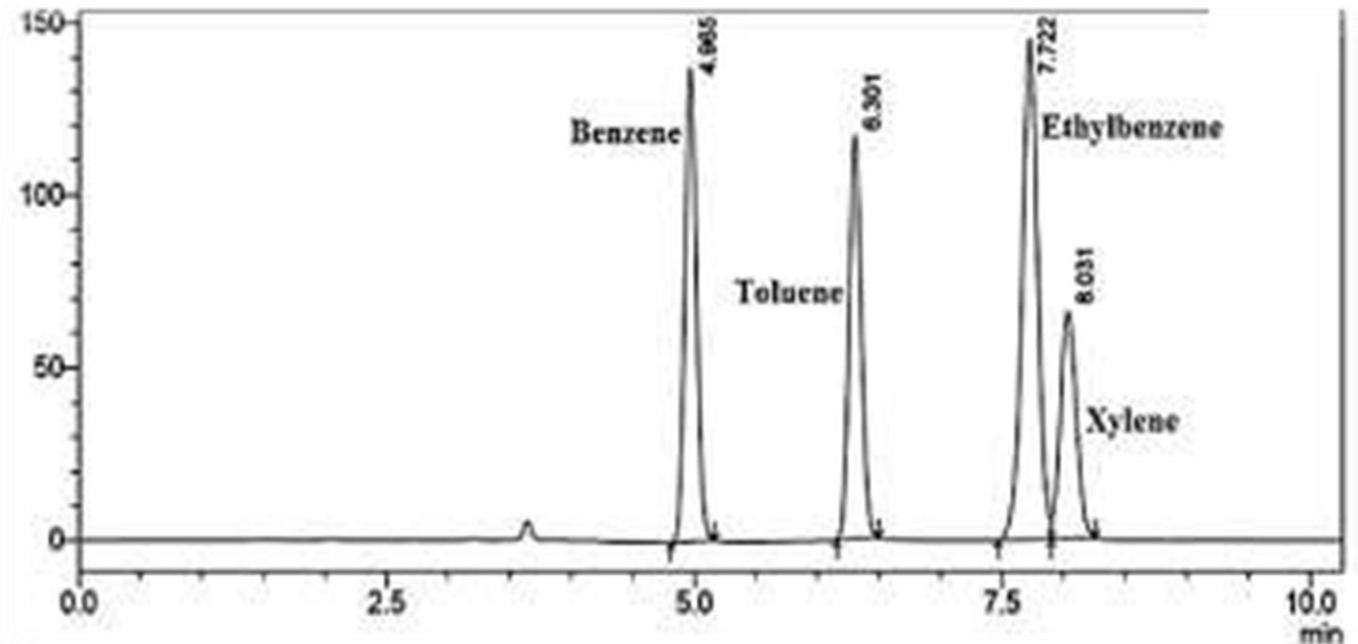
IV-10-Analyse qualitative/Analyse quantitative:

a- Analyse qualitative:

- ❖ Le nombre de pics obtenus sur un chromatogramme correspond au nombre de composants présents dans l'échantillon.
- ❖ Chaque molécules présentes dans cette échantillon est caractérisé par un temps de rétention, ce dernier est reproductible à 1% si l'ensemble des facteurs dont il dépend est choisi avec soin.

- ❖ Le temps de rétention dépend des facteurs suivants:

1. Débit du gaz vecteur.
2. Dimension et température de la colonne.
3. Nature de la phase stationnaire.



IV-10-Analyse qualitative/Analyse quantitative:

b- Analyse quantitative:

- ❖ La théorie montre que la surface des pics est proportionnelle à la quantité de produit injecté, autrement dit, chaque constituant du mélange fait apparaître un signal (pic) dont la surface est d'autant plus grande que la concentration de ce constituant dans le mélange est plus grande.
- ❖ La présence d'un seul pic sur le chromatogramme prouve que le produit est pur, ou que les différents constituants du mélange ne sont pas séparés sur la phase stationnaire utilisée
- ❖ Les phases stationnaires se différencient par leur polarité. **Les phases polaires adsorberont plus fortement les substances polaires.** Tandis que sur **les phases apolaires, les constituants du mélanges sortiront dans l'ordre de leurs températures d'ébullition croissantes respectives.**

Références

