

Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La chromatographie en phase gazeuse ou CPG s'applique à des échantillons gazeux ou susceptibles d'être volatilisés par élévation de la température.

Cette technique s'applique donc aux molécules de bas poids moléculaires ($PM < 500 \text{ g mol}^{-1}$) et aux composés stables avec la température. Pour les composés thermolabiles ou peu volatils, l'analyse ne sera possible qu'après des réactions de transformation (dérivatisation).

Dans cette technique chromatographique :

- la phase stationnaire est soit un liquide soit un solide.
- la phase mobile est un gaz qui balaie en permanence la colonne et qui est encore appelé gaz vecteur.

1. Principe

La **CPG gaz-solide** est une **chromatographie d'adsorption**, la phase stationnaire étant un solide adsorbant. Les constituants du mélange injecté sont en équilibre entre la phase gazeuse et la surface du solide où ils s'adsorbent. Le gaz qui véhicule les constituants du mélange (souvent nommés solutés) constitue la phase mobile et est appelé **gaz vecteur**. A l'instant initial, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue dans la phase mobile qui l'entraîne le long de celle-ci. Si la phase stationnaire a été bien choisie, les constituants du mélange sont inégalement retenus par celle-ci lors de la traversée de la colonne. De ce phénomène nommé « rétention », il résulte que les constituants du mélange injecté se déplacent tous moins vite que la phase mobile et que leurs vitesses de migration respectives sont inégales. De ce fait, les constituants du mélange sortent de la colonne les uns après les autres au sein de la phase mobile. A la sortie de la colonne se trouve un détecteur relié à un enregistreur. Lorsqu'un constituant du mélange arrive au niveau du détecteur, un pic apparaît sur l'enregistreur. Le temps de sortie de chaque constituant **t_R**, nommé **temps de rétention**, caractérise de façon qualitative le constituant. L'**aire du pic** permet de déterminer la **concentration massique** de chaque soluté dans le mélange injecté. L'analyse d'un mélange peut donc être quantitative.

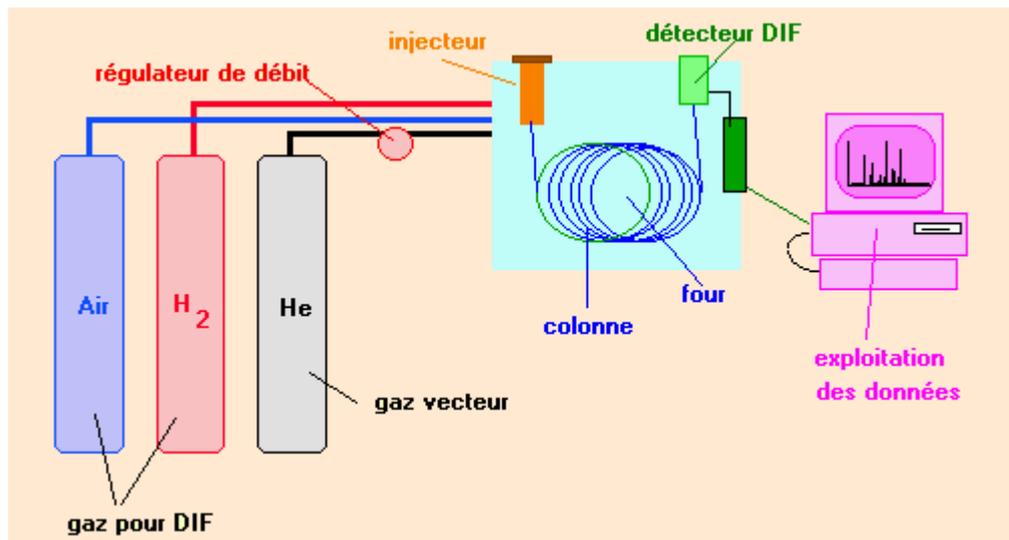


Figure 1. Schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme

2. Description de l'appareillage

2.1. Gaz vecteur

Le choix du gaz vecteur est conditionné par l'efficacité de la séparation et la sensibilité du détecteur. Le gaz vecteur doit être pur, inerte (il ne doit pas réagir avec les constituants du mélange à séparer) et le moins miscible possible avec la phase stationnaire. Le choix du gaz vecteur est en grande partie lié à la nature du détecteur utilisé : hydrogène ou azote avec un détecteur à conductibilité thermique (catharomètre), azote ou hélium avec un détecteur à ionisation de flamme, azote ou mélange argon-méthane avec un détecteur à capture d'électrons.

2.2. Injecteur

Le système d'injection joue plusieurs rôles, que l'échantillon se trouve sous forme solide, liquide ou gazeuse :

- rôle d'interface qui permet d'introduire l'échantillon dans le chromatographe
- rôle de système de vaporisation (dans le cas d'un échantillon liquide ou solide)
- rôle d'organe de transfert dans la colonne chromatographique

Les caractéristiques des injecteurs, ainsi que les modes d'injection, diffèrent suivant le type de colonne auxquelles ils sont reliés.

-Injection par vaporisation directe

Le système le plus courant est l'injecteur à septum représenté ci-dessous. Il s'agit d'un tube métallique, doublé d'un chemisage de verre (insert), balayé par le gaz vecteur et chauffé à une température supérieure de 20 à 30 °C au point d'ébullition du constituant le moins volatil du mélange analysé de façon à permettre une vaporisation immédiate de tous les constituants du mélange. L'une des extrémités de l'injecteur est obturée par une pastille d'élastomère siliconé nommée septum pour permettre le passage de l'aiguille de la microseringue qui contient l'échantillon à injecter et l'autre est reliée à la colonne. La totalité de l'échantillon injecté est transféré dans la colonne.

L'introduction du mélange se fait par l'intermédiaire d'une microseringue dont le volume varie généralement de 1 à 10 μ L et dont l'aiguille a un diamètre de l'ordre de 0,15 mm.

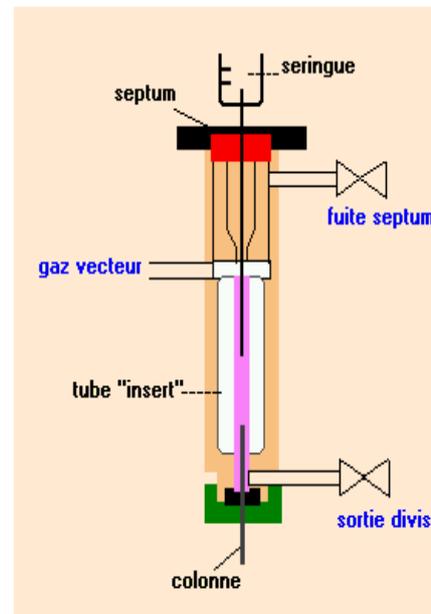


Figure2.Injecteur

Il existe des injecteurs automatiques pour liquides, automates qui répètent avec une excellente reproductibilité la séquence rinçage de la seringue, prélèvement de l'échantillon et introduction de celui-ci dans l'injecteur. La reproductibilité des volumes injectés est meilleure que 2%. Dans ce cas, un passeur automatique d'échantillons est inclus dans l'appareil. Ce mode d'injection est utilisé pour les colonnes remplies et certaines colonnes capillaires.

-Injection « split/splitless »

Il s'agit d'injecteurs pouvant fonctionner suivant deux modes, avec ou sans division (encore appelés split ou splitless). En mode split, le gaz vecteur arrive avec un grand débit dans la chambre de vaporisation ; une vanne de fuite sépare le courant gazeux en deux parties dont la plus petite est la seule à pénétrer dans la colonne. Ce mode est utilisé dans le cas des colonnes capillaires à faible débit. Le mode splitless est réservé aux échantillons très dilués.

2.3. Four

Le four est une enceinte thermostatée dans lequel se trouve la colonne. La programmation de la température du four est un facteur essentiel à l'obtention d'une bonne séparation avec une durée d'analyse acceptable.

2.4. Colonne

On distingue trois types de colonnes.

2.4.1 Colonne à remplissage également appelée colonne classique ou colonne remplie : existant depuis les débuts de la CPG, les colonnes analytiques classiques sont le plus souvent en acier ou plus rarement en verre, de diamètre intérieur de 2 à 6 mm, ont une longueur comprise entre 1 et 3 m et sont enroulées sous forme hélicoïdale. Elles sont remplies d'un support poreux (dimension des particules : 100 à 200 μm) imprégné de 5 à 20% de phase stationnaire (chromatographie gaz-liquide) ou sont remplies d'un adsorbant (chromatographie gaz-solide).

2.4.2 Colonne capillaire : en acier à l'origine (1970) et maintenant en verre de silice, elles ont un diamètre interne variant entre 0,05 et 0,35 mm et une longueur comprise entre 10 et 50 m. Pour plus de robustesse, elles sont revêtues d'une couche de polymère ou d'un film d'aluminium et sont enroulées sur un support métallique cylindrique léger, en forme de cage. Il n'y a alors pas de remplissage : la phase stationnaire ou l'adsorbant est déposé sur la paroi interne de la colonne. La faible quantité de phase stationnaire permet des analyses rapides mais impose l'injection d'une quantité très faible d'échantillon.

2.4.3 Colonne semi-capillaire : plus récentes que les colonnes capillaires (1983), elles sont constituées d'un tube de silice de 0,53 mm de diamètre interne et ont une longueur variant de 5 à 50 m. Elles remplacent, à l'heure actuelle, les colonnes à remplissage sur les chromatographes anciens, tout en conservant les mêmes injecteurs et détecteurs. Elle supporte l'injection d'une quantité plus grande d'échantillon qu'une colonne capillaire mais la résolution est moins bonne (plus le diamètre d'une colonne est faible, meilleure est la résolution). La colonne, enroulée sous forme hélicoïdale, est reliée à l'injecteur à l'une de ses extrémités et au détecteur à l'autre. Elle est disposée dans un four muni d'un système de régulation de température.

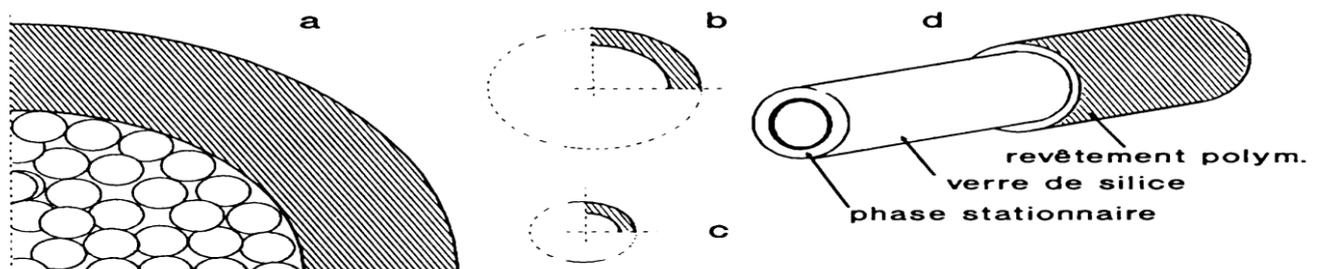


Figure 3. a. colonne remplie, b. colonne semi-capillaire, c. colonne capillaire et d. détail d'une colonne capillaire

Propriétés et caractéristiques de quelques colonnes de CPG

Type de colonne	FSOT	WCOT	SCOT	Remplie
Longueur / m	10-100	10-100	10-100	1-6
Diamètre interne / mm	0,1-0,3	0,25-0,75	0,5	2-4
Efficacité, plateaux / m	2000-4000	1000-4000	600-1200	500-1000
Masse de l'échantillon / ng	10-75	10-1000	10-1000	10-10 ⁶
Pression relative	faible	faible	faible	élevée
Vitesse relative	rapide	rapide	rapide	lente
Inertie chimique	la meilleure	—	—→	la moins bonne
Flexibilité mécanique	oui	non	non	non

2.5. Détecteur

Il existe plusieurs types de détecteurs dont deux utilisés le plus couramment.

2.5.1 Détecteur à ionisation de flamme (FID) :

c'est le détecteur le plus utilisé en CPG. Le courant gazeux issu de la colonne pénètre dans un petit brûleur dont la flamme est alimentée par un mélange d'hydrogène et d'air. La combustion des composés organiques élués produit des ions qui sont collectés au moyen de deux électrodes. Le courant très faible qui en résulte est transformé en une tension qui est enregistrée.

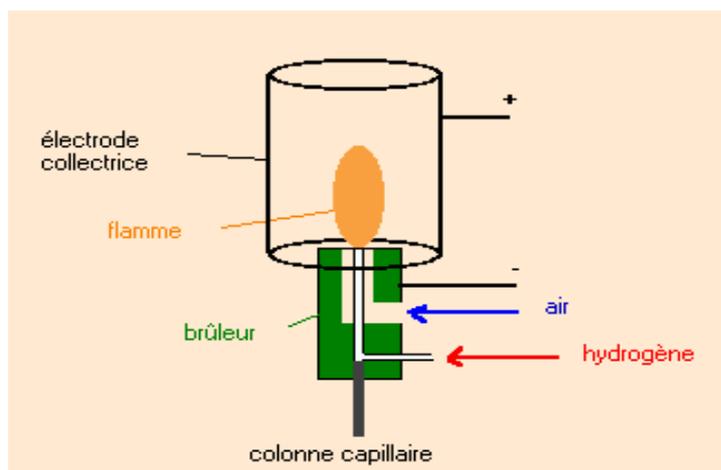


Figure 3. Détecteur à ionisation de flamme (FID)

L'aire du pic obtenu est proportionnelle à la masse et non à la concentration. L'avantage de ce détecteur est que les variations de débit de la phase mobile ont peu d'influence sur la réponse et il présente l'inconvénient de détruire l'échantillon au cours de l'étape de combustion.

Il existe d'autres types de détecteurs, comme le détecteur thermoionique (NPD) spécifique des composés azotés et phosphorés, celui à capture d'électrons (CED) particulièrement sensible aux composés halogénés et celui à photométrie de flamme spécifique des composés contenant du soufre et du phosphore. Habituellement, on fixe la température du détecteur sensiblement à la même valeur que celle de l'injecteur.

2.5.2 Détecteur à conductibilité thermique (DCT) :

Le DCT est le détecteur le plus répandu aux débuts de la chromatographie en phase gazeuse, c'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. Ces flux de chaleurs sont produits par des thermistances, parcourues par un courant continu de tension fixe, dans une enceinte thermostatée avec précision. Les thermistances sont montées en pont de Wheastone et celui-ci permet de suivre l'évolution du courant en fonction de la variation des résistances consécutive aux variations de température autour des filaments. Un galvanomètre ou un potentiomètre enregistreur suivent le courant dans le pont. Le catharomètre présente l'avantage de ne pas détruire les substances analysées. Mais son principal inconvénient provient de sa faible sensibilité (de l'ordre du microgramme).

2.6 Enregistreurs

Relié au chromatographe, l'enregistreur reçoit les impulsions électriques venant du détecteur et les transmet sur un papier déroulant à une vitesse donnée sous forme de pics. On obtient un **chromatogramme** et c'est sur celui-ci que sont données toutes les informations nécessaires à l'analyse qualitative et quantitative. Actuellement, l'informatique tend à supplanter l'enregistreur, grâce aux logiciels d'applications (ex. : Millennium). Ces logiciels sont capables, non seulement de conserver les signaux du détecteur dans un fichier de données, mais également d'en faire l'analyse qualitative (temps de rétention) et quantitative (calcul de surface de pic, courbe d'étalonnage, etc.).

