

Série n°5

Exercice 1 :

On réalise le chromatogramme d'une solution de nicotine, afin de connaître ses caractéristiques chromatographiques pour une utilisation ultérieure en tant qu'étalon interne, dans les conditions opératoires suivantes : CPG. Colonne remplie ; Phase stationnaire : 10 % Carbowax 20 M/2 % KOH sur 80/100 Chromosorb W AW ; Dimension de la colonne : 183 cm (longueur) x 2 mm (diamètre intérieur) ; Débit de la phase mobile : D = 20 mL/min ; Quantité injectée : 1 μ L ; Détecteur : FID. Four : $T_1 = 200$ °C. Temps de rétention de la nicotine : $t_{R1} = 3,20$ min.

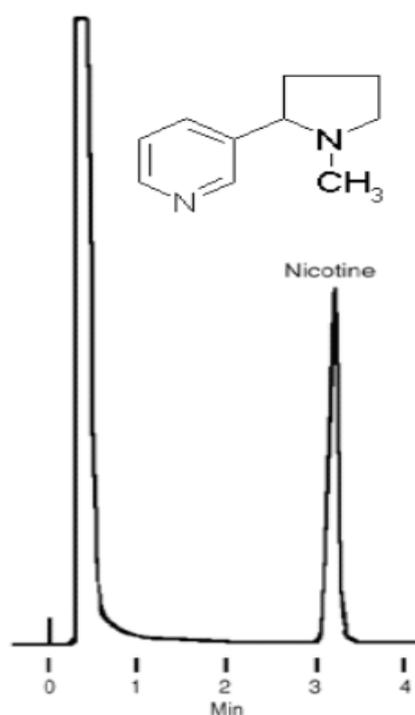


Figure 1 : Chromatogramme de la nicotine pour un four programmé à une température de 200 °C

- 1/ Préciser le principe de la chromatographie en phase gazeuse. Dans le cas de cet exercice, préciser quel est le mode de fonctionnement du four.
- 2/ Le détecteur utilisé est un FID.
 - a - Que veut dire l'acronyme FID ?
 - b - Indiquer le principe de fonctionnement de ce type de détecteur. Préciser les avantages et les inconvénients de ce type de détecteur.
- 3/ La phase stationnaire mentionnée dans les spécifications est généralement utilisée pour les alcaloïdes comme la nicotine. Elle pourrait être remplacée par une phase plus conventionnelle telle que la 5% phényl-polydiméthyl siloxane.

À quel type d'échantillon (en terme de polarité) réserve-t-on cette phase ?

Quelle est la signification de la valeur 5 %, indiquée dans le nom du polymère utilisé pour la phase stationnaire ?

4/ Citer un exemple de phase mobile utilisable pour ce type de chromatographie.

Quelles doivent être les caractéristiques de la phase mobile ?

5/ - a - Calculer la vitesse linéaire moyenne u de la phase mobile dans la colonne en cm/s. (On rappelle que le débit est un volume par unité de temps)

- b - En déduire le temps mort t_M de cette analyse. La valeur obtenue est-elle cohérente avec le chromatogramme présenté en figure 1 ?

- c - On change le mode de programmation du chromatographe afin de réaliser une nouvelle chromatographie de la nicotine. Pour un four programmé à une température $T_2 = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, on obtient pour la nicotine un temps de rétention $t_{R2} = 6,60 \text{ min}$. L'étude thermodynamique de l'influence de la température sur les temps de rétention montre que ces deux grandeurs sont liées par la relation suivante :

$$\ln(t_R - t_M) = \frac{A}{T} + B$$

Où A et B sont des constantes pour un composé donné et une colonne donnée.

Calculer le temps de rétention t_{R3} de la nicotine à une température $T_3 = 160 \text{ }^\circ\text{C}$.

- d - Peut-on éluer la nicotine en moins d'une minute, sachant que la température limite d'utilisation de la colonne est de $250 \text{ }^\circ\text{C}$?

7/ Conclure en précisant sur quel(s) autre(s) facteur(s), l'utilisateur pourrait agir afin de diminuer le temps d'analyse.

Exercice 2 :

Le chromatogramme suivant a été obtenu pour un mélange de chaînes droites d'hydrocarbures : C_nH_{2n+2} . Le pic M est dû à un corps non absorbé ; le pic A est celui de C_3H_8 ; le pic F est celui de $C_{20}H_{42}$. La colonne mesure 120 cm de longueur et est utilisée à température constante avec un débit de gaz de $50,0 \text{ cm}^3/\text{min}$. On trouve les données concernant les temps de rétention et la largeur des pics dans le tableau 12-2.

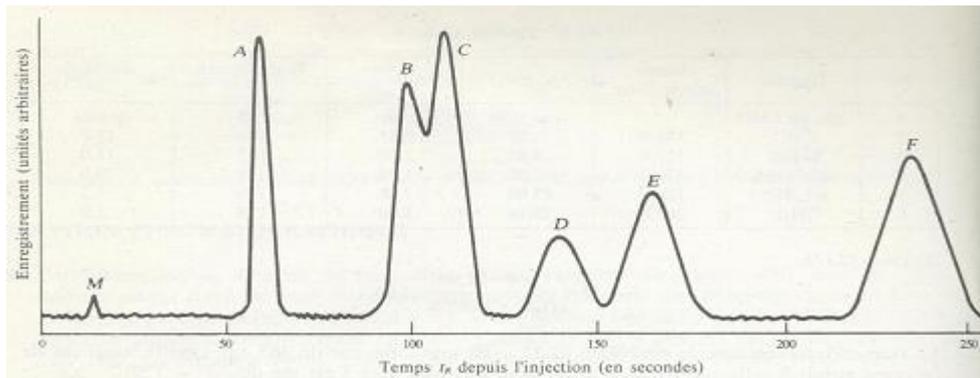


Fig. 12-2

Tableau 12-2

Pic	M	A	B	C	D	E	F
t_R , s	15	60	100	110	140	165	235
t_G , s	petit	9,00	15,00	16,50	21,00	24,75	35,25
Aire, cm^2	petit	0,900	1,200	1,650	0,610	1,040	1,900

$$\omega \text{ (s)}$$

- 1- Trouver le nombre de plateaux théoriques N_A en se basant sur le pic A ?
- 2- Pour le mesurage décrit précédemment, la vitesse linéaire moyenne a été optimisée suivant l'équation de Van Deemter. $\bar{u} = 13,7 \text{ cm/min}$.
Données : Terme de remplissage $A = 0,0032 \text{ cm}$
Terme de diffusion longitudinale $B = 0,150 \text{ cm}^2/\text{min}$
Transfert de masse $C = 8 \cdot 10^{-4} \text{ min}$
Quelle est le nombre de plateaux théoriques pour la colonne utilisée à la vitesse linéaire moyenne optimum ?
- 3- Calculer la résolution entre les pics B-C, D-E ?
- 4- Quelle longueur de colonne aurait il fallu pour que la résolution des pics B et C ait été de $R' = 1,5$?
- 5- En déduire la nouvelle résolution des pics D et E ?
- 6- Déterminer le t_R de F sur une colonne de longueur déterminée au (d) et conclure ?

