

Université Mohamed Khider -Biskra-Faculté de Sciences Exactes-
Département de Science de Matière-Spécialité Chimie Analytique-
Master 1

LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE(CPG)

Réalisé par:

Younes Djihad

Mouaki Benani Benani Hadjer

Hamlaoui Malek

Ben Chenief Nouha

Professeur:

Chadli.I

■ PLAN DE TRAVAIL:

1. Introduction
2. Principe
3. Appareillage
4. Les paramètres importants en CPG
5. Exercice d'application
6. Avantages de CPG
7. Limites et inconvénients
8. Application
9. Conclusion
10. Référence

Introduction:

- La chromatographie en phase gazeuse (CPG) (gas chromatography, GC, en anglais) est une technique de séparation d'un mélange de molécules volatiles, appelées ici « analytes ». Cette technique a été développée par A.J.P MARTIN et R.L.M. SYNGE, récipiendaires du Prix Nobel de chimie 1952 pour l'invention de la chromatographie de partage.
- Elle est utilisée dans des domaines très variés, tels que la parfumerie, l'industrie pétrolière, la biologie, la chimie fine et l'industrie des matières plastiques [1].

Principe:

- Le principe de la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) repose sur la séparation physique des composants volatils d'un mélange basée sur leurs interactions différentes avec une phase stationnaire et une phase mobile gazeuse. L'échantillon vaporisé est entraîné par un gaz vecteur à travers une colonne contenant la phase stationnaire, où les composants sont séparés selon leur affinité. Un détecteur enregistre ensuite les composants séparés à des moments différents [2].

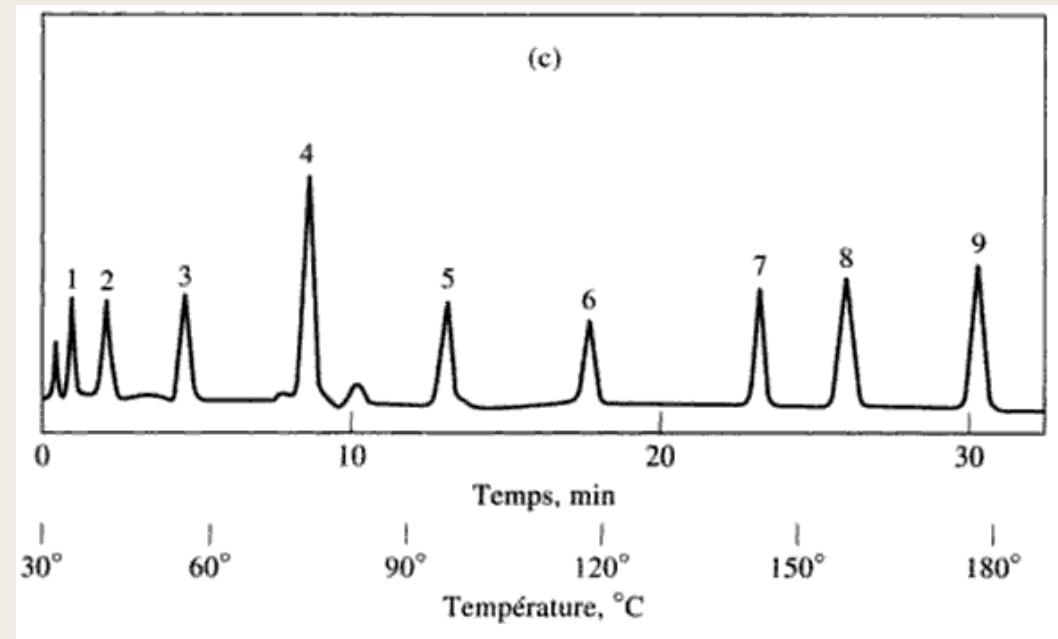


Figure 1 - Chromatogramme d'un mélange d'alcanes

■ Paramètres de l'analyse ayant conduit au chromatogramme ci-dessus [1]:

- Colonne : 30 m x 0,25 mm I.D., 0,25 µm.
- température du four : constante et égale à 45 °C pendant 3 min, puis variant de 20 °C/min jusqu'à 360 °C pendant 10 min.
- température de l'injecteur : 275 °C.
- température du détecteur : FID, 365 °C.
- gaz vecteur : hélium, avec débit constant de 1,3 mL/min.
- injection : 1.0 µL, 100:1 split.
- liner : 2 mm I.D. straight.
- échantillon : TPH Mix 3, chaque analyte ayant une concentration de 1000 µg/mL en solvant disulfure de carbone.

Appareillage:

- L'appareil utilisé pour réaliser une analyse par chromatographie en phase vapeur est appelé chromatographe. Il comporte plusieurs éléments, comme indiqué sur le schéma ci-dessous :

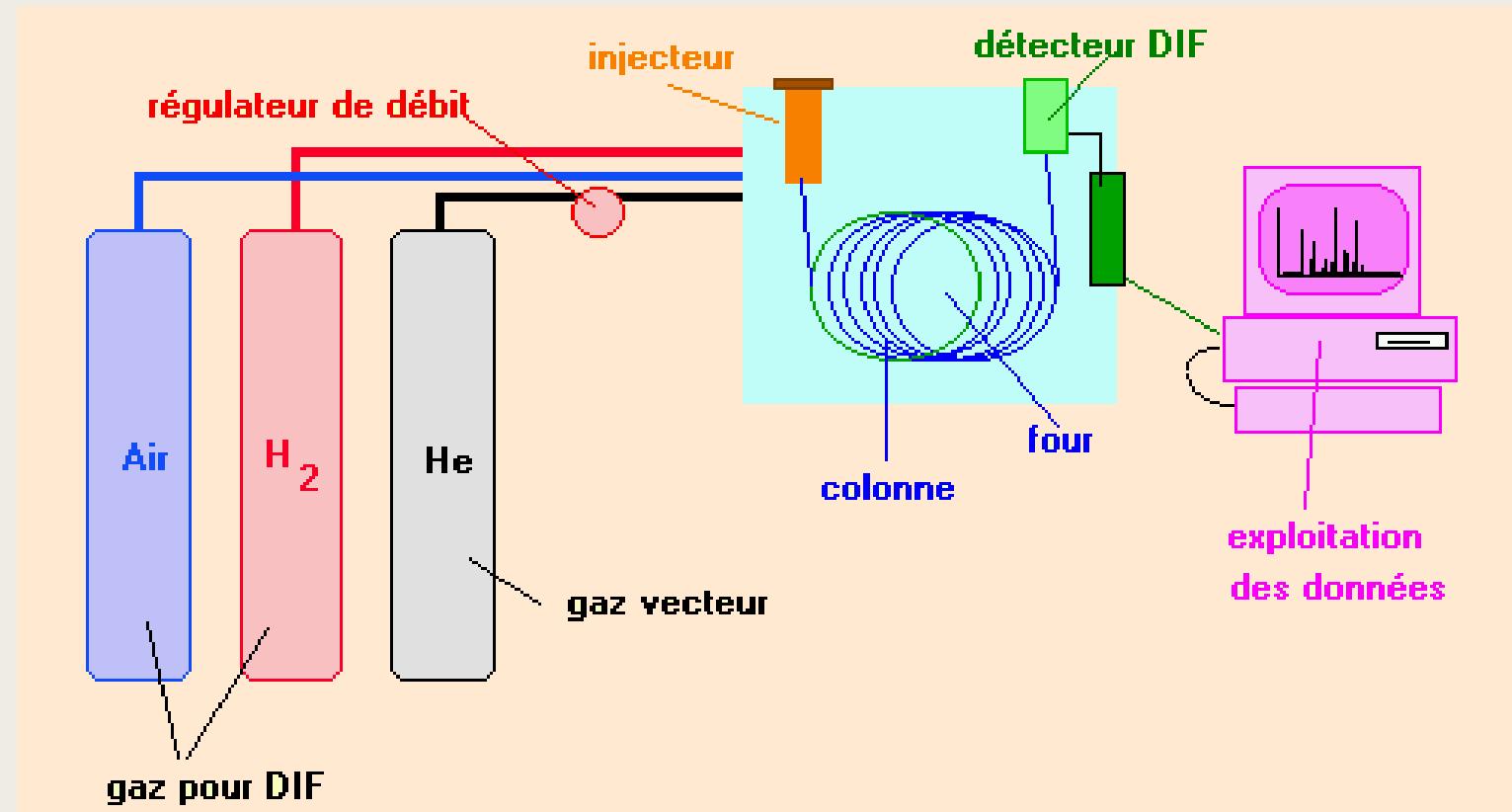


Figure 2- Schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme

1. Gaz vecteur de CPG:

Le **gaz vecteur** est le gaz qui circule dans le chromatographe et transporte les analytes depuis l'injecteur jusqu'au détecteur. Son **choix dépend du détecteur utilisé** : on emploie généralement de l'**hélium**, de l'**azote**, de l'**argon** ou de l'**hydrogène**.

- **Le débit du gaz vecteur** varie selon le type de colonne :
 - **Colonnes remplies** : environ **30 à 40 mL/min**
 - **Colonnes capillaires** : environ **0,2 à 2 mL/min**
- Ce débit influence directement le **pouvoir de résolution** de la colonne. Deux phénomènes interviennent de manière opposée :
 - la **diffusion longitudinale**, qui tend à détériorer la résolution,
 - la **résistance au transfert de masse**, qui augmente avec le débit.

L'opérateur doit donc choisir un **débit optimal** pour maximiser la résolution du chromatographe [1].

2. Le système d'injection:

L'injecteur d'un chromatographe en phase gazeuse sert à **introduire l'échantillon dans la colonne** et à **volatiliser les analytes**.. Sa température est réglée pour assurer une **vaporisation complète**, généralement **50 °C au-dessus du point d'ébullition du composé le moins volatil**.

L'échantillon ($\approx 1 \mu\text{L}$) est injecté à l'aide d'une **microseringue** à travers un **septum étanche**, dans un **liner** (tube de verre contenant un peu de coton) où la vaporisation se produit avant l'entrée dans la colonne.

- Dans un injecteur équipé de la fonction **Split/Splitless** :
 - En mode **Split**, seule une partie de l'échantillon est envoyée vers la colonne.
 - Ce mode est utilisé lorsque l'échantillon est **trop concentré**, afin d'éviter une **surcharge de la colonne** et d'obtenir un chromatogramme propre[3].

Septum:
*Assure l'étanchéité
lors de l'injection*

Gaz vecteur

Liner

Colonne de séparation

Purge de septum:
*Évite la contamination
entre les injections*

Fuite ou division:
*Permet de fractionner
la quantité d'échantillon injectée*

Figure 3- Schéma d'un injecteur

3.La colonne (phase stationnaire):

Il existe deux types de colonnes en CPG :

- **Colonnes remplies** : larges, courtes, remplies de support solide recouvert de phase stationnaire.
- **Colonnes capillaires** : tubes très fins avec une fine couche de phase stationnaire, offrant une **Résolution bien meilleure** et donc largement utilisées aujourd’hui.

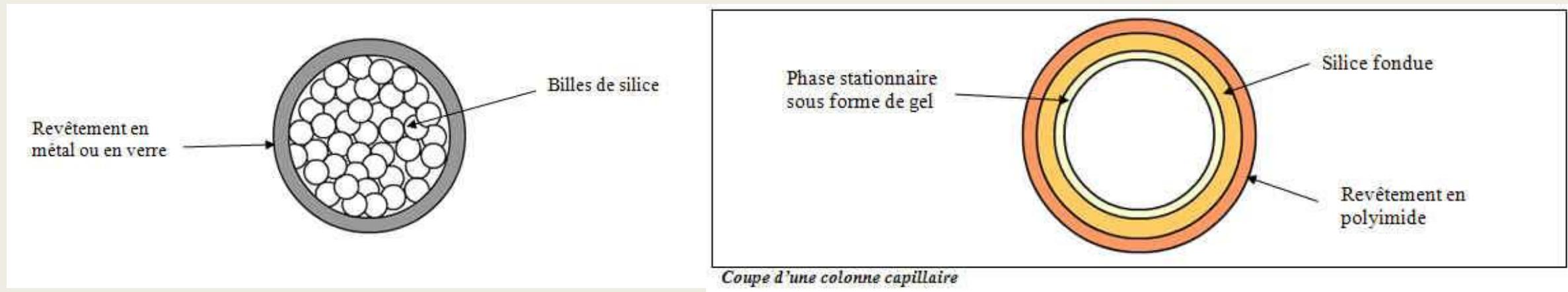


Figure 4-Schéma (en coupe) d'une colonne remplie (à gauche) et d'une colonne capillaire (à droite)

Les colonnes capillaires sont de longs tubes très fins (0,1–0,5 mm de diamètre, jusqu'à 100 m) en matériau inerte. Leur paroi interne est recouverte d'un **film mince de phase stationnaire** (0,1–5 µm) [4].

4. Le four:

La colonne est chauffée dans un four programmable (≈ 20 – 350 °C).

- Une température élevée accélère l’élution mais diminue la séparation.
- Une température basse améliore la séparation mais allonge l’analyse. Il faut donc choisir un compromis entre vitesse et qualité de séparation [5].

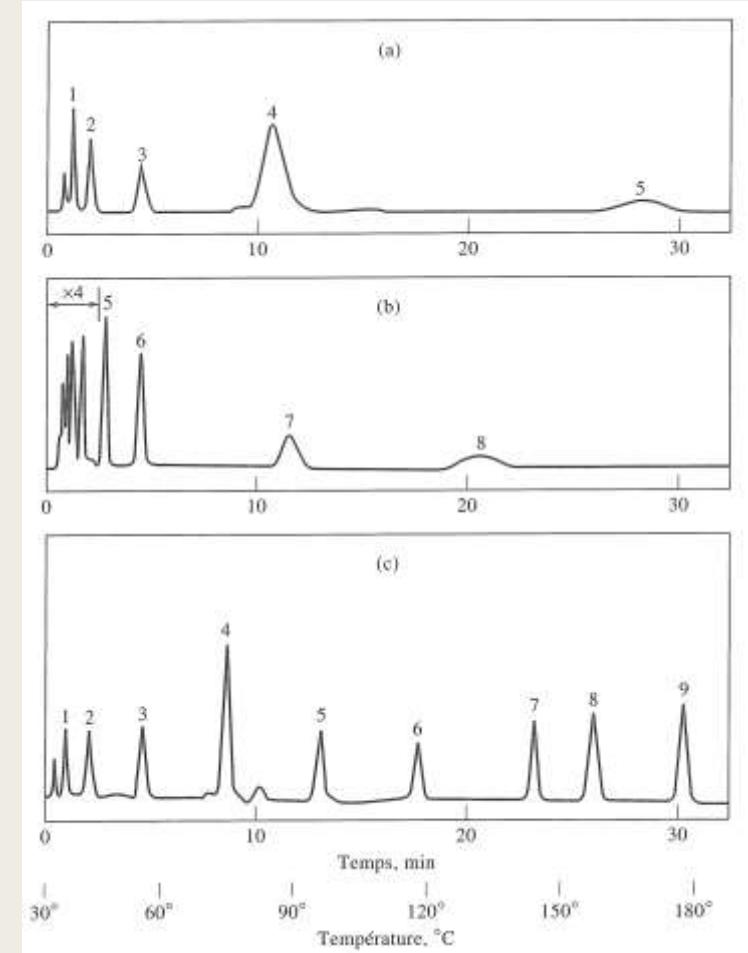


Figure 5 - Chromatogrammes d'un même échantillon réalisés dans différentes conditions : (a) avec une méthode isotherme à 45 °C ; (b) avec une méthode isotherme à 145 °C ; (c) avec une méthode utilisant un gradient de température de 30 °C à 180 °C sur 30 minutes.

5. Le détecteur:

Après la colonne, les analytes sont détectés par un dispositif qui mesure un signal proportionnel à leur quantité.

Les principaux détecteurs sont :

- FID : ionisation dans une flamme → courant électrique mesuré. Très utilisé.
- TCD : variation de conductivité thermique dans un pont de Wheatstone.
- MS : ionise les molécules et analyse leurs ions → identification détaillée (GC-MS)[6].

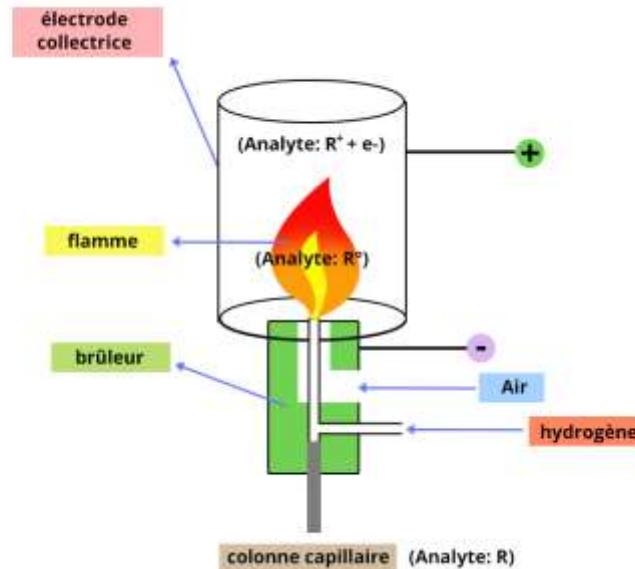


Figure 6-Détecteur à ionisation de flamme (FID)

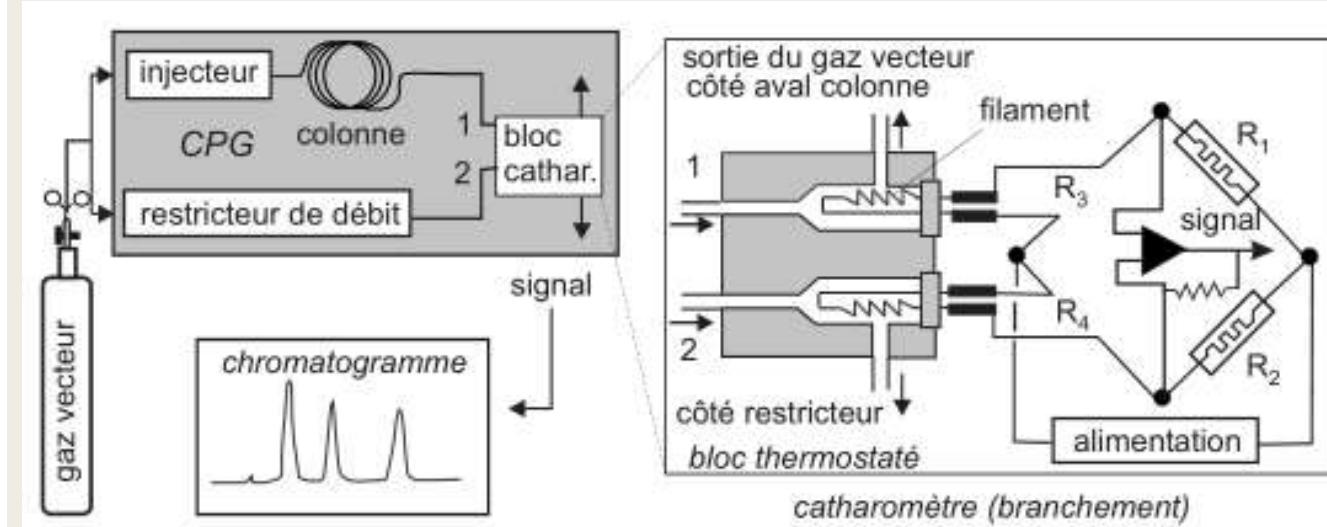


Figure 7-Détecteur à conductibilité thermique (TCD)

Les paramètres importants en CPG:

1. Temps de rétention (tr):

Définition:

Temps entre l'injection et l'apparition du pic correspondant.

- il se lit directement sur le chromatogramme [6].

2. Temps mort (t0):

Définition:

Temps mis par un composé non retenu (gaz non adsorbé) pour traverser la colonne.

- il est lu directement sur le chromatogramme, souvent le premier petit pic [6].

3. Facteur de rétention ou capacité (k ou k'):

Définition:

Mesure combien un composé est retenu dans la colonne par rapport au temps mort [6].

Formule :

$$k = \frac{Tr - T0}{T0}$$

4. Sélectivité (α):

Définition:

Capacité de la colonne à différencier deux composés.

Formule :

$$\alpha = \frac{K_2}{K_1} \text{ (avec } k_2 > k_1\text{)}$$

5. Résolution (Rs):

Définition:

Qualité de séparation entre deux pics chromatographiques.

Formule :

$$R_s = \frac{2(Tr_2 - Tr_1)}{W_1 + W_2}$$

où :

Tr1, Tr2 = temps de rétention des 2 pics

W1, W2 = largeur des pics à leur base [8]

6. Efficacité de la colonne (Nombre de plateaux théoriques N):

Définition:

Mesure la performance de la colonne à produire des pics étroits.

Formule:

$$N = 16 \left(\frac{Tr}{W} \right)^2$$

7. Hauteur équivalente à un plateau théorique (HETP ou H):

Définition:

Indique l'efficacité par unité de longueur de colonne.

Formule :

$$H = \frac{L}{N}$$

où :

L = longueur de la colonne

N = nombre de plateaux théoriques

8. Largeur du pic (w):

Définition:

Largeur du pic à sa base [7].

Exercice d'application :

- Chromatogramme GC-FID(colonne capillaire 30 m * 0.25 mm phase apolaire)/Temps mort $t_0=0.50$ min/On observe 4 pics avec les caractéristiques suivantes : Longueur colonne $L=30.0$ m

Pic	tr(min)	Largeur à la base W(min)	Aire(u.a.)
1	1.20	0.08	120
2	2.30	0.12	220
3	3.10	0.10	180
4	5.00	0.20	80

Questions :

- 1) Calculer le nombre de plateaux théoriques pour les pics 2 et 3.
- 2) Calculer la hauteur équivalente de plateau pour les pics 2 et 3 (en mm → 30m=30 000mm)
- 3) Calculer la résolution R_s entre les pics 2 et 3.
- 4) Calculer les facteurs de capacité des pics 2 et 3.
- 5) Calculer la sélectivité.

Solution :

- 1) Le nombre de plateaux N :

- pour le pic 2 :

$$N=16(tr/w)^2$$

$$N_2=16(2.30/0.12)^2$$

$$N_2=5877,77$$

- Pour le pics 3 :

$$N_3=16(3.10/0.10)$$

$$N_3=15376$$

- 2) La hauteur équivalente de plateau H :

$$H=L/N$$

- Pour le pics 2 :

$$H_2=30000/5877,77$$

$$H_2=5.10$$

- Pour le pics 3 :

$$H_3=30000/15376$$

$$H_3=1.95$$

3) Résolution R_s :

$$R_s = 2(t_r - t_r) / w_3 + w_2$$

■ Pour le pics 2 :

$$R_s = 2(3.10 - 2.30 / 0.10 + 0.12)$$

$$R_s = 7.27$$

■ Pour le pics 3 :

$$R_s = 2(t_r - t_r) / w_4 + w_3$$

$$R_s = 12.66$$

4)Le facteurs de capacité K' :

$$K' = (t_r - t_0) / t_0$$

-Pour le pics 2 :

$$K'_2 = (2.30 - 0.50) / 0.50$$

$$K'_2 = 3.6$$

-Pour le pics 3 :

$$K'_3 = (3.10 - 0.50) / 0.50$$

$$K'_3 = 5.2$$

5)Sélectivité α :

$$\alpha = K'_3 / K'_2$$

$$\alpha = 5.2 / 3.6$$

$$\alpha = 1.44$$

Avantages de CPG:

- **Haute résolution et sensibilité** : Elle sépare efficacement les composés d'un mélange complexe et peut détecter des substances à des concentrations très faibles.
- **Rapidité d'analyse** : Une analyse complète peut être effectuée en quelques minutes, avec la possibilité de modifier les paramètres en cours d'expérience.
- **Technique quantitative** : Le logiciel fournit des données précises pour déterminer la quantité de chaque composé dans un échantillon.
- **Polyvalence** : Elle peut être utilisée avec divers détecteurs spécialisés, tels que les détecteurs à ionisation de flamme (FID) ou les spectromètres de masse, ce qui permet d'identifier précisément les composants d'un échantillon.
- **Large éventail d'échantillons** : Elle est particulièrement utile pour les composés volatils, et le contrôle de la température permet d'analyser une grande variété d'échantillons.

Limites et inconvénients :

- **Application limitée aux composés volatils** : La CPG est uniquement efficace pour les composés qui peuvent être vaporisés sans se décomposer, ce qui la rend inadaptée aux substances non volatiles ou à faible volatilité.
- **Sensibilité à la contamination** : Les colonnes et les injecteurs peuvent être contaminés, ce qui nécessite une attention particulière et un entretien régulier
- **Coût élevé** : Les équipements de CPG, en particulier ceux couplés à des détecteurs sophistiqués, peuvent être coûteux.
- **Taille des molécules** : La CPG est principalement adaptée aux petites molécules et n'est pas une méthode appropriée pour séparer de grandes macromolécules comme les biomolécules(les protéines ou les acides nucléiques)

Application:

- Les domaines d'application de la chromatographie en phase gazeuse (CPG) sont très variés, incluant :
 - * **Environnement** : Analyse des polluants atmosphériques et les Pesticides dans les sols et les eaux.
 - * **Pétrochimie** : Analyse des hydrocarbures et contrôle qualité des produits pétroliers.
 - * **Alimentation et boissons** : Analyse des arômes, Déetecter les contaminants alimentaires.
 - * **Pharmaceutique** : Analyse des médicaments et à déterminer leur pureté .
 - * **Médecine légale** : Analyse toxicologique et détection de drogues.
 - * **Cosmétique, parfums et arômes**: Analyser les huiles essentielles. Identifier les composés aromatiques et leurs concentrations.
 - * **Contrôle de qualité** : Contrôle de la qualité des produits chimiques et pharmaceutiques

Conclusion:

La CPG est une technique rapide et précise pour séparer et analyser les composés volatils. Grâce à ses détecteurs sensibles et à son excellente résolution, elle reste un outil indispensable dans de nombreux domaines d'analyse.

Référence:

- [1] Guillaume G. (15/12/17). La chromatographie en phase gazeuse : principe. « Article ».
- [2] Bousba. (2019). La chromatographie en phase gazeuse (CPG). « Université de frères Mentouri Constantine 1 -PDF- ».
- [3] Kellner, R., Mermet, J. M., Otto, M., Widmer, H. M., & Skoog, D. A. (1998).Analytical Chemistry: A Modern Approach to Analytical Science. Wiley-VCH.
- [4] Sandra, P., & Bicchi, C. (2007). Capillary Gas Chromatography. Elsevier.
- [5] Poole, C. F. (2012). Chromatographic Theory and Basic Principles. Elsevier.
- [6] Snyder, L. R., & Kirkland, J. J. (1979). Introduction to Modern Liquid Chromatography (2nd ed.).Wiley-Interscience.
- [7] Université de Strasbourg. (2018).Chromatographie en phase gazeuse,Cours et travaux dirigés.Département de Chimie.
- [8] Distèche, C. (2000). Techniques Séparatives: Chromatographie. De Boeck Université.