

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique

Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira -

ⵍⵓⵎⵓⵔ ⵏ ⵓⵏⵉⵎⵓⵔ ⵙⵓ⵭ⵉⵔ  
ⵏ ⵏⵉⵔⵓⵔ ⵏ ⵏⵉⵔⵓⵔ ⵏ ⵏⵉⵔⵓⵔ



جامعة البويرة

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة أكلي محمد أولحاج  
- البويرة -

Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées

كلية العلوم والعلوم التطبيقية

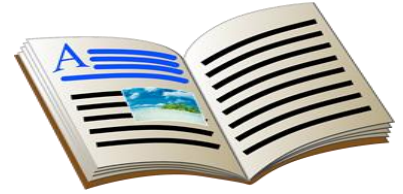
Département de Chimie

## Polycopié de Cours

En : Chimie

Spécialité : Chimie Durable et Environnement

Niveau : Master



---

## Recueil de Cours de Techniques d'Analyses en Environnement

---

Elaboré par : Dr. KHEDIDJI Sidali, Maître de Conférences (B) à l'UAMOB

2021

## **Avant-propos**

Ce manuel a été rédigé à l'intention des étudiants de première année Master (M1) en Chimie d'Environnement des Universités Algériennes. C'est le fruit de l'expérience en tant qu'enseignant à l'UAMOB. Il répond au programme officiel du module de Technique d'Analyse en Environnement enseigné en M1.

Ce manuel comporte cinq chapitres : Généralité sur la CPG, les grandeurs de rétention, les injecteurs, les colonnes chromatographiques et les détecteurs en CPG. La rédaction du présent recueil s'est essentiellement fondée sur des informations collectées et synthétisées depuis diverses références sur la CPG.

## Sommaire

### Chapitre I

#### Généralités sur le CPG

I.1.	Généralités sur la CPG .....	2
I.1.1.	Définition .....	2
I.1.2.	Différents types de chromatographie en phase gazeuse .....	2
a.	Chromatographie gaz – liquide .....	2
b.	Chromatographie gaz – solide .....	2
c.	Chromatographie supercritique .....	2
I.2.	Coefficient de partage ou de partition (K) .....	2
I.3.	Composés à analyser par la CPG .....	3
I.4.	Paramètres agissants sur le coefficient de partage (K) .....	3
I.5.	Caractéristiques de la CPG .....	3
I.6.	Différentes parties qui constituent un CPG.....	3
a.	Un système d'injection .....	3
b.	Une colonne .....	3
c.	Un système de détection .....	3

### Chapitre II

#### Grandeurs de rétention

II.1.	Grandeurs de rétention .....	6
II.1.1.	Volume ( $V_r$ ) ou temps de rétention ( $t_r$ ).....	6
II.1.2.	Volume mort ( $V_m$ ) ou temps de rétention mort ( $t_m$ ) .....	6
II.1.3.	Volume et temps de rétention réduits ( $V'_r$ et $t'_r$ ) .....	6
II.2.	Paramètres influent sur le temps de rétention ( $t_r$ ) ou ( $V_r$ ) .....	7
II.3.	Paramètres qui n'ont aucune influence sur $t_r$ ou $V_r$ .....	7
II.4.	Autres grandeurs de rétention .....	7
II.4.1.	Facteur de capacité ( $K'$ ) ou de rétention .....	7
II.4.2.	Facteur de sélectivité ( $\alpha$ ) ou de séparation .....	7
II.4.3.	Nombre de Plateaux Théorique (N) .....	8

II.4.4.	Hauteur Equivalente à un Plateau Théorique (HEPT) .....	9
II.4.5.	Résolution ( $R_s$ ).....	9
II.4.6.	Équation de Van Deemter .....	10
II.4.7.	Facteur ou Coefficient de James et Martin (J).....	11
II.4.8.	Volume de rétention absolu ou net ( $V_N$ ).....	11
II.4.9.	Volume de rétention spécifique ( $V_g^T$ ).....	11
II.4.10.	Volume de rétention spécifique corrigé ( $V_g$ ).....	11
II.5.	Optimisation d'une séparation chromatographique .....	12

### **Chapitre III**

#### **Les injecteurs en CPG**

III.1.	Le système d'injection .....	14
III.2.	Techniques d'injection utilisées .....	15
III.3.	Systèmes d'injection pour une colonne remplie.....	16
III.3.1.	Injection direct (flash).....	16
III.3.2.	Injection dans la colonne (on-column).....	16
III.4.	Systèmes d'injection pour une colonne capillaire.....	16
III.4.1.	Injecteurs split .....	17
III.4.2.	Injecteurs splitless .....	17
III.5.	Inconvénients du diviseur d'entrée (split) .....	18
III.6.	Choix d'un rapport de division.....	18
III.7.	Avantages de l'injecteur splitless .....	18
III.8.	Inconvénients de l'injecteur splitless .....	18
III.9.	Système d'injection : mode split /splitless .....	19

### **Chapitre IV**

#### **Les colonnes en CPG**

IV.1.	Généralités .....	21
IV.2.	Types de colonnes .....	21
IV.2.1.	Colonnes à remplissage .....	21

IV.2.2.	Colonnes capillaires .....	21
IV.3.	Différents types de colonnes capillaires .....	22
IV.4.	Principaux avantages des colonnes capillaires .....	23
IV.6.	Paramètres influent sur les propriétés d'une colonne.....	23
IV.6.1.	Nature du tube.....	23
IV.6.2.	Diamètre du tube.....	24
IV.6.3.	Longueur du tube.....	24
IV.7.	Phases stationnaires .....	25
IV.7.1.	Phases stationnaires solides .....	25
IV.7.2.	Phases stationnaires liquides .....	25
IV.8.	Choix d'une phase stationnaires .....	25
IV.9.	Phases stationnaires les plus courantes .....	25
IV.9.1.	Hydrocarbures ramifiés apolaires .....	25
IV.9.2.	Silicones -(O-Si-O)- .....	26
IV.9.3.	Polyéthylène glycol (PEG): HO-(-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-) <sub>n</sub> -H.....	28
IV.9.4.	Polyesters.....	28
IV.10.	Supports d'une colonne.....	29
IV.11.	Classification des supports .....	29
IV.12.	Principales caractéristiques des supports.....	29
IV.12.1.	Surface spécifique.....	29
IV.12.2.	Inertie chimique .....	30
IV.12.3.	Stabilité thermique .....	30
IV.12.4.	Granulométrie/Perte de charge.....	30
IV.12.5.	Densité apparente.....	30
IV.13.	Sites actifs .....	31
IV.14.	Désactivation les sites actifs .....	31
IV.15.	Adsorbants les plus utilisés .....	31
IV.15.1.	Adsorbants Minéraux .....	31
IV.15.2.	Adsorbants organiques .....	32
IV.15.3.	Adsorbants divers.....	33
IV.16.	Méthodes de remplissage des colonnes .....	33

**Chapitre V**  
**Les détecteurs en CPG**

V.1.	Généralités.....	35
V.2.	Détecteur à Ionisation de Flamme (FID) (1958) .....	35
V.3.	Détecteur à Conductibilité Thermique (TCD) (1952) .....	36
V.4.	Détecteur à Capture d'Electrons (ECD) (1960) .....	37
V.5.	Détecteur à Photométrie de Flamme (FPD) (1966) .....	38

**Application**

Références.....	43
-----------------	----

## Liste des figures

Fig. 1.	Schéma d'un CPG .....	4
Fig. 2.	Chromatogramme typique montrant la séparation de deux constituants d'un mélange et les différents paramètres mesurables .....	8
Fig. 3.	a : (Mauvaise résolution); b : (Assez bonne résolution); c : (Bonne résolution)....	9
Fig. 4.	HEPT en fonction de la vitesse moyenne du gaz vecteur (Courbe de Van Deemter).....	10
Fig. 5.	Triangle de compromis.....	12
Fig. 6.	Scéma d'un injecteur à septum.....	14
Fig. 7.	Schéma d'une vanne d'injection à six voies.....	15
Fig. 8.	Injecteur à chaud avec vaporisation direct.....	15
Fig. 9.	Injecteur Split/splitless pour les colonnes capillaires.....	17
Fig.10.	Système d'injection : mode Split/Splitless.....	19
Fig. 11.	Colonne remplie.....	21
Fig. 12.	Colonne capillaire.....	22
Fig. 13.	Différents types de colonnes capillaires.....	22
Fig. 14.	Détecteur à Ionisation de Flamme (FID).....	36
Fig. 15.	Détecteur à Conductibilité Thermique (TCD).....	37
Fig. 16.	Détecteur à Capture d'Electrons (ECD).....	38
Fig. 17.	Détecteur à Photométrie de Flamme (FPD).....	39

## Liste des tableaux

Tableau. 1.	Caractérisation des colonnes remplies, des colonnes capillaires et les colonnes capillaires remplies ayant des caractéristiques intermédiaires .....	23
Tableau. 2.	Influence du diamètre interne de la colonne sur l'efficacité de l'analyse.....	24
Tableau. 3.	Différentes silicones utilisées comme phases stationnaires et leurs applications.....	26
Tableau. 4.	Structures de quelques phases stationnaires siliconés.....	27
Tableau. 5.	Granulométrie, dimension des particules et perte de charge caractérisées les supports.....	30
Tableau. 6.	Tableau 6 : Différentes granulométries utilisées comme supports et leurs densités apparentent.....	30
Tableau. 7.	Quelques adsorbants organiques.....	32
Tableau. 8.	Les différents types de détecteur utilisés en CPG.....	35



# **CHAPITRE I**

## **Généralités sur le CPG**

## I.1. Généralités sur la CPG

### I.1.1. Définition

La Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) est une méthode physique qui permet de séparer les constituants d'un mélange gazeux par suite d'équilibres entre une phase mobile gazeuse et une phase stationnaire, qui peut être liquide (partage) ou solide (adsorption).

### I.1.2. Différents types de chromatographie en phase gazeuse

#### a. Chromatographie gaz-liquide

**Phase stationnaire :** c'est l'élément le plus influant en chromatographie en phase gazeuse, c'est un liquide non volatil ou peu volatil tel qu'une huile, un bas-polymère ou un plastifiant, possédant des propriétés de solvant vis-à-vis des composés à séparer (solutés). La phase stationnaire peut être un liquide :

→ Déposé ou greffé sur un support solide inerte dans le cas des colonnes remplies, classiques.

→ Greffé sur la paroi interne de la colonne dans le cas des colonnes capillaires.

**Phase mobile :** c'est un gaz tel que : H<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>...

#### b. Chromatographie gaz-solide

**Phase stationnaire :** c'est un adsorbant solide, tels que les silices, les alumines, les zéolites ou les polymères.

**Phase mobile :** c'est un gaz tel que : H<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>...

#### c. Chromatographie supercritique

**Phase stationnaire :** c'est un solide adsorbant ou un liquide greffé sur un support inerte.

**Phase mobile :** c'est un gaz à l'état supercritique, généralement le CO<sub>2</sub> à 50°C et 150 bars.

## I.2. Coefficient de partage ou de partition (K)

Le coefficient de partage (ou de distribution) permet d'exprimer la proportionnalité entre la concentration du soluté dans la phase gazeuse (C<sub>m</sub>) et la concentration du soluté dans la phase liquide (C<sub>s</sub>).

$$K = C_s/C_m, \text{ avec :}$$

→ C<sub>s</sub> : concentration du soluté dans la phase stationnaire,

→ C<sub>m</sub> : concentration du soluté dans la phase mobile.

### **I.3. Composés à analyser par la CPG**

La CPG est une technique qui permet de séparer des molécules d'un mélange éventuellement très complexe de nature très diverses. Elle s'applique principalement aux :

- Composés volatiles naturellement,
- Composés gazeux,
- Composés susceptibles d'être vaporisées par chauffage sans décomposition,
- Composés qui, par des réactions de dérivatisation (transformation chimique), sont rendus volatils à des températures ne provoquant pas leur décomposition.

### **I.4. Paramètres agissants sur le coefficient de partage (K)**

La structure du soluté, la nature de la phase stationnaire, la phase mobile (débit) et la température sont les principaux paramètres à la disposition de l'expérimentateur pour modifier la cinétique de la chromatographie. En effet, le privilège de un de ces paramètres qui a permis le développement des grandes équations utilisées en CPG.

### **I.5. Caractéristiques de la CPG**

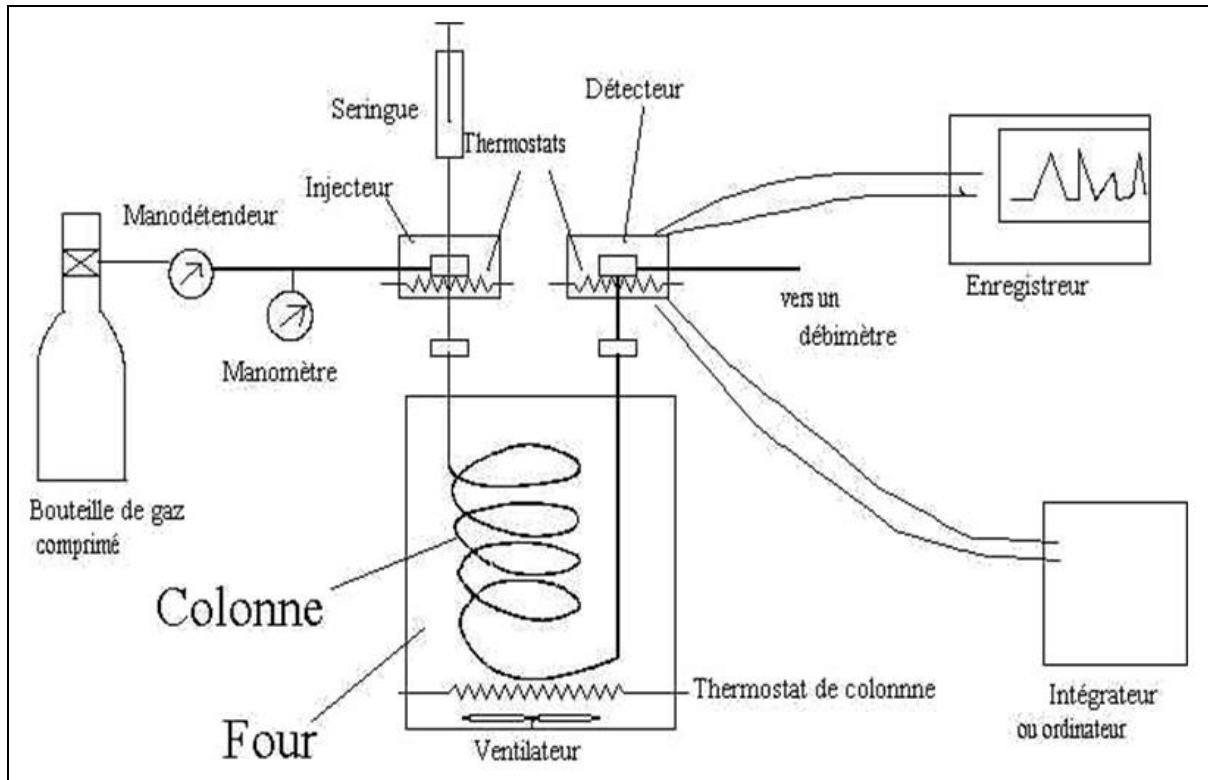
Parmi les caractéristiques importantes de la CPG, on peut citer :

- La grande adaptabilité de ses phases stationnaires,
- La possibilité de programmer la température du four et la phase mobile,
- Les avantages liés aux colonnes capillaires concernent, entre autres, l'efficacité, la vitesse d'analyse, l'absence d'adsorption, la sensibilité, la reproductibilité, etc,
- La possibilité d'analyser des composés ou des impuretés à l'état de traces jusqu'à femtogramme,
- La possibilité de couplage avec des détecteurs sensibles, comme la CG/SM, permet de simplifier l'analyse des mélanges très complexes.

### **I.6. Différentes parties qui constituent un CPG**

Trois parties importantes constituent un chromatographe (Figure 1) :

- **Un système d'injection** : il sert à vaporiser et à introduire le mélange à analyser dans la colonne.
- **Une colonne** : elle est remplie de phase stationnaire et permet de séparer les mélanges à analyser.
- **Un système de détection** : il permet de mettre en évidence le passage des différents flux gazeux séparés par la colonne.



**Figure 1 :** Schéma d'un CPG.

## **CHAPITRE II**

### **Grandeurs de rétention**

## II.1. Grandeurs de rétention

### II.1.1. Volume ( $V_r$ ) ou temps de rétention ( $t_r$ )

Le temps de rétention ( $t_r$ ) d'un produit A est le temps écoulé entre le début de l'injection et la sortie du produit A. Le  $t_r$  dépend du produit A et des conditions expérimentales (colonne, température, débit de la phase mobile...).

Le volume de rétention ( $V_r$ ) correspond au volume de la phase mobile nécessaire pour éluer le produit A.

$$V_r \text{ (ml)} = t_r \times D_s, \text{ avec :}$$

$D_s$  : représente le Débit du gaz vecteur, exprimé en ml/sec.

### II.1.2. Volume mort ( $V_m$ ) ou temps de rétention mort ( $t_m$ ) :

Le temps mort ( $t_m$ ) est le temps que met la phase mobile pour traverser la colonne, c'est aussi le temps mis par une substance non retenue par la phase stationnaire pour traverser la colonne (air ou le méthane en CPG).

Le volume mort ( $V_m$ ) est le volume occupé par la phase mobile dans la colonne.

$$V_m \text{ (ml)} = t_m \times D_s$$

$D_s$  : représente le Débit du gaz vecteur, exprimé en ml/sec.

### II.1.3. Volume et temps de rétention réduits ( $V'_r$ et $t'_r$ ) :

Le temps de rétention réduit est défini par la différence suivante :

$$t'_r = t_r - t_m, \text{ avec :}$$

→  $t_r$  : Temps de rétention,

→  $t_m$  : Temps de rétention mort.

Le temps de rétention réduit est lié au phénomène de rétention proprement dit, il ne dépend ni des volumes gazeux intra et extra-particulaires de la colonne, ni des volumes des circuits de gaz à l'extérieur de la colonne.

Bien entendu, on peut définir semblablement le volume de rétention réduit :

$$V'_r \text{ (ml)} = V_r - V_m, \text{ avec :}$$

→  $V_m$  : Volume de rétention mort,

→  $V_r$  : Volume de rétention.

## II.2. Paramètres influent sur le temps de rétention ( $t_r$ ) ou ( $V_r$ )

Le temps de rétention ou le volume de rétention dépend :

- La nature et la masse de la phase stationnaire,
- La longueur de la colonne,
- Le débit de la phase mobile
- La température.

## II.3. Paramètres qui n'ont aucune influence sur le $t_r$ ou le $V_r$

Le temps de rétention ou le volume de rétention ne sont pas influencés par les paramètres suivants :

- La quantité de soluté injectée (faibles quantités),
- La nature ou l'abondance des autres constituants du mélange,
- La nature du gaz porteur.

## II.4. Autres grandeurs de rétention

### II.4.1. Facteur de capacité ( $K'$ ) ou de rétention

Le facteur de capacité exprime le rapport du temps passé par le soluté dans la phase stationnaire sur le temps passé par ce même soluté dans la phase mobile. Ce facteur peut-être calculé par les équations suivantes :

$$K' = \frac{t_r - t_m}{t_m}$$

$$K' = \frac{V_r - V_m}{V_m}$$

$$K' = \frac{V_r - V_m}{V_m}$$

$$V_r = V_m (1 + K')$$

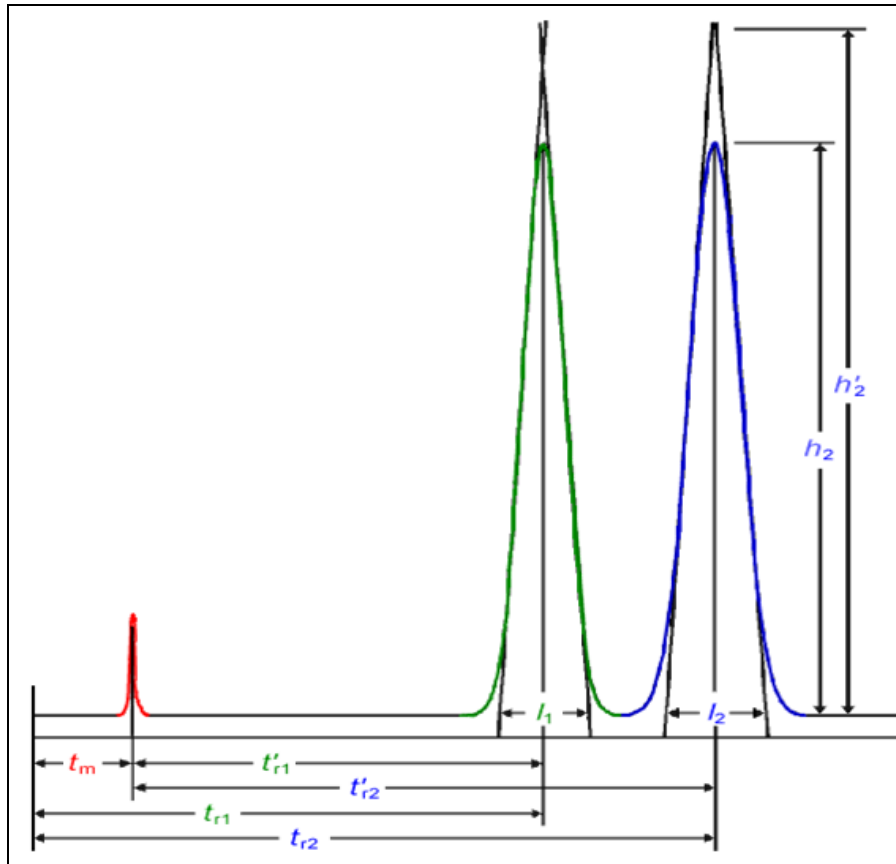
$$t_r = t_m (1 + K')$$

### II.4.2. Facteur de sélectivité ( $\alpha$ ) ou de séparation

Le facteur de sélectivité rend compte de la proximité des pics sans tenir compte de leur forme. Il est calculé par la formule suivante :

$$\alpha = \frac{K'_2}{K'_1} = \frac{t_{r2} - t_m}{t_{r1} - t_m}, \text{ avec :}$$

- $K'_2$ : Facteur de capacité du composé 2,
- $K'_1$ : Facteur de capacité du composé 1.



**Figure 2 :** Chromatogramme typique montrant la séparation de deux constituants d'un mélange et les différents paramètres mesurables.

- $t_m$  : temps de rétention (temps mort) d'une substance non retenue sur la colonne,
- $t_r$  : temps de rétention,
- $t'_r$  : temps de rétention corrigé par rapport au temps mort ( $t_m$ ),
- $l$  : largeur du pic à la base,
- $h$  : hauteur du pic,
- $h'$  : hauteur corrigée du pic.

#### II.4.3. Nombre de Plateaux Théorique (N)

Beaucoup de pics chromatographiques ont plus ou moins la forme d'une courbe de Gauss (Fig. 2). Les tangentes d'inflexion (celles qui traversent le pic) interceptent sur la ligne de base un segment. Dans ces conditions, la formule du nombre de plateaux théoriques (N) devient :

$$N = 16 (t_r - t_m)^2 / l^2 \quad \text{ou} \quad N = 5,54 (t_r - t_m)^2 / W^2, \text{ avec :}$$

- $l$  : Largeur du pic à la base,
- $W$  : Largeur du pic à mi-hauteur.



La détermination du nombre de plateaux théoriques (N) permet de :

- Mesurer la performance d'une colonne,
- Mesurer la finesse d'un pic chromatographique,
- Efficacité grande pour une grande valeur de N.

#### II.4.4. Hauteur Equivalente à un Plateau Théorique (HEPT)

La hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT) est donnée par la formule suivante :

$$\text{HEPT} = L_c / N, \text{ avec :}$$

$L_c$  : longueur de la colonne.

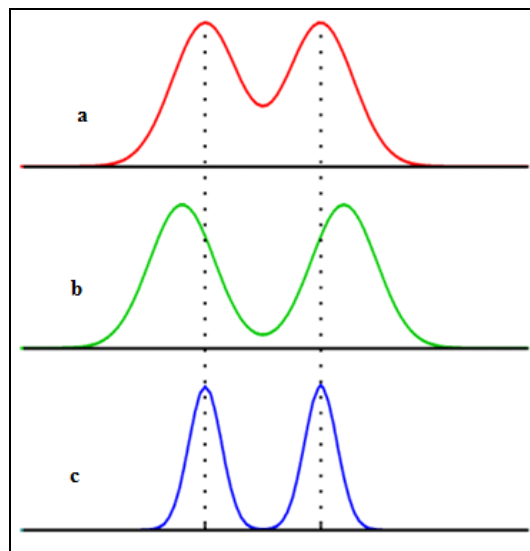
La HEPT est une caractéristique de qualité pour une colonne, indépendante de sa longueur. La HEPT varie assez peu avec le soluté, pour peu qu'il soit appréciablement retenu. Par ailleurs une colonne capillaire est d'autant plus efficace que son diamètre est plus petit, et donc sa valeur en HEPT est plus petite.

#### II.4.5. Résolution ( $R_s$ )

La résolution est une mesure du degré de séparation entre deux pics chromatographiques (Fig. 3). Elle peut être exprimée par deux formules :

$$R_s = 2(V_{r2} - V_{r1}) / (I_2 + I_1)$$

$$R_s = 2(t_{r2} - t_{r1}) / (I_2 + I_1)$$



**Figure 3** : a : (Mauvaise résolution); b : (Assez bonne résolution); c : (Bonne résolution).

La séparation idéale est réalisée en **c** (chromatogramme bleu) où la valeur de  $R_s$  est un peu plus grande que 1. Pour des valeurs de  $R_s$  beaucoup plus grande que 1, la séparation des pics est meilleure, mais le temps de la séparation devient inutilement long. Des pics, étroits et séparés, caractérisent une bonne séparation chromatographique.

#### II.4.6. Équation de Van Deemter

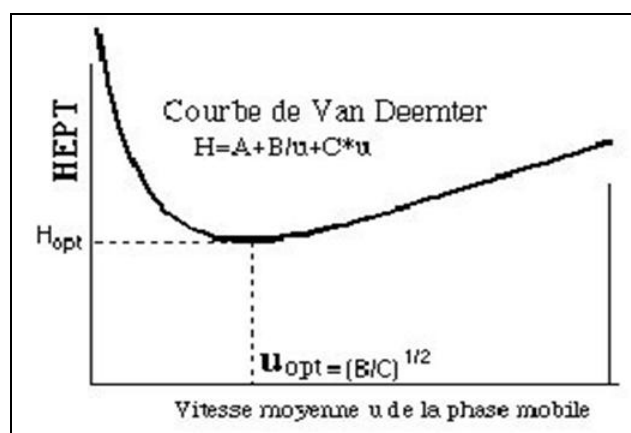
La première équation destinée à décrire l'influence de la vitesse moyenne du gaz porteur, dans le cas des colonnes remplies, a été proposée par Van deemter, Zuyderweg et Klinkenberg :

$$HEPT = A + B/u + C*u, \text{ avec :}$$

- A : Constante, elle dépend de la diffusion tourbillonnaire (support),
- B : Constante, elle dépend de la diffusion moléculaire dans le gaz,
- C : Constante, elle dépend de la résistance au transfert de masse en phase liquide,
- u : Vitesse moyenne du gaz vecteur.

La HEPT est influencée par la vitesse moyenne du gaz vecteur. En effet, le tracé de la courbe  $HEPT = f(\text{débit du GV})$  permet de déterminer le débit optimal donnant la meilleure efficacité de la colonne (Fig.4).

Réduire le débit du gaz vecteur en deçà de ce débit optimal peut diminuer fortement le pouvoir séparatif d'une colonne. Par exemple, les courbes de Van Deemter pour l'hydrogène, l'hélium et l'azote, pour la même efficacité, ont montré que la vitesse optimale de l'hydrogène est trois fois plus grande que celle de l'azote, donc temps d'analyse trois fois plus court.



**Figure 4** : HEPT en fonction de la vitesse moyenne du gaz vecteur (Courbe de Van Deemter).

#### II.4.7. Facteur ou Coefficient de James et Martin (J)

Le facteur de James et Martin (J) est donné par la formule suivante :

$$J = (3(p_e/p_s)^2 - 1)/(2(p_e/p_s)^3 - 1), \text{ avec :}$$

$P_e$  : Pression à l'entrée de la colonne,

$P_s$  : Pression à la sortie de la colonne.

Le facteur de James et Martin permet d'indiquer s'il y a une perte de charge du GV à travers la colonne du fait que ce fluide porteur est compressible. En effet, la décroissance des pressions le long de la colonne va entraîner un accroissement du débit volumique du gaz porteur au contact avec le soluté.

#### II.4.8. Volume de rétention absolu ou net ( $V_N$ ) :

Le volume de rétention absolu ou net est donné par la formule suivante :

$$V_N = J \cdot V'_R, \text{ avec :}$$

→  $V'_R$  : Volume de rétention corrigé,

→  $J$  : Facteur de James Martin.

#### II.4.9. Volume de rétention spécifique ( $V_g^T$ ) :

Le volume de rétention spécifique ( $V_g^T$ ) est donné par la relation suivante :

$$V_g^T = V_N/m_L, \text{ avec :}$$

→  $V_N$  : Volume de rétention absolu,

→  $m_L$  : Masse de la phase stationnaire liquide dans la colonne.

#### II.4.10. Volume de rétention spécifique corrigé ( $V_g$ )

Le volume de rétention spécifique corrigé ( $V_g$ ) est donné par la relation suivante :

$$V_g = (V_N/m_L) \times 273/T_D, \text{ avec :}$$

→  $V_N$  : Volume de rétention absolu,

→  $m_L$  : Masse de la phase stationnaire liquide dans la colonne,

→  $T_D$  : Mesure du débit à la température ambiante.

L'étude chromatographique mesure ce volume de  $V_g$  dans le but d'accès aux grandeurs thermodynamiques. En effet, le tracé du logarithme népérien du volume de rétention

spécifique ( $\ln(V_g)$ ) en fonction de la température absolue T, pour un soluté donné, est une droite, où sa pente permettant ainsi de déterminer l'enthalpie ( $\Delta H$ ) de dissolution ou d'adsorption, selon l'équation suivante :

$$\ln(V_g) = \Delta H/2,3 RT + Cte$$

## II.5. Optimisation d'une séparation chromatographique

L'utilisation de trois critères contradictoires construit un triangle des compromis (Fig.5):

- Le temps de l'analyse,
- La séparation,
- La quantité détectée.

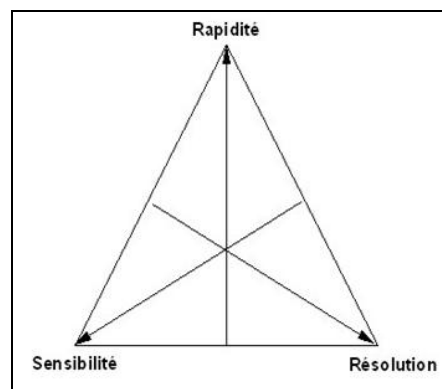


Figure 5 : Triangle de compromis.

Si un de ces 3 critères est favorisé, les 2 autres sont défavorisés.

- **1<sup>ère</sup> cas : Si on privilégie la sensibilité :** il faut alors injecter une grande quantité de produit, dans ce cas, on risque de saturer la colonne et par conséquent, la résolution diminue et le temps d'analyse augmente.
- **2<sup>ème</sup> cas : Si on privilégie la rapidité :** il faut alors utiliser des colonnes courtes, par conséquent la résolution chute.
- **3<sup>ème</sup> cas : Si on privilégie la résolution :** on utilise des colonnes longues et de faibles diamètres intérieurs, on peut injecter de faibles quantités, ce qui fait diminuer la sensibilité et augmenter le temps d'analyse.

Par conséquent, les trois paramètres sont donc à optimiser. Le centre du triangle des compromis correspond à une situation moyenne.

## **CHAPITRE III**

### **Les injecteurs en CPG**

### III.1. Le système d'injection

Le système d'injection de l'échantillon joue plusieurs rôles, que l'échantillon soit solide, liquide ou gazeux :

- Un rôle d'interface qui permet d'introduire l'échantillon dans le chromatographe,
- Un rôle de système de vaporisation dans le cas des liquides et des solides,
- Un rôle d'organe de transfert dans la colonne chromatographique.

Le type d'injecteur, représenté sur la Figure 6, est presque universellement installé sur les appareils de laboratoire, l'axe de l'injecteur étant vertical ou horizontal.

L'échantillon sous forme liquide est introduit à l'aide d'une seringue spéciale dans la chambre de vaporisation par passage de l'aiguille à travers une pastille auto obturant qu'on appelle septum. L'injecteur est logé dans un bloc métallique dont la température est régulée afin d'assurer une bonne homogénéité thermique du système. La conception de la chambre de vaporisation est importante car le transfert du soluté dans la colonne doit être rapide et total.

Afin de minimiser les volumes morts non balayés, générateurs d'élargissements des pics chromatographiques, on adopte en général une configuration en tubes concentriques et l'injection se fait dans un tube (liner ou insert), en général en métal et parfois en verre, monté dans l'injecteur, auquel la colonne est raccordée. Le gaz vecteur arrivant par l'extrémité du tube entraîne les solutés dans la colonne (Fig. 7).

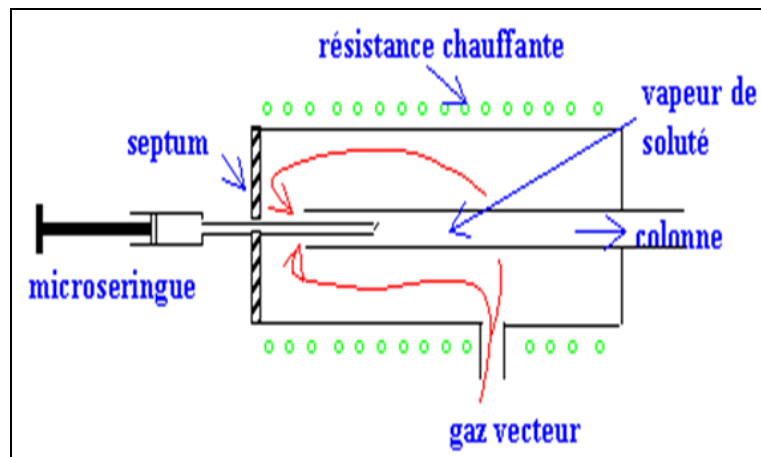
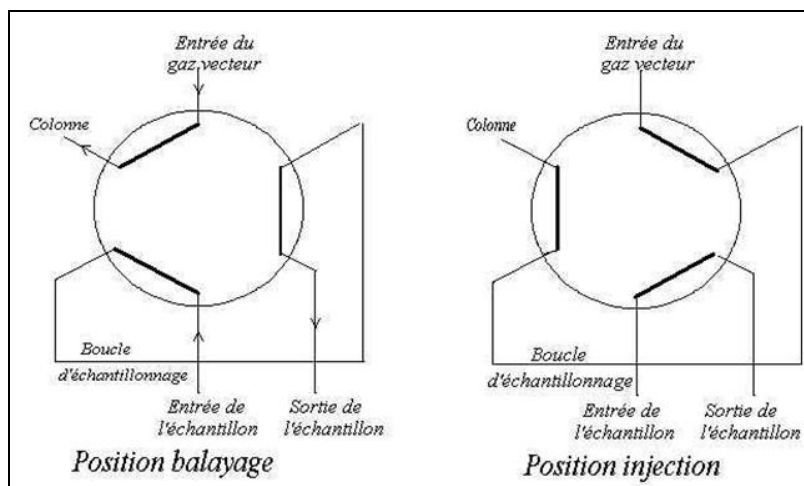


Figure 6 : Scéma d'un injecteur à septum.



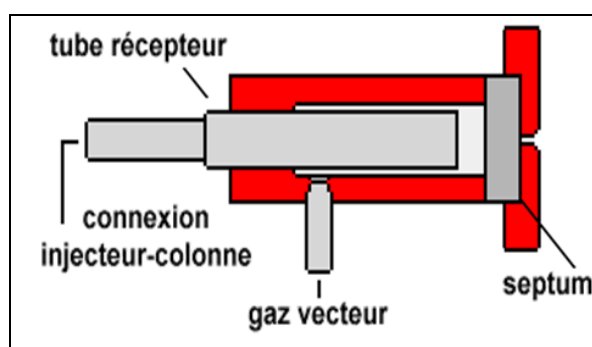
**Figure 7 :** Schéma d'une vanne d'injection à six voies.

L'injection sur les colonnes remplies pose beaucoup moins de problèmes que pour les colonnes capillaires, en raison de leur capacité assez grande. En effet, la totalité de l'échantillon que l'on peut aisément prélever avec une seringue peut être introduite et que leur faible efficacité n'impose pas de conditions sévères sur la durée d'injection. Leurs débits de gaz vecteur, relativement élevés, sont également favorables.

### III.2. Techniques d'injection utilisées

La vaporisation directe dans la colonne :

→ **A chaud** : il peut provoquer la décomposition des solutés fragiles. Système d'injection conçu pour les colonnes remplies (Fig. 8).



**Figure 8 :** Injecteur à chaud avec vaporisation direct.

→ **A froid** : il évite la décomposition des substances fragiles. Dans ce système d'injection, une brusque montée de température de l'injecteur est opérée.

### III.3. Systèmes d'injection pour les colonnes remplies

Deux systèmes d'injection sont à distinguer : injection appelée « Flash » et l'autre appelée « On-column ».

#### III.3.1. Injection direct (flash)

Dans le cas d'une injection flash, l'injecteur se compose :

- D'un corps de chauffe en métal pour atteindre rapidement une T de l'ordre de 200 à 300°C,
- D'un septum à travers lequel on introduit l'échantillon (il préserve l'étanchéité du système) et d'un écrou radiateur (diminue la T du septum),
- D'un insert qui joue le rôle de chambre de vaporisation. Il réduit le volume mort pour assurer un transfert rapide et total. Si le transfert est rapide, le dépôt se réalise en bande étroite et cela réduit la largeur des pics chromatographiques. Il peut jouer le rôle de pré-colonne si on injecte des échantillons sales c'est-à-dire qui contiennent des solutés non volatils (risque d'adsorption sur inserts métalliques ou sur verre),
- D'une arrivée du gaz vecteur qui est préchauffé pour éviter des condensations sur les parties plus froides situées en amont du bloc d'injection.

#### III.3.2. Injection dans la colonne (on-column)

L'insert est remplacé par l'extrémité de la colonne, sinon le système est identique. Un avantage est que la température en tête de la colonne est plus faible que dans la chambre de vaporisation. On utilise une  $T_{\text{four}}$  inférieure à la  $T_{\text{ébullition}}$  du solvant. On pourra injecter des composés thermosensibles.

Un autre avantage est la réduction du volume mort de l'injecteur, le dépôt se réalise en bande plus étroite, les pics chromatographiques seront plus fins. Finalement, on élimine le risque d'une adsorption des solutés sur l'insert. L'inconvénient est l'encrassement de la colonne par les éventuels composés non volatils.

### III.4. Systèmes d'injection pour les colonnes capillaires

Par rapport aux colonnes remplies, les colonnes capillaires sont caractérisées par une grande efficacité, un faible débit du gaz vecteur et une faible capacité d'échantillon. L'injection dans les colonnes capillaires peut être réalisée par deux types d'injecteurs : les injecteurs split ou splitter (diviseurs d'entrée) et les injecteurs splitless.



Les chromatographes avec les colonnes capillaires sont équipés d'injecteurs « split/splitless ». Avec ces systèmes d'injection, on peut ajuster la quantité du produit passant dans la colonne par rapport à la quantité injectée dans l'injecteur.

### III.4.1. Injecteurs split

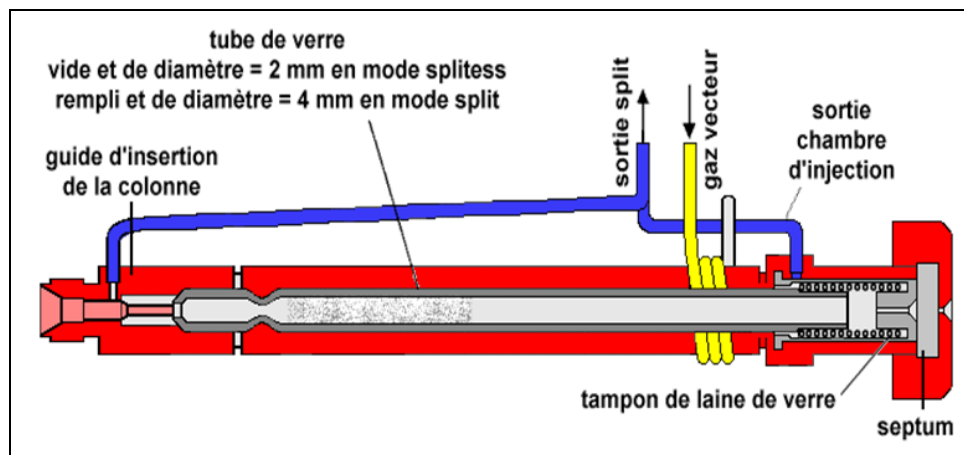
Les injecteurs splitter (split) ou à fuite, conçus pour les colonnes capillaires et dotés d'un diviseur d'entrée, ne laissent entrer dans la colonne qu'une petite quantité du volume injecté (jusqu'à 1/200). Une électrovanne permet de régler le débit de la fuite.

Le gaz vecteur se divise en 2 flux (1% pénètre dans la colonne). Par exemple, si on injecte 1  $\mu\text{l}$ , pour un split de 100, il n'y a que 0,01  $\mu\text{l}$  qui rentre dans la colonne, le reste est évacué dans l'atmosphère.

### III.4.2. Injecteurs splitless

Le mode splitless est recommandé pour des produits très minoritaires ou très dilués dans un solvant, et dans ce cas, tout le produit injecté se retrouve dans la colonne. Les composants de l'échantillon sont volatilisés dans l'injecteur, puis recondensés au début de la colonne refroidie (Fig. 9).

L'utilisation d'une mode d'injection splitless est adoptée lors que le balayage est rapide et la quantité injectée est faible.



**Figure 9 :** Injecteur Split/splitless pour les colonnes capillaires.

### **III.5. Inconvénients du diviseur d'entrée (split)**

- Analyse quantitative faussée dans le cas de mélanges de substances ayant des écarts de volatilité importants. En effet, les composés très légers ont tendance à s'échapper par la fuite, les plus lourds, mal vaporisés peuvent rester dans l'injecteur, ce qui oblige d'utiliser des méthodes adaptées, par exemple par ajout dosé ou avec plusieurs étalons internes.
- Un grand pourcentage (99%) des échantillons nobles et rares part dans l'atmosphère.

### **III.6. Choix d'un rapport de division**

Le rapport de division se situe, classiquement, entre 25 et 100. Ce qui veut dire que pour un débit de gaz vecteur entrant sur la colonne de 1 ou 2 ml/min, il faut régler le débit de fuite entre 50 et 100 ml/min. Ces limites peuvent néanmoins être largement dépassées.

Un débit de fuite faible est choisi pour des échantillons dilués en étant conscient qu'il y a une limite à la dilution.

Une attention particulière est prise en compte à la perte de sensibilité dans le cas d'analyse de mélanges où il y a beaucoup de composés très volatils. C'est le cas de l'analyse des huiles essentielles ou les fractions légères dérivant des produits pétroliers par exemple.

Un débit de fuite trop élevé présente les inconvénients suivants :

- Le gaz vecteur risque de ne pas être suffisamment préchauffé (problème de vaporisation),
- Consommation élevée de gaz vecteur (les appareils actuels réduisent le débit de fuite après l'injection, c'est ce qu'on appelle le "gaz saver"),
- Augmentation de la discrimination pour des faibles volumes d'injection, vu que les débits de fuite et sur la colonne sont très différents.

### **III.7. Avantages de l'injecteur splitless**

- Permet d'analyser des échantillons très dilués (faibles quantités),
- Il faut choisir une température de l'injecteur qui vaporise en même temps le solvant et le soluté,
- La température de la colonne doit être inférieure de 20 à 30°C à la  $T_{éb}$  du solvant,
- Permet d'introduire dans la colonne 90% et plus de l'échantillon,
- Permet d'analyser sans discrimination des mélanges de substances douées de volatilité très différentes, contrairement au mode split.

### **III.8. Inconvénients de l'injecteur splitless**

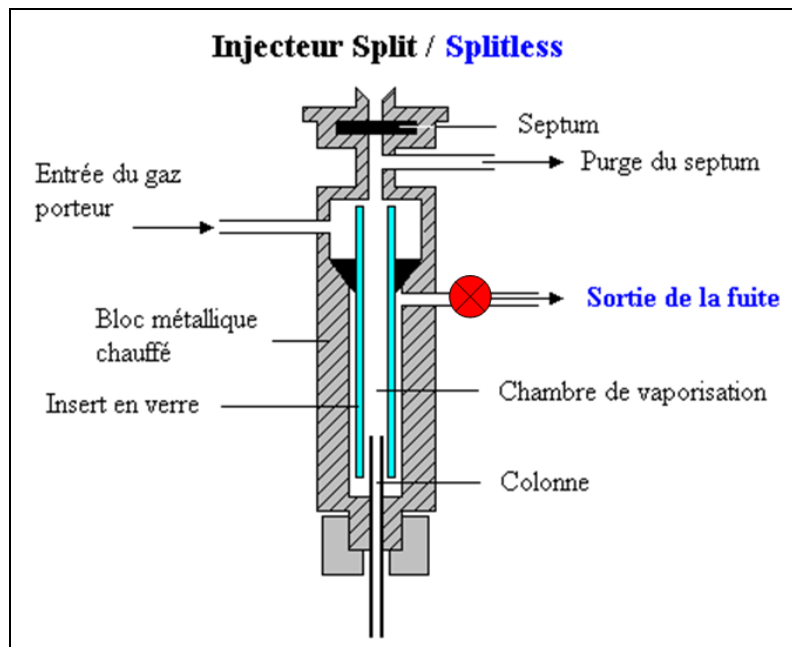
- Le mode splitless est limité par le choix des solvants ( $nC_5$  et  $nC_6$ ),

- Les composés plus légers que le solvant utilisé ( $C_5$  ou  $C_6$ ) ne sont pas analysés,
- Mauvaise répétabilité des temps de rétention.

### III.9. Système d'injection : mode split/splitless

Le principe de l'injection sans ou avec division est schématiquement le suivant (Fig. 10) :

- L'introduction de l'échantillon dans l'injecteur et sa vaporisation dans l'insert,
- L'évacuation par la sortie de split de la majeure partie de l'échantillon,
- Le balayage par le gaz vecteur de la surface interne du septum et l'élimination des produits susceptibles de s'y être déposés, leur évacuation se faisant par la sortie de purge du septum.



**Figure 10** : Système d'injection : mode Split/Splitless.

# **CHAPITRE IV**

## **Les colonnes en CPG**

## IV.1. Généralités

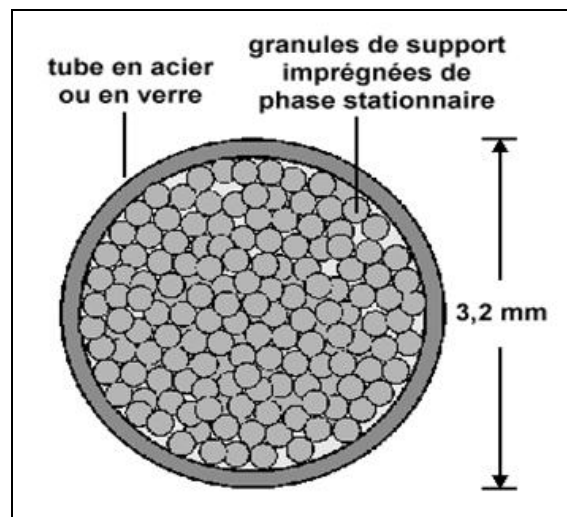
La colonne chromatographique, organe principal du système chromatographique ou le cerveau du chromatographe, contribue au succès d'une séparation chromatographique.

La paroi interne du tube de la colonne chromatographique est recouverte, soit par un film mince de phase stationnaire obtenu par évaporation d'une solution (chromatographie gaz-liquide), soit par une fine couche d'adsorbant (chromatographie gaz-solide).

## IV.2. Types de colonnes

### IV.2.1. Colonnes à remplissage

Elles sont remplies d'un support inerte imprégné de phase stationnaire (1 à 10%) (Longueur : 1 à 8 m ; diamètre intérieur : 2 à 6 mm) (Fig. 11).



**Figure 11 :** Colonne remplie.

### IV.2.2. Colonnes capillaires

Les colonnes capillaires (Fig. 12) les plus répandues sont en silice fondue entourées d'une gaine de polymère souple (le polyimide). La phase stationnaire est greffée ou déposée sur les parois internes de la colonne (Longueur : 10 à 100 m ; diamètre intérieur : 100 à 500  $\mu\text{m}$ ).

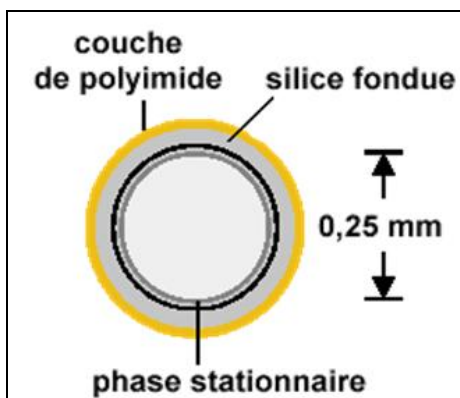


Figure 12 : Colonne capillaire.

### IV.3. Différents types de colonnes capillaires

- **WCOT (wall coated open tubular)** ou COT (classical open tubular) : Tube ouvert à paroi recouverte d'un film liquide greffé ou non.
- **SCOT (support coated open tubular)** : Tube ouvert à support imprégné où la phase stationnaire est un solide imprégné.
- **PLOT (porous layer open tubular)**: Tube ouvert à couche poreuse où la phase stationnaire est un solide poreux non imprégné, elle est bonne pour l'analyse des gaz.

**Note :** Les colonnes capillaires du type SCOT et PLOT permettent de mieux retenir la phase stationnaire.

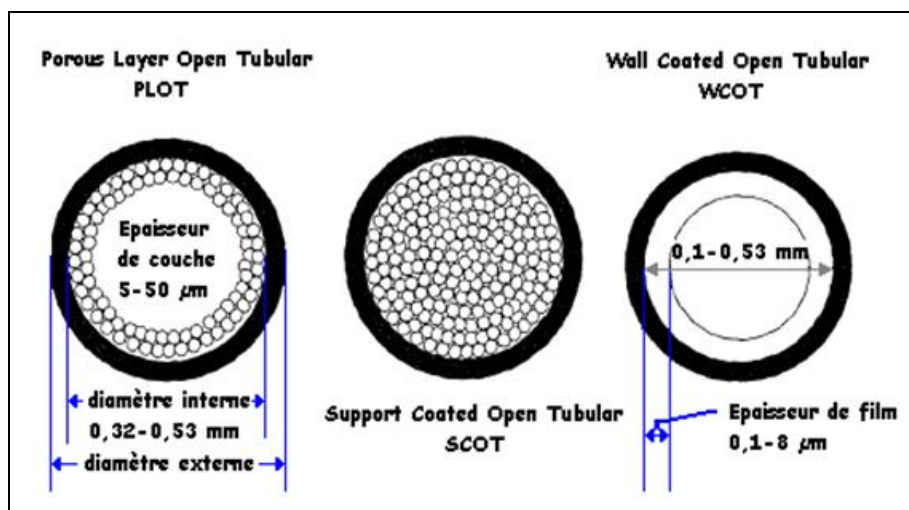


Figure 13 : Différents types de colonnes capillaires.

#### IV.4. Principaux avantages des colonnes capillaires

Les colonnes capillaires présentent une évolution spectaculaire par rapport aux colonnes remplies. Les facteurs les plus importants qui ont contribué au succès des colonnes capillaires sont :

→ Une perméabilité élevée :  $10^{-7}$  pour les colonnes remplies vis-à-vis  $100 \cdot 10^{-7}$  pour les colonnes capillaires. En effet, la perméabilité exprime la facilité du gaz vecteur à traverser la colonne. On peut aisément imaginer qu'un gaz traverse plus facilement une colonne capillaire (qui est en partie vide) qu'une colonne remplie. Dans le cas des colonnes remplies où le remplissage est un obstacle à la progression du gaz et parce que la phase mobile est un gaz compressible, la pression du gaz vecteur diminue parfois de manière importante au fur et à mesure qu'on avance dans la colonne. Cela s'appelle le phénomène de perte de charge.

→ Le rapport  $\beta$  correspond au rapport entre le volume de la phase mobile ( $V_m$ ) et le volume de la phase stationnaire ( $V_1$ ) à l'intérieur de la colonne est grand (1 pour 20). Plus ce rapport est grand, plus les temps de rétention sont faibles et plus l'analyse est rapide :  
 $t_r = t_{air} + (K/\beta) t_{air}$ .

→ La HEPT est petite, donc, efficacité grande.

**Tableau 1 :** Caractérisation des colonnes remplies, des colonnes capillaires et les colonnes capillaires remplies ayant des caractéristiques intermédiaires.

	Remplies	Capillaires remplies	Capillaires
<b>Diamètre intérieur (mm)</b>	2 à 6	0,3 à 1	0,1 à 0,5
<b>Longueur (m)</b>	0,3 à 6	0,25 à 10	10 à 50
<b>HEPT (mm)</b>	0,5 à 1	0,1 à 0,5	0,1 à 0,5
<b>Rapport <math>\beta = V_{PM}/V_{PS}</math></b>	10 à 100	50 à 100	20 à 1000
<b>Pression d'entrée (bar)</b>	1 à 3	2 à 10	0,1 à 2
<b>Perméabilité (cm<sup>2</sup>)</b>	$0,2 \cdot 10^{-6}$	$0,6 \text{ à } 3 \cdot 10^{-6}$	$3 \text{ à } 80 \cdot 10^{-6}$

#### IV.6. Paramètres influent sur les propriétés d'une colonne

##### IV.6.1. Nature du tube

Le tube doit être inerte vis-à-vis de l'échantillon et de la phase stationnaire. Il doit résister à la pression du gaz vecteur et à la température d'analyse, ce qui limite évidemment l'usage des matières plastiques. Les matériaux utilisés pour fabriquer les tubes sont :

- Acier inoxydable, d'usage courant, bon matériau,
- Verre, meilleur matériau pour les composés thermolabiles,
- Cuivre, déconseillé pour l'analyse des oxydants ou des composés insaturés,
- Aluminium, peu utilisé, donne des couches d'oxyde,
- Matières plastiques, conseillées pour l'analyse des mélanges gazeux corrosifs, résistance mécanique moyenne,
- Silice fondue, quartz.

#### IV.6.2. Diamètre du tube

- Les colonnes chromatographiques les plus utilisées ont un faible diamètre intérieur (0,25 à 0,32 mm ; médium bore), vu qu'elles réalisent un bon compromis entre l'efficacité, la quantité d'échantillon acceptable et la facilité d'emploi. On peut aussi distinguer :
- Les colonnes capillaires de petit diamètre intérieur ou micro capillaires (0,05 à 0,15 mm ; microbore, fine bore, narrow bore...). Elles sont employées lorsqu'une grande efficacité est nécessaire et peuvent permettre des analyses rapides.
- Les colonnes de diamètres les plus petits qui ne sont disponibles qu'en faibles longueurs.
- Les colonnes de grand diamètre ou macro-capillaires (0,53 et 0,75 mm ; wide bore, mega bore, ultra bore, macro bore).

**Tableau 2:** Influence du diamètre interne de la colonne sur l'efficacité de l'analyse.

Diamètre interne (mm)	Nombre de plateaux théorique (m)	Débit optimal (ml/min)
0,20	5000	0,40
0,25	4170	0,70
0,32	3330	1,40
0,53	1670	2,50
0,75	1170	5
2	2000	20

#### IV.6.3. Longueur du tube

Pour les colonnes remplies, la longueur du tube varie entre 0,5 et 6 m avec une efficacité allant jusqu'à 1500 PT/m (HEPT = 0,66), Alors que les colonnes capillaires varient entre 10 et 100 m avec une efficacité allant jusqu'à 10000 PT/m (HEPT = 0,1). En pratique l'efficacité d'une colonne est proportionnelle à la longueur.



## **IV.7. Phases stationnaires**

### **IV.7.1. Phases stationnaires solides**

Les phases stationnaires solides sont caractérisées par :

- Une grande stabilité thermique,
- Une inertie chimique vis-à-vis les solutés,
- Des bonnes propriétés adsorbantes.

Les phases stationnaires solides permettent de séparer les composants des mélanges grâce à leurs propriétés adsorbantes et elles peuvent être employées pour le remplissage.

### **IV.7.2. Phases stationnaires liquides**

Les phases stationnaires liquides sont caractérisées par :

- Une viscosité élevée,
- Une grande stabilité thermique,
- Une faible tension de vapeur,
- Une inertie chimique vis-à-vis les solutés.

Les phases stationnaires liquides sont utilisées pour imprégner un support inerte solide et pour être greffées sur un support solide.

## **IV.8. Choix d'une phase stationnaires**

On choisit généralement une phase stationnaire selon les paramètres suivants :

- La nature chimique des solutés à injecter,
- La phase stationnaire doit être un bon solvant vis à vis des molécules à analyser,
- La phase stationnaire doit avoir une polarité proche de celle du mélange à analyser.

## **IV.9. Phases stationnaires les plus courantes**

### **IV.9.1. Hydrocarbures ramifiés apolaires**

- Le Squalane ( $C_{30}$  ; 0 à 120°C), elle est bonne pour l'analyse des composés apolaires très volatils.
- L'Apolane ( $C_{87}$  ; 50 à 200°C), elle est caractérisée par une polarité quasi nulle.
- L'Apiezon L (50 à 220°C), c'est un mélange d'hydrocarbures ramifiés et peu d'aromatiques.

#### IV.9.2. Silicones (-O-Si-O-)

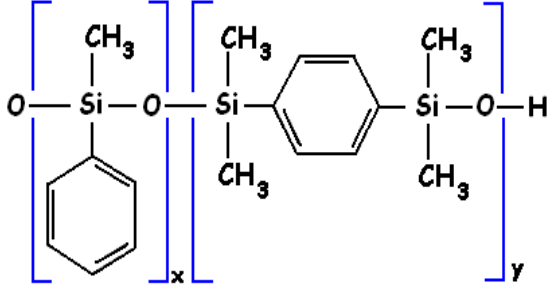
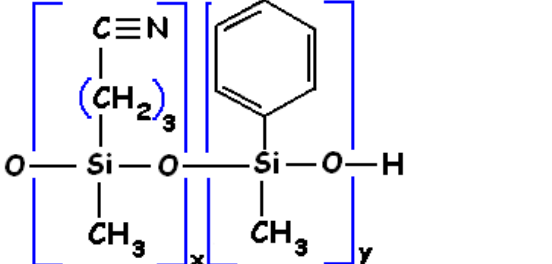
- A. **100% méthyle silicone** : ils sont de faible polarité, on peut citer : SE-30 (30 à 350°C), OV-1 (100 à 350°C), OV-101 (0 à 350°C).
- B. **Phényle méthyle silicone** : ils sont peu polarité, on peut citer : SE-52 (50 à 330°C), DC-550, DC-710.
- C. **50% phényle, 50% méthyle silicone** : ils sont peu polarité, on peut citer : OV-17 (0 à 300°C), DC-704/710, SP-2250. Elles donnent des séparations efficaces pour de nombreuses applications (médicaments, stéroïdes, sucres.....).
- D. **50% trifluoropropyle, 50% méthyle silicone** : on peut citer : OV-210 (0 à 275°C), QF-1. Elles donnent des séparations intéressantes pour l'analyse des stéroïdes céto-hydrolysés.
- E. **25% cyanopropyle, 25% phényle, 50% méthyle silicone** : elles sont de polarité intermédiaire, on peut citer : OV-225 (0 à 275°C). Elles accroissent la rétention des aromatiques par rapport aux oléfines et aux aliphatiques, des alcools par rapport aux éthers.
- F. **Silicone à plus forte teneur en fonction cyano** : elles sont les plus polaires des phases, on peut citer : OV-275 (50 à 225°C).

**Tableau 3** : Différentes silicones utilisées comme phases stationnaires et leurs applications.

Phase stationnaire	Nom commun	Applications
Polydiméthyl siloxane	OV 1, SE 30	Composés apolaires, drogues, stéroïdes...
Poly (10% phényle méthyle diméthyle) siloxane	OV 3, SE 52	Acides gras, esters, alcaloïdes, composés halogénés
Poly (50% phényle méthyle) siloxane	OV 17	Drogues, pesticides, stéroïdes, glycols
Poly (trifluoropropyle diméthyle) siloxane	OV 210	Composés aromatiques chlorés et nitrés, Benzène alkyle
Poly (dicyano allyle diméthyle) siloxane	OV 275	Acides polyinsaturés, alcools

**Tableau 4 :** Structures de quelques phases stationnaires siliconés.

$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Poly diméthyl siloxane apolaire
$\left[ \begin{array}{c} (\text{CH}_2)_3-\text{C}\equiv\text{N} \\   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{H} \\   \\ (\text{CH}_2)_3-\text{C}\equiv\text{N} \end{array} \right]_n$	Poly (di) cyanopropyl siloxane semi-polaire
$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_x \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{O}-\text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_y$	Poly (di) méthyle (di) phényle siloxane x = 5% n, y = 95% n, c'est apolaire x = 14% n, y = 86% n, c'est apolaire x = 50% n, y = 50% n, c'est semi-polaire
$\left[ \begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{N} \\   \\ (\text{CH}_2)_3 \\   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_x \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{O}-\text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_y$	Poly cyanopropyl-phényl diméthyl siloxane x = 6% n, y = 94% n, c'est apolaire x = 14% n, y = 86% n, c'est apolaire x = 35% n, y = 65% n, c'est semi-polaire x = 50% n, y = 50% n, c'est semi-polaire
$\left[ \begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{N} \\   \\ (\text{CH}_2)_3 \\   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_x \left[ \begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{N} \\   \\ (\text{CH}_2)_3 \\   \\ \text{Si}-\text{O}-\text{H} \\   \\ (\text{CH}_2)_3 \\   \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array} \right]_y$	Poly (di) cyanopropyl cyanopropyl-phényl siloxane x = 10% n, y = 90% n, c'est polaire x = 20% n, y = 80% n, c'est polaire
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{H} \\   \\ (\text{CH}_2)_3 \\   \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array} \right]_n$	Poly cyanopropyl-méthyl siloxane

	Poly phényl-méthyl dimethylphenylène siloxane
	Poly cyanopropyl-méthyl phényl-méthyl siloxane

#### IV.9.3. Polyéthylène glycol (PEG; HO-(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)-<sub>n</sub>-H)

Elles sont polaires, on peut citer :

- **Carbowax 20 M (70 à 220°C), PEG 1000, 600, 400** : Elles ne sont pas recommandées pour l'analyse des composés silylés et ce sont de bons désactivant de support. Elles sont recommandées pour l'analyse des acides gras, les alcools, les éthers et les huiles essentielles.
- **FFAP (70 à 220°C)** : elles sont produites par la réaction du Carbowax avec l'acide 2-Nitro téréphtalique. Les composés adsorbés, comme les aldéhydes et les triazines ne sont pas recommandés à être analysés par cette phase.

#### IV.9.4. Polyesters

Elles ne sont pas assez stables pour être utilisées en couplage CG/SM, elles se décomposent à hautes températures. Elles ne sont pas recommandées pour l'analyse des composés silylés. On peut citer :

- Polyéthylène glycol adipate (EGA ; 100 à 200°C),
- Polyéthylène glycol succinate (EGS),
- Polydiéthylène glycol succinate (DEGS ; 100 à 200°C).

#### **IV.10. Supports d'une colonne**

Les supports sont des grains de solides inactifs à base de matériaux réfractaires. Leur rôle est de maintenir la phase stationnaire liquide à l'intérieur de la colonne. Ils présentent une surface d'échange maximale (grande surface spécifique) entre la phase stationnaire et la phase mobile et cela grâce à leur porosité.

#### **IV.11. Classification des supports**

Les différents supports peuvent être distingués en trois classes :

- Les supports poreux naturels à base de diatomites comme les chromosorbs P, W, G.
- Les supports poreux artificiels comme les sphérosil (billes de silice) et porasil (billes de silice).
- Les supports peu poreux ou non poreux comportent le carbone graphité, billes de verre et poudre de téflon.

#### **IV.12. Principales caractéristiques des supports**

Le support doit être caractérisé par une surface spécifique élevée pour diminuer au maximum la résistance au transfert de masse en phase liquide. C'est le troisième terme C de l'équation de Van Deemter qui comprend le coefficient de diffusion du soluté dans la phase liquide ( $D_L$ ) qui sera de cette manière minimisé.

Les surfaces spécifiques comprennent les pores des matériaux utilisés comme supports, mais ces pores doivent être ouverts et gros pour avoir une grande surface spécifique. En effet, le trajet du soluté dans la phase stationnaire est plus court dans le cas des pores plus volumineux.

Une colonne performante se caractérise par le fait que le film de la phase stationnaire déposé sur le support soit fin, stable et uniforme. La finesse du film impose l'utilisation d'un support ayant de grande surface spécifique.

##### **IV.12.1. Surface spécifique**

Les valeurs des surfaces spécifiques (surface interne et externe pour les poreux et la surface externe pour les non poreux) peuvent varier de 0,01 à 200 m<sup>2</sup>/g (billes de verre-sphérosil). Ces valeurs dépendront de l'épaisseur du film de la phase stationnaire et la capacité de la colonne.

#### IV.12.2. Inertie chimique

Vu la présence de sites actifs, responsables des traînées, la désactivation du support est parfois nécessaire. Cette dernière se réalise par lavage acide ou basique ou encore par réaction chimique des groupements réactionnels de surface (silanisation par exemple).

#### IV.12.3. Stabilité thermique

Le support doit être stable thermique, c'est-à-dire, d'être non friable à haute température, pour garder constante sa surface spécifique et son inertie chimiques.

#### IV.12.4. Granulométrie/Perte de charge

La granulométrie ne doit pas être trop petite pour ne pas diminuer trop la perméabilité. Typiquement, la granulométrie comprise entre 80 et 100 mesh, c'est-à-dire, entre 0,175 et 0,15 mm (100 mesh correspond à des particules qui traversent un tamis constitué de 100 mailles par pouce). En respectant ces caractéristiques pour la granulométrie, c'est le terme A de l'équation de Van Deemter que l'on minimise. Les trajets des solutés seront plus uniformes.

**Tableau 5** : Granulométrie, dimension des particules et perte de charge caractérisées les supports.

Granulométrie	Dimension des particules	HEPT	Perte de charge $P_e - p_s$
30-35 mesh	0,5 mm	3 mm	0,2 bar
80-100 mesh	0,167 mm	1 mm	2,3 bars

#### IV.12.5. Densité apparente

Pour effectuer des analyses rapides, il faut utiliser des colonnes très peu chargées en phase stationnaire et support. Donc, il est conseillé de choisir le support qui aura la densité apparente la plus faible parmi tous les supports de même surface spécifique.

**Tableau 6** : Différentes granulométries utilisées comme supports et leurs densités apparentes.

Supports	Granulométrie	Densité apparente
Chromosorb W	80-100 mesh	0,248
Chromosorb P	80-100 mesh	0,452
Chromosorb G	80-100 mesh	0,665
Gas Chrom Q	100-120 mesh	0,348
Carbopack A	60-80 mesh	0,673
Carbopack B	60-80 mesh	0,236
Téflon	40-60 mesh	0,49

#### IV.13. Sites actifs

**Sites à liaisons hydrogène** : ils sont responsables de la traînée des pics de substances polaires. On distingue :

- Sinalol géminé donneur de protons : HO-Si-OH,
- Sinalol lié à un atome voisin accepteur de proton,
- Sinalol libre : Si-OH,
- Groupe siloxane accepteur de protons : Si-O-Si.

**A. Sites acides** : ils sont dus à la silice et sont responsables de la traînée des pics des substances basiques comme les amines.

**B. Sites basiques** : ils sont responsables de la traînée des pics des substances acides comme les acides aliphatiques et aromatiques, les phénols et les barbituriques.

**C. Atomes de fer et d'aluminium** : ils catalysent les réactions parasites.

#### IV.14. Désactivation des sites actifs

La désactivation des sites actifs se réalise par éliminer les particules par tamisage et les métaux par lavage aux acides ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  à chaud) ou aux bases ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH/MeOH}$ ). Ces traitements permettent d'enlever de la surface du support les impuretés minérales, mais ils ne sont pas efficaces vis à vis des traînées dues aux liaisons hydrogène.

Les traînées dues aux liaisons hydrogène sont traitées par la réaction de la silanisation qui permet de bloquer des OH liés au support et de remplacer les groupements Si-OH responsables des traînées par des groupements apolaires Si-CH<sub>3</sub>. La silanisation est réalisée par utiliser le :

- Diméthylchlorosilane (DMDCS),
- Hexaméthylsilazane (HMDS),
- Triméthylchlorosilane (TMCS).

#### IV.15. Adsorbants les plus utilisés

##### IV.15.1. Adsorbants Minéraux

**A. Charbons actifs** : Ils proviennent de la combustion incomplète d'hydrocarbures, grandes surfaces spécifiques (500 à 1000 m<sup>2</sup>/g). Ils sont utilisés dans la séparation des hydrocarbures très volatiles (C<sub>6</sub>) et des gaz permanents.

**B. Tamis moléculaires** : La décomposition du polychlorure de vinylidène et le traitement thermique du carbone obtenu permettent la préparation de ce matériau. Ils sont utilisés pour la séparation de mélange gazeux comme le H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.....

- C. Gels de silice :** ce sont des produits poreux, de surface 10 à 1000 m<sup>2</sup>/g. Ils sont obtenus par acidification de solutions de silicates ou par hydrolyse du chlorure de silicium. Ils sont utilisés pour l'analyse de gaz (hydrocarbures C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).
- D. Verres poreux :** ils sont obtenus en soumettant les borosilicates alcalins à des traitements thermiques et chimiques ménagés donnant des pores de diamètres compris entre 3 et 10 nm. Ils conviennent bien pour la séparation des gaz liquéfiables.
- E. Alumines :** ce sont des adsorbants très forts et leur surface est très hétérogène. Sous leur forme activée, ils favorisent la séparation d'hydrocarbures légers et les isotopes d'hydrogène. Beaucoup d'applications ont été testées, dont la plus classique est l'analyse de l'ensemble des hydrocarbures légers tel que (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), MeOH, EtOH.
- F. Zéolites :** Ce sont des aluminosilicates alcalins ou alcalino-terreux et possèdent une grande affinité pour l'eau. Leur grande polarité permet de jouer un grand rôle dans la séparation, au même titre que la taille des micropores. Ils sont utilisés pour la séparation des gaz difficilement liquéfiable.

#### IV.15.2. Adsorbants organiques

**Copolymères poreux :** ce sont à base de styrène et de divinylbenzène. Ils peuvent jouer le rôle de phase stationnaire ou de support et contribuent au partage et à l'adsorption. La solubilité des solutés injectés dans le copolymère est le facteur le plus important dans la rétention.

**Tableau 7 :** Quelques adsorbants organiques.

Type	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Diamètre pores	Applications
Chromosorb 101	30-40	3500 Å°	ROH, RCOOH, RCOOR', RH,
Chromosorb 102	300-400	85	Les oxygénés, Eau, Gaz,
Chromosorb 103	15-25	3500	Amines, Amides, Aldéhyde
Chromosorb 104	100-200	600-800	H <sub>2</sub> S, Oxydes(S,N), CO,
Chromosorb 105	600-700	400-600	RH, Acétylène,
Porapak Q(250)	840 m <sup>2</sup> /g	75 Å°	Apolaires, RCHO, ROH,
Porapak T(190)	450	91 Å°	Polaires
Porapak S(250)	670	76 Å°	ROH, RCOR', H <sub>2</sub> O,
Porapak R(250)	780	76 Å°	RCOOR', ROR',



### IV.15.3. Adsorbants Divers

- A. **Sels et hydroxydes** : Ce sont des dépôts de sels alcalins utilisés pour l'analyse des HPA et des polyphényles.
- B. **Complexes métalliques** : ils sont obtenus par dépôt d'un complexe métallique sur un adsorbant utilisés pour des séparations hautement sélectives d'oléfines.
- C. **Argiles organiques** : ils ont une bonne sélectivité vis-à-vis les composés aromatiques. La bentonite 34 est la plus connue.
- D. **Hydroxydes métalliques greffés**

### IV.16. Méthodes de remplissage des colonnes

Le remplissage d'une colonne chromatographique comprend les étapes suivantes :

- A. **Préparation du tube** : il se fait par lavage au chloroforme et parfois par des acides dilués suivis par le séchage à l'air chaud et enfin le traitement des parois du verre par le HMDS/toluène.
- B. **Dépôt de la phase stationnaire**: il se fait par filtrage moins de 10% de la phase stationnaire, puis la phase liquide est dissoute dans un solvant approprié et assez volatil. Cette méthode convient bien pour les faibles taux d'imprégnation. Ou bien par évaporation **plus de 10%** : l'évaporateur rotatif est le mieux indiqué, il permet d'obtenir rapidement l'évaporation du solvant. Cette méthode convient bien pour les taux d'imprégnation supérieurs à 10%.
- C. **Conditionnement de la colonne** : Pour chasser les traces de solvant et d'impuretés volatiles de la phase stationnaire, on chauffe sous courant de gaz vecteur à une température légèrement inférieure à la température limite d'utilisation pendant une nuit.

# **CHAPITRE V**

## **Les détecteurs en CPG**

## V.1. Généralités

Enfin pour terminer le cheminement d'analyse à travers le chromatographe, les molécules sont détectées pour fournir un signal qui permettra le tracé du chromatogramme. Parmi les différents détecteurs couramment utilisés (Tableau 6), on peut citer :

- Le Détecteur à Ionisation à Flamme (FID ; Flame ionisation Detector), qui permet de détecter la quasi-totalité des molécules.
- Le Détecteur à Conductibilité Thermique ou Catharomètre (TCD ; Thermal Conductivity Detector),
- Le Détecteur à Capture d'Electrons (ECD ; Electron Capture Detector),
- Le Détecteur à Photométrie de Flamme (FPD ; Flame Photometer Detector),
- Le Détecteur à Thermo-Ionisation (TID ; Thermo-Ionization Detector),
- Le Détecteur à Photo-Ionisation (PID ; Photo-Ionization Detector),
- Le Spectromètre de Masse (MS ; Mass spectrometer).

**Tableau 8** : Les différents types de détecteur utilisés en CPG.

Détecteur	Produits détectés	Sensibilité (g)
FID	La plupart des composés organiques.	$10^{-10}$
TCD	Universel.	$10^{-8}$
ECD	Composés halogénés, nitrates, nitriles, peroxydes, anhydrides, composés organométalliques.	$10^{-13}$
FPD	Composés soufrés et phosphorés.	$10^{-10}$
TID	Composés azotés et phosphorés.	$10^{-11}$
PID	Composés oxygénés, soufrés, organométalliques.	$10^{-12}$
MS	Universel.	$10^{-10} - 10^{-16}$

## V.2. Détecteur à Ionisation de Flamme (FID) (1958)

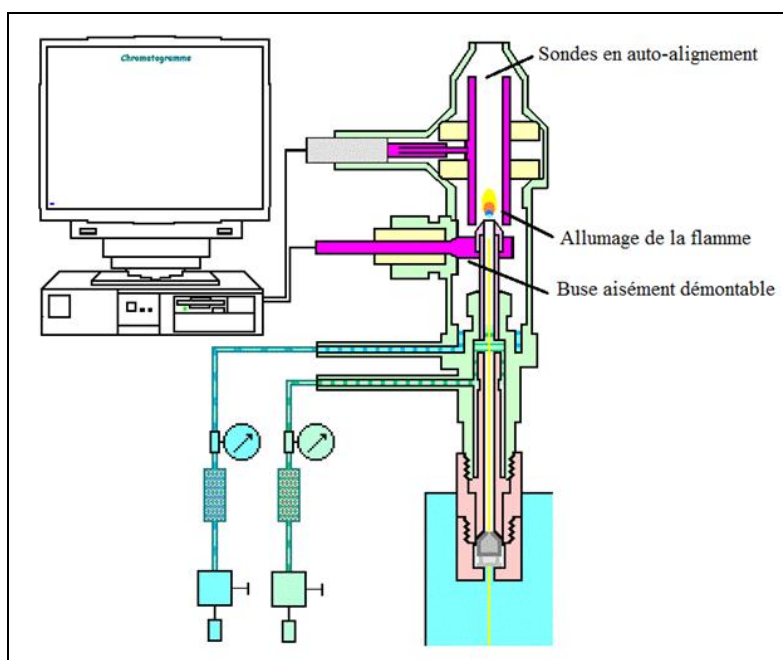
Un des détecteurs le plus répandu est le FID (Fig. 14). Les effluents à la sortie de la colonne sont brûlés dans une flamme alimentée par un mélange hydrogène-air. La combustion des composés organiques produit des ions qui sont collectés par une électrode entourant la flamme. Ce courant de flamme est amplifié par un électromètre qui transforme le courant en tension, puis cette tension est dirigée vers un enregistreur.

Le FID répond à la quasi-totalité des composés organiques et ne répond pas aux composés inorganiques et la plupart des gaz ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ , ...).

Le FID est très sensible (2 à 4 pg de carbone). La sensibilité étant du même ordre de grandeur pour tous les solutés  $FR = (+/-1)$ , le rapport des surfaces des pics peut constituer une donnée semi-quantitative pour la pureté de l'échantillon analysé.

Il est linéaire, ce qui permet son utilisation pour l'analyse quantitative (possibilité d'une gamme étendue de volumes d'échantillon à injecter).

La réponse du FID est proportionnelle au débit massique du gaz vecteur.



**Figure 14 :** Détecteur à Ionisation de Flamme (FID).

### V.3. Détecteur à Conductibilité Thermique (TCD) (1952)

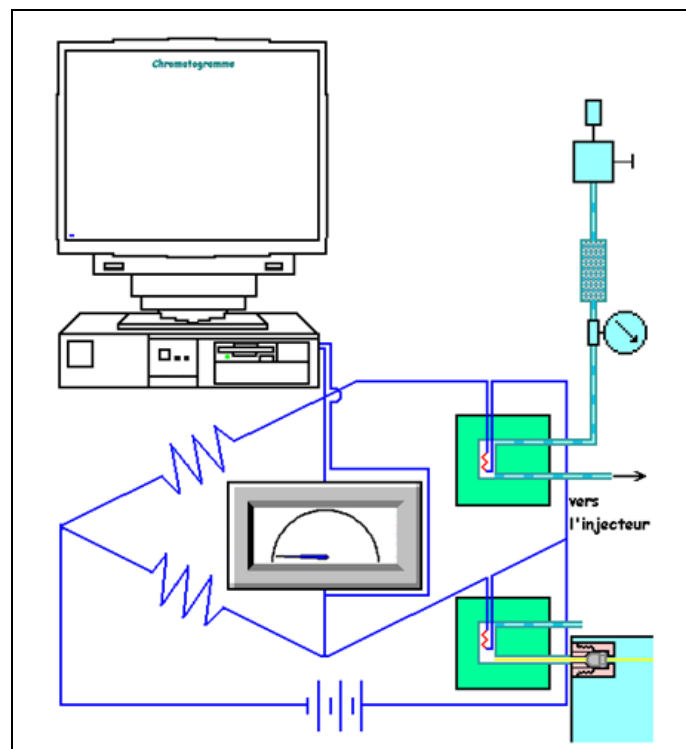
Le principe de base du TCD (Fig. 15) consiste à comparer la conductibilité thermique du gaz vecteur pur à celle des mélanges solutés-gaz vecteur qui sortent de la colonne.

On alimente une cavité métallique avec le gaz vecteur. La cavité et le gaz vecteur sont chauffés par un filament. Si le système est stable, c'est-à-dire qu'il y a un équilibre thermique entre la chaleur rayonnée par le filament et la chaleur emportée par le gaz, la température dans le bloc est constante, ce qui donne une valeur constante à la résistance du filament. Ceci constitue la cellule de référence.

Dans une autre cavité, la cellule de mesure, le même dispositif est en place. Tant que c'est le gaz vecteur pur qui traverse la cellule de mesure, la valeur de la résistance est la même que celle dans la cellule de référence. Dès qu'un mélange gaz vecteur-soluté de conductibilité thermique différente traverse la cellule, le système se déstabilise, la température de la cellule

est modifiée ce qui fait varier la résistance du filament. Le pont de Wheatstone est déséquilibré et un signal apparaît sur l'enregistreur.

Il faut choisir un gaz vecteur à conductivité élevée, l'hydrogène ou l'hélium conviennent très bien. La conductivité de l'hélium est 5 fois plus élevée que celle de l'azote. La sensibilité du TCD demeure médiocre. Sa réponse est proportionnelle à la concentration, c'est-à-dire, elle n'est pas proportionnelle au débit massique du gaz vecteur.



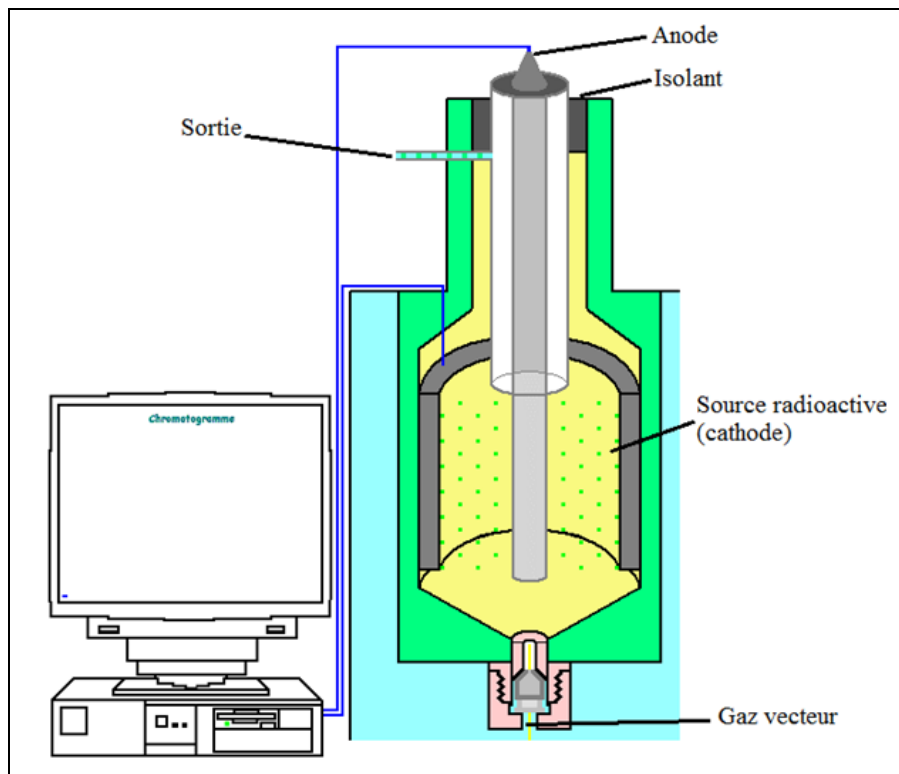
**Figure 15 :** Détecteur à Conductivité Thermique (TCD).

#### V.4. Détecteur à Capture d'Electrons (ECD) (1960)

L'ECD (Fig. 16) est l'un des plus courants détecteurs sélectifs. Il est d'une très grande sélectivité pour les composés à atomes électronégatifs (composés halogénés, nitrés ou cyanés).

Le gaz vecteur qui pénètre dans la cellule est ionisé par un rayonnement  $\beta$  émise par une source radioactive de nickel 63. Le gaz vecteur bombardé va émettre des électrons qui seront en partie captés par les molécules électronégatives. Le courant reçu par l'électrode est diminué. Cette diminution est amplifiée et enregistrée sur un enregistreur.

La sensibilité du **ECD** est très élevée, mais sa linéarité est assez limitée. C'est le plus grand inconvénient de ce détecteur quand on veut faire de l'analyse quantitative.

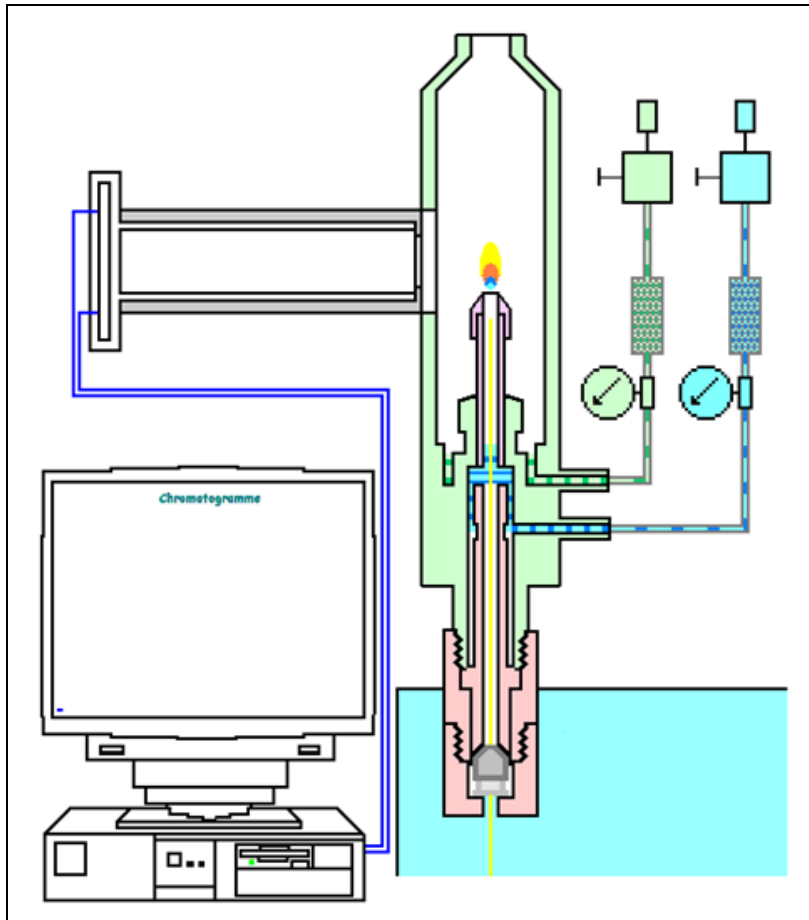


**Figure 16 :** Détecteur à Capture d'Electrons (ECD).

### V.5. Détecteur à Photométrie de Flamme (FPD) (1966)

Dans le cas du FPD (Fig. 17), on fait passer dans une flamme air-hydrogène les effluents de la colonne: les composés phosphorés fournissent des espèces HPO qui émettent une lumière verte à 526 nm. Les composés soufrés donnent une espèce S<sub>2</sub> qui émet une lumière bleue à 394 nm. En changeant de filtre, on passe du mode P au mode S.

L'avantage de ces 2 détecteurs spécifiques est que l'analyse peut se réaliser à partir de matrices relativement complexes, puisqu'uniquement des molécules spécifiques sont détectées. Ces détecteurs sont particulièrement bénéfiques pour l'analyse de traces.

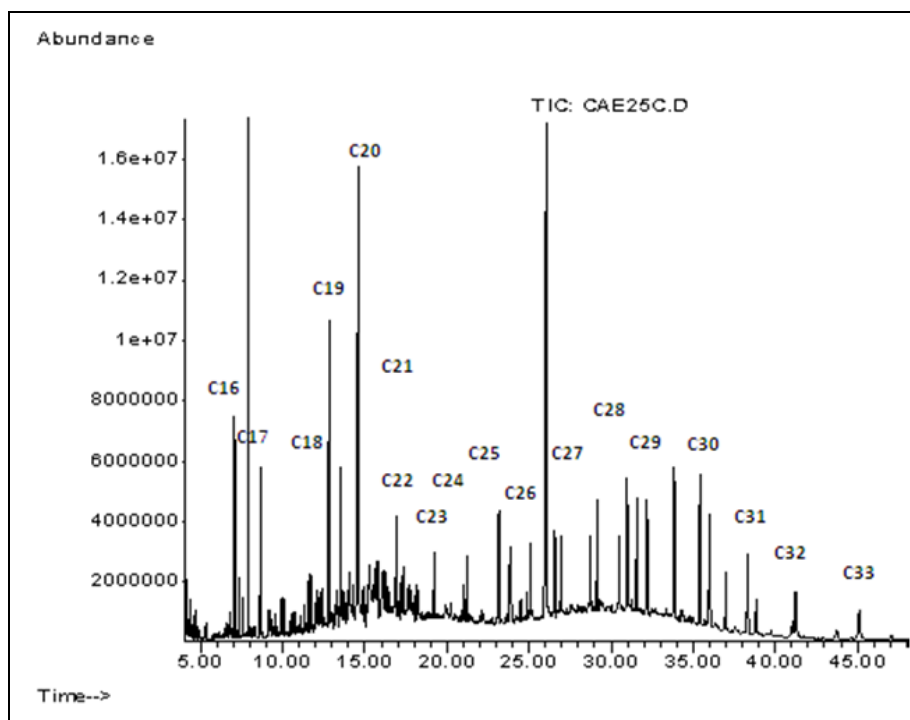


**Figure 17.** Détecteur à Photométrie de Flamme (FPD).

# **Applications**



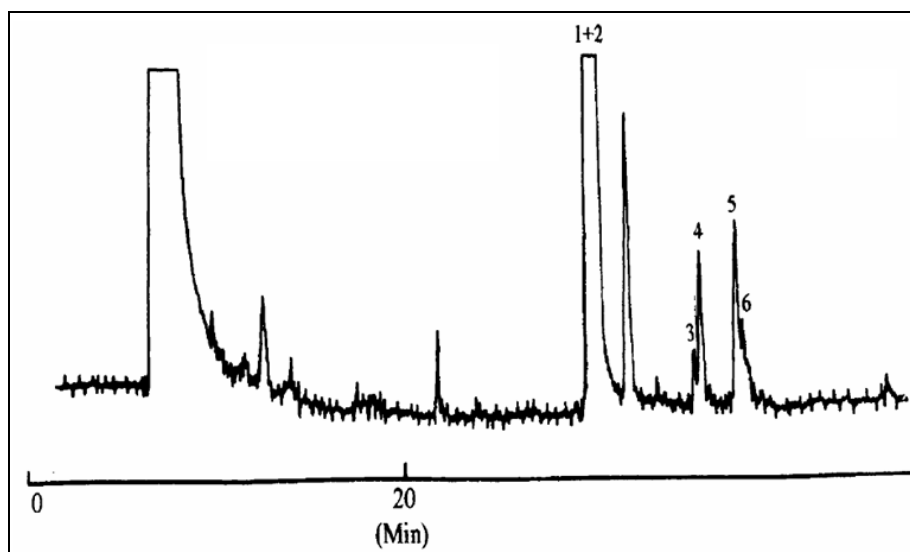
**Application 1** : Analyse des n-alcanes issue de l'échappement véhiculaire par GC-FID, Laboratoire d'Analyses Organique Fonctionnelle (LAOF), USTHB.



**Condition opératoire :**

- Appareil : CPG-FID.
- Volume d'injection : 1  $\mu$ l.
- Température de l'injecteur : 250°C.
- Température du détecteur: 320°C.
- Température de la colonne: 80°C (1,5 min), 15°C/min, 170°C (2 min), 4°C/min, 280°C (10min), 5°C/min, 290°C (2 min).
- Colonne capillaire en silice fondue (Rtx® 5-MS (5% di-phényl et 95% di-méthyl polysiloxane) : 30 m x 0,25 mm DI x 0,25 $\mu$ m.).
- Gaz vecteur : Hélium ultra pur (0,5 mL/min).

**Application 2 :** Analyse des composés organiques volatils biogéniques (COVBs) issue de l'émission gazeuse du Cèdre de l'atlas.



**Composés :** 3 (-)-*cis*-pinène ; 4 (+)-*cis*-pinène ; 5 (S)-Limonène ; 6 (R)-Limonène.

**Condition opératoire :**

- Appareil : CPG-FID
- Colonne : capillaire achirale (CP-SIL 8 CB, phase stationnaire: polydiméthylsiloxane, 25 m x 0,2 mm DI, épaisseur du film : 0,25  $\mu$ m) et chirale à base de  $\beta$ -cyclodextrine ( $\beta$ -DEX 120, phase stationnaire non greffée: 20%  $\beta$ -cyclodextrine perméthylée dans SPB-35 poly (35 diphenyl/35% diméthylsiloxane, 30 m x 0.25 mm DI, épaisseur du film : 0,25  $\mu$ m).
- Température de la colonne: 40°C (8 min), 2°C/min, 200°C (10 min).
- Température de l'injecteur = 280°C.
- Température de détecteur = 300°C.
- Volume d'injection : 0,2  $\mu$ l.
- Pression du gaz vecteur ( $H_2$ ) = 1,3 bar.
- Split : R = 100.

## Références

- [1] **J. Tranchant, 1995.** Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse. 4<sup>ème</sup> Édition Masson.
- [2] **M. H. McNair, J. M. Miller, 2008.** Basic gaz chromatography. John Wiley Edition.
- [3] **F. Rouessac, A. Rouessac, 2004.** Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes, Cours et exercices corrigés. 1<sup>ère</sup> édition Dunod.
- [4] **M. Dressler, 1986.** Selective gas chromatographic detectors. Journal of chromatography library (36). Elsevier Amsterdam, Oxford, New York ,Tokyo.
- [5] **N. Yassaa 2001.** Caractérisation et quantification des composés organiques volatils et particulaires d'origine biogénique et anthropogénique dans l'atmosphère : qualité de l'air de différents sites algériens. Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB-Alger.
- [6] **S. Khedidji, R. Ladji, N. Yassaa, 2013.** A wintertime study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air in a big student residence in Algiers, Algeria. Environmental Science and Pollution Research. 20, 4906-4919.
- [7] **C. Darcel, M. Picquet, 2003.** Module LCP3: Méthodes d'Analyses Spectroscopiques et Chromatographiques, Examen de Chromatographie corrigé.
- [8] **Examen de Méthode d'Analyse, 2018/2019.** 1<sup>ère</sup> année Master, chimie durable et environnement, Université de Bouira (UAMOB), Algérie.