

Chromatographies préparatives

Biblio: - Analyse chimique, F. Rouessac
 - Techniques expérimentales en Chimie, A-S. Bernard
 - Fundamentals of analytical chemistry, O. Skoog (= Chimie analytique)
 - Culturesciences: Wikipédia

I) Théorie Rouessac chap 1 + Skoog chap 31

Histoire: cf fiche chromat analyt

* Pic d'élut idéal = pic gaussien

↳ en vrai: facteur d'asymétrie et facteur de traînée (car irrégularité de []° en tête de colonne + v ≠ entre centre colonne et parois).

* Modèle des plateaux: (Rouessac p 11-14)

→ Modèle statique de Craig (obsolète mais décrit simple de la séparation)

→ eq: ads^o ⇌ desorpt

Hauteur équivalente à un plateau thq: HEPT: $H = \frac{L}{N}$
 ↳ longueur col.
 ↳ nombre de chaque plateaux

* Coeff de distribut de Nernst: $K = \frac{C_{stat}}{C_{mobile}}$

↳ Soluté l. mobile ⇌ en l. stat^o

→ $\Delta G^o = -RT \ln K$

↳ Loi de Van't Hoff: $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$

Rouessac p 15-16 * Efficacité théorique

Dispersion linéaire = σ_t (de variance σ_t^2) ↑ at d. parcourue → $\sigma_t^2 = H \cdot L$

↳ efficacité thq: $N = \frac{L^2}{\sigma_t^2}$ ou $N = \frac{t_R^2}{\sigma_t^2}$
 ↳ variance temporelle

* Efficacité réelle:

+ Hauteur de plateau

* Facteur de rétention: k : $R = \frac{m_{station}}{m_{mobile}} = \frac{C_s V_s}{C_m V_m} = K \frac{V_s}{V_m}$

↳ approche exp^{ale}: cf Rouessac p 18

* Facteur de séparation: $\alpha = \frac{t'_{R(2)}}{t'_{R(1)}} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{K_2}{K_1}$

↳ t_R de rétention

* Facteur de résolution: $R = 2 \frac{t_{R(2)} - t_{R(1)}}{w_1 + w_2}$ (illustrat Rouessac p 20)

↳ largeur du pic

* Infl. de la v de la l. mobile: (Rouessac p 20-22)

Equation de Van Deemter: $H = A + \frac{B}{\bar{u}} + C \bar{u}$ ac \bar{u} = vitesse linéaire moy d'écoulement l. mobile.

↳ $\bar{u}_{opt} = \sqrt{\frac{B}{C}}$

A = terme de remplissage
B = terme de diffusion
C = terme de transf. de masse.

• Autres équations de Golay et de Knox.

II) Chromatographie en phase liquide

A) Chromatographie d'adsorption

* CCA (cf fiche chromato analytique)

* Colonne à chromatographie (A.S. Bernard fiche 24 p 133)

↳ CCA préparatoire → optimale si tâches bien séparées et ds 1^{er} tiers de la plaque.

↳ t. stat^{ne}: → silice = acide

→ alumine = acide, basique ou neutre

→ séparat facile: ≈ 30g t. stat^{ne} / g de pdt.
" difficile: ≈ 100g " " / g " "

B) Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) | Rouessac chap 2 | Skoog chap 33

* Instrumentation: (schéma Skoog p 914) → dégazeur; pompe; injecteur; colonne; détect.

ODG: P ≈ 200 bar.

Req: Présence de gaz (N₂, O₂...) dissouts ds solvant peut perturber elut (bulles, modif^{er} compressibilité!)

→ dégazage des solvants.

* Colonne: diam = 4,6 mm et L = 10 cm

↳ Rheumatée.

* P. stationnaires: → silice (Rouessac p 43)

↳ peut être greffé → \rightarrow° polarité.

* Cyclodextrines → chromat chiral

* P. mobile: en gé: eau + méthanol ou acétonitrile (car P. statoⁿ m se peu polaire)

* Interact: - iong et soluté et solvant
- de dispersion (attract de 12 voisines)
- diélectr
- l. H.

* Chromat d'appariement d'ions → améliorat séparat espèce iong par ajout composé de P mobile → tps de rétent ↑

* " d'interact hydroph → pour composé bio orga (ex: prot.)

* Détecteurs: → spectrophotométrie (Loi de Beer-Lambert) → mono ou polychromat

↳ spectrofluorimétrie

↳ réfractométrie

Comparison HPLC / CPV p 932 Skoog

(1) Chromatographie échangeuse d'ions Rouessac chap 4; Skoog chap 31. D.
+ Wikipédia

* Colonne cationique (= éch. de cations) / aniong (= éch. d'anions)

* Phases stationnaires: → copolym de synth. (ex: styrène) greffés → polyanions/cations.

↳ silice greffée

↳ résines pelliculaires

* Phase mobile = solut aqueuse

* Détecteur à conductivité (Rouessac p 94)

* Analyseur d'AA (Rouessac p 96)

1) Chromatographie d'exclusion stérique

Wikipédia
Rouessac chap 7

→ séparet selon taille M .

* φ stationnaire : polym réticulé orga ou minéraux sous forme de grains sph
(ex: styrène - divinylbenzène)
($\approx 3-10 \mu\text{m}$) et pores ($\approx 1-200 \text{ nm}$).

* Domaines d'application: séparet de M de 200 à 10^7 Da environ

→ séparet polym / prot.