

Chromatographie en phase vapeur

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 17 juin 2020

Merci à Joachim Galiana, Margaux Roux et Maëlle Mosser pour leur précieuse aide.

Mots-clés : CPV, chromatographie de partage, chromatogramme.

Niveau : L3

Pré-requis :

- Chromatographies d'adsorption (CCM et sur colonne) [L1]
- Spectrométrie de masse (principe) [L3]
- Principes de la chromatographie (équation de van Deemter, facteur de rétention, facteur de résolution, HEPT) [L3]

Bibliographie :

- Définition IUPAC de chromatographie de partage (*partition chromatography*) [Niveau : *]
- Burrows, *Chimie*³ [Niveau : *]
- Rouessac, *Analyse chimique* [Niveau : **]
- Skoog, *Fundamentals of analytical chemistry* [Niveau : ***]

Plan proposé

I - Chromatographie en phase vapeur	1
A/ Une chromatographie de partage	1
B/ De l'injecteur au chromatogramme	2
II - Optimisation de la séparation	3
A/ Choix de la colonne	4
B/ Minimisation de la hauteur équivalente à un plateau théorique	4
C/ Température du four	5

Introduction pédagogique

Ce cours pourrait suivre un cours plus théorique sur les chromatographies définissant les concepts communs (HEPT, facteur de résolution, ...). Il s'inscrirait dans une séquence de chimie analytique ayant pour but de préparer les élèves à des techniques de routine qu'ils pourraient utiliser en stage de fin de licence mais qu'ils n'auraient pas pu utiliser en travaux pratiques pendant leur formation.

| **Remarque** – Pour une leçon de niveau L1, voir la leçon de Madleen Rivat.

Difficultés :

- différence entre chromatographies d'adsorption et de partage ;
- influence des différents paramètres sur le chromatogramme pas toujours intuitive.

Exemples de TP :

- réduction du camphre par un donneur d'hydrures ;
- nitration du toluène.

Introduction

La chromatographie en phase vapeur (CPV) est une technique très utilisée en routine pour analyser des échantillons ou des mélanges. Elle peut être couplée à d'autres techniques d'analyse, comme la spectrométrie de masse (GCMS), ce qui permet de déterminer la composition précise d'un mélange (composés présents et proportions).

| **Objectifs** – Décrire la chromatographie en phase vapeur.
Connaître les facteurs permettant d'optimiser un chromatogramme.

I - Chromatographie en phase vapeur

A/ Une chromatographie de partage

La chromatographie en phase vapeur se distingue de la CCM ou de la chromatographie sur colonne déjà connues de par son principe de séparation.

| **Définition** – **Chromatographie de partage** : chromatographie dont la séparation repose sur la différence de solubilités des composés dans la phase stationnaire et dans la phase mobile.

En CPV, la phase mobile est un **gaz vecteur** inerte (hélium, diazote ou dihydrogène), dans lequel l'échantillon est entièrement soluble (celui-ci doit être volatil pour pouvoir être analysé). Il circule dans une colonne sur laquelle est imprégnée ou greffée la phase stationnaire. On distingue deux types de colonnes : les **colonnes remplies** (par un support poreux et inerte) et les **colonnes capillaires** (plus performantes et que l'on va détailler).

Une colonne capillaire est une colonne de très faible diamètre dont l'intérieur est fait de silice qui est recouvert ou greffée par la phase stationnaire liquide.

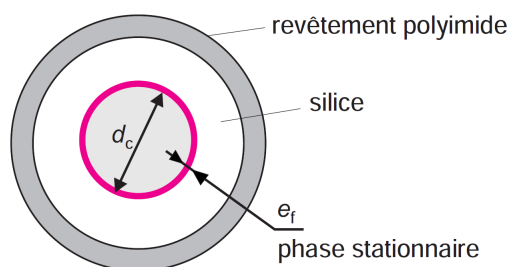


Figure 1 – Coupe d'une colonne capillaire (Source : Rouessac (p. 44)).

On utilise généralement des polymères comme phase stationnaire car il faut qu'elle soit peu volatile pour ne pas être entraînée par le gaz vecteur, stable thermiquement et inerte. Elle peut être polaire (polysiloxane, PEG, ...), et alors appelée **phase normale**, si le composé à analyser est assez polaire. On peut également utiliser une phase stationnaire apolaire (silice greffée par de longues chaînes carbonées, par exemple C₁₈), appelée **phase inverse**, si à l'inverse le composé est apolaire.

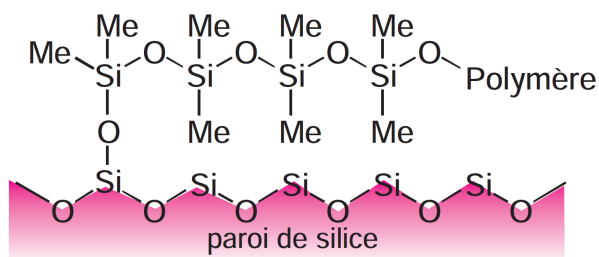


Figure 2 – Un exemple de phase normale, une silice greffée par un polysiloxane (Source : Rouessac (p. 46)).

B/ De l'injecteur au chromatogramme

L'échantillon est préparé en dissolvant une très petite quantité (inférieure au microgramme) du composé à analyser dans un solvant. Celui-ci n'a pas d'influence sur les temps de rétention, mais ne doit être ni chloré, ni protique pour ne pas modifier la colonne, voire la détériorer. Le solvant le plus couramment utilisé est l'éther car il est très volatile et inerte vis-à-vis de la colonne.

Le mélange entre dans le dispositif au niveau de l'injecteur. Celui-ci permet de vaporiser l'échantillon et de l'entraîner vers l'entrée de la colonne. La séparation est permise par la grande longueur de la colonne (de 1 à 100 m). L'échantillon est finalement analysé en sortie de colonne par un détecteur. Le plus courant est le détecteur à ionisation de flamme (FID). Les composés sont détruits par combustion, ce qui produit des ions. Le détecteur constitué de deux électrodes, subit une polarisation proportionnelle au débit massique reçu.

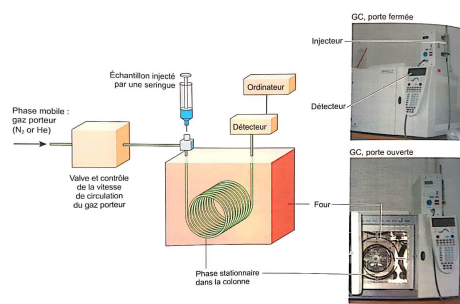


Figure 3 – Dispositif de CPV (Source : *Chimie*³ (p. 582)).

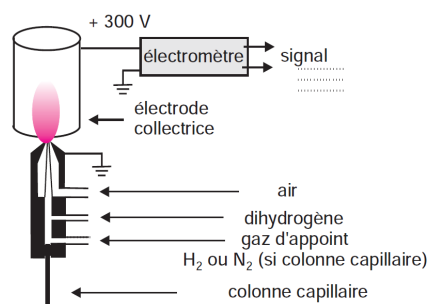


Figure 4 – Détecteur à ionisation de flamme (Source : Rouessac (p. 51)).

On obtient alors un chromatogramme comme celui de la figure 5. On remarque que généralement, le premier pic très intense et très large correspond à celui du solvant.

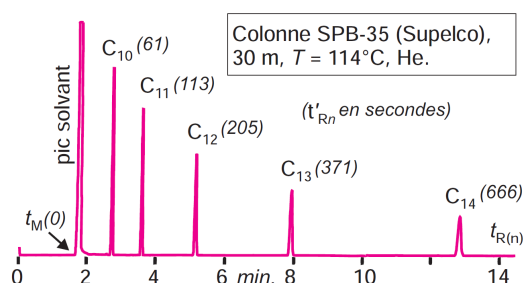


Figure 5 – Chromatogramme obtenu pour un mélange d'alcane (Source : Rouessac (p. 58)).

Bien que cette méthode soit quantitative. On ne peut aisément extraire la proportion de chaque composé dans le mélange initial. En effet, les pics obtenus sont proportionnels au débit massique reçu par le détecteur. On ne peut donc facilement accéder aux proportions du mélange que si ses composants ont des structures proches et de masses proches. Il suffit alors de faire le rapport de l'aire sous la courbe du pic correspondant sur la somme des aires de tous les pics du chromatogramme (excepté le pic du solvant).

II - Optimisation de la séparation

Un dispositif de CPV est caractérisé par quatre paramètres :

- la longueur de la colonne ;
- la nature et le débit du gaz vecteur ;
- la température de la colonne ;
- le rapport de phase $\beta = \frac{d_c}{4e_f}$ quantifiant le rapport des volumes des phases mobile et stationnaire.

Ces quatre paramètres influencent l'efficacité de la séparation et la résolution du chromatogramme.

A/ Choix de la colonne

Le facteur de rétention k est inversement proportionnel au rapport de phase β . Il décrit la capacité de la colonne à retenir chaque composé. Sa valeur optimale est proche de 5, ce qui permet une rétention suffisamment forte pour bien séparer les composés mais pas trop pour que le temps d'élution ne soit pas trop long.

Pour cela, on choisit une colonne à film épais pour des composés volatiles et inversement pour des composés peu volatils.

La longueur de la colonne doit également être choisie de sorte à bien séparer les composés, mais à ne pas être trop longue pour que l'analyse ne prenne pas trop de temps. On rappelle qu'un facteur de résolution $R = 1,5$ suffit pour bien séparer des composés.

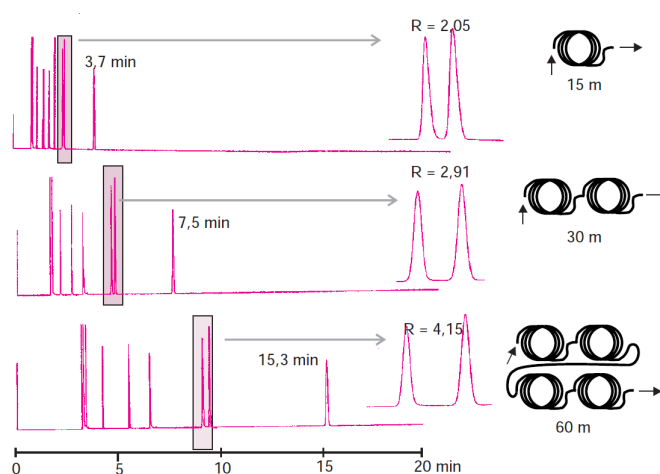


Figure 6 – Chromatogramme obtenu pour différentes longueurs de colonne (Source : Rouessac (p. 19)).

Cependant, en laboratoire, on peut difficilement jouer sur ces deux paramètres car on n'a qu'un seul type de colonne disponible. On joue alors sur les deux autres paramètres.

B/ Minimisation de la hauteur équivalente à un plateau théorique

Pour maximiser l'efficacité de la séparation, on cherche à minimiser la hauteur équivalente à un plateau théorique de la colonne. Pour cela, on peut tracer la courbe de van Deemter pour la colonne que l'on utilise, pour plusieurs gaz vecteurs.

On observe ainsi que pour la colonne étudiée, le dihydrogène est le gaz qui permet la séparation la plus rapide et la plus efficace.

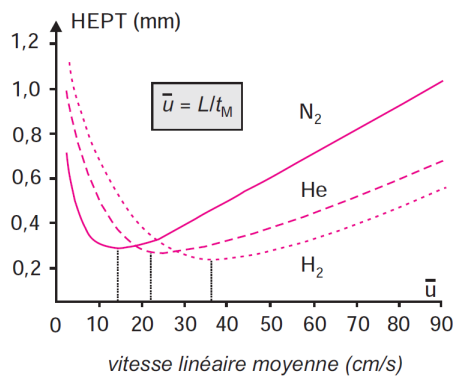


Figure 7 – Courbes de van Deemter pour différents gaz vecteurs (**Source** : Rouessac (p. 37)).

C/ Température du four

La température est le paramètre que l'on peut aisément moduler et qui a le plus d'influence sur l'aspect du chromatogramme.

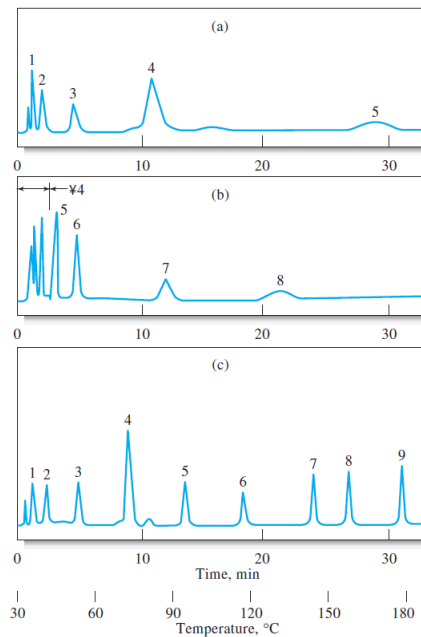


Figure 8 – Chromatogrammes (a) isotherme à 45 °C ; (b) isotherme à 145 °C (c) à gradient de températures constant de 30 à 180 °C (**Source** : Skoog (p. 893)).

On remarque sur l'exemple qu'à basse température, les pics sont bien définis mais le temps d'élution est très long. C'est l'inverse à haute température : les premiers pics sont totalement écrasés. On applique donc un gradient de températures pour obtenir un chromatogramme bien résolu.

En pratique, on enregistre le chromatogramme isotherme à une température légèrement supérieure à la température d'ébullition du composé que l'on cherche à obtenir (ou de celui présentant la plus haute température d'ébullition). Si l'analyse n'est pas

satisfaisante, on essaye des isothermes à température plus élevée. Enfin, on concilie les différentes mesures en appliquant un gradient de températures entre les valeurs extrêmes.

Conclusion

La chromatographie en phase vapeur est une technique d'analyse très utilisée en chimie organique car les composés à analyser sont généralement très volatiles. Il s'agit d'une chromatographie de partage entre une phase mobile portée par un gaz vecteur et une phase stationnaire généralement liquide.

La séparation par CPV peut être obtenue en jouant sur la longueur de la colonne, le rapport de phase (difficilement modulables), le débit du gaz vecteur et la température du four contenant la colonne.

Les méthodes d'analyse en CPV sont très diverses. On peut ainsi coupler l'appareil à un spectromètre de masse pour déterminer précisément la composition des pics. On peut également utiliser une colonne chirale pour séparer et analyser un mélange d'énantiomères.