

Chromatographie

Exercice n°1

En chromatographie d'élution, la résolution entre les pics **1** et **2** s'exprime comme suit :

$$R_{s(1,2)} = \frac{t_{R(2)} - t_{R(1)}}{\frac{1}{2}(w_{(1)} + w_{(2)})}$$

Montrer que si la base des deux pics $w_{(1)}$ et $w_{(2)}$ est la même, l'expression correspond à la relation de Purnell :

$$R_{s(1,2)} = \frac{\sqrt{N_{(2)}}}{4} \times \left(\frac{\alpha_{(1,2)} - 1}{\alpha_{(1,2)}} \right) \times \left(\frac{k'_{(2)}}{1 + k'_{(2)}} \right)$$

La résolution entre deux pics provenant de deux solutés 1 et 2 s'exprime :

$$R_{s(1,2)} = \frac{t_{R(2)} - t_{R(1)}}{\frac{1}{2}(w_{(1)} + w_{(2)})}$$

Dans cette expression, $t_{R(2)} > t_{R(1)}$. Si maintenant, $w_{(1)} = w_{(2)}$, on peut exprimer la résolution en fonction de $w_{(2)}$:

$$R_{s(1,2)} = \frac{t_{R(2)} - t_{R(1)}}{w_{(2)}}$$

En introduisant le nombre de plateaux théorique pour le soluté 2 :

$$N_{(2)} = 16 \left(\frac{t_{R(2)}}{w_{(2)}} \right)^2 \Rightarrow w_{(2)} = \frac{4t_{R(2)}}{\sqrt{N_{(2)}}}$$

$$R_{s(1,2)} = \frac{\sqrt{N_{(2)}}}{4} \times \left(\frac{t_{R(2)} - t_{R(1)}}{t_{R(2)}} \right)$$

En exprimant, les temps de rétention bruts en fonction de k' on aura :

$$t_{R(1)} = t_M \left(1 + k'_{(1)} \right) \text{ et } t_{R(2)} = t_M \left(1 + k'_{(2)} \right)$$

$$R_{s(1,2)} = \frac{\sqrt{N_{(2)}}}{4} \times \left(\frac{k'_{(2)} - k'_{(1)}}{1 + k'_{(2)}} \right)$$

Pour éliminer $k'_{(1)}$, on utilise le facteur de sélectivité $\alpha_{(1,2)}$:

$$\alpha_{(1,2)} = \frac{t'_{R(2)}}{t'_{R(1)}} = \frac{k'_{(2)}}{k'_{(1)}} \Rightarrow k'_{(1)} = \frac{k'_{(2)}}{\alpha_{(1,2)}}$$

$$R_{s(1,2)} = \frac{\sqrt{N_{(2)}}}{4} \times \left(1 - \frac{1}{\alpha_{(1,2)}} \right) \times \left(\frac{k'_{(2)}}{1 + k'_{(2)}} \right)$$

$$R_{s(1,2)} = \frac{\sqrt{N_{(2)}}}{4} \times \left(\frac{\alpha_{(1,2)} - 1}{\alpha_{(1,2)}} \right) \times \left(\frac{k'_{(2)}}{1 + k'_{(2)}} \right)$$

Exercice n°2

Une séparation chromatographique donne un pic dont la largeur à 10% de hauteur est de 0,085 min. Sachant que le facteur d'asymétrie est de 1,024, calculer le facteur de traînée. Que peut-on en conclure ? De quelle manière peut-on améliorer la symétrie de ce pic chromatographique ?

On écrit les expressions des facteurs d'asymétrie et de traînée F_a et F_t respectivement :

$$F_a = \frac{b}{a} \text{ et } F_t = \frac{a+b}{2a}$$

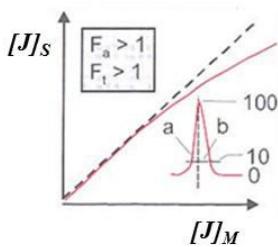
On a alors :

$$a + b = 0,085 \quad \text{et} \quad b = F_a a = 1,024a$$

En résolvant le système par substitution, on obtient : $a = 0,042 \text{ min}$ et $b = 0,043 \text{ min}$.

Le facteur de traînée F_t vaut : $F_t = 1,012$

Nous sommes dans la situation suivante :



On observe la relation suivante :

$$[J]_s = K_{D(J)} ([J]_M)^\alpha \quad \text{avec } \alpha < 1$$

La phase stationnaire est saturée, il faut diluer l'échantillon analysé.

Exercice n°3

Deux substances **A** et **B** ont des temps de rétention de 16,40 min (**A**) et 17,63 min (**B**) sur une colonne de 30 cm de long. Le temps mort de la colonne est de 1,30 min. Les largeurs de pic à la base sont de 1,11 min (**A**) et 1,21 min (**B**).

Calculer la résolution entre les pics **A** et **B**, les facteurs de rétention des deux solutés, le nombre de plateaux théoriques et la hauteur de plateau théorique équivalente. Calculer les constantes de distribution de **A** et **B** sachant que les volumes de phase mobile et stationnaire effectives et physiques sont équivalents, soit 1,37 mL et 0,164 mL respectivement.

$$R_{s(A,B)} = \frac{\Delta t_R}{w} = \frac{2(t_{R(B)} - t_{R(A)})}{w_{(A)} + w_{(B)}} = \frac{2(17,63 - 16,40)}{1,11 + 1,21} = 1,06$$

$$k'_{(J)} = \frac{t_{R(J)} - t_M}{t_M} \Rightarrow k'_{(A)} = \frac{t_{R(A)} - t_M}{t_M} = 11,62, k'_{(B)} = 12,56$$

$$N_{(J)} = 16 \left(\frac{t_{R(J)}}{w_{(J)}} \right)^2 \Rightarrow N_{(A)} = 16 \left(\frac{t_{R(A)}}{w_{(A)}} \right)^2 = 16 \left(\frac{16,40}{1,11} \right)^2 = 3493, N_{(B)} = 3397, \bar{N} = 3445$$

$$\bar{H} = \frac{L}{\bar{N}} = \frac{30}{3445} = 9 \times 10^{-3} \text{ cm}$$

$$k'_{(J)} = K_{D(J)} \times \frac{V_s}{V_M} \Rightarrow K_{D(J)} = \frac{k'_{(J)} \times V_M}{V_s} \Rightarrow K_{D(A)} = \frac{k'_{(A)} \times V_M}{V_s} = 97,07 \text{ et } K_{D(B)} = 104,92$$

Pour améliorer les performances de la séparation, on peut allonger la colonne ou améliorer le pouvoir de rétention de la phase stationnaire. Afin de quantifier ces deux approches, on s'intéresse aux points suivants :

Calculer la longueur de colonne qu'il faudrait utiliser pour avoir une résolution de 1,5.

Sachant que les bases des deux pics sont du même ordre de grandeur, on peut alors les estimer équivalentes et donc utiliser la relation de Purnell :

$$R_{s(A,B)} = \frac{\sqrt{N_{(B)}}}{4} \times \left(\frac{\alpha_{(A,B)} - 1}{\alpha_{(A,B)}} \right) \times \left(\frac{k'_{(B)}}{1 + k'_{(B)}} \right)$$

En effectuant le rapport des résolutions, on peut calculer le nombre de plateaux théoriques à obtenir pour passer d'une résolution de 1,06 à 1,5 sans changer de phase stationnaire ou de phase mobile (k'et α sont constants) :

$$\frac{R'_{s(A,B)}}{R_{s(A,B)}} = \frac{\frac{\sqrt{N'_{(B)}}}{4} \times \left(\frac{\alpha_{(A,B)} - 1}{\alpha_{(A,B)}} \right) \times \left(\frac{k'_{(B)}}{1 + k'_{(B)}} \right)}{\frac{\sqrt{N_{(B)}}}{4} \times \left(\frac{\alpha_{(A,B)} - 1}{\alpha_{(A,B)}} \right) \times \left(\frac{k'_{(B)}}{1 + k'_{(B)}} \right)} = \frac{\sqrt{N'_{(B)}}}{\sqrt{N_{(B)}}} \Rightarrow N'_{(B)} = N_{(B)} \times \left(\frac{R'_{s(A,B)}}{R_{s(A,B)}} \right)^2$$

$$N_{(B)}' = N_{(B)} \times \left(\frac{R_{s(A,B)}}{R_{s(A,B)}} \right)^2 = 3397 \times \left(\frac{1,5}{1,06} \right)^2 = 6802 \Rightarrow L = \bar{H} \times N_{(B)}' = 61 \text{ cm}$$

Calculer le temps de rétention qu'auraient **A** et **B** sur cette nouvelle colonne.

Avec cette nouvelle colonne, k' reste constant car on a le même rapport de phase, ainsi que les mêmes phases stationnaires et mobiles :

$$k_{(J)}' = K_{D(J)} \times \frac{V_S}{V_M} = \frac{t_{R(J)} - t_M}{t_M} \Rightarrow t_{R(J)} = t_M (1 + k_{(J)}')$$

En doublant la longueur de la colonne, on double le temps mort :

$$t_{R(A)} = t_M (1 + k_{(A)}') = 2,6 (1 + 11,62) = 32,81 \text{ min}, t_{R(B)} = 35,26 \text{ min}$$

Calculer la HETP nécessaire pour obtenir une résolution de 1,5 avec la même colonne et les temps de rétention donnés ci-dessus.

Il faut 6802 plateaux pour avoir une résolution de 1,5. Avec une colonne de 30 cm on aura :

$$\bar{H} = \frac{L}{N} = \frac{30}{6802} = 4,4 \times 10^{-3} \text{ cm}$$

Donner votre avis sur la démarche à suivre.

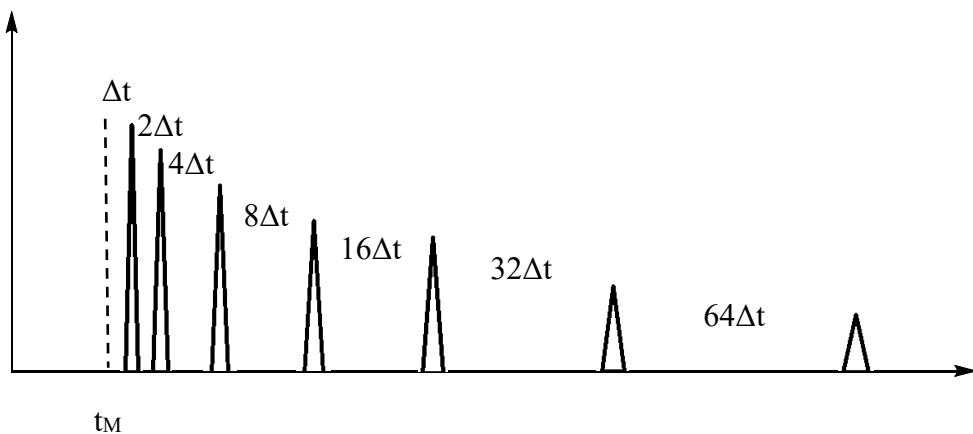
Doubler la longueur de la colonne augmente le temps d'analyse et augmente la perte de charge du même facteur. Il vaut mieux garder une colonne de 30 cm avec un nombre de plateaux théoriques plus grand.

Exercice n°4

En chromatographie en phase liquide et en phase gazeuse, on peut observer dans des conditions chromatographiques particulières que la différence entre les temps de rétention bruts de deux espèces homologues double lorsque l'on ajoute un atome de carbone.

En considérant que le temps mort est le temps de rétention brut d'un alcane linéaire hypothétique à 0 atome de carbone : $t_M = t_{R(C_0)}$ et en désignant $\Delta t = (t_{R(C_1)} - t_{R(C_0)})$, calculer t_M et Δt en vous basant sur les alcanes linéaires C_6 et C_7 dont les temps de rétention bruts sont donnés ci-après. Les données présentées dans le tableau suivant ont été obtenues en chromatographie en phase gazeuse à différentes températures de colonne chromatographique avec un débit de phase mobile de $1,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Compléter le tableau en utilisant les données pour C_6 et C_7 et en donnant les moyennes de t_M et Δt .

On peut se représenter la situation comme suit avec comme premier pic chromatographique celui de C_1 ($t_{R(C_1)}$) et ainsi de suite jusqu'à C_7 ($t_{R(C_1)}$) :



On peut donc à présent écrire :

$$\begin{aligned}
 t_{R(C_1)} &= t_M + \Delta t \\
 t_{R(C_2)} &= t_{R(C_1)} + 2\Delta t = t_M + 3\Delta t \\
 t_{R(C_3)} &= t_{R(C_2)} + 4\Delta t = t_M + 7\Delta t \\
 t_{R(C_4)} &= t_{R(C_3)} + 8\Delta t = t_M + 15\Delta t \\
 t_{R(C_5)} &= t_{R(C_4)} + 16\Delta t = t_M + 31\Delta t \\
 t_{R(C_6)} &= t_{R(C_5)} + 32\Delta t = t_M + 63\Delta t \\
 t_{R(C_7)} &= t_{R(C_6)} + 64\Delta t = t_M + 127\Delta t
 \end{aligned}$$

A 90°C on a :

$$\begin{aligned} \left. \begin{aligned} t_{R(C_6)} &= t_M + 63\Delta t \\ t_{R(C_7)} &= t_M + 127\Delta t \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta t = \frac{t_{R(C_7)} - t_{R(C_6)}}{64} = 0,0036 \text{ min} \\ t_{R(C_6)} = t_M + 63\Delta t \Rightarrow t_M &= t_{R(C_6)} - 63\Delta t = 2,213 \text{ min} \\ t_{R(C_7)} = t_M + 127\Delta t \Rightarrow t_M &= t_{R(C_7)} - 127\Delta t = 2,211 \text{ min} \\ \overline{t_M} &= 2,212 \text{ min} \end{aligned}$$

On peut dès à présent compléter le tableau :

Température	90°C	110°C	130°C
$t_{R(C_6)}$	2,440 min	2,267 min	2,142 min
$t_{R(C_7)}$	2,668 min	2,388 min	2,212 min
Δt	0,0036 min	0,0019 min	0,0011 min
$\overline{t_M}$	2,212 min	2,147 min	2,073 min

Les valeurs de $\overline{t_M}$ et Δt sont-elles indépendantes de la température ?

Non, ces valeurs diminuent lorsque la température augmente.

Etablir la formule qui permet de calculer le temps de rétention brut d'un alcane linéaire à n atomes de carbone $t_{R(C_n)}$ en fonction de n, t_M et Δt .

$$t_{R(C_n)} = t_M + (2^n - 1)\Delta t$$