

Temps mort en GC

Nous disposons au laboratoire d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'une colonne apolaire HP-1 (30 m) et d'un détecteur FID (Flame Ionisation Detector).

1. Comment peut-on facilement déterminer, à température et débit de gaz porteur constants, le temps mort de la colonne HP-1 avec ce type d'équipement ? (donner deux méthodes différentes)

On procède à l'analyse d'un mélange d'alcane à partir de C_6 et on se base sur les temps de rétention bruts. On utilise la relation de Kovats : $\ln(t_R - t_M) = an + b$. Dans cette équation, t_R et t_M représentent les temps de rétention bruts et mort respectivement, n représente le nombre d'atomes de carbone et a et b sont des constantes. Une autre possibilité serait l'utilisation du méthane dont le temps de rétention serait très proche du temps Mort. On pourrait enfin utiliser un soluté non retenu mais détectable par un détecteur FID.

On étudie un mélange d'alcane linéaires de C_6 à C_{10} dans des conditions isothermes (110°C) à débit de gaz porteur constant ($1,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). Les temps de rétention et les bases des différents pics chromatographiques sont les suivants :

Temps (min)	2,430	2,545	2,756	3,148	3,866
Base (min)	0,0143	0,0150	0,0161	0,0202	0,0304

2. Quel est l'ordre d'élution des différents alcanes ainsi séparés ?

Le principe de qui se ressemble s'assemblent prévaut, le soluté le plus retenu est le plus hydrophobe (température d'ébullition et masse molaire les plus hautes) car la colonne est apolaire, il s'agit de C_{10} . L'ordre d'élution est donc C_6 , C_7 , C_8 , C_9 et C_{10} .

3. S'agit-il de temps de rétention bruts ou nets ?

Il s'agit de temps de rétention bruts t_R

4. A partir des 3 premiers pics, déterminer le temps mort de la colonne HP-1.

On construit un système à trois équations-trois inconnues :

$$\begin{cases} \ln(t_6 - t_M) = 6a + b \\ \ln(t_7 - t_M) = 7a + b \\ \ln(t_8 - t_M) = 8a + b \end{cases}$$

Si on effectue l_2-l_1 et l_3-l_2 on aura :

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{(t_7 - t_M)}{(t_6 - t_M)}\right) &= \ln\left(\frac{(t_8 - t_M)}{(t_7 - t_M)}\right) \\ \frac{(t_7 - t_M)}{(t_6 - t_M)} &= \frac{(t_8 - t_M)}{(t_7 - t_M)} \\ (t_7 - t_M)^2 &= (t_6 - t_M)(t_8 - t_M) \\ t_7^2 - 2t_7t_M + t_M^2 &= t_6t_8 - t_6t_M - t_8t_M + t_M^2 \\ t_M(t_6 + t_8 - 2t_7) &= t_6t_8 - t_7^2 \\ t_M &= \frac{t_6t_8 - t_7^2}{(t_6 + t_8 - 2t_7)} = \frac{2,430 \times 2,756 - 2,545^2}{(2,430 + 2,756 - 2 \times 2,545)} = \frac{0,220}{0,096} = 2,292 \text{ min} \end{aligned}$$

Ce calcul peut s'effectuer avec log au lieu de ln.

5. Calculer le nombre de plateaux théoriques pour C₈ (ne pas tenir compte des chiffres après la virgule).

Pour calculer le nombre de plateaux théoriques, on utilise :

$$\begin{aligned} N &= 16 \left(\frac{t_8}{w} \right)^2 \\ N &= 16 \left(\frac{2,756}{0,0161} \right)^2 = 468842 \end{aligned}$$

6. Calculer l'indice de Kovats d'un composé dont le temps de rétention brut, obtenu dans les mêmes conditions est de 3,020 min (ne pas tenir compte des chiffres après la virgule).

Pour un composé x, encadré par un alcane à n atomes de carbone et un alcane à n+1 atomes de carbones l'indice de Kovats est donné par :

$$I_x(110^\circ C) = 100n + 100 \left(\frac{\ln(t'_{R(x)}) - \ln(t'_{R(n)})}{\ln(t'_{R(n+1)}) - \ln(t'_{R(n)})} \right)$$

$$I_x(110^\circ C) = 800 + 100 \left(\frac{\ln(3,020 - 2,292) - \ln(2,756 - 2,292)}{\ln(3,148 - 2,292) - \ln(2,756 - 2,292)} \right)$$

$$I_x(110^\circ C) = 800 + 100 \left(\frac{\ln(0,728) - \ln(0,464)}{\ln(0,856) - \ln(0,464)} \right)$$

$$I_x(110^\circ C) = 800 + 100 \left(\frac{0,450}{0,612} \right) = 873$$

Ce calcul peut s'effectuer avec log au lieu de ln.