

CAN 306
Techniques de séparation
Examen intra

Date : Vendredi 20 février 2015	Local : D3-2037
Heure : 9h30-11h30	
Responsable : Pedro A. Segura	Nom, Prénom :

Consignes :

- Aucune documentation n'est permise.
- L'usage de calculatrice programmable est interdit.
- L'annexe se trouve à la page 13

Question I	/20
Question II	/30
Question III	/15
Question IV	/15
Question V	/20
Total	/100

Indiquer la ou les techniques de séparation préparatoires parmi les suivantes qui sont appropriées pour séparer les analytes et les matrices du tableau 1 (plus d'un choix est possible) :

- Précipitation (P)
- Digestion acide (DA)
- Échange ionique (EI)
- Extraction liquide-liquide (LLE)
- Extraction par liquide pressurisé (PLE)
- Extraction sur phase solide (SPE)
- Microextraction sur phase solide (SPME)
- Dispersion de matrice sur phase solide (MSPD)

Tableau 1.

Analytes	Matrice	Technique(s) de séparation préparatoire
Substances organiques volatiles et semi-volatiles de faible masse molaire (50-500 g/mol)	Air ambiant	
Substances organiques neutres de faible masse molaire (50-500 g/mol)	Tissu de poisson	
Substances organiques neutres de faible masse molaire (50-500 g/mol)	Eau de rivière	
Acides organiques de faible masse molaire (50-500 g/mol)	Eau potable	
Bases organiques de faible masse molaire (50-500 g/mol)	Eaux usées	
Métaux	Eau de mer	
Métaux	Sol agricole	
Protéines	Solution aqueuse	

CAN 306
Examen intra
Réponses

Nom, Prénom :

I. Indiquer dans la case « Réponse » la ou les lettres qui correspondent à la réponse correcte :

1. Temps écoulé entre l'injection de l'échantillon et le maximum du pic d'éluion d'un analyte:

- a) Temps mort b) Temps de rétention c) Efficacité d) Résolution

Réponse :

2. Temps minimum nécessaire pour que la phase mobile non retenue par le système chromatographique se rende au détecteur:

- a) Temps mort b) Temps de rétention c) Facteur de rétention d) Sélectivité

Réponse :

3. Pour pouvoir séparer deux analytes leur facteur de sélectivité doit être :

- a) = 0 b) $\neq 1$ c) > 2.5 d) > 10

Réponse :

4. Capacité d'une colonne chromatographique à fournir des pics étroits pour les solutés élués:

- a) Résolution b) Temps de rétention ajusté c) Volume mort d) Efficacité

Réponse :

5. Quel est le mécanisme de transport séparatif des analytes le plus important en chromatographie liquide en phase inverse :

- a) Échange cationique b) Échange anionique c) Partage entre la phase mobile et la phase stationnaire d) Adsorption sur la phase stationnaire

Réponse :

6. Quels sont les mécanismes de transport dispersif les plus importants en chromatographie liquide:

- a) Effet Joule b) Diffusion d'Eddy c) Diffusion longitudinale d) Transfert de masse

Réponse :

7. En chromatographie liquide en phase inverse les solutés très retenus :

- a) Sortent rapidement de la colonne b) Sont plutôt hydrophiles c) Sont plutôt hydrophobes d) $k \gg 1$

Réponse :

8. En chromatographie liquide en phase inverse, la phase mobile est :

- a) Polaire b) Constitué d'eau et d'un solvant organique miscible dans l'eau c) Apolaire d) Constitué de solvants organiques immiscibles dans l'eau

Réponse :

9. Parmi les phases stationnaires suivantes, lesquelles sont généralement utilisées en chromatographie liquide en phase inverse:

- a) Si-OH (silice non greffée) b) C₁₈ c) SO₃H d) C₈

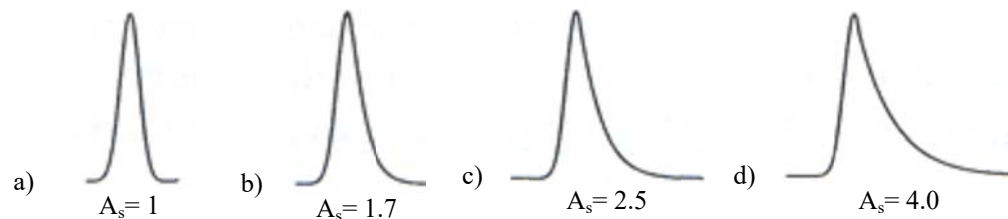
Réponse :

10. Équation qui regroupe les mécanismes de transport dispersif en fonction de la vitesse linéaire de la phase mobile en chromatographie liquide :

- a) Foley-Dorsey b) van Deemter c) Constante de partage d) Résolution

Réponse :

11. Parmi les pics suivants lesquels montrent une trainée majeure :



Réponse :

CAN 306
Examen intra
Réponses

Nom, Prénom :

12. Pour augmenter la résolution d'une séparation chromatographique, nous pouvons :

- a) Utiliser une colonne de nombre de plateaux théoriques faible b) Diminuer la sélectivité c) Augmenter la sélectivité d) Utiliser une colonne de nombre de plateaux théoriques élevé

Réponse :

13. Valeur utilisée pour mesurer l'efficacité des colonnes :

- a) Nombre de plateaux théoriques b) Sélectivité c) Hauteur équivalente à un plateau théorique d) Résolution

Réponse :

14. Mode d'élution dans lequel la composition de la phase mobile reste constante en fonction du temps :

- a) Éluion par gradient b) Programmation de température c) Gradient de composition d) Isocratique

Réponse :

15. Mode d'élution dans lequel la composition de la phase mobile change en fonction du temps :

- e) Éluion par gradient f) Programmation de température g) Gradient de composition h) Isocratique

Réponse :

II. Le 4-Amino-2-méthyle-1-naphthol (Figure 1) aussi connu comme vitamine K₅ est utilisé comme agent de préservation dans les aliments. Ce composé possède deux pK_a:

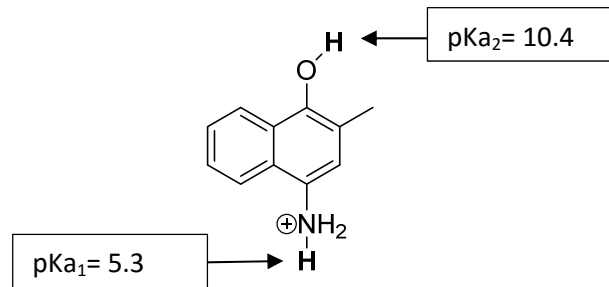


Figure 1. Structure du 4-Amino-2-méthyle-1-naphthol

Parmi les modes d'extraction sur phase solide suivants : échange anionique, échange cationique, phase inverse et phase normale; lesquels peuvent être utilisés pour extraire ce composé d'un jus de fruits? Utiliser le diagramme de l'annexe pour justifier votre réponse.

CAN 306
Examen intra
Réponses

Nom, Prénom :

- III. Les chromatogrammes de la figure 1 montrent l'effet de la composition de la phase mobile (%B), sur le temps de rétention du même soluté *S*. L'analyse a été réalisée avec une colonne de type C₁₈ et la phase mobile était composée d'un mélange de solvant A (H₂O) et de solvant B (méthanol).

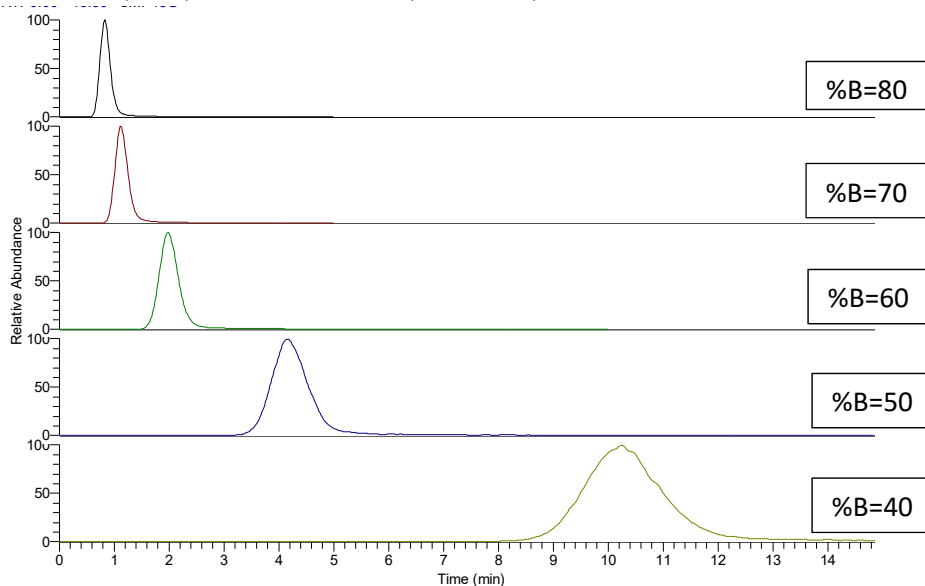


Figure 2. Chromatogrammes du soluté *S*.

- a. Expliquer l'effet du pourcentage de méthanol dans la phase mobile sur le temps de rétention du soluté *S*.

b. Parmi les conditions de la Figure 2, dans laquelle le soluté passe-t-il plus de temps dans la phase mobile?

c. Parmi les conditions de la Figure 2, dans laquelle le soluté passe-t-il plus de temps dans la phase stationnaire?

CAN 306
Examen intra
Réponses

Nom, Prénom :

- IV. Un mélange de molécules organiques a été séparé par chromatographie liquide en phase inverse (Figures 3A et 3B) utilisant deux colonnes C₁₈ de caractéristiques différentes :

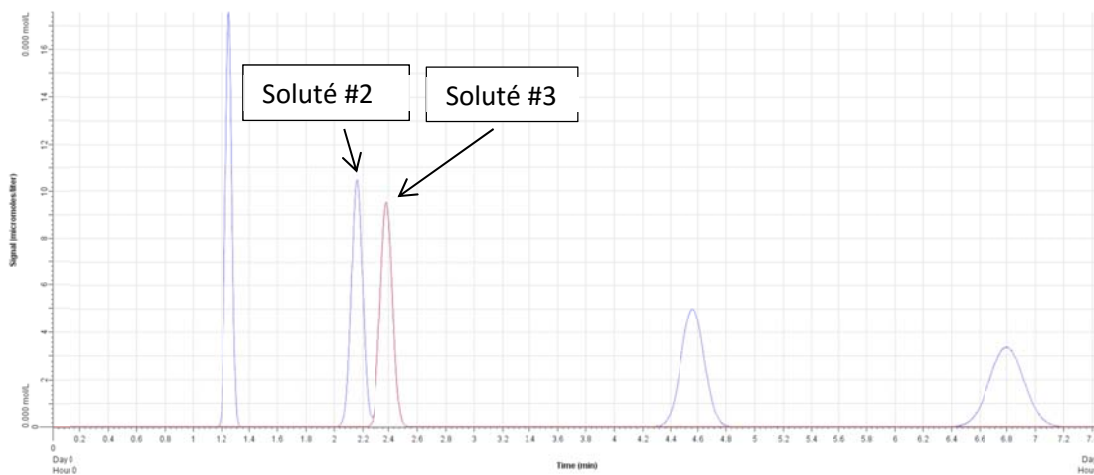


Figure 3A. Conditions : pourcentage de B (méthanol) dans la phase mobile=75%; longueur de la colonne=10 cm, diamètre interne de la colonne=2.1 mm, diamètre des particules=10.0 μm , température= 25 °C. Temps mort=0.89 min; temps de rétention_(soluté #2)=2.16 min; largeur du pic à la base_(soluté #2)=0.15 min; temps de rétention_(soluté #3)=2.38 min; largeur du pic à la base_(soluté #3)=0.17 min; débit=0.25 mL/min; viscosité de la phase mobile=1.24 cP.

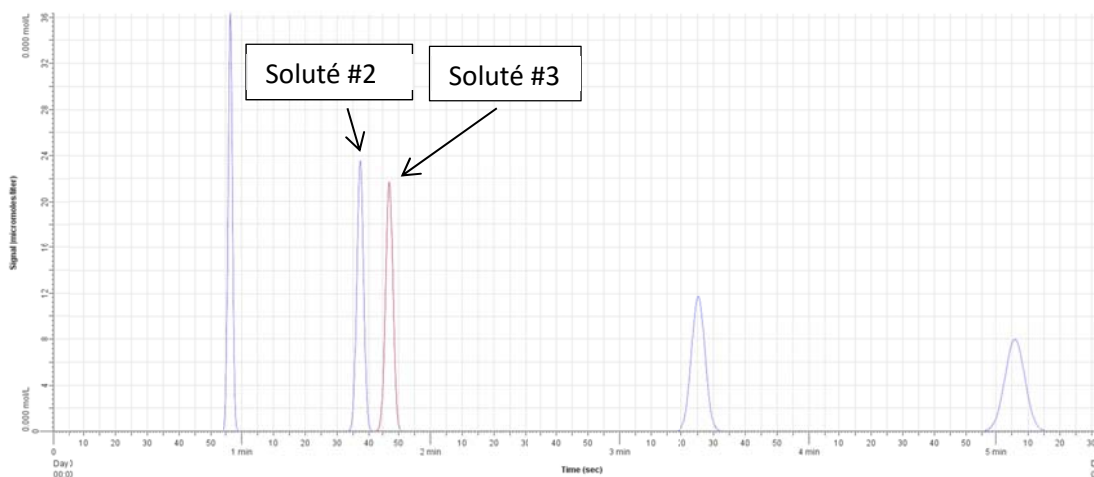


Figure 3B. Conditions : pourcentage de B (méthanol) dans la phase mobile=75%; longueur de la colonne=7.5 cm, diamètre interne de la colonne=2.1 mm, diamètre des particules=3.5 μm , température= 25 °C. Temps mort=0.67 min; temps de rétention_(soluté #2)=1.62 min; largeur du pic à la base_(soluté #2)=0.07 min; temps de rétention_(soluté #3)=1.79 min; largeur du pic à la base_(soluté #3)=0.07 min; débit=0.25 mL/min; viscosité de la phase mobile=1.24cP.

- a. Calculer la résolution des solutés #2 et #3 dans les séparations des figures 3A et 3B. Est-ce que les deux séparations sont acceptables? Expliquer.
- b. Calculer la hauteur équivalente à un plateau théorique pour le soluté # 3 dans les deux séparations. Quelle colonne est la plus efficace et pourquoi?

CAN 306
Examen intra
Réponses

Nom, Prénom :

- c. Calculer la sélectivité pour les solutés #2 et #3 dans les deux colonnes.
Quelle colonne donne une meilleure sélectivité?

- d. Dans quelle séparation observera-t-on la pression plus élevée?
Expliquer.

CAN 306
Examen intra
Annexe

$K' = \frac{[A^{x-}]^y_{résine} [E^{y-}]^x_{solution}}{[E^{y-}]^x_{résine} [A^{x-}]^y_{solution}}$	$\sigma_E^2 = \lambda L d_p$
$K_D = \frac{[A^{x-}]^y_{résine}}{[A^{x-}]^y_{solution}}$	$\sigma_L^2 = \frac{fL}{u}$
$R_i (\%) = \left[1 - \left(\frac{1}{1 + K \left(\frac{V_{org}}{V_{aq}} \right)} \right)^i \right] \times 100\%$ <i>Note : pour un acide ou une base, K est remplacé par D_{HA} ou D_B</i>	$\sigma_{TM}^2 = f L d_p^2 u$
$D_{HA} = \frac{K[H^+]}{[H^+] + K_a}$	$u (cm/s) = L/t_0$
$D_B = \frac{K K_a}{[H^+] + K_a}$	$\sigma_{totale}^2 = \sigma_E^2 + \sigma_L^2 + \sigma_{TM}^2$
$k = \frac{t_R - t_0}{t_0} = \frac{t'_R}{t_0}$	$H = \frac{(\sigma_E^2 + \sigma_L^2 + \sigma_{TM}^2)}{L}$
$\alpha = \frac{t_{R(2)}}{t_{R(1)}} = \frac{k_2}{k_1}$ <i>Note : $\alpha \geq 1$, alors $k_2 \geq k_1$</i>	$H = A + \frac{B}{u} + Cu$
$N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 = 5.54 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2$	$\log k = \log k_w - S\phi$
$H = \frac{L}{N}$	$\phi_t = \phi_{t=0} + \left(\frac{\Delta\phi}{t_G} \right) t$
$P \approx \frac{2500L\eta F}{d_p^2 d_c^2}$ <i>Note : P en psi, L en mm, F en mL/min, η en cP, d_c en mm et d_p en μm</i>	$pK_a = pH - \log \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right)$
$A_s = B/A$	$pK_a = pH - \log \left(\frac{[B]}{[BH^+]} \right)$
$N = \frac{41.7 \left(\frac{t_R}{W_{0.1}} \right)^2}{(B/A) + 1.25}$	$k = k^0(1 - F) + k^{\pm}F$
$R_s = \left(\frac{\sqrt{N}}{4} \right) \left(\frac{k_2}{1 + k_2} \right) \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right)$ <i>Note : $k_2 = k$ du pic le plus retenu de la paire.</i>	$\chi = \frac{1}{1 + 10^{(pK_a - pH)}}$ <i>Note : χ pour un acide</i>
$R_s = \frac{2[t_{R(2)} - t_{R(1)}]}{W_1 + W_2}$	$\chi = \frac{1}{1 + 10^{(pH - pK_a)}}$ <i>Note : χ pour une base</i>
$TF = (A + B)/2A$	

Choix de phase solide

