

ÉTUDE DE L'UTILISATION DU TÉFLON COMME SUPPORT EN CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE APPLICATION À LA SÉPARATION DE CORPS TRÈS POLAIRES

CATHERINE LANDAULT ET GEORGES GUIOCHON

*École Polytechnique, Paris (France) **

(Reçu le 13 avril 1962)

INTRODUCTION

L'application de la chromatographie gaz-liquide aux mélanges contenant des constituants très polaires se heurte le plus souvent à de grosses difficultés dues à l'apparition sur l'enregistrement d'importantes traînées derrière les pics, voire à des adsorptions quasi irréversibles^{1,2}; ceci est généralement attribué à l'effet des sites d'adsorption plus ou moins actifs qui restent sur le support après son traitement³; en effet les isothermes d'adsorption sont généralement non linéaires et la cinétique des phénomènes d'adsorption est sensiblement plus lente que celle des phénomènes de dissolution et d'évaporation qui interviennent en chromatographie gaz-liquide. De plus le volume de rétention des corps fortement adsorbés dépend de la masse de l'échantillon utilisée⁴.

De nombreuses publications décrivent diverses méthodes visant à supprimer cet effet, surtout par modification des propriétés de supports usuels tels la brique réfractaire broyée et tamisée. Ainsi KNIGHT⁵, propose, pour la séparation de corps possédant les groupes OH ou NH₂, de saturer le gaz vecteur par de la vapeur d'alcool ou d'amine. JOHNS⁶ diminue la granulométrie; WEHRLI ET KOVATS⁷, empoisonnent les sites actifs d'adsorption en utilisant une grande quantité de phase stationnaire. ORMEROD ET SCOTT⁸ déposent sur la brique de l'argent en quantité importante.

Il est bien connu⁹ que le lavage de la brique par l'eau régale dissout le fer (environ 1 % de la brique), ce qui diminuerait considérablement les traînées, mais pour la séparation de mono et diamines on peut préférer un traitement par une base forte saturant les sites actifs par des groupes OH et incorporant au support au moins 1.8 % de KOH¹⁰.

D'autres méthodes ont été proposées pour diminuer les propriétés adsorbantes des supports, propriétés étudiées par BENS⁴. On a en particulier étudié divers procédés de traitement par des dérivés du silicium, le diméthylchlorosilane^{4,11-13} et l'hexaméthylsilazane¹⁴, visant à estérifier les groupes Si-OH libres à la surface du support et à les remplacer par des groupes Si-CH₃. Cette réaction et la proportion de groupes OH estérifiés a été étudiée par LOWEN ET BROGE¹⁵. On peut, dans certaines conditions, obtenir par cette méthode une surface entièrement revêtue de groupes CH₃. Il est cependant curieux de constater que, malgré un tel traitement, les volumes de rétention semblent dépendre du support¹³.

* Laboratoire du Professeur L. JACQUÉ, 17 rue Descartes, Paris 5^e, France.

L'idéal, évidemment, serait de disposer d'un support réellement inactif. S'il est inaccessible il se trouve cependant que l'on dispose de quelques supports peu actifs, comme les billes de verre¹⁶ avec lesquelles on ne peut faire de colonnes chargées en phases stationnaires, les hélices d'acier inoxydable, qui donnent des efficacités très faibles, et, surtout, la poudre de téflon.

En effet, le téflon est connu pour être chimiquement inerte: il résiste bien aux attaques par les réactifs (sauf le fluor et les métaux alcalins) et aux solvants. Il a une légère tendance à adsorber les amines, les alcools et l'eau. Il est thermiquement stable, jusque vers 290°. Toutes ces caractéristiques rendent intéressante l'étude de son emploi comme support.

Nous avons utilisé principalement la poudre de téflon vendue sous le nom de Haloport F*, qui est une dispersion de polytétrafluoroéthylène; c'est une poudre légère, blanche, ayant une forte tendance à s'agglomérer. Les dimensions des grains constituant la poudre sont principalement comprises entre 500 et 400 μ . Le Tableau I donne les caractéristiques comparées de la Célite, du Chromosorb et de la poudre de téflon.

TABLEAU I
CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DE DIFFÉRENTS SUPPORTS SOLIDES

Type	Surface spécifique ^a (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Densité absolue (g/cm ³)	Densité apparente (g/cm ³)
Chromosorb ^b R	4.8	1.1	2.26	0.40
Chromosorb W	1.2	2.78	2.20	0.20
Célite C 29 924	0.45	0.80	2.30	0.40
Téflon	0.64	0.40	2.3	0.73

^a Déterminée par la méthode B.E.T., par BAKER, LEE ET WALL⁹.

^b JOHN MANVILLE, 22 East 40th Street, New York 16, N.Y. (U.S.A.).

PRÉPARATION DES COLONNES

Les performances d'une colonne de chromatographie gaz-liquide dépendent essentiellement de la façon dont elle a été réalisée. La préparation comprend le choix du support, son traitement physique (broyage, élutriation, tamisage) et chimique (lavage acide, basique, par l'eau régale), puis l'imprégnation du support par la phase stationnaire choisie et enfin le remplissage de la colonne.

Le traitement chimique est ici sans objet. Le traitement physique se ramène à un tamisage. Étant donné les difficultés rencontrées cette opération est supprimée et la poudre de téflon imprégnée de phase liquide telle quelle. Un tamisage rudimentaire est alors effectué, avant le remplissage de la colonne. On rencontre à chacune des étapes de la préparation de multiples difficultés dues aux propriétés de la poudre de téflon:

1. Collage des grains par la phase stationnaire qui se dépose sur la surface des grains. Ce phénomène se rencontre dans la préparation de toutes les phases et c'est pour éliminer les agglomérats ainsi formés qu'on tamise la phase stationnaire après

* F. & M. Scientific Corporation, 1202 Arnold Avenue Air Base, New Castle, Del. (U.S.A.).

imprégnation. Malheureusement, il est très difficile de tamiser la poudre de téflon sans la faire prendre en masse. On y arrive, cependant, en la versant doucement sur un tamis de 0.5 mm qui ne doit pas être agité. En recommençant sur le tamis 0.4 mm; on parvient à isoler une fraction dont la granulométrie est à peu près homogène, mais dont les dimensions moyennes sont assez élevées, ce qui constitue une limite intrinsèque à l'efficacité des colonnes que l'on pourra préparer avec ce produit².

2. La poudre de téflon utilisée est, en fait, de la poudre à mouler, si bien qu'il est normal de voir les grains adhérer facilement les uns aux autres et prendre en masse à la moindre pression, tout en perdant leur porosité.

3. Au cours du remplissage, ce phénomène peut provoquer des dégâts irrémédiables car il facilite la formation de bouchons dans l'intérieur de la colonne et l'apparition de zones trop tassées précédant des sections vides de remplissage. On ne peut donc, dans ces conditions, s'étonner de trouver de faibles efficacités.

Nous avons utilisé deux méthodes d'imprégnation de la poudre de téflon :

La première (colonne TP₁) consiste à remplir d'abord la colonne par de la poudre de téflon non imprégnée (suivant la méthode citée ci-dessous), puis à effectuer l'imprégnation du support en faisant percoler au travers de la colonne une solution de la phase stationnaire choisie dans un solvant volatil; cette solution est introduite sous pression de 2 à 3 kg/cm² d'azote. Quand une quantité suffisante de solution a traversé la colonne, on effectue un balayage par un gaz inerte durant 24 h sous une pression de 1 kg/cm², à froid, puis on chauffe pour éliminer les traces de solvant (réf. 1, discussion et réf. 17).

La deuxième méthode de remplissage (colonnes TP₂, TP₃, TP₄, TN₁) est celle utilisée habituellement pour remplir les colonnes où le support est de la brique réfractaire: le support est imprégné par une solution à 5 % environ contenant la quantité désirée de phase stationnaire dissoute dans le chlorure de méthylène qui est chassé par évaporation à l'ambiante puis à 40°, pendant que le produit est continuellement brassé.

Nous avons utilisé des colonnes en cuivre rouge recuit et en acier inoxydable de longueurs définitives comprises entre 150 et 200 cm, de diamètre intérieur 4 mm, de diamètre extérieur 6 mm. Ces tubes sont préalablement dégraissés par un solvant volatil (trichloroéthylène ou chlorure de méthylène), puis séchés dans un courant de gaz inerte (argon ou azote) (cf. Fig. 1). La colonne (C) qui mesure environ 30 à 40 cm

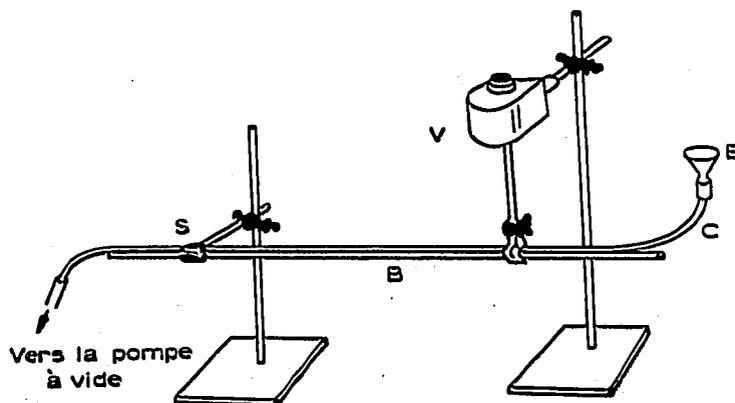


Fig. 1. Schéma de l'installation de remplissage des colonnes: B = barre métallique; C = colonne; E = entonnoir; S = support; V = vibreur.

de plus que sa longueur définitive, est rigidement fixée sur une barre métallique rectiligne (B). On bouche provisoirement avec un tampon de coton hydrophile l'extrémité reliée à la pompe à vide. On fixe à l'autre extrémité un petit entonnoir (E). La barre est, ensuite, prise avec la colonne dans le bras d'un vibreur magnétique (type Vibromixer) (V) et soutenue en un autre point (S). Un opérateur introduit le téflon *grain par grain* dans la colonne tandis qu'un autre bat la colonne pour éviter la formation de bouchons.

APPAREILLAGE

Nous avons utilisé un chromatographe Perkin-Elmer type 116 E, muni d'un détecteur à thermistances. Les colonnes ont été étudiées à des températures constantes comprises entre 50 et 150°; la grande majorité des mesures ont été faites à 70° et à 130°. Le système d'injection est chauffé à 50° environ audessus de la température de la colonne. Les échantillons injectés sont faibles: 0.4 μ l pour les solutés purs, 0.5 à 1 μ l pour les mélanges (seringue Hamilton de 10 μ l).

Nous avons également utilisé un appareil construit au laboratoire à l'aide d'un bloc détecteur Perkin-Elmer et d'une électronique analogue à celle décrite par KIESELBACH¹⁸. La sensibilité obtenue est environ 10 fois plus forte que celle du 116 E.

RÉSULTATS

Nous décrirons successivement les caractéristiques de ces colonnes: efficacité et vieillissement, puis leur application à la séparation des corps très polaires.

Nous avons étudié sept colonnes différentes dont deux comme références: la première est à 20 % en poids de Polyglycol 1500 (Naphchimie 60-UK-35) sur brique C22 broyée (tamis 22 et 23 Afnor, soit 0.125 à 0.160 mm) traitée à l'eau régale (colonne CP₁), la deuxième en téflon non imprégné nous a permis d'étudier la rétention et les propriétés du téflon (colonne T₁). Les autres caractéristiques des colonnes sont données dans les Tableaux II et III.

TABLEAU II
CARACTÉRISTIQUES DES COLONNES UTILISÉES

Désignation	CP ₁	T ₁	TP ₁	TP ₂	TP ₃	TP ₄	TN ₁
Longueur (cm)	200	200	200	150	200	227	téflon
Support	Chromosorb	téflon	téflon	téflon	téflon	téflon	téflon
Masse de support (g)	12.06	14.1	13.8	13.96	13.2	13.8	
Phase liquide	Polyglycol 1500* (P.G.)	sans	P.G.	P.G.	P.G.	P.G.	P.S.N.G.**
Masse de phase liquide (g)	3.01	0	?	1.56	3.3	3.44	
Teneur en phase (%)	20	0	~ 5	10	20	20	10
Volume gazeux de la colonne (cm ³)	19.2	19.7	19.6	14.1	14.2	16.3	
Section de la veine gazeuse (cm ²)	0.096	0.098	0.098	0.094	0.071	0.072	

* Naphchimie (203 Fg Saint-Honoré, Paris 8^e) 60-UK-35.

** Polysébaçate de néopentyl glycol¹⁷.

TABLEAU III
PARAMÈTRES D'EFFICACITÉ DES COLONNES

Désignation	A	B	C	HETP _{min} (cm)
CP ₁	0.07	0.8	0.0007	0.10
T ₁	0.25	1.15	0.063	0.60
TP ₁	0.25	1.1	0.040	0.52
TP ₂	0.16	1.0	0.030	0.35
TP ₃	0.10	0.7	0.012	0.23
TP ₄	0.12	0.75	0.012	0.24

(a) Efficacité des colonnes

Nous avons tracé les courbes de VAN DEEMTER¹⁹ (Figs. 2 et 3) pour chaque colonne à 70°, en utilisant le méthanol comme soluté. Nous avons injecté des échantillons de 0.4 µl afin d'éviter la surcharge des colonnes qui pourrait fausser les résultats en augmentant le HETP.

Nous avons calculé pour chaque colonne les constantes A, B et C à partir de l'équation des hyperboles obtenues:

$$H = A + B/u + Cu$$

où u est la vitesse linéaire du gaz vecteur dans la colonne (cf. Tableau III).

On constate ainsi que:

$$H_{CP_1} < H_{TP_3} \simeq H_{TP_4} < H_{TP_2} < H_{TP_1} < H_{T_1} \quad (H \text{ valeur minimale de HETP})$$

$$A_{CP_1} < A_{TP_3} \simeq A_{TP_4} < A_{TP_2} < A_{TP_1} \simeq A_{T_1}$$

$$B_{CP_1} \simeq B_{TP_3} \simeq B_{TP_4} < B_{TP_2} < B_{T_1} \simeq B_{TP_1}$$

$$C_{CP_1} \ll C_{TP_3} \simeq C_{TP_4} < C_{TP_2} < C_{TP_1} < C_{T_1}$$

On sait que A est la constante de diffusion apparente²⁰, diffusion entre filets gazeux ayant effectué des trajets de longueur différente et que B est la constante de diffusion longitudinale du soluté dans la phase gazeuse, ou diffusion moléculaire.

On observe de grandes valeurs de A et B lorsque le remplissage des colonnes a été irrégulièrement fait et que s'y succèdent des zones très tassées suivies ou précédées de zones vides³. A cet égard les colonnes TP₃ et TP₄ sont satisfaisantes puisqu'elles donnent des valeurs de B du même ordre que celle obtenue avec CP₁. Si la valeur de A est sensiblement plus grande cela est dû à la taille moyenne des grains de téflon sensiblement plus gros que ceux de la brique C 22 broyée (125 à 160 µ pour CP₁ contre 400 à 500 µ pour le téflon).

La constante C représente les résistances aux transferts de masse (au travers des phases liquides et gazeuses ou à leur interface): son interprétation est encore très discutée; elle est la somme de plusieurs facteurs dont la valeur et le nombre même dépendent des auteurs^{3, 16, 20-27}.

On sait, cependant, que la valeur de C dépend de la granulométrie moyenne du support, de la dispersion de cette granulométrie, de la porosité des grains, de la surface

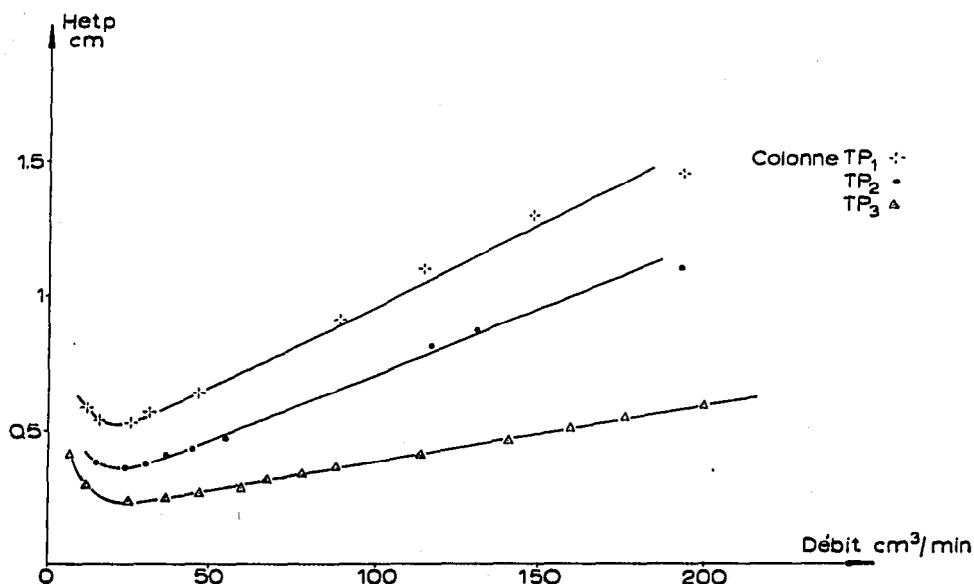


Fig. 2. Variation de HETP en fonction du débit pour diverses colonnes ayant la poudre à mouler de téflon comme support.

spécifique du support, de la nature et de la quantité de phase stationnaire, de sa dispersion sur le support, de la nature du soluté.

On constate que les colonnes faites avec le téflon comme support ont un terme C 20 à 100 fois plus grand que CP_1 . Les termes de transfert de masse en phase gazeuse étant sensiblement les mêmes dans les deux cas, nous pensons que cette différence pourrait s'expliquer par l'action de l'épaisseur moyenne de phase stationnaire, beaucoup plus grande dans le cas du téflon, un peu à cause de la surface spécifique assez faible, beaucoup parce que le téflon se laisse mal mouiller par les liquides, surtout s'ils sont polaires²⁸. Les valeurs de C très élevées observées pour TP_1 et TP_2 , malgré

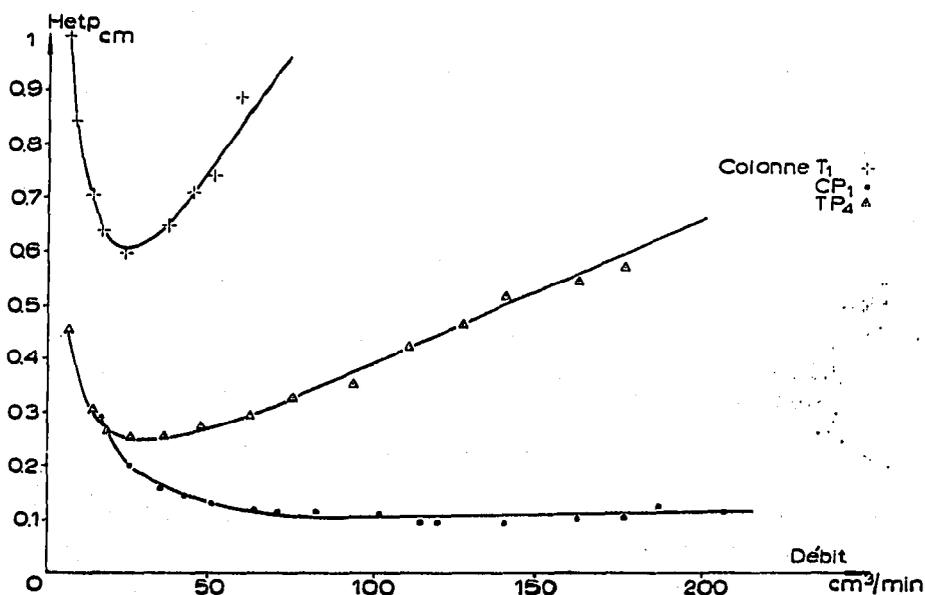


Fig. 3. Comparaison de l'efficacité de diverses colonnes.

des taux d'imprégnation plus faibles, peuvent s'interpréter par l'adsorption sur le téflon (la valeur de C pour T_1 est assez élevée) et par le mode de remplissage défec-
tueux de TP_1 .

La méthode de remplissage des colonnes est très délicate si l'on veut obtenir des efficacités convenables; c'est pourquoi nous avons décrit en détail le mode opératoire auquel nous avons abouti, après plusieurs essais peu fructueux: les premières colonnes que nous avons faites, ainsi que de nombreuses colonnes dont l'emploi a été décrit¹, ne donnaient que 70 à 100 plateaux théoriques au mètre.

La colonne utilisée par BORFITZ²⁰, qui n'en donne pas l'efficacité mais un chroma-
togramme à partir duquel on peut la calculer, fait 370 plateaux théoriques, mais sa longueur n'est pas connue. Le chromatogramme publié par Perkin-Elmer pour sa colonne W correspond à une efficacité de 400 plateaux.

Pour chercher la cause de cette piètre efficacité, nous avons découpé ces colonnes en sections successives et avons alors constaté la présence de zones successivement trop tassées et très molles, et parfois même de zones vides de longueur importante.

En améliorant la méthode de fabrication nous avons pu obtenir des colonnes telles que TP_3 (20 % de polyglycol) qui a 430 plateaux théoriques par mètre et un facteur de résolution voisin de 1.7 pour le couple méthanol-éthanol, contre 2.3 pour la colonne de polyglycol sur chromosorb. Les colonnes TP_3 et TP_4 exécutées avec le même lot de téflon imprégné de polyglycol par les mêmes opérateurs sont quasi iden-
tiques, ce qui prouve la bonne reproductibilité que l'on peut obtenir dans la fabri-
cation de ces colonnes.

Le gain d'efficacité ainsi obtenu est dû en partie à ce que l'on coupe les deux extrémités de la colonne après remplissage. Par exemple la colonne TP_4 , initialement de 300 cm environ, gagnait 200 plateaux après raccourcissement des extrémités de 35 et 32 cm: on élimine ainsi les zones non uniformément remplies, l'une trop tassée du côté de la pompe à vide, l'autre pas assez.

A partir des enregistrements effectués pour le tracé des courbes de VAN DEEMTER, nous avons calculé pour chaque colonne le taux de dissymétrie des pics de méthanol obtenus²⁰. On trouve (Tableau IV) la valeur de ce taux pour un débit de 100 cm³/min, on observe une valeur nulle pour le débit correspondant à l'efficacité maximale. Le taux de dissymétrie apparemment modeste observé pour le méthanol sur CP_1 ne doit pas faire illusion. Il correspond déjà à une traînée accentuée. Par ailleurs le support utilisé pour CP_1 , traité à l'eau régale, est relativement satisfaisant.

En conclusion, si l'on procède avec soin il est possible d'obtenir d'une manière reproductible des colonnes à support téflon ayant une efficacité environ moitié de celle des colonnes classiques.

TABLEAU IV
TAUX DE DISSYMMÉTRIE DES PICS À 100 cm³/min (70°)

Colonne	T_1	CP_1	TP_1	TP_2	TP_3	TP_4
Taux de dissymétrie %	20	14	6.5	6	7	9

(b) Vieillissement des colonnes au téflon

Nous avons constaté qu'après une série prolongée d'expériences: 500 à 600 injections

successives de produits polaires à une température élevée (H_2O , alcools, amines, esters, xylénols, etc.) certaines colonnes n'avaient plus la même efficacité.

La Fig. 4 donne les courbes de VAN DEEMTER pour la colonne TN_1 (téflon im-

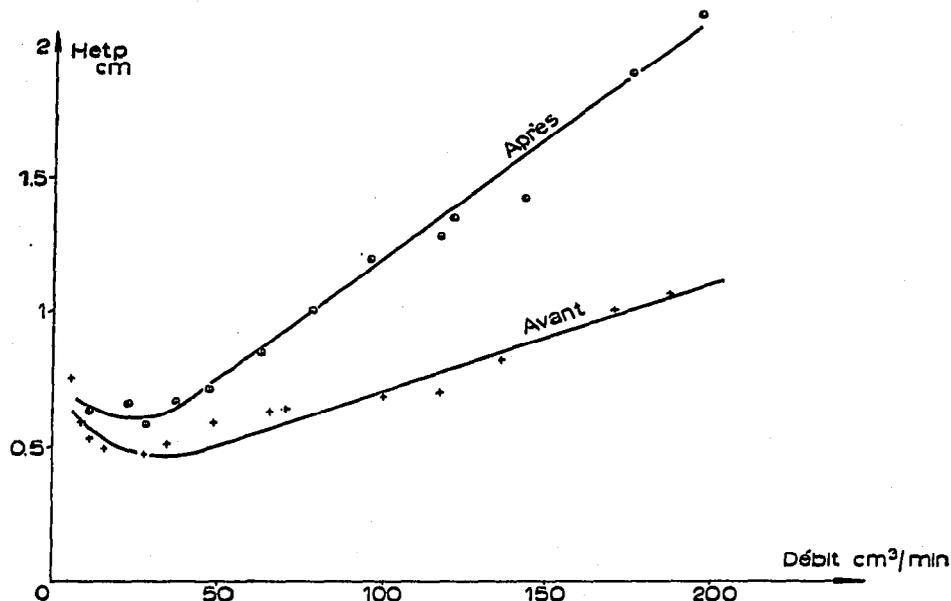


Fig. 4. Efficacité de la colonne TN_1 avant et après vieillissement.

prégné de 10 % de sébaçate de néopentylglycol, longueur 200 cm) avant et après un demi-millier d'injections correspondant à autant d'heures de séjour, à des températures comprises entre 70 et 180°, réparties comme indiqué Tableau V. On constate une diminution de l'efficacité de 25 % environ. Le Tableau VI donne les valeurs des constantes expérimentales de l'équation de VAN DEEMTER pour cette colonne.

TABLEAU V
VIEILLISSEMENT DES COLONNES
NATURE ET QUANTITÉ DES ÉCHANTILLONS INJECTÉS

	Injections	μl (environ)
H_2O	60	70
Alcools	120	50
Amines	120	50
Hydrocarbures	60	30
Esters	100	50
Xylénols (180°C)	20	10
Divers	40	20
Méthanol pour courbes d'efficacité	40	20
	560	300

Comme on pouvait s'y attendre les valeurs de A et B n'ont pas sensiblement changé, tandis que C a augmenté de 70 %, entraînant l'augmentation de H de 25 % (Fig. 4).

La constatation de ce phénomène nous a suggéré de faire une étude systématique sur le vieillissement des colonnes. Nous avons choisi la colonne TP_4 (20 % en poids de

polyglycol). La colonne a été purgée pendant une nuit à 100° avec un débit de 100 cm³/min d'hydrogène, puis nous avons tracé une première courbe de VAN DEEMTER (cf. Tableau VI).

Nous avons ensuite injecté d'une façon systématique un mélange de composition connue. Nous avons calculé pour chaque injection (de 0.4 µl) le volume de rétention

TABLEAU VI
VIEILLISSEMENT DES COLONNES • PARAMÈTRES D'EFFICACITÉ

Colonne	A	B	C	HETP _{min}
TN ₁ avant	0.3	1.54	0.034	0.46
TN ₁ après	0.3	1.47	0.057	0.58
TP ₄ après 25 injections	0.12	0.75	0.012	0.24
TP ₄ après 100 injections	0.12	0.74	0.012	0.23
TP ₄ après 300 injections	0.12	0.74	0.012	0.23

absolu de l'éthanol et les volumes de rétentions relatifs des autres solutés par rapport à l'éthanol (Tableau VII). On constate nettement une première phase d'équilibrage, accompagnée d'une légère diminution (environ 3%) des volumes de rétentions absolus jusqu'à la vingtième injection environ, qui s'explique par le départ des fractions de la phase stationnaire de bas poids moléculaire. A partir de là les volumes de rétentions absolus restent constants. Nous avons déterminé l'efficacité de la colonne après 25, 50, 100, 200, 300 injections. Nous n'avons pas constaté de changement ni dans le HETP_{min}, ni dans les constantes A, B, C (cf. Tableaux III et VI).

TABLEAU VII
VIEILLISSEMENT DE LA COLONNE TP₄ À 70°. ÉVOLUTION DES VOLUMES DE RÉTENTION

Injection No.	V _R ⁰ éthanol	V _R ⁰ relatifs (à l'éthanol)				
		1*	2	3	4	5
7	644.3	0.254	0.421	0.633	0.771	2.37
9	622.3	0.254	0.405	0.627	0.755	2.43
20	621.3	0.251	0.420	0.633	0.769	2.45
40	625.9	0.251	0.419	0.633	0.763	2.42
78	619.7	0.254	0.422	0.633	0.765	2.46
200	617	0.254	0.423	0.632	0.765	2.46
300	618	0.255	0.424	0.632	0.765	2.47

* 1 = formiate de méthyle; 2 = acétate de méthyle; 3 = acétate d'éthyle; 4 = méthanol; 5 = eau.

Les propriétés plastiques du téflon auraient pu provoquer un tassement progressif du support avec fermeture de pores ou expulsion de phase liquide. A 100°, un tel processus de vieillissement semble lent et l'on peut escompter un service satisfaisant pendant une durée dépassant sensiblement plusieurs centaines d'heures. A des températures supérieures, la durée de vie peut cependant être nettement raccourcie.

(c) Application

(1) *Volumes de rétention.* Nous avons déterminé sur ces colonnes, à 70°, les volumes de rétention relatifs à l'alcool éthylique d'un certain nombre de composés (Tableau VIII). Nous avons rappelé sur ce tableau la quantité de polyglycol contenue dans chaque colonne, ce qui permettrait de calculer les volumes de rétentions spécifiques à 70°, connaissant le volume de rétention spécifique de l'éthanol, qui figure également au Tableau VIII.

TABLEAU VIII
VOLUMES DE RÉTENTION RELATIFS À L'ÉTHANOL (70°)

Solutés	Colonnes					
	CP ₁	T ₁	TP ₁	TP ₂	TP ₃	TP ₄
Eau	2.773	2.466	2.521	2.431	2.445	2.475
Méthanol	0.7803	1	0.655	0.759	0.765	0.771
Propanol	2.012	1.949	1.860	1.938	1.963	2.013
Butanol	4.165	—	3.509	4.071	4.039	4.029
Monométhylamine	—	—	0.155	0.156	0.177	0.181
Monoéthylamine	—	—	0.333	0.331	0.326	0.328
Diméthylamine	—	—	0.140	0.144	0.149	0.152
Diéthylamine	—	—	0.331	0.332	0.329	0.331
NH ₃ (ammoniac)	—	—	0.094	0.087	0.085	0.090
Formiate de méthyle	—	—	0.300	0.273	0.251	0.257
Acétate de méthyle	—	—	0.431	0.431	0.432	0.437
Acétate d'éthyle	—	—	0.614	0.712	0.654	0.657
Quantité de polyglycol (g)	3	0	?	1.6	3.4	3.44
V ₀ éthanol	139	—	?	151	140	143

(2) *Indices de rétention.* Nous avons mesuré les indices de KOVATS⁷ de trois séries homologues: alcools normaux, aldéhydes normaux et acétates d'alcools normaux sur les colonnes CP₁, TP₁ et TP₄; ces indices sont réunis au Tableau IX où nous avons également reproduit les valeurs fournies par KOVATS⁷ sur Emulphor O, phase qui s'apparente au Polyglycol 1500 quoique moins polaire, puisqu'il s'agit d'un polyglycol de masse moléculaire 500 dont les chaînes sont "terminées" par étherification avec l'alcool octadécylque⁷, tandis que le polyglycol 1500 utilisé n'est pas terminé et présente donc des fonctions alcools libres. Cette différence de polarité a déjà été signalée par CHOVIN ET LEBBE³¹ qui ont donné une méthode d'estimation des polarités des phases stationnaires: attribuant les polarités 1 et 0 respectivement au β,β' -oxydipropionitrile et au Squalane, ils calculent une polarité de 0.50 pour l'Emulphor O et de 0.76 pour le polyéthylène glycol 1500, analogue à notre phase stationnaire.

Il est normal dans ces conditions que nous observions des indices sensiblement supérieurs à ceux donnés par KOVATS. Le taux d'imprégnation très élevé (40 %) utilisé par cet auteur, au détriment de l'efficacité de ses colonnes, lui permet de rendre très faible l'action du support. C'est cette action qui permet d'expliquer les différences entre les indices mesurés sur nos trois colonnes: il subsiste, sur le support de CP₁, des sites actifs d'adsorption et cette colonne apparaît la plus polaire. Quant aux différences constatées entre TP₁ et TP₄ elles nous paraissent liées à la faible teneur de TP₁ en une phase dont la composition n'est peut-être pas exactement la même que celle de TP₄, en raison de son mode de remplissage.

(3) *Exemples d'analyses.* Bien que la colonne CP₁ soit plus efficace pour le méthanol que la colonne TP₄ (2000 plateaux théoriques contre 1000) lorsqu'on veut séparer des produits très polaires (amines, eau) l'utilisation de CP₁ reste limitée.

TABLEAU IX
INDICES DE RÉTENTION SUR COLONNES CP₁, TP₁, TP₄, À 100°
(Perkin-Elmer 116 E)

<i>Soluté</i>	<i>Indices mesurés par Kovals</i>	<i>Indices sur Chromosorb CP₁</i>	<i>TP₁</i>	<i>TP₄</i>
Eau		1112	1035	1054
Méthanol	731	923	860	892
Éthanol	775	961	896	934
Propanol	878	1064	1000	1034
Butanol	978	1168	1102	1140
Pentanol	1095	1267	1200	1245
Hexanol	1195	1371	1300	1342
Heptanol		1474	1400	1437
Acétaldéhyde	598	701	658	697
Propionaldéhyde	694	799	766	791
Butyraldéhyde	783	889	854	883
Aldéhyde valérianique	885	987	957	978
Hexaldéhyde	978	1082	1056	1079
Acétate de méthyle	718	819	786	820
Acétate d'éthyle	781	875	839	877
Acétate de propyle	870	983	936	971
Acétate de butyle	966	1061	1028	1067
Acétate d'amyle	1066	1151	1121	1169

Les Figs. 5, 6 et 7 reproduisent les enregistrements correspondant à trois analyses faites sur deux colonnes CP₁ et TP₄ dans les mêmes conditions opératoires. Le premier enregistrement (Fig. 5) montre la séparation d'une solution aqueuse d'ammoniac, de méthanol, éthanol, propanol et isopentanol. Sur CP₁ on ne trouve pas le pic de l'ammoniac (adsorption trop forte) et l'isopentanol se trouve complètement masqué dans la traînée du pic de l'eau; au contraire sur TP₄ on distingue facilement les pics de l'ammoniac et d'isopentanol. Le deuxième enregistrement (Fig. 6) correspond à un mélange de trois amines, d'éthanol et d'eau. On voit que la séparation fournie par la colonne CP₁ est médiocre, les pics de la diéthylamine et de l'isobutylamine sont presque complètement masqués par la traînée du pic de diméthylamine, traînée qui dépasse nettement le pic de l'éthanol. Sur la colonne TP₄ les traînées sont très faibles et on voit même apparaître des pics représentant des impuretés contenues par les amines. Le troisième enregistrement (Fig. 7) montre qu'il est impossible d'analyser sur CP₁ un mélange de diéthylamine, eau, éthanol. La disparition du pic de la diéthylamine a déjà été observée auparavant, lorsqu'on a déterminé les volumes de rétentions relatifs sur la colonne CP₁ (Tableau VIII). Cependant sur l'enregistrement on voit après l'éthanol une bosse mais qui ne peut même pas servir à déterminer avec précision un temps de rétention.

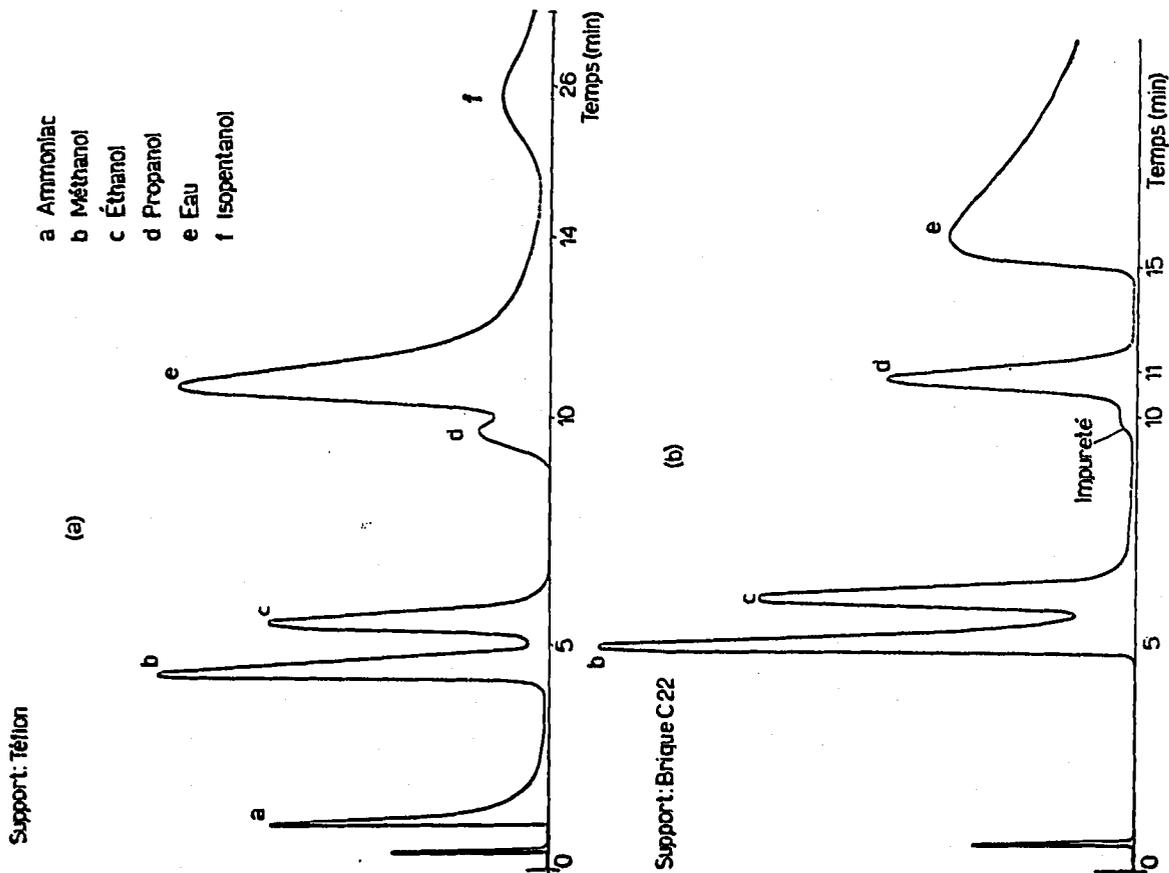


Fig. 5. Fac-similé de chromatogrammes d'une solution aqueuse étalon d'ammoniac et d'alcools. Appareil Perkin-Elmer 116 E. Température: 70°. Débit: 40 cm³/min d'hydrogène. Phase: 20% en poids de polyglycol 1500. Échantillon: 0.4 µl. (a) Support téflon 400/500 µ; 3.44 g de P.G. 1500. (b) Support brique sil-O-cel broyée, traitée à l'eau régale 125-160 µ; 3.01 g de P.G. 1500.

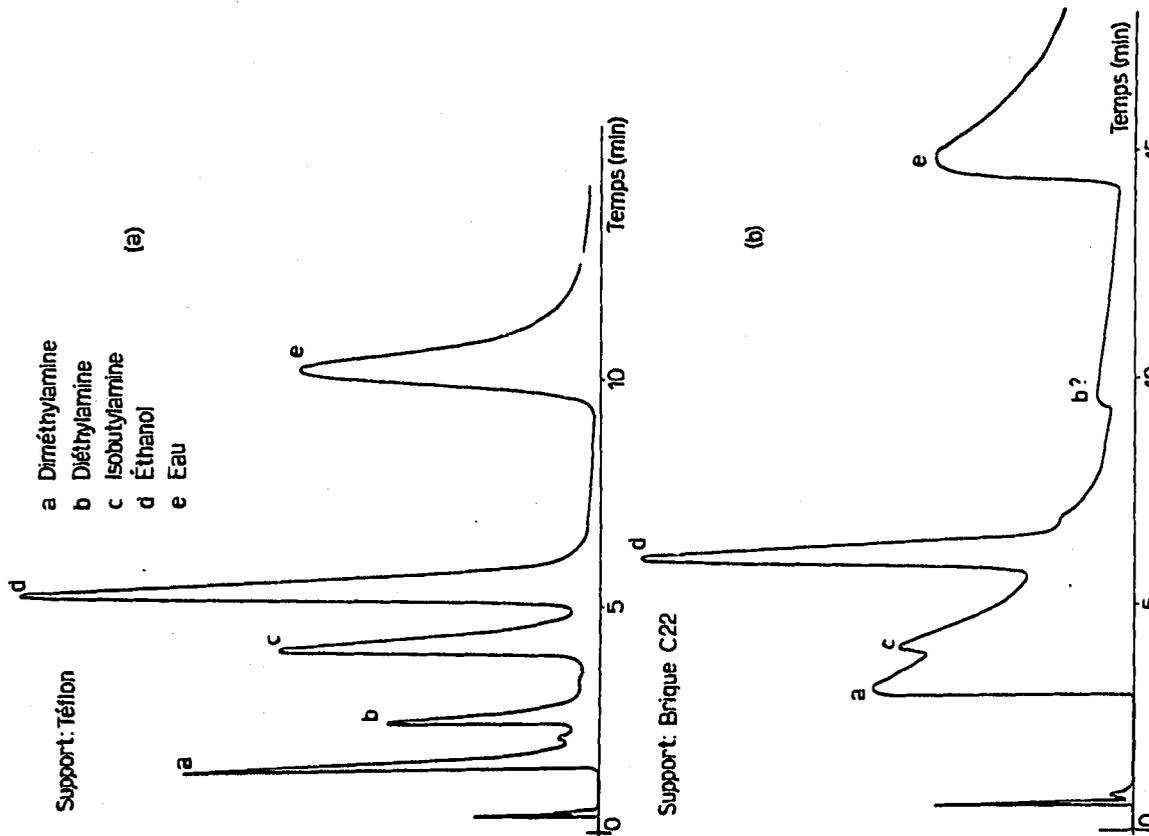


Fig. 6. Fac-similé de chromatogrammes d'une solution aqueuse d'amines et d'éthanol. Mêmes conditions que pour la Fig. 5. (a) Support téflon. (b) Support brique sil-O-cel.

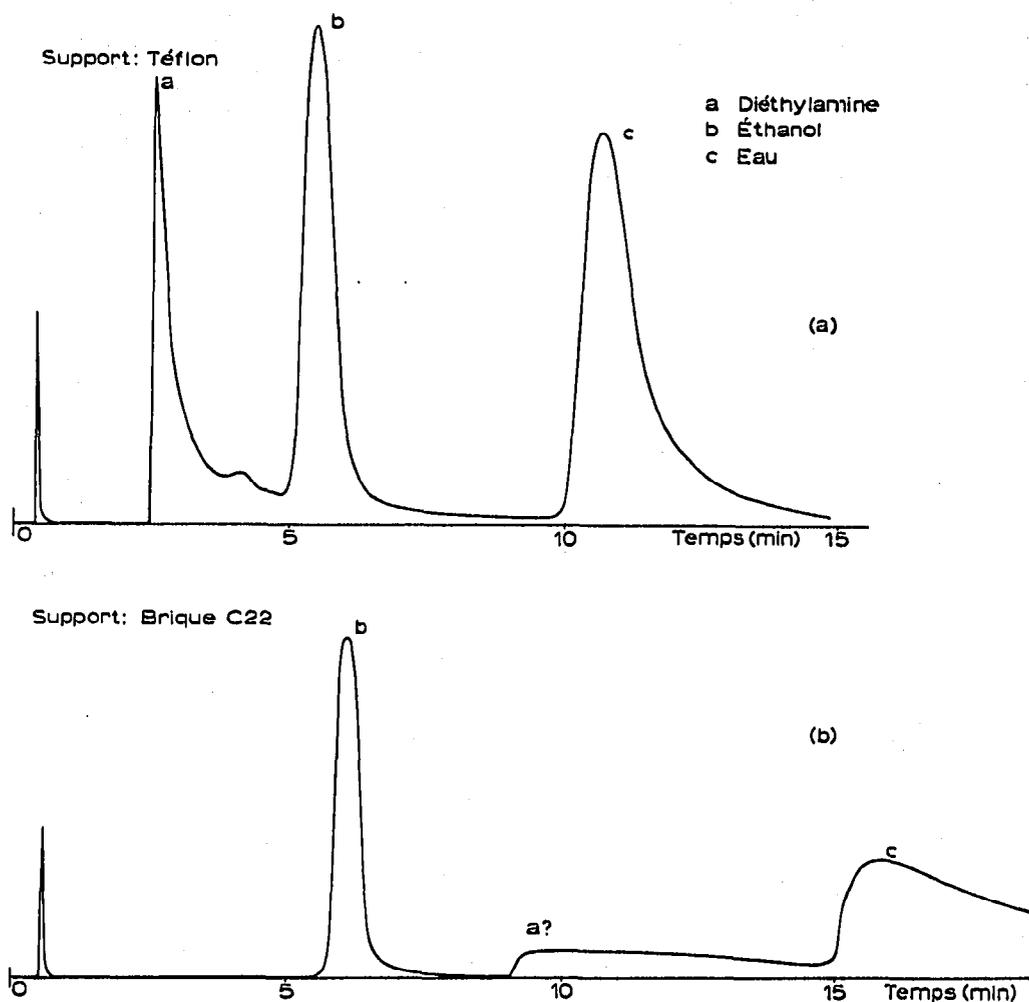


Fig. 7. Fac-similé de chromatogrammes d'un mélange de diéthylamine d'éthanol et d'eau. Mêmes conditions que pour la Fig. 5. (a) Support téflon. (b) Support brique sil-O-cel.

REMERCIEMENTS

Les auteurs expriment leur gratitude au professeur L. JACQUÉ pour le soutien et l'intérêt qu'il a porté à leur travail. Ils remercient Mademoiselle BOUCHEZ pour sa collaboration technique.

RÉSUMÉ

Nous avons montré qu'il était possible d'obtenir, en utilisant la poudre à mouler de téflon comme support, des colonnes de chromatographie gaz-liquide dont l'efficacité, bien reproductible, est, pour des solutés peu polaires, au moins la moitié de celle des colonnes courantes, préparées avec des supports traditionnels. Ces nouvelles colonnes permettent par contre de réaliser des séparations qu'il était jusqu'à présent très difficile, voire impossible, d'obtenir: leur utilisation est à recommander pour l'analyse de mélanges contenant des composés très polaires.

SUMMARY

By using polytetrafluoroethylene molding powder it is possible to obtain reproducible

gas-liquid chromatographic columns. The efficiency for strongly polar solutes is about the same as for non-polar ones, and at least half, or more, of that obtained with conventional supports. With these columns it is now possible to obtain separations which were hitherto very difficult or impossible: these columns are very useful in the analysis of mixtures of strongly polar compounds.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ J. SERPINET ET M. DU BELLAY, *Journées Internationales de Séparation Immédiate et de Chromatographie*, Juin 1961, GAMS, Paris, p. 181.
- ² M. DIMBAT, P. R. PORTER ET F. H. STROSS, *Anal. Chem.*, 28 (1956) 290.
- ³ A. I. M. KEULEMANS, dans C. G. VERVER, *Gas Chromatography*, Reinhold, New York, 1959.
- ⁴ E. M. BENS, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 178.
- ⁵ H. S. KNIGHT, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 2030.
- ⁶ T. JOHNS, dans V. J. COATES, H. J. NOEBELS ET I. S. FAGERSON, *Gas Chromatography*, Academic Press, New York, 1958.
- ⁷ A. WEHRLI ET E. KOVATS, *Helv. Chim. Acta*, 42 (1959) 2709.
- ⁸ E. C. ORMEROD ET R. P. W. SCOTT, *J. Chromatog.*, 2 (1959) 65.
- ⁹ W. J. BAKER, E. H. LEE ET R. F. WALL, *Gas Chromatography 1959, Symp. held under the Auspices of the Analysis Instrumentation Division of the Instrument Society of America*, Juin 1959, Academic Press, New York, p. 21-23.
- ¹⁰ E. D. SMITH ET R. D. RADFORD, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 1160.
- ¹¹ A. J. P. MARTIN ET A. T. JAMES, *Biochem. J.*, 63 (1956) 138.
- ¹² E. C. HORNING, E. A. MOSCATELLI ET C. C. SWEELEY, *Chem. & Ind. (London)*, (1959) 751.
- ¹³ I. HORNSTEIN ET P. F. CROWE, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 310.
- ¹⁴ J. BOHEMEN, S. H. LANGER, R. H. PERRETT ET J. H. PURNELL, *J. Chem. Soc.*, (1960) 2444.
- ¹⁵ W. K. LOWEN ET E. C. BROGE, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 16.
- ¹⁶ A. B. LITTLEWOOD, dans D. H. DESTY, *Gas Chromatography 1958*, Butterworths, Londres, 1958, p. 23.
- ¹⁷ S. R. LIPSKY ET R. A. LANDOWNE, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 818.
- ¹⁸ R. KIESELBACH, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1749.
- ¹⁹ J. J. VAN DEEMTER, F. J. ZUIDERWEG ET A. KLINKENBERG, *Chem. Eng. Sci.*, 5 (1956) 271.
- ²⁰ M. A. KHAN, *Nature*, 186 (1960) 800.
- ²¹ J. C. GIDDINGS, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 962.
- ²² M. J. E. GOLAY, dans R. P. W. SCOTT, *Gas Chromatography 1960*, Butterworths, Londres, 1960, p. 139.
- ²³ W. L. JONES, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 829.
- ²⁴ J. BOHEMEN ET J. H. PURNELL, dans D. H. DESTY, *Gas Chromatography 1958*, Butterworths, Londres, 1958, p. 6.
- ²⁵ J. H. PURNELL, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 72 (1959) 592.
- ²⁶ J. H. PURNELL ET C. P. QUINN, dans R. P. W. SCOTT, *Gas Chromatography 1960*, Butterworths, Londres, 1960, p. 184.
- ²⁷ R. P. W. SCOTT ET G. S. F. HAZELDEAN, dans R. P. W. SCOTT, *Gas Chromatography 1960*, Butterworths, Londres, 1960, p. 144.
- ²⁸ M. K. BERNETT ET W. A. ZISMANN, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 2266.
- ²⁹ H. BORFITZ, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 1632.
- ³⁰ R. KIESELBACH, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 806.
- ³¹ P. CHOVIN ET J. LEBBE, *Journées Internationales de Séparation Immédiate et de Chromatographie*, Juin 1961, GAMS, Paris, p. 30.