

ÉTUDE DE LA VARIATION DU FACTEUR DE RÉPONSE DES CATHAROMÈTRES AVEC LE DÉBIT DU GAZ VECTEUR

GEORGES GUIOCHON

*Laboratoire du Professeur L. Jacqué, École Polytechnique,
Paris (France)*

(Reçu le 30 août 1963)

Depuis fort longtemps, le catharomètre est utilisé comme détecteur à la sortie des colonnes de chromatographie en phase gazeuse et, malgré l'apparition récente des détecteurs à ionisation, en particulier du détecteur à ionisation de flamme, il ne semble pas perdre beaucoup de terrain.

Il est d'autant plus étonnant dans ces conditions de ne trouver que peu de renseignements sur l'influence du débit de gaz vecteur sur la réponse du catharomètre. La plupart des auteurs se sont en effet intéressés à l'influence du débit sur la ligne de base et, par conséquent, sur la stabilité du détecteur. On ne trouve que quelques indications contradictoires, mais aucune étude systématique de l'influence du débit sur la réponse quantitative.

Le travail de DIMBAT, PORTER ET STROSS¹ sur la sensibilité des catharomètres et, en particulier, l'expression de leur facteur de sensibilité :

$$S = \frac{A \cdot D \times C_1 \cdot C_2}{m} \quad (1)$$

où A = l'aire du pic,

D = le débit,

C_1 = la sensibilité en mV/cm de l'enregistreur,

C_2 = l'inverse de la vitesse de déroulement du papier,

m = la masse de l'échantillon injectée,

sous-entend bien que l'aire du pic doit être inversement proportionnelle au débit pour que le facteur de sensibilité soit indépendant du débit, mais ce n'est pas explicitement formulé, encore moins démontré et aucune preuve expérimentale n'en est apportée¹. Plus récemment KEULEMANS, dans son étude sur le facteur de réponse des catharomètres, sous-entend de même qu'il est inversement proportionnel au débit, sans l'affirmer ni le démontrer².

Nous avons été amenés à étudier l'influence du débit sur la réponse des catharomètres à la suite de travaux d'analyse quantitative, pour rechercher les paramètres responsables des fluctuations de réponse et des erreurs de mesure. Nous allons montrer que l'aire d'un pic est inversement proportionnelle au débit, non seulement dans le cas des catharomètres mais dans celui de tous les détecteurs répondant à la concentration de soluté dans le gaz vecteur. Ceci résulte directement de ce que l'aire du pic mesurée sur l'enregistrement est l'intégrale par rapport au temps du signal fourni par le détecteur, puisque la vitesse de déroulement du papier est constante, tandis

que la masse de soluté est l'intégrale de sa concentration dans le gaz vecteur par rapport au volume de gaz débité. L'aire du pic serait constante si l'on effectuait un changement d'unités d'abscisses pour le graduer en volume. Comme l'axe des abscisses est toujours gradué en temps, l'aire mesurée est inversement proportionnelle au débit. On peut aussi démontrer cette relation par des considérations basées sur la théorie des plateaux, qui permettent d'obtenir également une relation simple entre la hauteur du pic obtenu et l'efficacité de la colonne. Ces résultats théoriques ont été vérifiés expérimentalement.

THÉORIE

Si l'on introduit une masse m d'un échantillon gazeux dans le premier plateau d'une colonne de chromatographie, supposée comporter N plateaux, la concentration du soluté dans chacun des plateaux, après passage d'un volume $n\delta v$ de phase mobile, dans des conditions telles que l'équilibre soit atteint après chaque passage du volume δv , est donnée par l'expression³⁻⁵:

$$W(n,r) = m \frac{n!}{r!(n-r)!} \left(\frac{\delta v}{V}\right)^r \left(1 - \frac{\delta v}{V}\right)^{n-r} \quad (2)$$

$$V = v_G + Kv_L$$

où $W(n,r)$ = la quantité de soluté se trouvant dans le plateau r ,
 V = le volume de rétention par plateau théorique:

$$V = v^{\circ}_R = \frac{V^{\circ}_R}{N}$$

v_G et v_L sont les volumes de phases gazeuse et liquide contenues dans un plateau théorique:

$$v_G = \frac{V_G}{N}, \quad v_L = \frac{V_L}{N}$$

V_G et V_L étant les volumes de phases gazeuse et liquide contenues dans la colonne,
 K = le coefficient de partage du soluté.

On peut montrer que si N est grand, et n tend vers l'infini (corrélativement δV tend vers zéro, de sorte que $n\delta V$ reste fini), la répartition ci-dessus est équivalente à une répartition gaussienne:

$$W(r) = \frac{m}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma(r)} \exp - \frac{(r - N)^2}{2\sigma^2(r)} \quad (3)$$

où $\sigma(r)$ = la déviation standard de la zone exprimée en nombre de plateaux. Dans ces conditions, la répartition de concentration est donnée par:

$$C(V) = \frac{m}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma(V)} \exp - \frac{(V - V_R^{\circ})^2}{2\sigma^2(V)} \quad (4)$$

les concentrations étant exprimées en g/cm³. La déviation standard $\sigma(V)$ est reliée à N par l'expression :

$$N = \left(\frac{V_{R^{\circ}}}{\sigma(V)} \right)^2 \text{ où } \sigma(V) = \frac{V_{R^{\circ}}}{\sqrt{N}}$$

D'où :

$$C(V) = \frac{m \sqrt{N}}{\sqrt{2\pi} \cdot V_{R^{\circ}}} \exp - \frac{N(V - V_{R^{\circ}})^2}{2(V_{R^{\circ}})^2} \quad (5)$$

Cette expression montre que, pour un soluté et une colonne donnée, à température constante, la concentration maximum, correspondant au sommet du pic, qui est donnée par :

$$V = V_{R^{\circ}}$$

$$C(V)_{\max} = \frac{m \sqrt{N}}{\sqrt{2\pi} \cdot V_{R^{\circ}}} \quad (6)$$

sera d'autant plus grande que le nombre de plateaux sera plus élevé ; par conséquent, si l'on injecte à différents débits la même masse de soluté, la hauteur du pic variera et passera par un maximum pour un débit égal au débit optimum, correspondant à HETP minimum.

L'aire d'une courbe de Gauss est proportionnelle au produit de sa hauteur par sa déviation standard :

$$A = \sqrt{2\pi} \cdot h_{\max} \sigma$$

Mais, pour calculer l'aire du pic obtenu sur le chromatogramme, il faut utiliser la déviation standard exprimée en temps et non en volume, le chromatogramme étant un enregistrement tension-temps. Cette déviation standard est donnée par :

$$\sigma(t) = \frac{\sigma(V)}{D} = \frac{V_{R^{\circ}}}{D\sqrt{N}} \quad (7)$$

L'aire du pic (cm²) est donc :

$$A = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 C_{\max} \sigma(t) = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \frac{m \sqrt{N}}{\sqrt{2\pi} \cdot V_{R^{\circ}}} \cdot \frac{V_{R^{\circ}}}{D\sqrt{N}} = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \frac{m}{D\sqrt{2\pi}} \quad (8)$$

où λ_1 = le coefficient de proportionnalité entre l'aire d'une courbe de Gauss et le produit de sa hauteur par sa déviation standard. Ce coefficient vaut $\sqrt{2\pi}$.

λ_2 = le coefficient de proportionnalité entre la déviation de l'enregistreur et la concentration de soluté dans le gaz traversant la cellule de détection (cm/g/cm³ ou cm⁴/g).

λ_3 = le coefficient de proportionnalité entre le déplacement du papier et le temps, c'est-à-dire sa vitesse de déroulement (cm/sec). λ_3 est égal à l'inverse du coefficient C_2 de l'équation de DIMBAT *et al.*, $\lambda_3 C_2 = 1$.

L'aire du pic varie donc proportionnellement à l'inverse du débit, au moins dans la limite de validité de la théorie des plateaux. Il est normal, dans ces conditions que, suivant qu'ils aient utilisé la hauteur ou l'aire du pic, et suivant le domaine de débit employé, différents auteurs aient abouti à des conclusions contradictoires.

La conséquence directe de l'éqn. (8) est que le facteur S de DIMBAT, STROSS ET PORTER¹ se trouve bien avoir des bases théoriques solides. En effet, en remplaçant l'aire A par sa valeur ci-dessus, on obtient:

$$S = \frac{AD C_1 C_2}{m} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 C_1 C_2 = \lambda_2 C_1 \quad (9)$$

Le produit $\lambda_2 C_1$ représente le rapport entre la tension obtenue aux bornes de la diagonale de mesure du pont de Wheatstone contenant le catharomètre et la concentration du soluté dans la phase gazeuse qui traverse la cellule de détection. Autrement dit S serait la tension obtenue, si cela était possible, lorsque le gaz traversant la cellule de mesure contiendrait une concentration unité du soluté. Dans ces conditions, il paraît tout à fait naturel, comme l'a proposé YOUNG⁶, de caractériser un détecteur par le rapport:

$$Q_0 = \frac{2R_n}{S}$$

qui se trouve être égal à la concentration de soluté dans le gaz vecteur correspondant à un signal égal à deux fois le bruit de fond R_n . Ce rapport est, en effet, la concentration minimale décelable de soluté dans le gaz vecteur, et détermine la hauteur minimum que doit avoir un pic pour pouvoir être décelé.

L'avantage du paramètre de YOUNG est qu'il est absolument indépendant de la colonne utilisée et qu'il caractérise le détecteur en utilisant le principe même de la mesure effectuée par ce détecteur: une mesure de concentration. La théorie ci-dessus ne préjuge en effet aucunement du mécanisme de fonctionnement du détecteur mais suppose seulement qu'il répond aux variations de concentration. Le paramètre de YOUNG permet donc également de comparer entre eux, sans difficulté, les détecteurs répondant à la concentration du soluté dans le gaz vecteur tels le catharomètre, le macro-détecteur de Lovelock, le détecteur à section de capture, la balance à densité gazeuse; par contre, il ne saurait être appliqué aux détecteurs qui répondent à la vitesse d'entrée du soluté dans le gaz vecteur, comme le détecteur à ionisation de flamme et le micro-détecteur de Lovelock.

L'utilisation pratique de la concentration minimale décelable est très facile, puisque l'on peut aisément, à l'aide de la formule (6) ci-dessus, calculer dans des conditions opératoires données, connaissant le volume de rétention d'un soluté et l'efficacité de la colonne, la concentration correspondant à la hauteur maximum du pic obtenu en injectant une masse m du soluté.

On peut en déduire inversement, connaissant la concentration minimale décelable, quelle est, dans ces conditions, la quantité minimale du composé étudié que l'on pourra détecter, en supposant que l'injection d'une telle quantité soit possible sans modifier l'efficacité de la colonne et sans que des phénomènes d'adsorption viennent modifier la valeur du volume de rétention et altérer la forme du pic. La formule (6) montre que *l'on peut améliorer la sensibilité de la détection en diminuant le volume de rétention et en augmentant l'efficacité de la colonne*. Ainsi, la sensibilité sera maximale en fonctionnant au débit correspondant à la plus grande efficacité de la colonne; on aura également intérêt à utiliser des colonnes aussi courtes et peu chargées en phase que possible.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'application faite aux catharomètres suppose que, pendant l'élution d'un pic, l'équilibre thermique est réalisé à chaque instant et que la différence de potentiel aux extrémités de la diagonale de mesure est toujours proportionnelle à la concentration de soluté dans le gaz vecteur. Cette hypothèse n'est qu'approchée puisque, d'après BOHEMEN ET PURNELL⁷, le facteur de réponse du catharomètre doit diminuer lorsque le débit augmente, en raison de l'augmentation des pertes de chaleur dues à la différence de capacité calorifique entre le gaz vecteur pur et le gaz vecteur contenant les vapeurs du soluté.

Les expériences ont été faites en utilisant l'hydrogène comme gaz vecteur sur cinq colonnes dont on trouvera les caractéristiques dans le Tableau I. Elles ont consisté à

TABLEAU I

Colonne No.	Support	Phase	Taux (%)	L (m)	Soluté	Quantité (μ l)	H _{mtn} (cm)	Temp. (°C)
1	Chromosorb P	Carbowax 1500 (3 g)	20	2	Méthanol	0.2	0.075	70
1	Chromosorb P	Carbowax 1500 (3 g)	20	2	Méthanol	0.2	0.125	100
1	Chromosorb P	Carbowax 1500 (3 g)	20	2	Méthanol	0.2	0.150	130
3	Téflon	Carbowax 1500 (6 g)	20	2.4	Méthanol	0.2	0.24	71
4	Chromosorb P	Diméthylsulfolane (6.5 g)	10	10	n-Hexane	0.4	0.075	45
5	Chromosorb P	Diméthylsulfolane (0.7 g)	5	2	n-Hexane	0.4	0.08	45
6	Chromosorb P	Squalane (3.2 g)	5	10	n-Hexane	0.4	0.11	50

mesurer dans chaque cas les variations de l'efficacité, de la hauteur et de l'aire du pic en fonction du débit, en injectant toujours la même quantité de soluté. L'appareil utilisé est un Perkin-Elmer 116 E muni d'un catharomètre à thermistances, les injections sont faites avec une seringue Hamilton de 1 μ l.

La Fig. 1 montre le résultat obtenu avec la première colonne à 70°. On voit que l'aire du pic décroît régulièrement quand le débit augmente, tandis que sa hauteur passe par un maximum atteint pour le débit optimum. Le même résultat est obtenu avec les autres colonnes. Les aires sont exprimées en cm². Sur les chromatogrammes 1 cm en ordonnées correspond à 0.20 mV, 1 cm en abscisses à 36 sec, 1 cm² vaut donc 7.2 mV·sec.

La Fig. 2 montre, en coordonnées logarithmiques, les courbes de variation de l'aire du pic avec le débit. On voit que l'aire est bien inversement proportionnelle au débit. On remarque également qu'on obtient la même courbe quelle que soit la colonne si l'on a utilisé le même soluté à la même température. L'aire du pic caractérise donc bien le détecteur (et le soluté) indépendamment de la colonne.

La Fig. 3 montre, en coordonnées logarithmiques, les variations de la hauteur du pic en fonction du nombre de plateaux de la colonne. On voit que la hauteur du pic est bien proportionnelle à la racine carrée de ce nombre. On remarque également que la

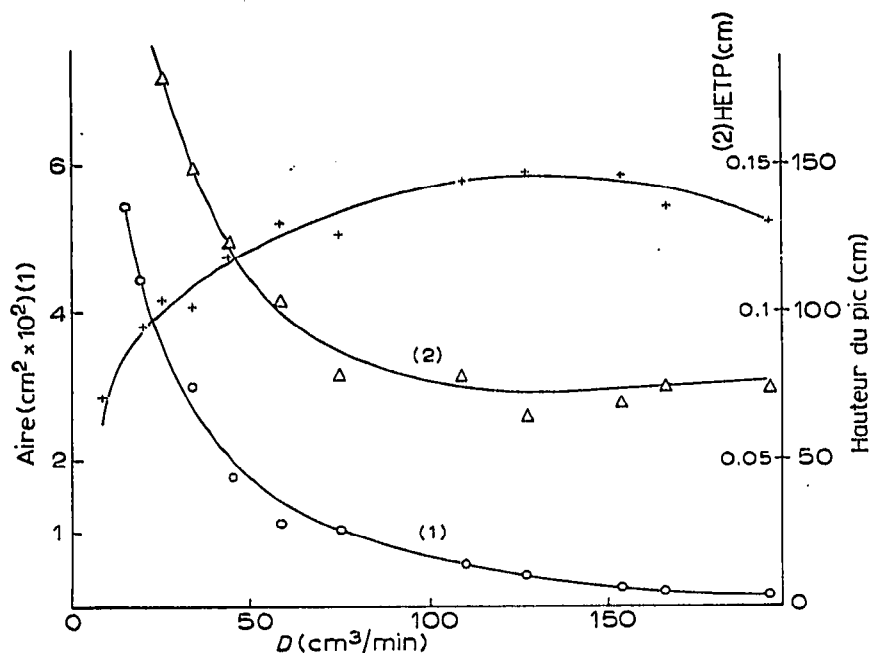


Fig. 1. Variations avec le débit, de l'efficacité (2) de la colonne No. 1 (20 % Carbowax 1500 sur poudre de brique C22, à 70°), ainsi que de l'aire (1) et de la hauteur du pic obtenu après injection d'un échantillon de 0.2 mg de méthanol.

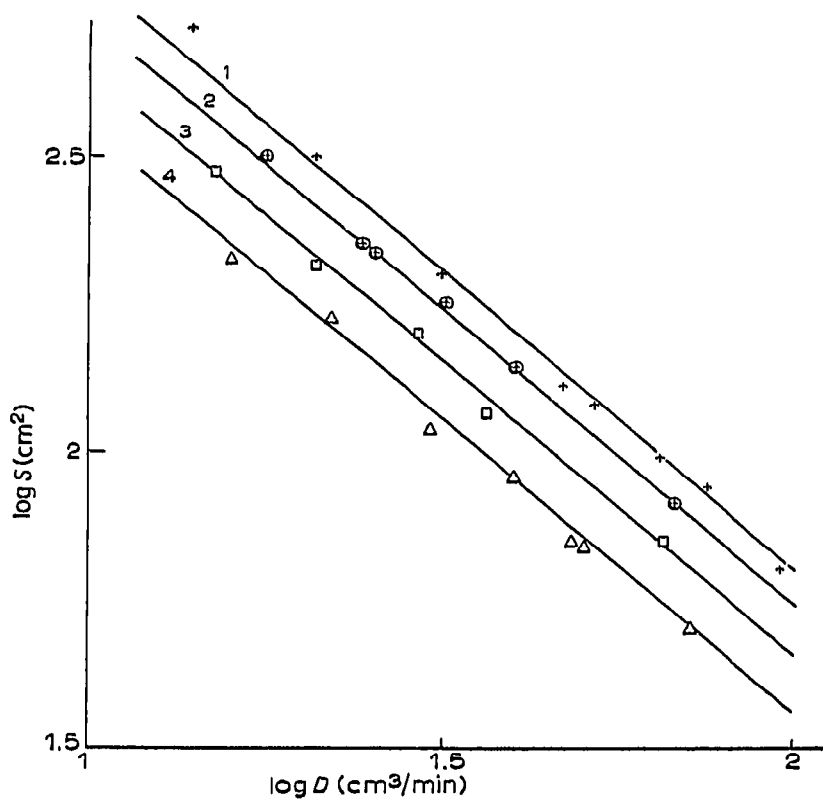


Fig. 2. Variations avec le débit de l'aire du pic obtenu sur différentes colonnes. (1) Colonne No. 1 à 70° et colonne No. 3 à 71° (0.2 µl méthanol). (2) Colonne No. 1 à 104°. (3) Colonne No. 1 à 130°. (4) Colonnes Nos. 4 et 5 à 45° (0.4 µl n-hexane).

hauteur du pic est, à même nombre de plateaux, 10 fois plus grande avec la colonne No. 5 qu'avec la colonne No. 6, ce qui est bien dans le rapport inverse des volumes de rétention.

Les débits maxima atteints ne dépassent pas 150 cm³/min, aussi, vu la grande différence de conductivité thermique entre l'hydrogène utilisé comme gaz vecteur et les vapeurs organiques, il est normal que l'effet signalé par BOHEMEN ET PURNELL⁷ ne se manifeste pas; il est en effet beaucoup plus faible ici que lorsque l'on utilise l'azote comme l'ont fait ces auteurs.

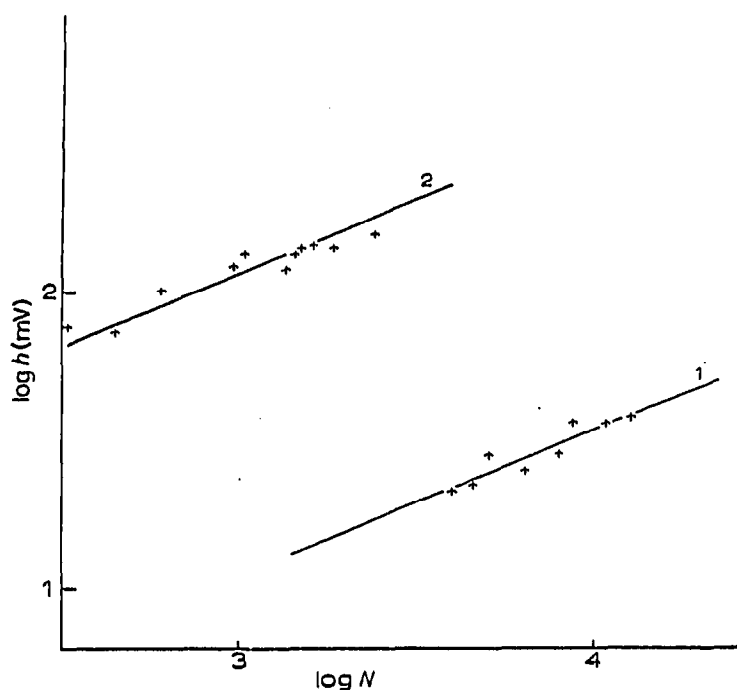


Fig. 3. Variations de la hauteur du pic obtenu avec le nombre de plateaux théoriques de la colonne. (1) Colonne No. 4. (2) Colonne No. 5.

Le Tableau II donne les résultats obtenus pour la mesure des paramètres S de DIMBAT *et al.* et Q_0 de YOUNG. On voit que Q_0 croît lentement avec la température; la variation semble à la limite des erreurs d'expériences. Si l'on exprime Q_0 en mole/cm³, la limite de détection est très voisine pour les deux solutés étudiés.

TABLEAU II

Colonne No.	Temp. (°C)	Soluté	Quantité (μl)	AD^* (mV·cm ²)	$S = AD/m$ (mV·cm ² /mg)	R_n (10 ⁻² mV)	$Q_0 = 2 R_n/S$ (10 ⁻⁶ mg/cm ³)
1	70	Méthanol**	0.2	756	4770	1	0.42
2	70	Méthanol**	0.2	756	4770	1	0.42
1	100	Méthanol**	0.2	655	4130	1	0.48
1	130	Méthanol**	0.2	540	3400	1	0.59
4	45	<i>n</i> -Hexane***	0.4	432	1640	1	1.22
5	45	<i>n</i> -Hexane***	0.4	432	1640	1	1.22
6	50	<i>n</i> -Hexane***	0.4	454	1720	1	1.16

* D'après la Fig. 2, après correction pour transformer les aires (cm²) en aires (mV·sec).

** Densité 0.793 à 20°.

*** Densité 0.660 à 20°.

CONCLUSION

Un grand nombre d'auteurs utilisent les aires des pics en analyse quantitative. D'autres préfèrent les hauteurs des pics. Les calculs ci-dessus et nos expériences montrent que, théoriquement au moins, l'aire est plus sensible aux fluctuations de débit que la hauteur du pic, lorsque la colonne fonctionne à son maximum d'efficacité. Mais le problème est plus complexe car les fluctuations de débit ne sont pas les seules à intervenir ; les fluctuations de température et les variations de la manière d'injecter un même échantillon jouent un rôle. Ces dernières peuvent être particulièrement importantes lorsqu'on utilise la méthode classique de la seringue, surtout lorsqu'opérant à fort débit, on doit injecter contre la forte pression régnant en tête de colonne. Or, la hauteur du pic est beaucoup plus sensible aux fluctuations de la forme de la fonction injection que l'aire du pic. De même, la hauteur du pic étant reliée au volume de rétention est beaucoup plus sensible aux fluctuations de température de la colonne que l'aire du pic qui ne varie avec la température que parce que le facteur de réponse du catharomètre en dépend, le Tableau II montre que ces variations sont relativement faibles.

Il semble par conséquent que l'utilisation des hauteurs en analyse quantitative ne soit à recommander que lorsque les fluctuations de débit sont très importantes. A titre indicatif, avec l'appareil utilisé la déviation standard relative des aires des pics de méthanol sur la colonne No. 1 est de 1 %, celle des hauteurs est de 5 %. Une analyse quantitative serait donc beaucoup plus précise si les calculs étaient faits à partir des aires. Un opérateur mieux entraîné à faire des injections reproductibles, travaillant avec un appareil au débit moins stable, pourrait avoir intérêt à utiliser les hauteurs.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Madame CATHERINE LANDAULT pour les discussions fructueuses que nous avons eues avec elle à ce sujet et Mademoiselle DENISE BOUCHEZ qui a réalisé la plupart des expériences.

RÉSUMÉ

Une étude théorique et expérimentale du facteur de réponse des catharomètres montre que l'aire du pic pour une masse de soluté donnée est proportionnelle à l'inverse du débit du gaz vecteur, et que la hauteur du pic est proportionnelle à la racine carrée du nombre de plateaux théoriques et à l'inverse du volume de rétention. Le facteur de YOUNG, qui donne la concentration minimale détectable de soluté dans le gaz vecteur, semble être le meilleur moyen de caractériser la sensibilité d'un détecteur répondant à la concentration du soluté, comme le catharomètre.

SUMMARY

A theoretical and experimental study of the response factor of catharometers shows that the peak area for a given mass of a solute is proportional to the inverse of the flow rate, and that the peak height is proportional to the square root of the plate number and to the inverse of the retention volume. The YOUNG factor, which gives the minimum concentration of a solute in the carrier gas that is detectable, appears to be

the best means of characterizing the sensitivity of a detector responding to concentration such as a catharometer.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ M. DIMBAT, P. E. PORTER ET F. H. STROSS, *Anal. Chem.*, 28 (1956) 290.
- ² A. I. M. KEULEMANS, A. KWANTES ET G. W. A. RIJNDERS, *Anal. Chim. Acta*, 16 (1957) 29.
- ³ A. B. LITTLEWOOD, *Gas Chromatography*, Academic Press, New-York, 1962, Chap. 4.
- ⁴ A. J. P. MARTIN ET R. L. M. SYNGE, *Biochem. J.*, 35 (1941) 1358.
- ⁵ C. S. G. PHILLIPS, *Gas Chromatography*, Academic Press, New-York, 1956, p. 95.
- ⁶ I. G. YOUNG, dans H. J. NOEBELS, R. F. WALL ET N. BRENNER (Editeurs), *Gas Chromatography*, Academic Press, New-York, 1961, p. 75.
- ⁷ J. BOHEMEN ET J. H. PURNELL, *J. Appl. Chem. (London)*, 8 (1958) 433.

J. Chromatog., 14 (1964) 378-386