

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR L'ÉLUTION DES PARAFFINES ET DES CYCLOPARAFFINES

J. BRICTEUX

Institut National de l'Industrie Charbonnière (INICHAR), Liège (Belgique)

ET

G. DUYCKAERTS

Laboratoire de Chimie Analytique, Université de Liège, Liège (Belgique)

(Reçu le 12 octobre 1965)

La relation existant entre la température et l'ordre d'élu-tion des substances en chromatographie en phase gazeuse est parfois fort complexe; ainsi HOARE ET PURNELL^{1,2} et PURNELL³ ont montré que, dans le cas de composés chimiques différents, une augmentation de la température pouvait provoquer des inversions dans l'ordre d'élu-tion, fait qu'ils ont mis en relation avec les valeurs respectives des pressions de vapeur et le rapport entre la chaleur molaire de solution à dilution infinie et la chaleur latente de vaporisation. Récemment, BLAUSTEIN, ZAHN ET PANTAGES⁴ ont observé des modifications dans l'ordre d'élu-tion de certains hydrocarbures renfermant de 5 à 8 atomes de carbone chromatographiés en travaillant sur colonne de tricrésylphosphate, soit à 40, soit à 80°; les mêmes auteurs relèvent dans la littérature quelques exemples d'inversion provoquée par une modification de la température, la plupart de ces exemples se rapportant à des mélanges où des composés cycliques sont élués dans le voisinage de composés non cycliques. ROBERTS⁵ qui a remarqué des inversions dans l'ordre d'élu-tion des farnésène et caryophyllène chromatographiés sur Apiezon L en passant de 125 à 175° interprète ces faits sur la base d'une évolution différente des courbes de tension de vapeur en fonction de la température.

Au cours de l'examen sur phase stationnaire de graisse de silicone, de mélanges contenant des paraffines et des cycloparaffines, nous avons aussi observé qu'une augmentation de la température retarde de façon systématique les cycloparaffines par rapport aux paraffines et provoque parfois des inversions dans l'ordre d'élu-tion. Ce comportement différent des paraffines et des cycloparaffines présente un intérêt certain en analyse qualitative car il permet, en réalisant des chromatographies à différentes températures, de distinguer les deux types d'hydrocarbures.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le chromatographe utilisé est un appareil "Perkin-Elmer" modèle 116, équipé d'un détecteur à thermistances; le gaz porteur est l'hélium. Les colonnes constituées de tube de cuivre de 1/4 pouce sont garnies de graisse de silicone "Dow Corning

High Vacuum Grease" déposée sur Firebrick C₂₂ à raison de 20 % en poids; la longueur des colonnes est de 18 mètres.

Les hydrocarbures mis en oeuvre au cours de ce travail sont d'origine commerciale ou ont été synthétisés par des méthodes classiques de la chimie organique. La pureté des hydrocarbures a été vérifiée par chromatographie analytique en phase gazeuse et, quand cela s'est avéré nécessaire, la purification a été réalisée par chromatographie préparative en phase gazeuse. La caractérisation des produits préparés a été faite à l'aide des températures d'ébullition, des indices de réfraction et des spectres infrarouges, ces différentes propriétés étant comparées à celles données dans les tables et les catalogues de l'American Petroleum Institute^{6,7}.

ASPECT THÉORIQUE

La Fig. 1 montre l'influence de la température sur l'ordre d'éluion des paraffines et des cycloparaffines dans le cas d'un mélange composé de *n*-heptane (H), de 2,2-diméthylhexane (2,2-DMh), de méthylcyclohexane (MCh) et de 2,5-diméthylhexane (2,5-DMh). On remarque que si à 70° l'ordre d'éluion est H, 2,2-DMh, MCh, 2,5-DMh, il devient à 130°: H, 2,2-DMh, 2,5-DMh, MCh; il y a donc inversion dans l'ordre d'éluion des méthylcyclohexane et 2,5-diméthylhexane.

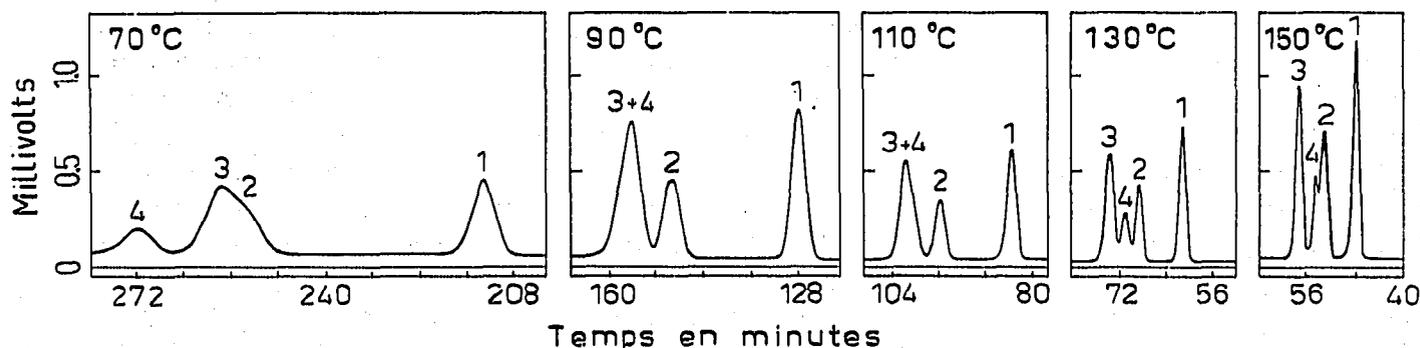


Fig. 1. Influence de la température sur l'ordre d'éluion des *n*-heptane (1), 2,2-diméthylhexane (2), méthylcyclohexane (3) et 2,5-diméthylhexane (4) chromatographiés sur graisse de silicone.

La façon la plus simple d'expliquer ce phénomène est de considérer la rétention relative, α , et d'exprimer les coefficients de partage de la façon définie par PORTER et coll.⁸ et PIEROTTI et coll.⁹. Dans ces conditions, pour deux solutés 1 et 2, on peut écrire, 1 étant le soluté de référence:

$$\alpha_{1,2} = \frac{(t_r - t_A)_2}{(t_r - t_A)_1} = \frac{K_2}{K_1} = \frac{\gamma_1 p^{\circ}_1}{\gamma_2 p^{\circ}_2}$$

Dans cette expression:

$t_r - t_A$ est la différence entre le temps de rétention expérimental et le temps de rétention de l'air; nous avons assimilé aux temps de rétention, les distances de rétention mesurées directement sur le chromatogramme;

K est le coefficient de partage;

p° est la tension de vapeur du soluté pur à la température opérationnelle;

γ est le coefficient d'activité du soluté dans la phase stationnaire considérée.

Nous avons, en vue de l'application de la formule donnée ci-dessus, choisi le *n*-heptane comme élément de référence. C'est donc par rapport à cet hydrocarbure que nous aurons à considérer l'évolution, en fonction de la température, des temps de rétention, tensions de vapeur et coefficients d'activité.

Les temps de rétention relatifs sont déduits directement des chromatogrammes.

Les tensions de vapeur ont été calculées aux diverses températures mises en oeuvre au moyen de la formule d'Antoine:

$$\log_{10} p^{\circ} = A - \frac{B}{C + t}$$

dans laquelle p° , tension de vapeur, est exprimée en mm Hg et t , température, en °C. Les valeurs des coefficients A, B et C ont été extraites des tables de l'American Petroleum Institute⁶.

TABLEAU I

CALCUL DES TEMPS DE RÉTENTION RELATIFS AU *n*-HEPTANE ET DES RAPPORTS DES PRESSIONS DE VAPEUR ET DES COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ

Temp. (°C)	$\frac{(t_r - t_A)_X}{(t_r - t_A)_H} = T_R^H$			$\frac{p^{\circ}_H}{p^{\circ}_X}$			$\frac{\gamma_H}{\gamma_X}$		
	2,2-DMh	MCh	2,5-DMh	2,2-DMh	MCh	2,5-DMh	2,2-DMh	MCh	2,5-DMh
70	1.20	1.22	1.29	1.30	1.05	1.41	0.92	1.16	0.91
90	1.19	1.25	1.26	1.28	1.07	1.38	0.93	1.17	0.91
110	1.17	1.26	1.26	1.27	1.08	1.35	0.92	1.17	0.93
130	1.16	1.27	1.21	1.26	1.10	1.33	0.92	1.15	0.91
150	1.15	1.28	1.19	1.25	1.11	1.31	0.92	1.15	0.91

A partir de la connaissance des rapports des temps de rétention et des tensions de vapeur, on détermine les valeurs des rapports des coefficients d'activité. Le Tableau I rend compte des valeurs des différents rapports et la Fig. 2 traduit leur évolution.

D'après la formule précédente on peut écrire que:

$$\log \alpha_{1,2} = \log \frac{p^{\circ}_1}{p^{\circ}_2} + \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$$

Dans ces conditions, l'inversion qui correspond à une intersection des deux droites de $\log \alpha_{1,2}$ en fonction de la température absolue ($1/T$) (Fig. 2 B), dépend de deux facteurs:

- la valeur et l'évolution des tensions de vapeur avec la température;
- la valeur et l'évolution éventuelle des coefficients d'activité avec la température.

Or, l'expérience montre (Tableau I et Fig. 2 A) que les rapports des coefficients d'activité ne dépendent pas de la température. Dans un système de solvant et solutés non polaires, les forces de cohésion se résument aux seules forces de dispersion qui sont indépendantes de la température. Ces forces de dispersion sont néanmoins présentes et le fait que les rapports des coefficients d'activité soient inférieurs ou

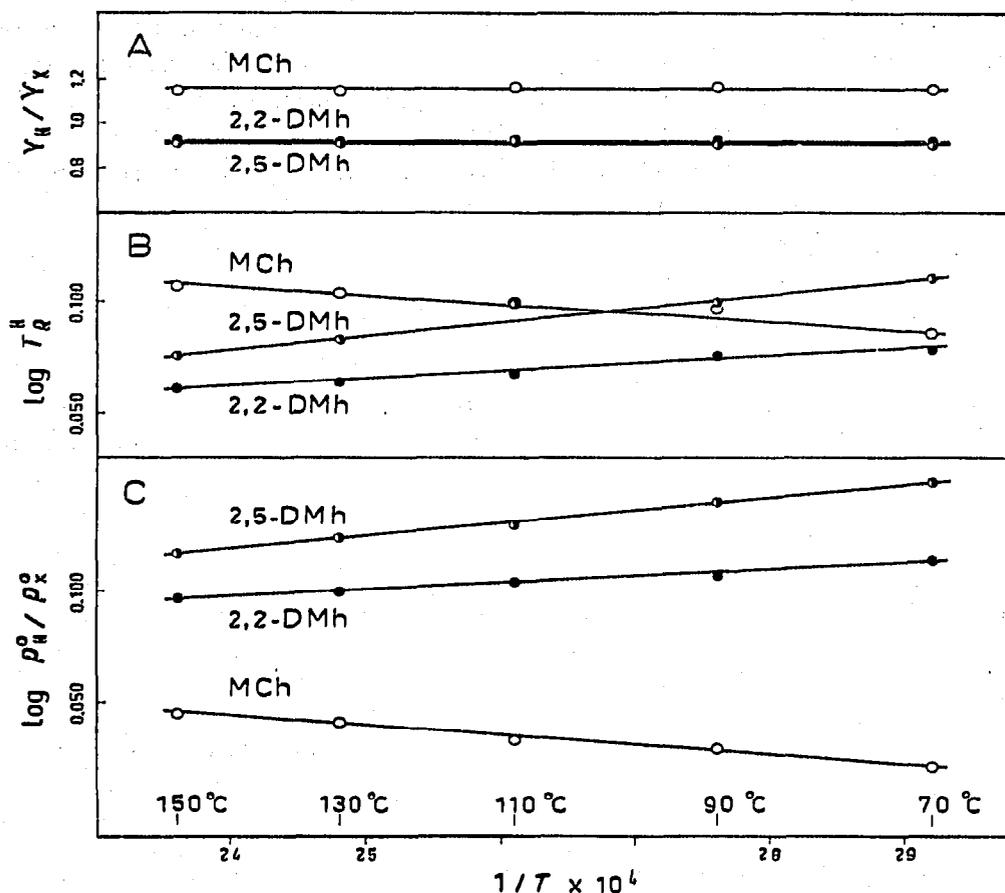


Fig. 2. Evolution en fonction de la température des rapports des coefficients d'activité (A), des temps de rétention relatifs au *n*-heptane (B) et des pressions de vapeur (C).

supérieurs à l'unité suivant que l'on a affaire aux paraffines ramifiées ou au méthylcyclohexane est probablement lié aux grandeurs respectives des molécules. En effet, dans le cas du squalane, phase stationnaire qui ne met également en jeu que des forces de dispersion, les cycloparaffines sont aussi retardées par rapport aux paraffines et ceci serait dû, d'après DESTY ET SWANTON¹⁰, au fait que les molécules des cycloparaffines, plus petites que les molécules des paraffines à même nombre d'atomes de carbone se logeraient plus facilement dans le réseau du solvant et seraient retenues plus longtemps.

Par ailleurs, le coefficient angulaire des droites représentant les paraffines ramifiées est positif, tandis que celui de la droite du méthylcyclohexane est négatif.

Il en résulte que l'inversion est conditionnée d'une part par les courbes des tensions de vapeur (valeur et pente, Fig. 2 C) et d'autre part, par le rapport des coefficients d'activité.

D'après les résultats qui vont suivre, il semble que ce phénomène soit tout à fait général pour des mélanges de paraffines et de cycloparaffines.

ASPECT PRATIQUE

Ce comportement particulier des paraffines et des cycloparaffines en fonction de la température, présente un intérêt certain en analyse qualitative.

Soit un mélange composé des hydrocarbures normaux, ramifiés et cycliques suivants: 2-méthylbutane (1), *n*-pentane (2), 2-méthylpentane (3), cyclopentane (4), 3-méthylpentane (5), *n*-hexane (6), méthylcyclopentane (7), 2-méthylhexane (8), cyclohexane (9), 3-méthylhexane (10), *n*-heptane (11), 2,2-diméthylhexane (12), 2,5-diméthylhexane (13), méthylcyclohexane (14), 2-méthylheptane (15), 1,1,2-triméthylcyclopentane (16), 3-méthylheptane (17), 1,1-diméthylcyclohexane (18), *n*-octane (19), 2,2-diméthylheptane (20), 2,6-diméthylheptane (21), propylcyclopentane (22), éthylcyclohexane (23), 1,1,4-triméthylcyclohexane (24), 2-méthyl-octane (25), 3-méthyl-octane (26), *n*-nonane (27), propylcyclohexane (28).

Ce mélange a été chromatographié sur une colonne de 18 mètres de graisse de silicone à 95, 110, 125 et 140°. Les valeurs des logarithmes des temps de rétention relatifs au 2-méthylheptane, choisi ici comme hydrocarbure de référence, sont groupées dans le Tableau II et portées en graphique en fonction de la température absolue ($1/T$) dans la Fig. 3; les droites ont été calculées par la méthode des moindres carrés.

On voit, d'après cette figure, que les droites correspondant aux différents hydrocarbures paraffiniques, comme celles correspondant aux différentes cycloparaffines, se présentent les unes et les autres comme des faisceaux de droites divergentes issues de deux points différents. Ce fait peut être mis à profit dans l'identification de mé-

TABLEAU II

LOGARITHMES DES TEMPS DE RÉTENTION RELATIFS AU 2-MÉTHYLHEPTANE À DIVERSES TEMPÉRATURES

<i>Hydrocarbures</i>	95°	110°	125°	140°
2-Méthylbutane	—0.879	—0.813	—0.750	—0.688
<i>n</i> -Pentane	—0.807	—0.750	—0.690	—0.635
2-Méthylpentane	—0.588	—0.548	—0.502	—0.462
Cyclopentane	—0.588	—0.536	—0.483	—0.438
3-Méthylpentane	—0.542	—0.502	—0.460	—0.421
<i>n</i> -Hexane	—0.499	—0.462	—0.426	—0.392
Méthylcyclopentane	—0.393	—0.357	—0.321	—0.286
2-Méthylhexane	—0.292	—0.272	—0.250	—0.229
Cyclohexane	—0.288	—0.251	—0.223	—0.198
3-Méthylhexane	—0.264	—0.251	—0.223	—0.198
<i>n</i> -Heptane	—0.198	—0.184	—0.170	—0.157
2,2-Diméthylhexane	—0.126	—0.114	—0.104	—0.094
2,5-Diméthylhexane	—0.101	—0.087	—0.084	—0.076
Méthylcyclohexane	—0.101	—0.087	—0.067	—0.051
2-Méthylheptane	0	0	0	0
1,1,2-Triméthylcyclopentane	0.018	0.025	0.033	0.041
3-Méthylheptane	0.022	0.025	0.023	0.022
1,1-Diméthylcyclohexane	0.086	0.092	0.097	0.100
<i>n</i> -Octane	0.099	0.092	0.082	0.075
2,2-Diméthylheptane	0.161	0.151	0.140	0.130
2,6-Diméthylheptane	0.188	0.176	0.162	0.149
Propylcyclopentane	0.207	0.199	0.190	0.183
Ethylcyclohexane	0.216	0.213	0.206	0.200
1,1,4-Triméthylcyclohexane	0.237	0.236	0.229	0.227
2-Méthyl-octane	0.289	0.270	0.247	0.227
3-Méthyl-octane	0.309	0.290	0.267	0.247
<i>n</i> -Nonane	0.385	0.362	0.331	0.305
Propylcyclohexane	0.487	0.462	0.437	0.411

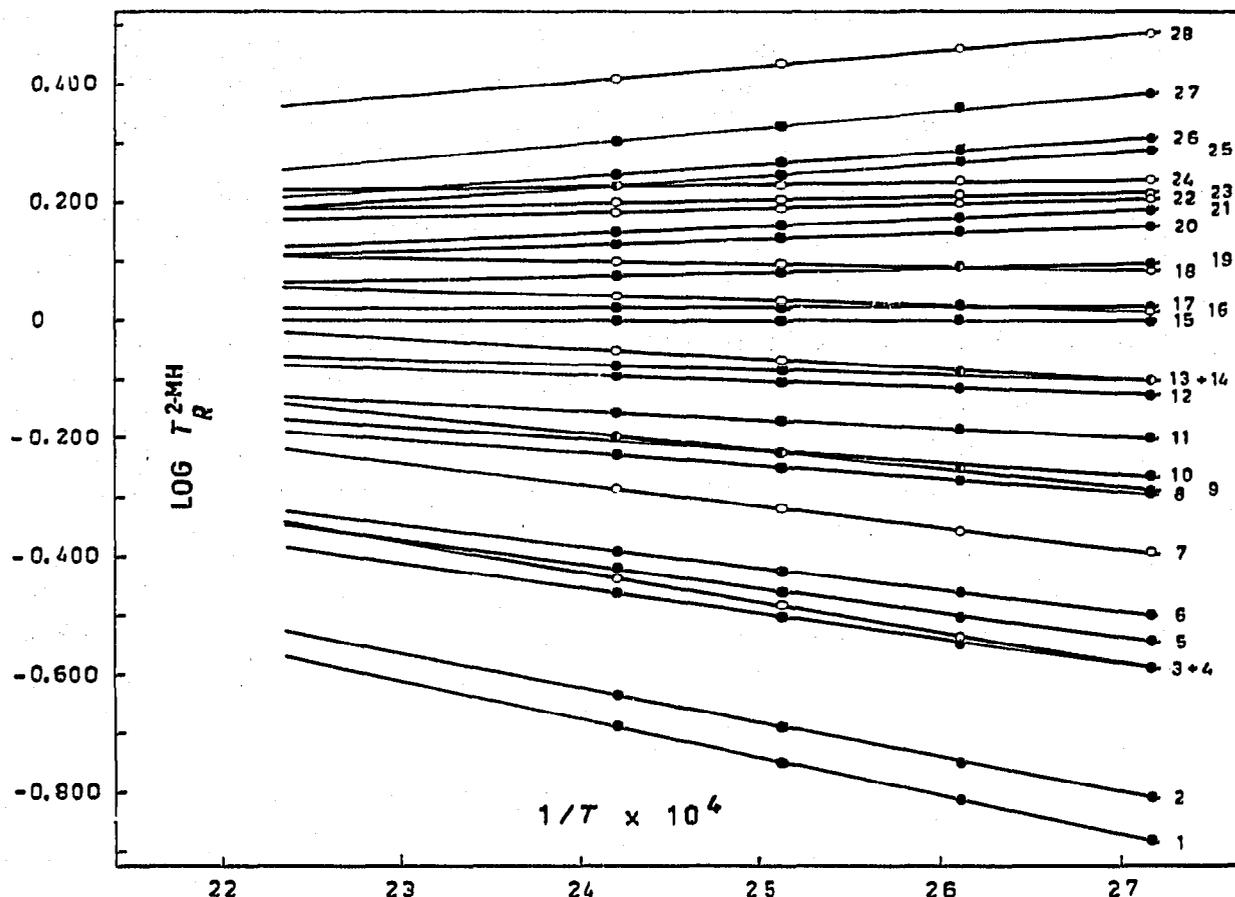


Fig. 3. Logarithmes des temps de rétention relatifs au 2-méthylheptane en fonction de la température (pour la signification des nombres: voir texte).

langes complexes en permettant de classer directement les composés dans l'une ou l'autre catégorie d'hydrocarbures.

Une autre méthode plus simple pour arriver à ce résultat, consiste à porter les logarithmes des temps de rétention à une température en fonction des logarithmes des temps de rétention à une autre température. Comme le montre la Fig. 4, le diagramme résultant rappelle ceux que l'on obtient en portant les logarithmes des temps de rétention sur une phase stationnaire en fonction des logarithmes des temps de rétention sur une autre phase stationnaire et permet directement de faire le classement en hydrocarbures paraffiniques et cycloparaffiniques.

Cette façon de distinguer les paraffines des cycloparaffines est utile aux hautes températures, domaine où les phases stationnaires les plus sélectives sont inutilisables. Mais c'est surtout dans le cas de mélanges complexes où l'un des deux types d'hydrocarbures est présent en forte concentration et l'autre à l'état de traces, que le procédé présente le plus d'intérêt. En effet, en opérant à des températures de plus en plus élevées, on obtient, tout en modifiant le profil d'éluion, des pics de plus en plus effilés et on peut mettre en évidence des hydrocarbures présents en très faible concentration. Au cours d'un travail ayant pour objet la connaissance de la composition des goudrons de carbonisation des houilles à basse température, nous avons pu ainsi réaliser des analyses détaillées de fractions paraffiniques complexes renfermant

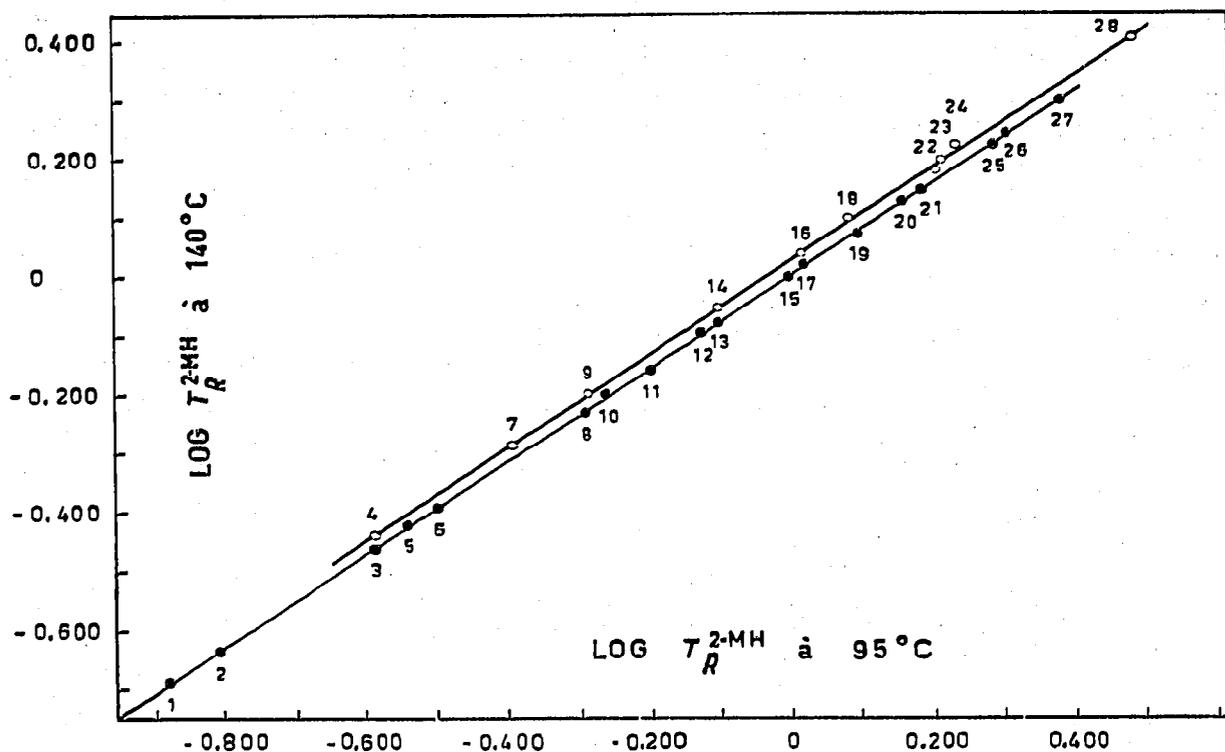


Fig. 4. Log T_R^{2-MH} à 95° en fonction log T_R^{2-MH} à 140° (pour la signification des nombres: voir texte).

jusqu'à onze atomes de carbone¹¹ et y déceler des traces de paraffine masquées, à certaines températures, dans un pic important correspondant à une cycloparaffine et inversement.

RÉSUMÉ

En chromatographie en phase gazeuse réalisée sur graisse de silicone, une augmentation de la température a pour effet de retarder les cycloparaffines par rapport aux paraffines et provoque même, dans certains cas, des inversions dans l'ordre d'éluion.

En réalisant des chromatographies à deux températures, on peut donc distinguer les paraffines des cycloparaffines. Ce procédé est particulièrement utile aux hautes températures et dans le cas de mélanges complexes où l'un des deux types d'hydrocarbure est présent en forte concentration et l'autre à l'état de traces.

Le comportement particulier des paraffines et cycloparaffines est probablement lié à une évolution différente des pressions de vapeur en fonction de la température.

SUMMARY

In gas-liquid chromatography carried out on silicone grease, an increase in temperature retards the cycloparaffins in relation to the paraffins and, in some cases, even brings about inversions in the order of elution.

By chromatographing at two temperatures, it is therefore possible to distin-

guish the cycloparaffins from the paraffins. This process is particularly useful at high temperatures and in the case of complex mixtures in which there is a high concentration of one of the two types of hydrocarbon and only traces of the other.

The particular behaviour of the paraffins and cycloparaffins is probably linked with a different evolution of the vapour pressures in relation to the temperature.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. R. HOARE ET J. H. PURNELL, *Research*, 8 (1955) S 41.
- 2 M. R. HOARE ET J. H. PURNELL, *Trans. Faraday Soc.*, 52 (1956) 222.
- 3 J. H. PURNELL, in D. H. DESTY (Editor), *Vapour Phase Chromatography*, Butterworths, London, 1957, p. 52.
- 4 B. D. BLAUSTEIN, C. ZAHN ET G. PANTAGES, *J. Chromatog.*, 12 (1963) 104.
- 5 J. B. ROBERTS, *Nature*, 193 (1962) 1071.
- 6 *Selected Values of Properties of Hydrocarbons*, American Petroleum Institute, Research Project 44, Carnegie Press, Pittsburgh, Pa., 1953.
- 7 *Catalog of Infrared Spectral Data*, American Petroleum Institute, Research Project 44, Agric. and Mech. College of Texas, College Station, Texas.
- 8 P. E. PORTER, C. H. DEAL ET F. H. STROSS, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 2999.
- 9 G. J. PIEROTTI, C. H. DEAL, E. L. DERR ET P. E. PORTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 2989.
- 10 D. H. DESTY ET W. T. SWANTON, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 766.
- 11 J. BRICTEUX, *Thèse de doctorat*, Université de Liège, 1965.

J. Chromatog., 22 (1966) 221-228