

## UTILISATION DE LA BENTONE 34 EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

JEAN-MAURICE VERGNAUD

Avec l'assistance technique de BERNARD BUATHIER, MICHEL FATSCHER ET JEAN-CLAUDE ZANETTON  
Centre de Recherches, Société Progil, 24 Avenue Jean-Jaurès, Décines, Isère (France)

(Reçu le 24 août 1966)

### INTRODUCTION

Au fur et à mesure que s'est répandue l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse, les problèmes posés par les chimistes organiciens aux analystes sont devenus de plus en plus précis et par suite de plus en plus difficiles à résoudre. Et, pour réaliser les diverses séparations des composés organiques, de nombreuses phases stationnaires douées de polarités particulières ont été expérimentées.

Un des problèmes les plus délicats qui se pose pour la chromatographie est sans conteste celui de la séparation des isomères, et notamment des isomères de position des composés aromatiques. L'utilisation des colonnes capillaires de GOLAY<sup>1-3</sup> de 50 mètres de longueur contenant du phtalate de dodécyle avait permis de tenter la séparation de l'éthylbenzène et des isomères des xylènes. Mais ces colonnes, possédant pourtant pas moins de 50000 plateaux théoriques, réalisaient seulement une séparation à 80 % des isomères *mé*ta et *para*, et nécessitaient un temps, d'analyse d'une heure pour l'éthylbenzène et de deux heures pour l'*o*-xylène.

Dès 1960 une innovation eut lieu avec l'emploi d'une phase stationnaire contenant de la Bentone 34, qui permit la séparation des isomères *mé*ta et *para* des dichlorobenzènes<sup>4</sup> et même des xylènes<sup>5</sup>. Ainsi, une colonne de 2.75 mètres de longueur remplie de célite imprégnée à 8 % de Bentone 34 était suffisante pour l'analyse des xylènes à 43°C. Les seuls inconvénients de cette solution étaient le temps d'élution d'environ 1 heure et la faible quantité (0.025  $\mu$ l) de xylène injecté<sup>6</sup>. Un peu plus tard, des auteurs pensèrent à mélanger cette Bentone 34 avec le solvant pour obtenir une phase stationnaire liquide. Les résultats obtenus furent alors très intéressants puisque la chromatographie pouvait bénéficier des facteurs de séparation dus au solvant et à la Bentone 34, mais en réduisant considérablement la "trainée" des pics provoquée par les phénomènes d'adsorption de la Bentone. La Bentone 34 fut ainsi mélangée avec l'huile de silicone sur la célite comme support<sup>7</sup>. SPENCER<sup>8</sup> utilisa 5 % de cet adsorbant dispersé dans 5 % de phtalate de di-isodécyle, sur célite à la température de 75°C. D'autre part, STRNAD<sup>9</sup> utilisa la Bentone 34 avec le phtalate de dinonyl dans une colonne de 1.14 mètre. Enfin, BLAKE<sup>10</sup> résolut le problème de la séparation des isomères des diéthylbenzènes en programmant entre 70 et 150°C la température d'une colonne contenant la célite imprégnée par le mélange de Bentone 34 et d'huile de silicone 550.

Jusqu'à présent, l'utilisation de la Bentone 34 pour l'analyse des xylènes

était le cas qui présentait le plus d'intérêt. Aussi, avons nous repris cette séparation en essayant de déterminer plus précisément le rôle joué par la Bentone 34 dans la séparation. Pour cela, nous avons calculé les valeurs des indices de rétention des différents isomères obtenues avec des phases stationnaires contenant des quantités croissantes de Bentone 34. D'autre part, nous avons calculé l'énergie de solution des xylènes vis-à-vis des différents solvants.

Après avoir remarqué que la Bentone 34 présente une adsorption sélective vis-à-vis des isomères des triphényles, constituants aromatiques à plusieurs noyaux, appartenant à la famille des polyphényles, nous avons utilisé pour chromatographier les 3 isomères une phase stationnaire constituée par le mélange d'huile de silicone et de Bentone 34. Pour mettre en valeur les qualités de cette phase, nous avons choisi une méthode de chromatographie permettant une faible efficacité, la chromatographie sur billes de verre faiblement imprégnées. Les résultats ont pu alors être comparés à ceux que nous avons obtenus antérieurement avec l'aide d'une phase stationnaire non polaire<sup>11</sup>.

Enfin, nous avons constaté que d'une façon générale la Bentone 34 possède des propriétés adsorbantes particulièrement intéressantes vis-à-vis des hydrocarbures aromatiques à noyaux condensés, et nous avons pu ainsi séparer commodément des constituants comme le naphthalène et ses dérivés hydrogénés.

#### APPAREILLAGE ET CONDITIONS OPÉRATOIRES

Le Bentone 34 est le nom commercial donné par la National Lead Co., du dérivé diméthyl-octadécylammonium de la bentonite. Le produit que nous avons utilisé (Carbonisation et Charbons Actifs, CECA) se présente sous la forme d'une poudre pouvant traverser le tamis 200. La Bentone 34 se disperse dans le benzène en formant une huile visqueuse utilisable pour la préparation des phases stationnaires contenant de l'huile de silicones.

#### *Chromatographie des xylènes*

L'appareil est le chromatographe Perkin-Elmer 116 E équipé d'un détecteur à thermistances.

Les conditions opératoires sont les suivantes:

*Caractéristiques de la colonne de chromatographie.* Longueur: 3 m, diamètre intérieur: 4 mm.

*Phase stationnaire.* Céelite C 22 (30-60 mesh): 80 %; graisse aux silicones (Siss): 17 %; Bentone 34 (CECA): 0,3,6 %.

*Température de la colonne.* 71°C.

*Gaz vecteur.* Hydrogène de débit égal à 103 cm<sup>3</sup> par minute; pression entrée: 1.29 kg/cm<sup>2</sup>.

#### *Chromatographie des triphényles*

La chromatographie des triphényles avec une colonne remplie de billes de verre faiblement imprégnées, a nécessité un appareil Perkin-Elmer 116 E équipé d'un détecteur à ionisation flamme. La flamme du détecteur est produite par la combustion du mélange d'hydrogène à la pression de 0.5 kg/cm<sup>2</sup> et d'air à la pression de 1 kg/cm<sup>2</sup>.

Les conditions opératoires sont les suivantes:

*Température de la colonne.* 200°C.

*Température de l'injecteur.* 350°C.

*Gaz vecteur.* Azote avec un débit de 100 cm<sup>3</sup> par minute.

*Quantité injectée.* 1 µl de solution benzénique à 20 % de triphényle.

*Caractéristiques de la colonne.* Longueur: 1 m, diamètre intérieur: 4 mm.

*Phase stationnaire.* Support constitué par des billes de verre non poreuses de diamètre égal à 0.2 mm: 99.88 %.

Solvant composé d'huile de silicone MS 710 (Dow Corning Corp.) et de Bentone 34: 0.12 %.

#### *Chromatographie du naphthalène et tétrahydronaphthalène*

*Chromatographe.* Perkin-Elmer 116 E équipé de thermistances.

*Température de la colonne.* 180°C.

*Température de l'injecteur.* 220°C.

*Gaz vecteur.* Azote de débit égal à 75 cm<sup>3</sup> par minute.

*Colonne de chromatographie.* Longueur: 2 m; diamètre intérieur: 4 mm.

*Phase stationnaire.* Célite C 22 (30-60 mesh): 79 %; graisse aux silicones (Siss): 20 %; Bentone 34 (CECA): 1 %.

### RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### *Chromatographie des xylènes*

La chromatographie des isomères des xylènes ayant été réalisée et publiée de nombreuses fois<sup>5-9</sup>, nous ne représenterons pas les chromatogrammes. Nous étudierons par contre la variation des indices de rétention des isomères en fonction de la concentration du solvant en Bentone 34, et nous examinerons les valeurs des énergies de solution.

*Indices de rétention.* La Fig. 1 représente le logarithme du volume de rétention des alcanes normaux compris entre l'hexane et le décane, et des hydrocarbures aromatiques comme le benzène, le toluène et les isomères des xylènes, ces volumes de rétention ayant été obtenus avec un solvant contenant 20 % de graisse aux silicones. Sur les Figs. 2 et 3, nous avons représenté les valeurs obtenues avec la phase stationnaire contenant 3 % et 6 % de Bentone 34.

On constate non seulement le fait bien connu que les points obtenus pour les alcanes normaux sont alignés parfaitement, mais que les points correspondant aux hydrocarbures aromatiques comme le benzène, le toluène et le *para*-xylène sont pareillement alignés.

Dans le cas où la phase stationnaire ne contient pas de Bentone 34, les deux droites sont sensiblement parallèles. Par contre, ces droites convergent de plus en plus lorsque croît la concentration en Bentone 34.

Les indices de rétention ont été mesurés sur les 3 courbes, et les valeurs obtenues sont portées sur le Tableau I.

On a représenté sur la Fig. 4 la variation de l'indice de rétention des constituants en fonction de la concentration de la phase stationnaire en Bentone 34. Les droites obtenues sont sensiblement parallèles pour le benzène, le toluène et l'*ortho*-xylène. La pente de la droite correspondant à l'isomère *méta* est plus élevée. On constate de

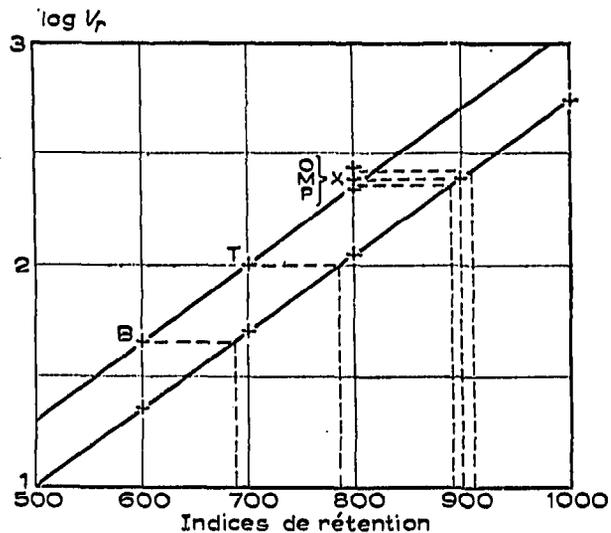
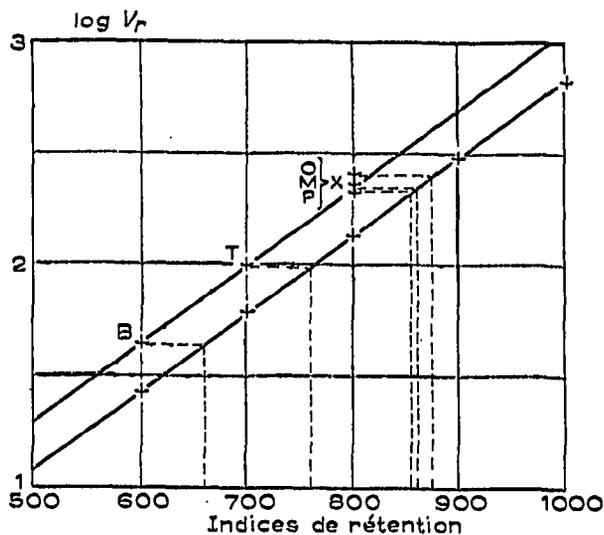


Fig. 1. Variation de  $\log_e V_r$  avec le nombre d'atomes de carbone et détermination des indices de rétention. Phase stationnaire: 20 % graisse de silicones. B = Benzène; T = toluène; (O,M,P)X = *ortho*-, *mé*ta-, *para*-xylènes.

Fig. 2. Variation de  $\log_e V_r$  avec le nombre d'atomes de carbone et détermination des indices de rétention. Phase stationnaire: 17 % graisse de silicones-3 % Bentone 34.

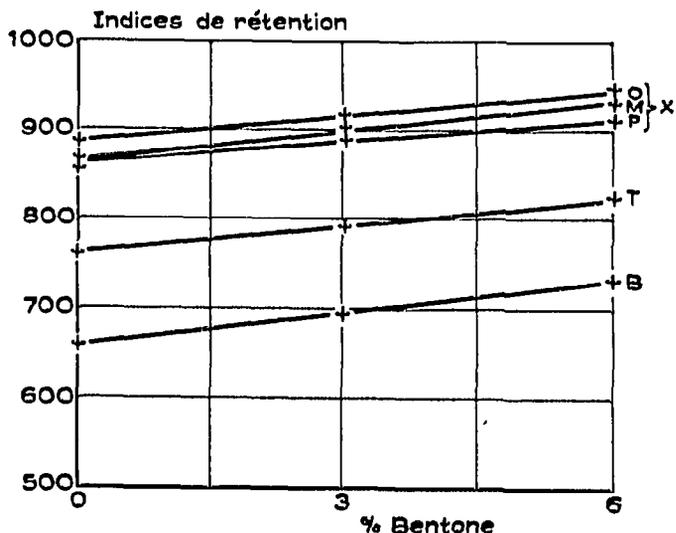
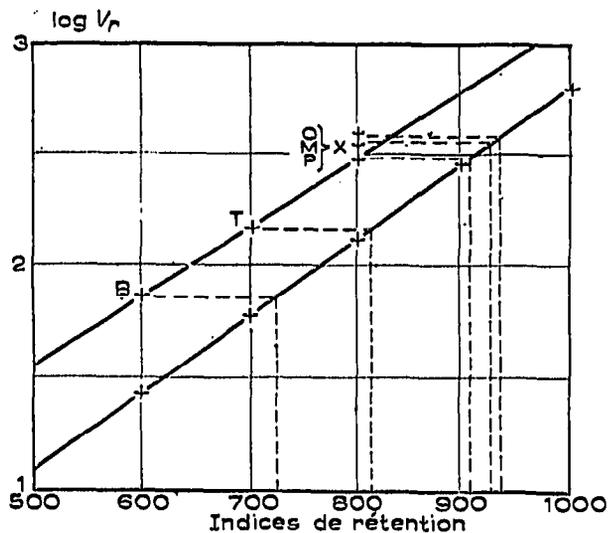


Fig. 3. Variation de  $\log_e V_r$  avec le nombre d'atomes de carbone et détermination des indices de rétention. Phase stationnaire: 17 % graisse de silicones-6 % Bentone 34.

Fig. 4. Variation de l'indice de rétention en fonction de la concentration en Bentone 34. B = Benzène; T = toluène; (O,M,P)X = *ortho*-, *mé*ta-, *para*-xylènes.

TABLEAU I

VALEURS DES INDICES DE RÉTENTION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES

Soluté	20 % graisse de silicone	17 % graisse de silicone- 3 % Bentone 34	17 % graisse de silicone- 6 % Bentone 34
Benzène	660	692	730
Toluène	762	790	820
<i>p</i> -Xylène	860	896	910
<i>m</i> -Xylène	861	903	930
<i>o</i> -Xylène	884	915	940

plus qu'une valeur de 3 % pour la concentration en Bentone 34 paraît optimale pour la séparation.

*Chaleur de solution des xylènes.* En construisant les droites représentant la variation du logarithme du volume de rétention en fonction de l'inverse de la température absolue de l'éluion, il est possible de calculer la valeur de l'énergie de solution du soluté dans le solvant, à l'aide de la relation  $r^{12}$ :

$$\Delta H = -R \frac{d \log_e V_r}{d \frac{1}{T}} + RT^2 \frac{d \log_e \rho}{dT} \quad (1)$$

dans laquelle:

$R$  est la constante des gaz parfaits;

$\log_e V_r$  est le logarithme du volume de rétention du soluté;

$T$  est la température de la colonne exprimée en degrés Kelvin;

$\rho$  est la masse volumique de la phase liquide.

Les valeurs obtenues à la températures de 77°C, pour les trois isomères, ont été regroupées dans le Tableau II. On constate ainsi que les énergies de solution sont du même ordre de grandeur que les chaleurs latentes de vaporisation, et que la présence de Bentone 34 a un effet peu marqué sur l'énergie de solution.

TABLEAU II

ÉNERGIES DE SOLUTION (EN KCALORIES/MOLE)

<i>p</i> -Xylène	9.460	9.580*
<i>m</i> -Xylène	9.680	9.670*
<i>o</i> -Xylène	9.720	9.780*

\* Chaleurs latentes de vaporisation à 77°C.

### Chromatographie des triphényles

*Analyse des triphényles.* Nous avons représenté sur les Figs. 5, 6 et 7 les chromatogrammes des 3 isomères des triphényles obtenus avec des phases stationnaires contenant un pourcentage de Bentone 34 croissant. Sur la Fig. 5, le solvant est constitué par de l'huile de silicone, et la séparation permise par la colonne excède peu 50 %. Dans le cas de la Fig. 6, on constate que la présence de 0.02 % de Bentone 34 est suffisante pour que la séparation soit totale, sans pour autant provoquer une trainée du pic de l'isomère *para*. Lorsque le pourcentage en Bentone 34 atteint 0.04,

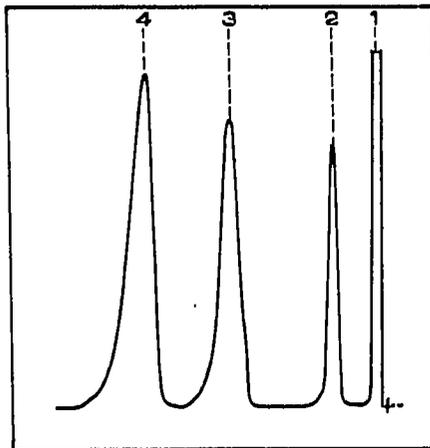
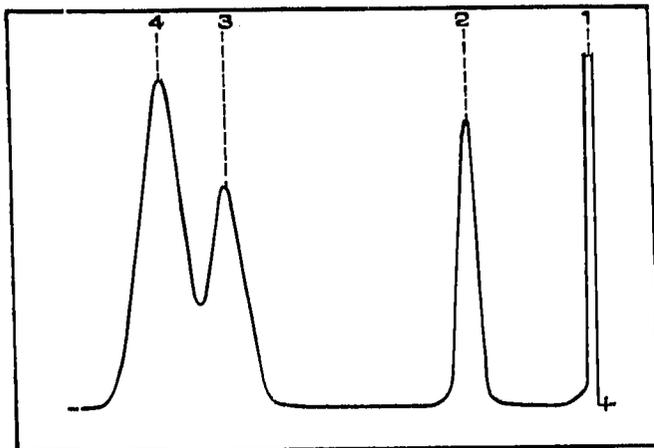


Fig. 5. Chromatogramme des triphényles. Phase stationnaire: 0.12 % huile de silicones. 1 = Benzène; 2 = *ortho*-triphényle; 3 = *méla*-triphényle; 4 = *para*-triphényle.

Fig. 6. Chromatogramme des triphényles. Phase stationnaire: 0.1 % huile de silicones et 0.02 % Bentone 34.

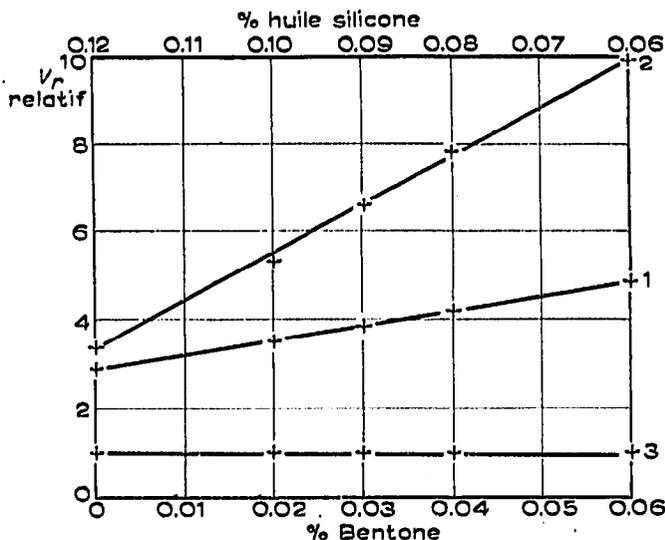
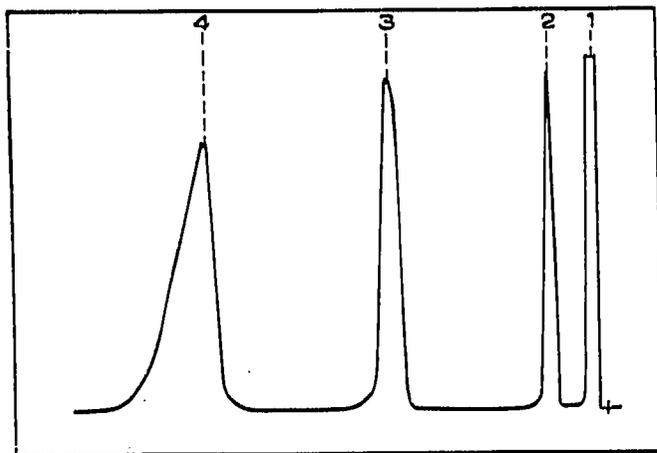


Fig. 7. Chromatogramme des triphényles. Phase stationnaire: 0.08 % huile de silicones et 0.04 % Bentone 34.

Fig. 8. Variation du volume de rétention relatif des triphényles en fonction de la concentration en Bentone 34 dans la phase stationnaire. 1 = *méla*-Triphényle; 2 = *para*-triphényle; 3 = *ortho*-triphényle.

les pics sont alors très distants, et la trainée (tailing) de l'isomère *para* est trop importante pour qu'une analyse quantitative puisse être réalisée avec une précision convenable.

On constate ainsi qu'une phase stationnaire contenant de la Bentone 34 permet la chromatographie et l'analyse des triphényles à la température de 200°C, ou même de 180°, alors que le point d'ébullition des trois isomères est compris entre 343 et 365°C. D'autre part, le nombre de plateaux théoriques de ces colonnes remplies de billes de verre est d'environ 200, pour une séparation complète des isomères *méla* et

*para*, et ce résultat est à comparer au nombre de plateaux de l'ordre de 4,000 nécessaire pour qu'une colonne classique réalise une séparation à 90 %<sup>11</sup>.

*Influence de la concentration en Bentone 34.* La valeur du temps de rétention de l'isomère *ortho* est indépendante de la concentration en Bentone 34 de la phase stationnaire (Fig. 8). Aussi avons-nous pu représenter, en choisissant comme unité de temps le temps de rétention de l'*o*-triphényle, la variation du temps de rétention relatif des deux autres isomères en fonction de la concentration en Bentone 34. On constate que la variation est sensiblement linéaire et que les pentes sont très différentes, puisque celle correspondant à l'isomère *para* est 3.6 fois plus importante que celle correspondant à l'isomère *méta*.

*Energie de solution des triphényles.* Les valeurs de l'énergie de solution des triphényles vis-à-vis des différents solvants ont été calculées à l'aide de la relation 1, et nous les avons comparées dans les Tableau III aux chaleurs latentes de vaporisation.

TABLEAU III

CHALEUR DE SOLUTION DES TRIPHÉNYLES (EN KCALORIES PAR MOLE)

<i>Isomère</i>	0% <i>Bentone 34</i>	0.03% <i>Bentone 34</i>	0.06% <i>Bentone 34</i>	<i>Chaleur de vaporisation</i>
<i>Ortho</i>	17.260	15.380	15.380	16.100
<i>Méta</i>	18.520	18.580	18.300	17.150
<i>Para</i>	19.140	19.400	19.500	17.500

On constate, comme dans le cas des xylènes, que les énergies de solution sont du même ordre de grandeur que les chaleurs de vaporisation, et qu'il est difficile de caractériser par ces valeurs l'effet de la Bentone 34.

#### *Chromatographie des hydrocarbures aromatiques à noyaux condensés*

Nous avons représenté sur la Fig. 9 le chromatogramme obtenu à 180°C pour le mélange de décahydronaphtalène, *cis* et *trans*; tétrahydronaphtalène; et le naphtalène.

La séparation des pics est totale, avec un temps d'élution inférieur à 5 min. Les valeurs des énergies de solution en fonction de la concentration en Bentone 34 de la phase stationnaire sont regroupées dans le Tableau IV avec les chaleurs latentes de vaporisation.

TABLEAU IV

CHALEUR DE SOLUTION (EN KCALORIES PAR MOLE)

<i>Constituant</i>	0% <i>Bentone 34</i>	2.78% <i>Bentone 34</i>	7.51% <i>Bentone 34</i>	<i>Chaleur de vaporisation</i>
Décaline, <i>cis</i>	7.700	8.380	8.620	9.950
Décaline, <i>trans</i>	7.320	8.000	8.240	9.665
Tétraline	8.085	8.880	9.310	11.670
Naphtalène	9.200	9.870	10.600	10.800

Il nous a paru intéressant de représenter sur la Fig. 10 la variation de l'indice de rétention des constituants en fonction des pourcentages en Bentone 34 de la phase stationnaire. Nous pouvons ainsi constater que la Bentone 34 provoque une augmentation de la valeur de l'indice de rétention d'autant plus grande que le caractère aromatique du constituant est affirmé.

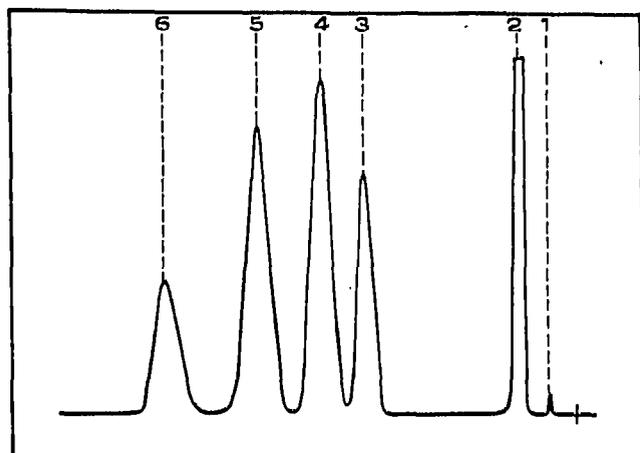


Fig. 9. Chromatogramme des hydrocarbures aromatiques à plusieurs noyaux condensés. 1 = Air; 2 = benzène; 3 = *cis*-décahydronaphtalène; 4 = *trans*-décahydronaphtalène; 5 = tétrahydronaphtalène; 6 = naphtalène.

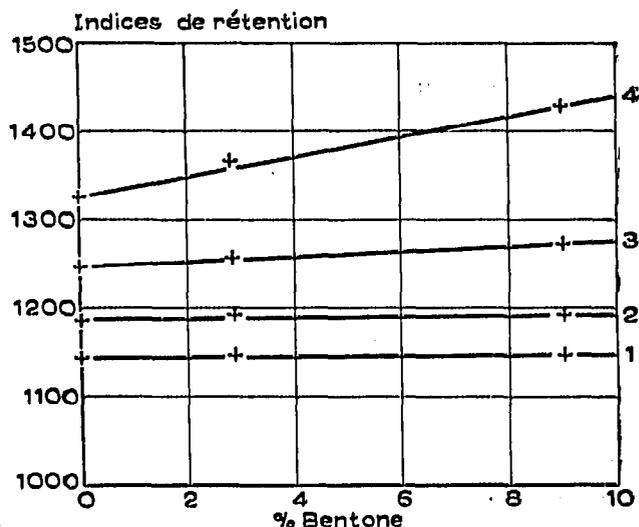


Fig. 10. Variation de l'indice de rétention des hydrocarbures aromatiques condensés avec le pourcentage en Bentone 34 de la phase stationnaire. 1 = *trans*-Décahydronaphtalène; 2 = *cis*-décahydronaphtalène; 3 = tétrahydronaphtalène; 4 = naphtalène.

## CONCLUSIONS

Il est donc incontestable que la Bentone 34, déjà connue pour la séparation des dichlorobenzènes et des xylènes, possède des propriétés adsorbantes telles que ses possibilités dans la chromatographie ne se limitent pas là. Ainsi, on peut penser l'utiliser pour séparer des composés aromatiques à plusieurs noyaux comme les triphényles, ou à noyaux condensés comme le naphtalène et ses dérivés hydrogénés.

On doit remarquer une anomalie dans la séparation des xylènes et des triphényles. En effet, dans le cas des xylènes, l'isomère *mé*ta est le constituant le plus retenu par la Bentone 34, alors que pour les triphényles c'est le cas de l'isomère *para*. Pour chacune des 2 familles, cependant, la Bentone 34 n'adsorbe pas l'isomère *ortho*.

Il est délicat de caractériser l'effet de la Bentone 34 sur la rétention des hydrocarbures aromatiques par la valeur de l'énergie de solution du soluté vis-à-vis du solvant. Cette valeur est très voisine pour tous les isomères, et est du même ordre de grandeur que la chaleur latente de vaporisation. Par contre, il nous a paru intéressant d'évaluer cet effet par la mesure de l'indice de rétention, comme par exemple dans le cas des xylènes.

## REMERCIEMENT

Nous remercions la direction de la Société PROGIL, et notamment Messieurs JAYMOND et NORMAND pour leur aide et leurs encouragements.

## RÉSUMÉ

Les possibilités de séparation d'une phase stationnaire constituée par le mélange de Bentone 34 et de graisse de silicones ont été déterminées.

Ainsi, non seulement les isomères des xylènes, des dichlorobenzènes ou des diéthylbenzènes peuvent être séparés, mais aussi les isomères des hydrocarbures aromatiques à plusieurs noyaux, et les hydrocarbures aromatiques à noyaux condensés.

Les propriétés adsorbantes de la Bentone 34 a été évalué en mesurant les indices de rétention des constituants, et en déterminant la valeur de l'énergie de solution du constituant vis-à-vis du solvant.

## SUMMARY

The possibility of using a stationary phase consisting of a mixture of Bentone 34 and silicone grease for gas chromatographic separations was investigated.

It was found that not only could the isomers of the xylenes, the dichlorobenzenes or diethylbenzenes be separated, but also the isomers of aromatic polynuclear hydrocarbons and those with condensed nuclei.

The adsorption properties of Bentone 34 were evaluated by measuring the retention indices of the constituents, and by determining the value of the heat of solution of the constituent with respect to the solvent.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. J. E. GOLAY, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 928.
- 2 M. J. E. GOLAY, *Nature*, 180 (1957) 435.
- 3 A. I. M. KEULEMANS, *Gas Chromatography*, 2me Éd., Reinhold, New York, 1959, p. 199.
- 4 C. T. COWAN ET J. M. HARTWELL, *Nature*, 190 (1961) 712.
- 5 ANONYME, *Chem. Age (London)*, 83 (1960) 450.
- 6 J. VAN RIJSELBERGE ET M. VAN DER STRICHT, *Nature*, 193 (1961) 1281.
- 7 J. V. MORTIMER ET P. L. GENT, *Nature*, 194 (1963) 789.
- 8 S. F. SPENCER, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 592.
- 9 P. STERNAD, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 30 (1965) 2132.
- 10 C. A. BLAKE, JR., *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1759.
- 11 J. M. VERGNAUD, *Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 1914.
- 12 A. B. LITTLEWOOD, P. S.-G. PHILLIP ET D. T. PRICE, *J. Chem. Soc.*, (1955) 1480.

*J. Chromatog.*, 27 (1967) 54-62