

CHROM. 4067

CHROMATOGRAPHIE À TEMPÉRATURE PROGRAMMÉE AVEC PLUSIEURS FOURS INDÉPENDANTS

I. INFLUENCE DU PROGRAMME SUR LES TEMPS DE RÉTENTION

MICHEL FATSCHER ET JEAN-MAURICE VERGNAUD

Département Chimie, Faculté des Sciences, Alger (Algérie)

(Reçu le 14 mars 1969)

SUMMARY

Chromatography programmed by means of several independent ovens. I. Influence of the programming on the retention times

A method of chromatography in which the temperature is programmed by means of several independent ovens has been developed, which involves the retention times of the solutes. Different programmes for the heating of the ovens are presented, and the retention times obtained using this method are compared with those obtained with isothermal chromatography and classical programmed-temperature chromatography. The flexibility permitted by the ability to regulate the temperatures of the individual ovens is discussed. The use of independent ovens offers two new variables which are studied here. These are: the time that the individual ovens are turned on and the amount of heat given by each oven.

INTRODUCTION

La chromatographie à température programmée, malgré les avantages que les utilisateurs connaissent, présente un inconvénient dû au fait qu'à chaque instant la température est identique en tout point de la colonne. En effet, au début de la programmation, lorsque la température est suffisamment basse pour permettre une séparation convenable des solutés les plus volatils, la vitesse d'élution des solutés les moins volatils est très faible et ceci provoque une augmentation de leur temps de rétention.

Pour pallier cet inconvénient, nous avons préconisé une méthode permettant de réaliser l'élévation de la température avec plusieurs fours placés successivement le long de colonne et dont le chauffage est indépendant¹.

Un paramètre est ainsi fourni à l'opérateur puisque pour chaque four, il peut définir l'instant où commence le chauffage et la loi de l'élévation de température. La montée en température des différentes parties de la colonne peut alors être réalisée selon différents programmes dont les variables sont les temps auxquels démarre le chauffage des fours et la puissance électrique consommée pour chacun d'eux.

La grande souplesse de la méthode nous permettra ainsi de préciser l'influence du choix des programmes ainsi définis sur la grandeur du temps de rétention de plusieurs solutés, et de comparer ces valeurs avec les temps de rétention obtenus en chromatographie isotherme et en chromatographie à température programmée classique. En effet chacune de ces deux méthodes de chromatographie peut être réalisée en choisissant un programme particulier.

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

La description de l'appareillage de base que nous avons utilisé et les conditions opératoires générales sont comme suit:

Chromatographe: Microtek (Techmation), type 2500R. Colonne acier inoxydable: longueur 2.10 m, diamètre extérieur 1/8 in. Phase stationnaire, support: Chromport 3 × Microtek, lavé acide et base, traité HMDS, granulométrie 60-80 mesh; imprégnation: 5 % de silicone SE-30. Détecteur à ionisation de flamme, débit hydrogène: 50 cc/mm, pression entrée 1.8 kg/cm²; débit air: 250 cc/mm, pression entrée 2.8 kg/cm². Gaz vecteur: hélium, débit 70 cc/mm, pression entrée 2.8 kg/cm². Températures: injecteur 165°, détecteur 200°, sorties 170°.

Pour réaliser plusieurs fours indépendants, nous avons bobiné sur la colonne des résistances chauffantes. Pour cela nous avons utilisé quatre résistances identiques, couvrant chacune un quart de la colonne. Les caractéristiques de chaque résistance sont: Longueur 1.85 m; diamètre 2.5 mm; résistance 50Ω. Nature de la gaine isolante: caoutchouc silicone "Rhodorsil"[®].

Ces quatre résistances sont disposées de façon successive comme le montre la Fig. 1. Elles sont alimentées en courant électrique à l'aide d'alternostats, et le chauffage de chaque four peut ainsi être réglé selon un programme déterminé.

La Fig. 2 représente la variation de la température de chaque four en fonction du temps, pour différentes tensions appliquées aux bornes de la résistance.

Les solutés utilisés dans cette étude sont des alcanes normaux dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 6 et 12.

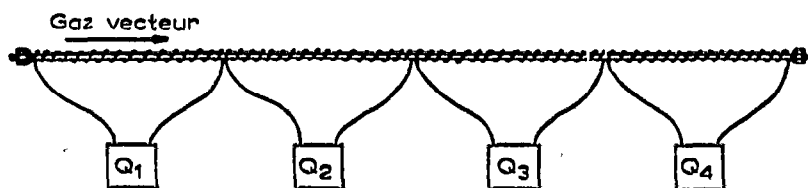


Fig. 1. Schéma de l'appareillage.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

La méthode proposée permet pour chacun des quatre fours, l'emploi de deux paramètres qui sont: l'instant où commence le chauffage, et, la loi de l'élévation de température. Nous nous sommes proposés de faire varier ces paramètres, selon différents programmes, pour étudier leur influence sur le temps de rétention des solutés. Pour chaque programme on a défini la séquence des mises en chauffage de chaque four, ainsi que la tension appliquée à ces mêmes fours. Les différents programmes et les temps de rétention correspondants sont présentés dans le Tableau I.

TABLEAU I

Pro-gramme No.	Séquence des opérations			Temps de rétention des alcanes normaux (sec)					
	Temps (sec)	Opérations (fours et injection)	Tension des fours (V)	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₂
1	0	Q ₁	38	32.8	51.7	88.6	170.0	330.7	
	12	inj.							
2	0	Q ₁	38	33.3	49.1	76.3	132.3	224.9	
	12	inj.							
3	15	Q ₂	38	31.7	44.4	66.1	103.5	163.0	
	0	Q ₁	38						
	12	inj.							
4	14	Q ₂	38	30.7	43.2	59.0	82.0	110.6	
	25	Q ₃	38						
	0	Q ₁	38						
	12	inj.							
	14	Q ₂	38						
6	25	Q ₃	38	30.7	42.8	58.6	82.2	112.0	231.5
	38	Q ₄	38						
	0	Q ₁	38						
	12	inj.							
7	14	Q ₂	38	27.4	39.2	55.0	78.4	108.7	225.5
	23	Q ₃	38						
	32	Q ₄	38						
	0	Q ₁	38						
	8	inj.	38						
8	12	Q ₂	38	23.6	33.3	47.0	66.4	91.6	196.0
	20	Q ₃	38						
	28	Q ₄	38						
	0	Q ₁	38						
	90	inj.	38						
	94	Q ₂	38						
9	98	Q ₃	38	27.6	37.8	51.7	72.0	96.6	187.0
	104	Q ₄	38						
	0	Q ₁	38						
	8	inj.	40						
10	12	Q ₂	44	26.0	35.4	48.0	66.1	88.6	168.2
	20	Q ₃	48						
	28	Q ₄	38						
	0	Q ₁	42						
11	12	Q ₂	48	25.3	34.0	45.4	61.9	82.4	157.5
	20	Q ₃	56						
	28	Q ₄	38						
	0	Q ₁	44						
12	8	inj.	53	23.6	31.2	39.7	53.2	68.5	132.3
	12	Q ₂	53						
	16	Q ₃	53						
	22	Q ₄	38						
	0	Q ₁	44						
Isotherme 45°	94	inj.	53	34.2	55.5	101.8	208.0	427.0	—
	98	Q ₂	53						
	104	Q ₃	65						
	0	Q ₁	65						
Isotherme 95°	0	Q ₁	38	20.1	24.6	32.6	47.7	73.7	217.3
	90	inj.	44						
Programmation classique.	94	inj.	53	29.6	42.3	58.5	84.1	115.0	238.0
	104	Q ₂	65						

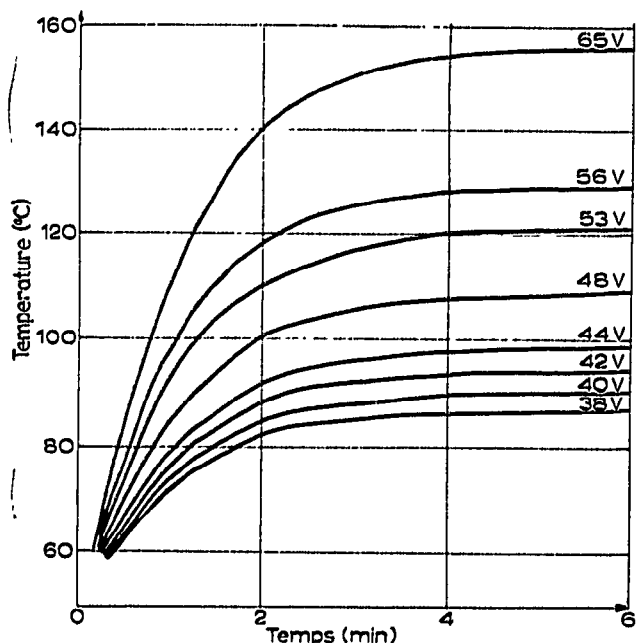


Fig. 2. Loi de l'élévation de température des fours en fonction de la tension d'alimentation.

Pour pouvoir comparer plus commodément les valeurs des temps de rétention obtenus avec les différents programmes, nous avons présentés sur les Figs. 3, 4 et 5, la variation des temps de rétention des solutés exprimée par leur logarithme décimal, en fonction du nombre d'atomes de carbone correspondant. Dans cette comparaison, deux domaines nous ont paru particulièrement intéressants: celui correspondant aux premiers solutés (*n*-hexane et *n*-heptane) et celui correspondant aux derniers solutés (*n*-décane et *n*-dodécane).

La chromatographie à température programmée avec plusieurs fours indépendants fait intervenir plusieurs paramètres nouveaux par rapport à la chromatographie à température programmée classique, qui sont dus à l'indépendance du chauffage des fours. Nous examinerons donc successivement l'influence sur le temps de rétention du nombre des fours mis en chauffage, puis l'influence de l'instant de démarrage du chauffage de chacun des fours, et enfin l'influence de la puissance calorifique consommée par chaque four.

Influence du nombre de fours sur le temps de rétention

Nous avons présenté sur la Fig. 3 les courbes de variation du logarithme du temps de rétention en fonction du nombre d'atomes de carbone des solutés pour les quatre premiers programmes. Les deux autres courbes correspondent, l'une à la chromatographie isotherme réalisée à 45°, et l'autre à la chromatographie à température programmée classique. La chromatographie à température programmée classique est réalisée en mettant en chauffage simultanément les quatre fours recouvrant la colonne avec une tension d'alimentation égale à 38 V pour chacun d'eux.

La courbe 5 correspondant à l'isotherme 45° est située à l'extrémité supérieure du faisceau de courbes et sa pente est très élevée. Elle est sensiblement linéaire lorsque le nombre d'atomes de carbone est élevé, et pour les premiers solutés sa concavité est tournée vers les ordonnées positives. Dans le cas des trois premiers programmes (courbes 1, 2, 3) la pente est de plus en plus faible au fur et à mesure que croît le

nombre de fours mis en chauffage, et la concavité encore tournée vers les ordonnées positives est de plus en plus faible.

Enfin pour le quatrième programme (courbe 4), la pente de la courbe est inférieure à celle de la courbe 6 obtenue avec la programmation de température classique, et la concavité est tournée vers les ordonnées négatives. Il faut pareillement remarquer deux faits importants concernant les courbes 4 et 6: avec le programme 4 les temps de rétention des premiers solutés sont plus élevés, alors qu'ils sont plus courts pour les derniers solutés. Ainsi le programme 4 permet de réaliser sur le même chromatogramme l'élution d'un nombre maximal de solutés, sans pour autant réduire le temps de rétention des premiers solutés.

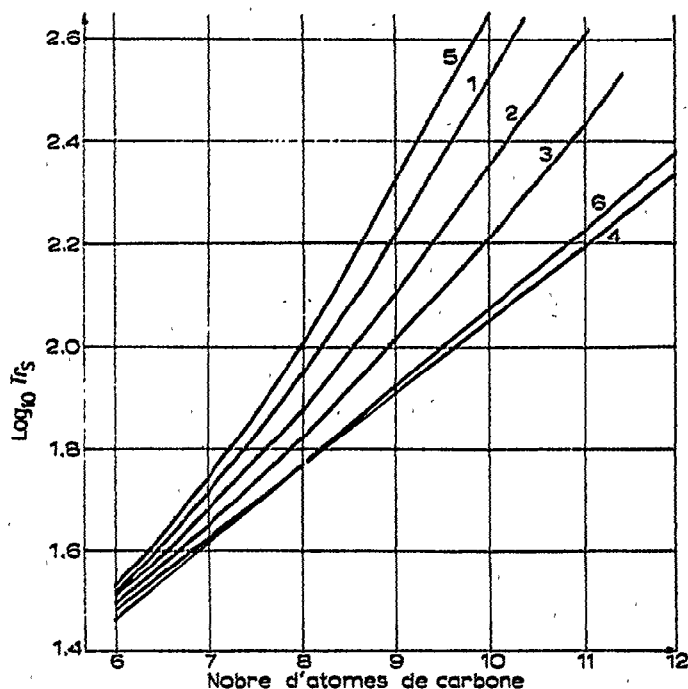


Fig. 3. Variation du temps de rétention ($\log_{10} Tr_s$) en fonction du nombre d'atomes de carbone des solutés. 1 = programme 1; 2 = programme 2; 3 = programme 3; 4 = programme 4; 5 = isotherme 45°; 6 = programmation de température classique.

L'influence de l'instant de démarrage du chauffage de chacun des fours

Sur la Fig. 4. sont présentées les courbes de variation du logarithme du temps de rétention en fonction du nombre d'atomes de carbone des solutés, obtenues en travaillant avec le programme 6 (courbe 8) et avec le programme 7 (courbe 9). Nous avons joint les courbes 5 et 7 correspondant aux chromatographies isothermes à 45° et 95°, et la courbe 6 correspondant à la chromatographie à température programmée classique.

On peut constater que les courbes 6, 8 et 9 sont sensiblement linéaires et que la pente de la courbe 8 est un peu plus faible que la pente de la courbe 6. Le temps de rétention des premiers solutés élués avec le programme 6 est de très peu inférieur aux temps obtenus avec la chromatographie isotherme à 45°. De plus le temps de rétention du *n*-dodécane est sensiblement le même lorsqu'il est obtenu avec le programme 6 ou avec la chromatographie isotherme à 95°.

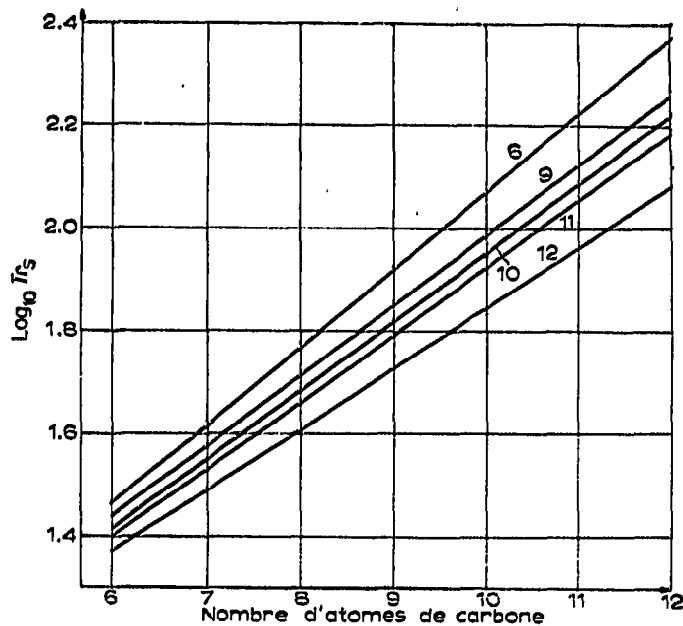
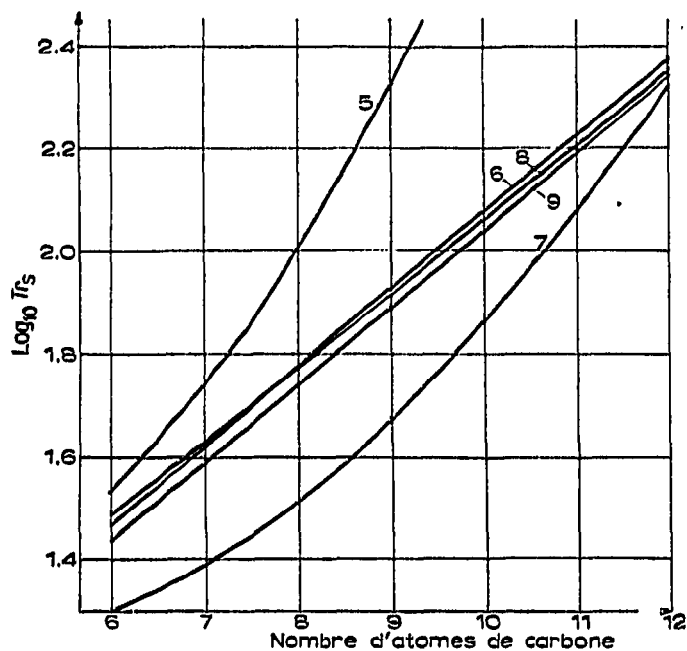


Fig. 4. Variation du temps de rétention ($\log_{10} Tr_s$) en fonction du nombre d'atomes de carbone des solutés. 5 = isotherme 45°; 6 = programmation de température classique; 7 = isotherme 95°; 8 = programme 6; 9 = programme 7.

Fig. 5. Variation du temps de rétention ($\log_{10} Tr_s$) en fonction du nombre d'atomes de carbone des solutés. 6 = programmation de température classique; 9 = programme 9; 10 = programme 10; 11 = programme 11; 12 = programme 12.

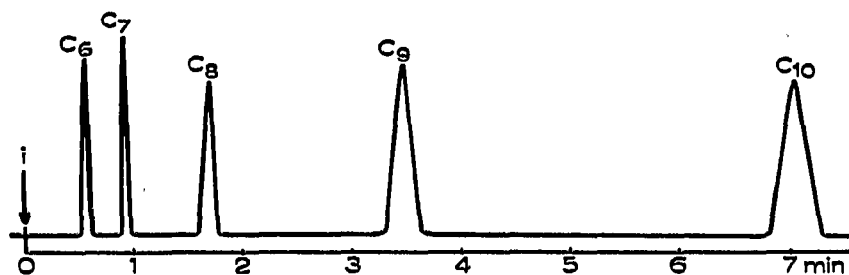


Fig. 6. Chromatogramme: isotherme 45°.

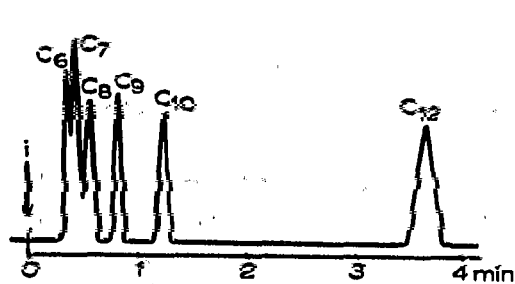


Fig. 7. Chromatogramme: isotherme 95°.

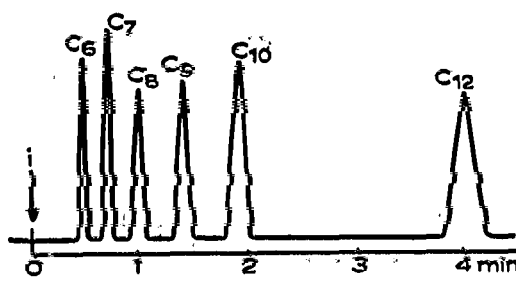


Fig. 8. Chromatogramme: température programmée classique.

Influence de la puissance calorifique fournie pour chacun des fours

Avec la méthode de chromatographie à température programmée avec plusieurs fours indépendants chaque four peut être alimenté sous une tension électrique différente et la puissance calorifique fournie par chaque four est un paramètre important. Sur la Fig. 5, nous avons présenté la courbe 6 obtenue avec la chromatographie à programmation de température classique, et les courbes 9, 10, 11, et 12 obtenues respectivement avec les programmes 9, 10, 11 et 12.

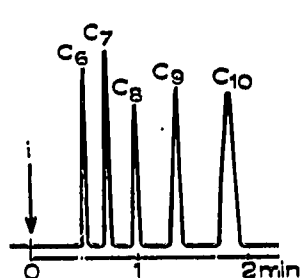


Fig. 9. Chromatogramme: programme 4.

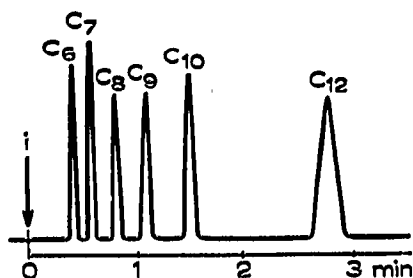


Fig. 10. Chromatogramme: programme 10.

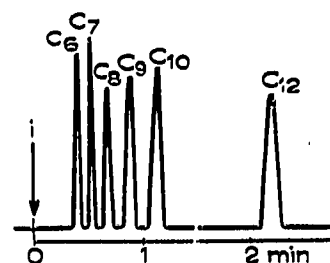


Fig. 11. Chromatogramme: programme 12.

Nous constatons aisément que la pente des courbes obtenues avec les quatre programmes est inférieure à la pente de la courbe 6, et que les temps de rétention du premier soluté obtenus dans les cinq cas sont assez peu différents. Ainsi les quatre programmes choisis et en particulier le 12, permettent de regrouper sur le même chromatogramme un nombre maximal de pics de solutés, sans réduire par trop le temps de rétention du premier soluté.

Nous avons représenté sur les Figs. 6 et 7 les chromatogrammes réalisés à la température isotherme respectivement à 45° et à 95° et sur la Fig. 8 le chromatogramme obtenu avec la programmation de température classique. Il est ainsi possible de les comparer avec les trois chromatogrammes obtenus avec la chromatographie à température programmée avec plusieurs fours indépendants dont les programmes sont différents: programme 4 (Fig. 9); programme 10 (Fig. 10); programme 12 (Fig. 11).

RÉSUMÉ

La méthode de chromatographie à température programmée avec plusieurs fours indépendants est développée en considérant le temps de rétention des solutés. Différents programmes de chauffage des fours sont présentés. Nous avons alors comparé les temps de rétention qu'ils permettent et ceux obtenus en chromatographie isotherme et en chromatographie à température programmée classique. Nous avons pu constater que l'indépendance du chauffage des fours permet une grande souplesse; et nous avons pu préciser le rôle que jouent les deux paramètres nouveaux: l'instant du démarrage du chauffage de chacun des fours et la puissance calorifique fournie par chacun d'eux.

BIBLIOGRAPHIE

1 M. FATSCHER ET J. M. VERGNAUD, *Compt. Rend.*, C, 268 (1969) 1039.

J. Chromatog., 42 (1969) 297-303