

CHROM. 455I

DÉTERMINATION GRAPHIQUE DU TEMPS DE RÉTENTION OBTENU EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE AVEC GRADIENT LONGITUDINAL DE TEMPÉRATURE

MICHEL FATSCHER ET JEAN-MAURICE VERGNAUD

Université d'Alger, Faculté des Sciences, Département de Chimie, Alger (Algérie)

(Reçu le 17 novembre 1969)

SUMMARY

Graphical determination of the retention time obtained by gas chromatography with longitudinal temperature gradient

Gas chromatography with longitudinal temperature gradient is described. The theory of propagation of the solutes is set up, permitting calculation of retention times by means of graphical determination. The experimental values agree well with the theory. The role of the two parameters, *viz.* the value of the longitudinal gradient and the temperature of one end of the column, are specified. The concept of equivalent temperature is defined and it is established that this temperature is usually equal to the half-sum of the inlet and outlet temperatures.

INTRODUCTION

Il est utile tout d'abord de définir la nouvelle méthode qu'est la "chromatographie avec gradient longitudinal de température", dont le nom ressemble d'ailleurs quelque peu à celui de la "chromatographie à gradient de température". Cependant, ces deux méthodes sont absolument différentes. En effet dans le cas de la "chromatographie à gradient de température", le four progresse depuis l'entrée de la colonne vers la sortie avec une vitesse déterminée, entraînant avec lui les solutés dont la vitesse d'élution est suffisamment élevée¹⁻⁴. La "chromatographie avec gradient longitudinal de température" comporte une colonne dont la température varie le long de celle-ci d'une façon linéaire et demeure constante en fonction du temps.

Ce gradient longitudinal de température le long de la colonne a été obtenu avec une résistance électrique isolée enroulée autour de la colonne de façon convenable⁵. Bien entendu, le gradient de température peut-être positif ou négatif, et l'on conviendra d'appeler le gradient, négatif, lorsque la température à l'entrée de la colonne est la plus élevée.

Après avoir décrit l'appareillage que nous préconisons pour réaliser cette méthode, nous présenterons une solution graphique permettant de déterminer le

temps de rétention des solutés, et nous pourrions comparer les valeurs théoriques aux valeurs obtenues expérimentalement.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous décrirons successivement l'appareillage de base et les conditions opératoires générales, puis l'appareillage particulier qui nous a permis de réaliser le gradient longitudinal de température le long de la colonne.

Chromatographe: F 7 avec catharomètres (Perkin-Elmer). Colonne acier inoxydable de longueur 195 cm et de diamètre intérieur et extérieur respectivement de 3 et 4 mm. Phase stationnaire contenant 2.5 % de Caoutchouc Silicone SE-52 comme liquide stationnaire. Gaz vecteur: hélium avec un débit de 50 cm³/min mesuré à 25°. Quantité injectée de *n*-alcanes: 2 μl.

Pour réaliser le gradient longitudinal de température, nous avons utilisé un fil chauffant "Rhodorsil"[®] de 110 ohms et de 440 cm de longueur. Le fil chauffant est enroulé autour de la colonne de telle sorte que la puissance calorifique qu'il fournit par unité de longueur de la colonne varie le long de celle-ci selon une progression arithmétique. Ceci est obtenu lorsque la longueur de fil chauffant enroulé sur l'unité de longueur de la colonne, varie elle-même le long de la colonne selon la progression arithmétique. Dans notre cas, nous avons choisi sur l'extrémité la plus chaude de la colonne une longueur de 3.5 cm de fil chauffant par cm de colonne et la raison de la progression est égale à 0.012 cm de fil chauffant par cm de colonne.

PARTIE THÉORIQUE

Trois temps de rétention seront considérés, le temps de rétention absolu t_r et le temps de rétention corrigé $t_r(c)$ du soluté, qui sont reliés entre eux et au temps de rétention de l'air $t_r(\text{air})$ par la relation:

$$t_r = t_r(c) + t_r(\text{air}) \quad (1)$$

Détermination du temps de rétention absolu d'un soluté

À l'endroit de la colonne d'abscisse relative x , la vitesse du soluté caractérisé par son facteur de rétention R_F , est donnée par la relation classique

$$\frac{dx}{dt} = R_F \cdot V_{(x,T)} \quad (2)$$

dans laquelle $V_{(x,T)}$ représente la vitesse linéaire du gaz vecteur à l'abscisse relative x , et à la température T .

La variation de la vitesse linéaire du gaz vecteur avec l'abscisse relative seule est une fonction de la vitesse linéaire du gaz vecteur à la sortie $V_{(s)}$, et du rapport P de la pression du gaz à l'entrée et à la sortie:

$$V_{(x)} = V_s [P^2 - x(P^2 - 1)]^{-\frac{1}{2}} \quad (3)$$

La valeur de la vitesse linéaire moyenne du gaz vecteur déterminée par rapport à la longueur de la colonne peut être calculée aisément lorsque l'on connaît la vitesse linéaire du gaz à la sortie, et le rapport des pressions P :

$$\bar{V} = 2 \cdot V_s \cdot \frac{P - 1}{P^2 - 1} \quad (4)$$

et nous avons montré que les valeurs de V_x , V_s et de \bar{V} diffèrent de moins de 20 % lorsque le rapport des pressions P est inférieur à 1.3 (bibl. 6).

Il est donc possible, lorsque la perméabilité de la colonne est suffisante, d'admettre la constance de la valeur de la vitesse linéaire du gaz vecteur le long de la colonne et de considérer comme égales la vitesse linéaire à la sortie et la vitesse moyenne.

Le facteur de rétention du soluté est relié à l'enthalpie libre standard de vaporisation ΔG° de ce même soluté, par la relation (5).

$$\frac{R_F}{1 - R_F} = \frac{A_m}{A_s} \exp - \frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T} \quad (5)$$

dans laquelle A_m et A_s représentent les fractions de la section de la colonne occupées respectivement par la phase mobile et par la phase stationnaire et R est la constante des gaz parfaits.

En se rappelant que l'enthalpie libre standard de vaporisation peut s'exprimer en fonction de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de vaporisation, il est possible de transformer l'équation (5).

$$\frac{R_F}{1 - R_F} = K \cdot \exp - \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T} \quad (6)$$

avec

$$K = \frac{A_m}{A_s} \cdot \exp \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (7)$$

En remplaçant dans l'équation (2), le facteur de rétention par sa valeur tirée de l'équation (6), on obtient alors l'équation différentielle (8).

$$dt = \frac{1 + K \cdot \exp - \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T}}{V \cdot K \cdot \exp - \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T}} dx \quad (8)$$

Lorsque l'on intègre l'équation (8), en maintenant la température constante, entre les bornes 0 et 1 de l'abscisse relative, on obtient le temps de rétention du soluté élué en chromatographie isotherme à la température T .

$$t_{r,T} = \frac{1 + K \cdot \exp - \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T}}{V \cdot K \cdot \exp - \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T}} \quad (9)$$

Dans le cas où il existe un gradient longitudinal de température le long de la colonne, on a la relation (10):

$$\frac{dT}{dx} = a \quad (10)$$

a pouvant être positif ou négatif.

Lorsque le gradient est négatif, la température à l'entrée de la colonne T_e est

plus élevée que la température à la sortie T_s , et la température au point d'abscisse relative x est :

$$T_x = T_e - x(T_e - T_s) \quad (11)$$

En remplaçant dans l'équation différentielle (8), dx par sa valeur tirée de la relation (10), et la fraction du second membre par sa valeur exprimée dans l'équation (9), on a :

$$dt = \frac{1}{\alpha} t_{r,T} \cdot dT \quad (12)$$

et l'intégration de l'équation obtenue, permet de déterminer la valeur du temps de rétention du soluté élué avec la chromatographie avec gradient longitudinal de température.

$$t_r = \frac{1}{\alpha} \int_{T_e}^{T_s} t_{r,T} \cdot dT \quad (13)$$

ou encore :

$$t_r = \frac{1}{T_s - T_e} \int_{T_e}^{T_s} t_{r,T} \cdot dT \quad (13')$$

L'intégrale de l'équation (13) et (13') est transcendante et ne peut être déterminée par le calcul de façon exacte, même si l'on admet comme hypothèses simplificatrices que la vitesse linéaire du gaz vecteur et les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation du soluté ne varient pas avec la température, et que la valeur du facteur de rétention est négligeable devant l'unité. Cependant, il est très aisé de déterminer graphiquement la valeur de cette intégrale, lorsque l'on a préalablement déterminé expérimentalement la courbe représentant la variation du temps de rétention du soluté avec la température d'éluion. Cette courbe peut en effet être tracée en utilisant les valeurs des temps de rétention obtenues en réalisant plusieurs chromatographies isothermes à différentes températures.

Détermination du temps de rétention de l'air

La valeur du temps de rétention de l'air peut être déterminée par le calcul, en utilisant l'équation des gaz parfaits et l'équation de propagation des gaz de Darcy exprimée en fonction du temps⁶. Remarquons cependant la difficulté du problème, car dans l'équation (14),

$$V_t^2 = - \frac{K}{\eta} \cdot \frac{dp}{dt} \quad (14)$$

la perméabilité K varie avec la température d'une façon qui peut ne pas être simple, et la viscosité η du gaz varie sensiblement avec la racine carrée de la température.

Il est plus commode de déterminer la valeur du temps de rétention de l'air obtenu avec la chromatographie à gradient longitudinal de température en réalisant l'intégration graphique de l'équation (13). Il suffit ainsi de mesurer préalablement

le temps de rétention de l'air à différentes températures, puis de tracer la courbe représentant la variation du temps de rétention de l'air avec la température, et d'effectuer les intégrations en choisissant les limites convenables.

Détermination du temps de rétention corrigé

Le temps de rétention corrigé du soluté peut être calculé à l'aide de la relation (1) lorsque l'on a mesuré le temps de rétention absolu et le temps de rétention de l'air dans les mêmes conditions expérimentales.

RÉSULTATS ET CONCLUSIONS

Égalité des temps de rétention obtenus avec un gradient négatif et avec un gradient positif

Il faut remarquer que le temps de rétention du soluté élué en chromatographie avec gradient longitudinal de température, défini par la relation (13), dépend seulement de la valeur absolue du gradient, et non du signe de ce gradient. Ainsi, les temps de rétention obtenus avec un gradient négatif et avec un gradient positif sont égaux, lorsque la valeur absolue du gradient est la même dans les deux cas.

Vérification de la théorie

Nous avons vérifié le bien-fondé de la théorie proposée, et la justesse des résultats qu'elle permet, en comparant les valeurs des temps de rétention expérimentales avec les valeurs des temps de rétention calculées à l'aide de la relation (13). Les solutés choisis sont les alcanes normaux dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 6 et 10. Les valeurs du gradient réalisé sont négatives, et sont exprimées en °C/m.

L'examen du Tableau I permet de constater que la différence entre les temps de rétention expérimentaux et les temps obtenus par le calcul est en général inférieure à la seconde, et l'erreur relative est alors inférieure à 2.5 %.

L'erreur faite sur les mesures des temps de rétention est très faible, et elle peut être aisément déterminée.

Il est plus difficile, par contre, de préciser l'erreur faite sur la mesure de la température du gaz vecteur à l'entrée et à la sortie de la colonne. Aussi est-il intéressant de connaître l'erreur absolue du temps de rétention correspondant à une erreur faite sur la mesure de ces deux températures. Nous avons ainsi calculé à l'aide de la

TABLEAU I

TEMPS DE RÉTENTION EXPÉRIMENTAUX ET CALCULÉS (EN SECONDES)

| | Gradient (°C/m) | | Air | C ₆ | C ₇ | C ₈ | C ₉ | C ₁₀ |
|------------------------|--------------------|--------|------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| T ₀ = 103.5 | 12.05 | calc. | 21.6 | 35.3 | 50.2 | 85.3 | 151 | 271 |
| T ₀ = 80 | | exptl. | 21.5 | 35.6 | 50.6 | 83.5 | 150.6 | 275.4 |
| T ₀ = 134 | 20.8 | calc. | 21.1 | 30.1 | 38.2 | 54.6 | 87.5 | 145 |
| T ₀ = 93.5 | | exptl. | 21 | 30.7 | 37.8 | 54.8 | 90 | 147 |
| T ₀ = 169 | 29.25 | calc. | 20.6 | 26.3 | 31.2 | 38.6 | 52.7 | 77.3 |
| T ₀ = 112 | | exptl. | 20.5 | 25.8 | 30.9 | 38.7 | 52.8 | 77.7 |

TABLEAU II

ERREUR SUR LE TEMPS DE RÉTENTION CORRESPONDANT À UNE ERREUR SUR LA MESURE DE LA TEMPÉRATURE (SEC/°C)

| | C_6 | C_7 | C_8 | C_9 | C_{10} |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|----------|
| dt_r/dT_e à T_s constante | 0.45 | 0.5 | 0.55 | 0.65 | 0.8 |
| dt_r/dT_s à T_e constante | -0.5 | -0.7 | -1 | -1.6 | -2.6 |

relation (13) les rapports: dt_r/dT_e à T_s constante, et dt_r/dT_s à T_e constante, exprimés en sec/°C, dans le cas où les températures T_e et T_s sont respectivement égales à 169° et à 112° (Tableau II).

Les valeurs négatives de dt_r/dT_s rendent compte du fait qu'à une diminution de la température T_s , il correspond un allongement du temps de rétention t_r .

Ainsi, une erreur de 1° faite sur la mesure des températures T_e ou T_s provoque une erreur pour le temps de rétention de l'ordre de la seconde. La différence qui existe entre les temps de rétention calculés et les temps de rétention mesurés (tableau I) peut alors être expliquée par l'erreur faite sur la mesure de la température, erreur qui n'excède d'ailleurs pas 0.5°.

Variation du temps de rétention avec la valeur du gradient longitudinal

L'intégration graphique de l'équation (13) permet, pour une colonne déterminée, de calculer le temps de rétention d'un soluté correspondant à un gradient choisi. Ainsi, il est possible de représenter la variation avec la valeur du gradient, du temps de

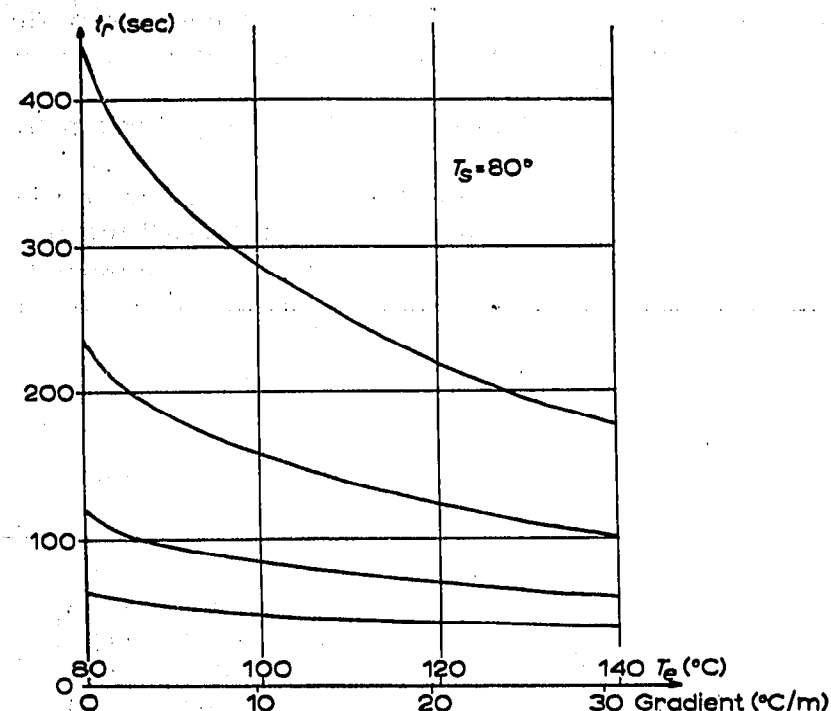


Fig. 1. Variation du temps de rétention d'alcane avec la valeur du gradient longitudinal de température, avec $T_s = 80^\circ$, et un gradient négatif.

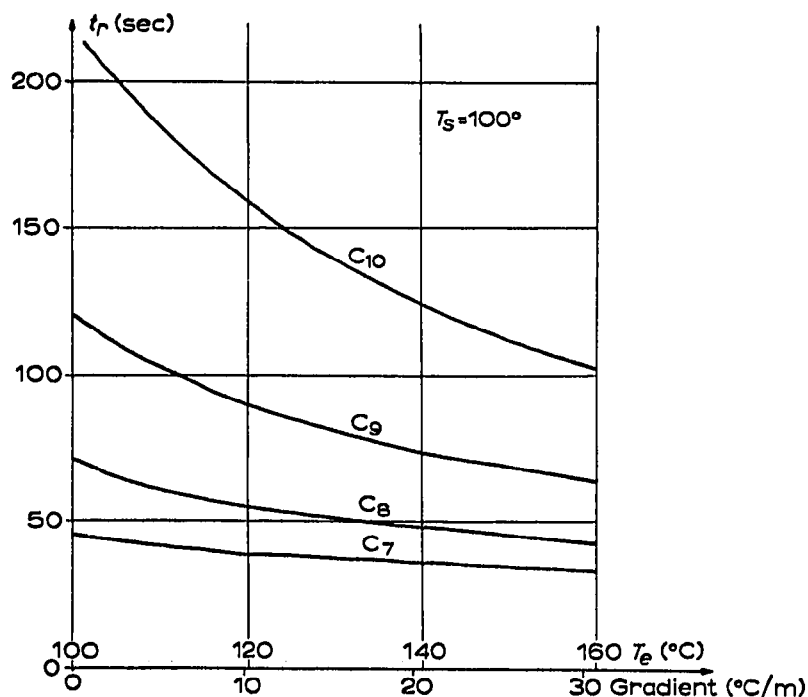


Fig. 2. Variation du temps de rétention d'alcane avec la valeur du gradient longitudinal de température, avec $T_s = 100^\circ$, et un gradient négatif.

rétention du soluté obtenu avec cette colonne, lorsque l'on a préalablement fixé la température d'entrée ou de sortie.

Sur les Figs. 1 et 2 sont représentées avec notre appareillage, les variations du temps de rétention d'alcane normaux avec la valeur du gradient imposé à la colonne, en choisissant respectivement pour la température de sortie T_s les valeurs de 80° et 100° .

Enfin, nous avons étudié la variation du temps de rétention des mêmes alcanes avec la valeur de la température de sortie de la colonne, en maintenant le gradient constant. La Fig. 3 est réalisée avec un gradient égal à $10^\circ/\text{m}$, et la Fig. 4 avec un gradient égal à $20^\circ/\text{m}$.

Il est fort aisé d'apprécier le gain de temps obtenu en utilisant la chromatographie avec gradient longitudinal de température. Il suffit en effet de comparer les valeurs des temps de rétention représentées sur les Figs. 1-4 avec les valeurs des temps de rétention des alcanes correspondants obtenues en chromatographie isotherme à différentes températures (Fig. 5).

Notion de température équivalente

Il nous a paru intéressant de définir comme dans le cas de la chromatographie à température programmée, la notion de température équivalente en chromatographie avec gradient longitudinal de température. Ainsi, la température équivalente est la température de la chromatographie isotherme qui permet d'obtenir la même valeur du temps de rétention que dans le cas de la chromatographie avec gradient longitudinal de température. Nous avons déterminé la température équivalente de trois alcanes normaux (décane, nonane, octane), élués successivement avec différentes

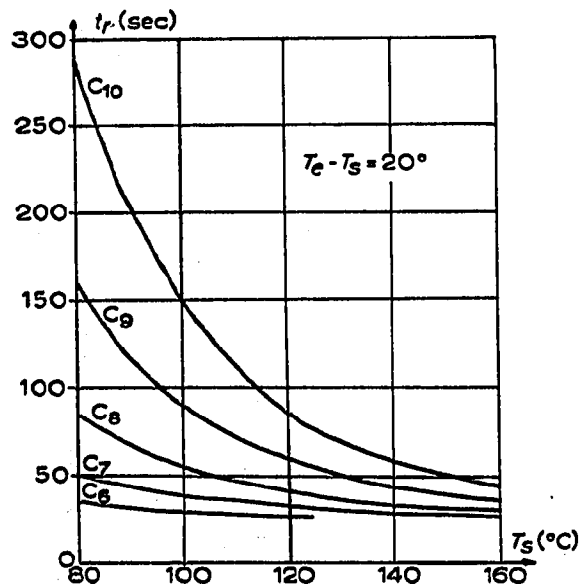


Fig. 3. Variation du temps de rétention d'alcane avec la valeur de la température T_s , et un gradient longitudinal de température constant égal à $10^\circ/\text{m}$.

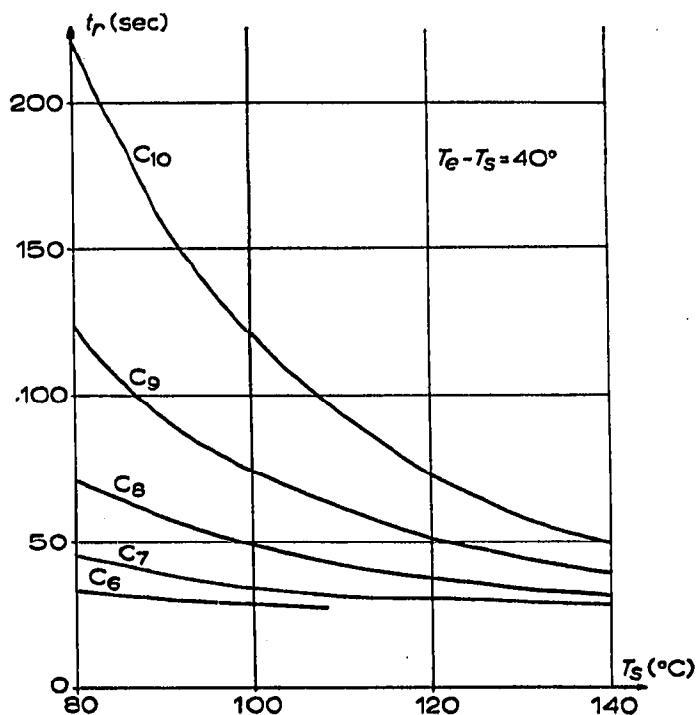


Fig. 4. Variation du temps de rétention d'alcane avec la valeur de la température T_s , et un gradient longitudinal de température constant égal à $20^\circ/\text{m}$.

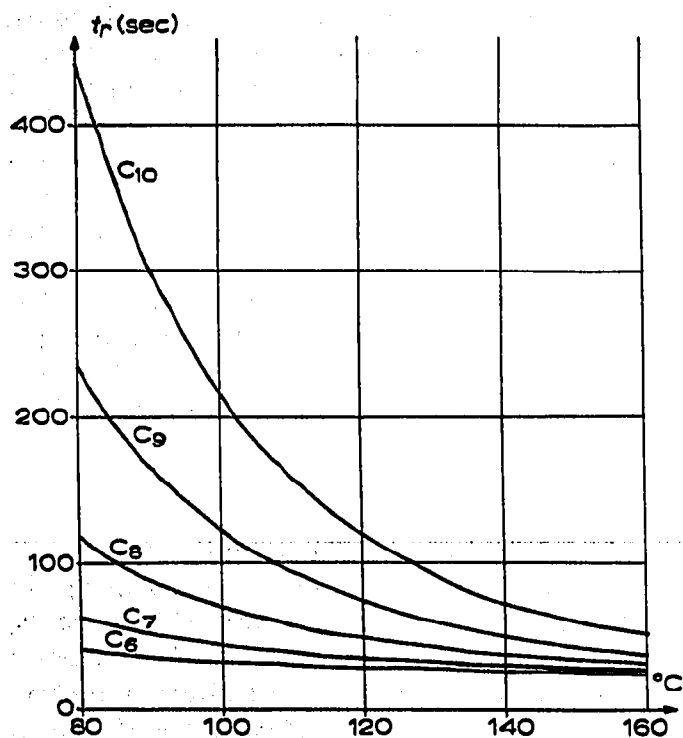


Fig. 5. Variation du temps de rétention isotherme d'alcane avec la température de l'éluion.

TABLEAU III

VALEURS DES TEMPÉRATURES ÉQUIVALENTES

| | | | | | | | | | | |
|----------|-------------------|----|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | T_d | 80 | 80 | 80 | 80 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | T_e | 90 | 100 | 120 | 140 | 110 | 120 | 130 | 160 | 170 |
| C_{10} | $T_{\text{équ.}}$ | 87 | 92 | 99.5 | 107 | 105 | 110 | 115 | 127 | 130 |
| C_0 | $T_{\text{équ.}}$ | 87 | 91.5 | 100 | 108 | 107 | 112 | 116 | 129 | 132 |
| C_8 | $T_{\text{équ.}}$ | 87 | 92 | 100 | 109 | 108 | 113 | 116 | 128 | 132 |

valeurs du gradient longitudinal de température, en utilisant les valeurs portées sur les Figs. 1, 2 et 5 (Tableau III).

Les résultats regroupés dans le Tableau III permettent de prévoir une température équivalente et d'apprécier l'erreur faite sur le choix de cette valeur. Ainsi, lorsque la valeur du gradient est comprise entre 10 et 30°/m, la température équivalente est sensiblement égale à la moyenne arithmétique des températures d'entrée et de sortie. La température équivalente est supérieure à cette moyenne lorsque la valeur du gradient est inférieure à 10°/m, et elle devient au contraire inférieure lorsque la valeur du gradient est supérieure à 30°/m.

CONCLUSIONS

Ainsi, la chromatographie avec gradient longitudinal de température peut présenter de l'intérêt à de multiples égards.

La méthode elle-même se révèle intéressante en ce sens qu'elle permet de réduire la valeur du temps de rétention des solutés par rapport à la chromatographie isotherme. La théorie que nous avons élaborée en utilisant une intégration graphique se révèle suffisamment précise pour être utilisée afin de prévoir les conditions opératoires nécessaires pour permettre une élution convenable de solutés déterminés. La notion de température équivalente, malgré son imprécision, se révèle d'un emploi fort commode.

Mais il est incontestable que l'utilisation la plus séduisante de la chromatographie avec gradient longitudinal de température est le couplage qui peut être réalisé entre cette méthode et la programmation de température classique. Des résultats qualitatifs prometteurs, sous forme de chromatogrammes, ont pu être présentés avec une chromatographie couplant ces deux méthodes⁷. Mais pour pouvoir élaborer une théorie générale de cette nouvelle méthode, il est nécessaire de bien connaître préalablement les lois qui régissent les phénomènes de la chromatographie avec gradient longitudinal de température.

RÉSUMÉ

La chromatographie en phase gazeuse avec gradient longitudinal de température est présentée. La théorie de la propagation des solutés est élaborée, et elle permet de calculer le temps de rétention à l'aide d'une détermination graphique. Les valeurs expérimentales sont très voisines des valeurs obtenues par le calcul. Le rôle des deux paramètres qui sont la valeur du gradient longitudinal de température, et la valeur de la température à une extrémité de la colonne, est précisé. La notion de température équivalente est définie, et elle se trouve généralement être égale à la demi-somme des températures d'entrée et de sortie.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 N. M. TURKEL'TAUB, *Zh. Anal. Khim.*, 11 (1956) 159.
- 2 A. A. ZHUKHOVITSKII, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 77 (1951) 435.
- 3 A. A. ZHUKHOVITSKII, N. M. TURKEL'TAUB ET V. P. SCHVHARTSMAN, *Zh. Fiz. Khim.*, 28 (1954) 1901.
- 4 R. W. OHLINE, *Thèse*, Ann Arbor, Mich., U.S.A., 1960.
- 5 M. FATSCHER ET J. M. VERGNAUD, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 269 (1969) C219.
- 6 J. M. VERGNAUD ET M. FATSCHER, *J. Chromatog.*, 38 (1968) 189.
- 7 M. FATSCHER ET J. M. VERGNAUD, *5ème Réunion Internationale sur les Méthodes de Séparation: Chromatographie sur Colonne, Lausanne, Suisse, 9 Octobre 1969.*

J. Chromatog., 47 (1970) 297-306