

CHROM. 4883

## ÉTUDE DES PARAMÈTRES DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE RÉALISÉE EN COUPLANT UN GRADIENT LONGITUDINAL ET UNE PROGRAMMATION DE TEMPÉRATURE

MOULAY HASSAN GUERMOUCHE, MICHEL FATSCHER  
ET JEAN-MAURICE VERGNAUD

*Département de Chimie, Faculté des Sciences d'Alger, 2 Rue Didouche Mourad, Alger (Algérie)*

(Reçu le 2 juin 1970)

---

### SUMMARY

*Study of gas chromatographic parameters obtained by coupling a longitudinal temperature gradient with a linear temperature programming*

Gas chromatography with a longitudinal temperature gradient can be coupled with a linear temperature programming. By this method retention times may be calculated by means of graphical determination, using the following four parameters: value of temperature gradient, rate of temperature elevation, column length, and inlet temperature at the time of injection. The role of these four parameters in the determination of retention time is defined. By introducing several parameters the method provides more versatility and reduces the time of analysis when compared with other methods, *viz.* isothermal, linear temperature programming, and longitudinal temperature gradient used alone.

---

### INTRODUCTION

Comme nous l'avons indiqué précédemment<sup>1,2</sup>, la chromatographie à température programmée, bien qu'elle permette un gain de temps par rapport à la chromatographie isotherme, présente cependant un inconvénient majeur. En effet on constate aisément que les solutés les moins volatils sont animés d'une très faible vitesse d'élution en début de programme, lorsque la température choisie est faible afin d'éluer les solutés volatils de façon convenable, et ce fait est responsable d'un allongement du temps de rétention des solutés les derniers élués.

Par ailleurs nous avons proposé une méthode de chromatographie réalisée avec un gradient longitudinal établi de température le long de la colonne. Ainsi la température varie d'une façon linéaire avec l'abscisse de la colonne, et elle ne dépend pas du temps.

Pour pallier cet inconvénient de la chromatographie à température programmée, nous avons donc imaginé une méthode de chromatographie nouvelle, dans laquelle

sont réalisés simultanément une programmation de température et un gradient longitudinal établi de température le long de la colonne<sup>2</sup>.

Nous nous proposons dans ce travail de relier la valeur du temps de rétention obtenue avec cette méthode aux différents paramètres qui interviennent lors de l'élution: la longueur de la colonne, la température de l'entrée de la colonne au moment de l'injection du soluté, la valeur de la vitesse de la programmation de la température, et la valeur du gradient longitudinal établi de température. Il sera possible ainsi de définir le rôle joué par chacun de ces paramètres vis à vis de l'élution du soluté, dans le cas de cette chromatographie couplée. En ayant soin de réaliser ce même travail en employant les autres méthodes, soit chromatographie isotherme, chromatographie avec programmation de température et chromatographie avec gradient longitudinal établi de température, il pourra être fructueux de comparer les valeurs obtenues et de préciser le gain de temps permis par cette nouvelle méthode.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les équations établies dans la partie théorique permettent de calculer pour chaque valeur du paramètre choisi le temps de rétention des solutés élués avec notre méthode. Il suffit pour cela d'avoir préalablement déterminé de façon expérimentale la loi de variation du temps de rétention isotherme  $t_{RT}$  avec la température. Les calculs assez nombreux ont été résolus à l'aide d'une machine IBM (Ordinateur 1620 Modèle 2).

Nous avons jugé prudent cependant de vérifier expérimentalement un certain nombre de valeurs ainsi calculées. Les conditions opératoires et l'appareillage utilisé peuvent être rapidement décrites.

Chromatographe: Perkin-Elmer F7 avec catharomètre

Colonne: longueur 2 m; diamètre intérieur 3 mm

Matière: acier inoxydable

Liquide stationnaire: 2.5% caoutchouc Silicone SE-52

Gaz vecteur: hélium; débit 45 cm<sup>3</sup>/min

La programmation de température est celle de l'appareil et nous avons quelque peu perfectionné son système pour rendre la vitesse linéaire<sup>2</sup>. Le gradient longitudinal de température est réalisé avec une résistance électrique isolée que l'on a enroulée autour de la colonne de telle sorte que le nombre de spires par unité de longueur varie selon une progression arithmétique<sup>1</sup>.

#### ÉTUDE THÉORIQUE

*Détermination du temps de rétention obtenu avec la chromatographie couplant la programmation de température et le gradient longitudinal établi de température*

Nous formulerons deux hypothèses: tout d'abord l'hypothèse classique, que l'interaction soluté-solvant obéit à la loi de Henry. Ensuite une hypothèse primordiale pour notre étude, à savoir que le gradient de pression du gaz vecteur est suffisamment faible pour que la vitesse linéaire du gaz vecteur soit constante le long de la colonne. Grâce à la seconde hypothèse, en tout point d'une colonne isotherme, la vitesse du soluté est reliée à la vitesse linéaire moyenne du gaz vecteur  $\bar{V}$  et au facteur de rétention  $R_F$  par la relation:

$$\frac{dx}{dt} = \bar{V} \cdot R_F \quad (1)$$

De même le facteur de rétention est égal au rapport du temps de rétention du gaz vecteur  $t_g$  par celui du soluté  $t_{rT}$ .

$$\frac{dx}{dt} = \bar{V} \cdot \frac{t_g}{t_{rT}} \quad (2)$$

En pensant que évidemment la longueur  $L$  de la colonne est égale au produit de la vitesse moyenne du gaz vecteur par son temps de rétention, l'éqn. 2 s'écrit:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{L}{t_{rTL}} \quad (3)$$

Cette relation (3), formulée grâce à la seconde hypothèse, vérifie la relation linéaire du temps de rétention isotherme du soluté  $t_{rTL}$  avec la longueur de la colonne  $L$ .

Avec cette méthode nouvelle, la température en un point de la colonne est une fonction des deux variables indépendantes que sont l'abscisse de ce point et le temps. On peut donc écrire la différentielle totale:

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_t \cdot dx + \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right)_x \cdot dt \quad (4)$$

dans laquelle

$$\left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_t = a \quad (5)$$

et

$$\left( \frac{\partial T}{\partial t} \right)_x = b \quad (5a)$$

$a$  étant la valeur constante du gradient longitudinal de température et  $b$  étant la valeur de la vitesse de l'élévation de la température, constante en tout point de la colonne.

L'éqn. 4 s'écrit alors simplement:

$$dT = a \cdot dx + b \cdot dt \quad (6)$$

En remplaçant dans l'éqn. 6,  $dx$  par sa valeur tirée de la relation (3), on obtient l'équation différentielle

$$dT = \left( \frac{a \cdot L}{t_{rTL}} + b \right) \cdot dt \quad (7)$$

dont l'intégration permet de calculer le temps de rétention  $t_r$  obtenu avec la méthode décrite:

$$t_r = \int_{T_i}^{T_r} \frac{t_{rTL}}{a \cdot L + b \cdot t_{rTL}} \cdot dT \quad (8)$$

$T_i$  étant la température à l'entrée de la colonne au moment de l'injection et  $T_r$  étant la température de rétention du soluté, c'est à dire la température à la sortie de la colonne au moment de la sortie du soluté.

De plus, les temps de rétention  $t_r$  et la température de rétention  $T_r$  sont reliés par la relation obtenue en intégrant l'éqn. 6.

$$t_r = \frac{T_r}{b} - \frac{T_i + a \cdot L}{b} \quad (9)$$

Pour déterminer la valeur du temps de rétention  $t_r$ , on réalise l'intégration graphique de l'intégrale (8), en définissant seulement la borne inférieure  $T_i$ .

$$t_r = \int_{T_i}^T \frac{t_{rTL}}{a \cdot L + b \cdot t_{rTL}} \cdot dT \quad (10)$$

On trace sur le même graphique, la courbe intégrale de l'éqn. 10, et la droite représentative de l'éqn. 11

$$t = \frac{T}{b} - \frac{T_i + a \cdot L}{b} \quad (11)$$

L'intersection de ces courbes permet de définir le temps de rétention  $t_r$  et la température de rétention  $T_r$  (Fig. 1). Remarquons que le terme  $t_{rTL}/a \cdot L + b \cdot t_{rTL}$ , situé dans l'éqn. 10 est indépendant de la longueur  $L$ , d'après la seconde hypothèse. Ainsi, lorsque l'on fait varier la longueur de la colonne, on constate les faits suivants: l'intégrale indéfinie (10) conserve la même forme; la droite de l'éqn. 11 subit une translation égale à  $(a \cdot L)/b$ .

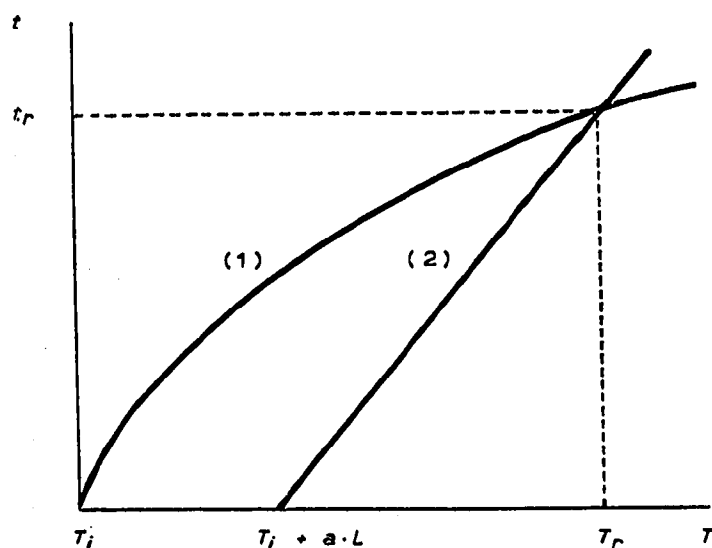


Fig. 1. Détermination graphique du temps de rétention pour la méthode couplée.

Courbes: (1)  $t = \int_{T_i}^T \frac{t_{rTL}}{a \cdot L + b \cdot t_{rTL}} \cdot dT$

(2)  $t = \frac{T}{b} - \frac{T_i + a \cdot L}{b}$

*Détermination du temps de rétention obtenu avec la chromatographie avec gradient longitudinal établi*

Cette chromatographie a été décrite précédemment<sup>1</sup> et nous présenterons ici une méthode différente pour la détermination du temps de rétention.

Le temps de rétention obtenu avec la chromatographie avec gradient longitudinal de température établi peut être déterminé avec l'éqn. 8 dans laquelle on choisit une valeur nulle pour  $b$ .

$$t_r = \frac{1}{a \cdot L} \int_{T_i}^{T_r} t_{rTL} \cdot dT \quad (12)$$

et la limite d'intégration  $T_r$  est constante et définie par la relation

$$T_r = T_i + a \cdot L \quad (13)$$

L'équation peut être intégrée graphiquement lorsque l'on connaît la loi de variation du temps de rétention isotherme avec la température, et l'on obtient aisément le temps de rétention obtenu avec la méthode.

*Détermination du temps de rétention obtenu avec la chromatographie avec programmation de température*

L'éqn. 10 ne peut être utilisée dans ce cas. Le calcul doit être refait, selon la méthode décrite par HABGOOD ET HARRIS<sup>4</sup>. L'élimination du terme  $dt$  entre les relations (3) et (5a) permet d'obtenir l'équation différentielle

$$b \cdot dx = L \cdot \frac{dT}{t_{rTL}} \quad (14)$$

qui revient après l'intégration entre 0 et  $L$ , et entre  $T_i$  et  $T_r$

$$b = \int_{T_i}^{T_r} \frac{dT}{t_{rTL}} \quad (15)$$

L'intégration graphique de cette eqn. 15 permet de déterminer la valeur de la température de rétention  $T_r$ , et le temps de rétention est alors calculé aisément avec la relation (16):

$$t_r = \frac{T_r - T_i}{b} \quad (16)$$

## VARIATION DU TEMPS DE RÉTENTION AVEC LES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES

Il existe quatre paramètres indépendants en chromatographie avec programmation de température et gradient longitudinal positif de température: le gradient longitudinal positif de température établi  $a$ , la vitesse linéaire d'élévation de la température  $b$ , la longueur de la colonne utilisée  $L$  et la température  $T_i$  à l'entrée de la colonne au moment de l'injection.

Nous ferons varier successivement chacun de ces quatre paramètres en maintenant les trois autres constants.

TABLEAU I

COMPARAISON DES TEMPS DE RÉTENTION DU *n*-DÉCANE EN FONCTION DE *a*

Chromatographie avec	<i>a</i> (°C/m)				
	0	5	10	15	25
Gradient seul $T_r$	80	90	100	110	130
$t_r$	446	345	291	250	198
Gradient plus programmation $T_r$	126.5	133	140	147	163
$t_r$	185.5	172	160	149.5	131

*Variation du temps de rétention avec la valeur du gradient longitudinal*

Nous avons calculé la valeur des temps de rétention obtenus avec différentes valeurs de *a*, en maintenant les valeurs des trois autres paramètres constants:  $L = 2$  m,  $T_i = 80^\circ$  et  $b = 0.25^\circ/\text{sec}$ . Les valeurs de *a* sont exprimées en °C/m.

Tout d'abord, il nous a paru intéressant de comparer les valeurs des temps de rétention obtenues en utilisant les mêmes valeurs de *a*, avec la chromatographie avec gradient longitudinal, et avec la chromatographie couplant le gradient et la programmation (Tableau I). Nous avons choisi comme soluté le *n*-décane, et les temps de rétention sont exprimés en seconde.

L'examen du Tableau I nous permet d'apprécier le gain de temps réalisé avec la seconde méthode par rapport à la première, et cela bien qu'il diminue lorsque croît la valeur donnée au gradient.

Nous avons ensuite étudié la loi de variation du temps de rétention de divers

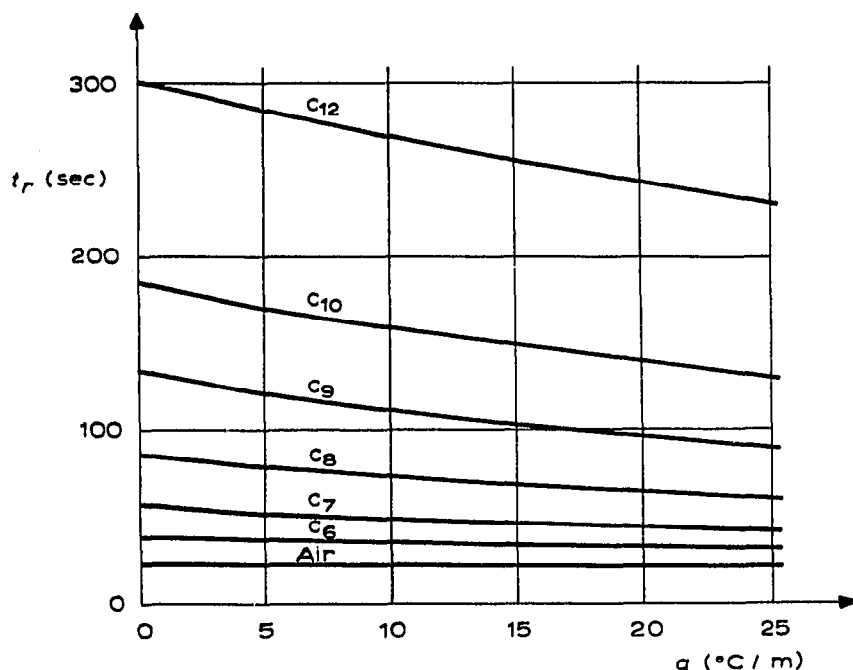


Fig. 2. Variation du temps de rétention avec la méthode couplée pour différentes valeurs du gradient *a* en maintenant les valeurs des autres paramètres constants:  $b = 0.25^\circ/\text{sec}$ ,  $L = 2$  m et  $T_i = 80^\circ$ .

solutés avec la valeur donné au gradient  $a$ . À la valeur nulle de  $a$  correspond la chromatographie à programmation de température. Les temps de rétention ont été déterminés expérimentalement et par le calcul en utilisant les éqns. 15 et 16. Pour chaque valeur non nulle de  $a$ , les temps de rétention ont été mesurés et calculés avec les éqns. 10 et 11. Nous avons choisi, en plus de l'air, comme solutés les alcanes normaux compris entre l'hexane et le dodécane.

Nous pouvons ainsi apprécier sur la Fig. 2 la diminution des valeurs des temps de rétention des alcanes élués avec la méthode couplée, par rapport au temps obtenus avec la chromatographie avec programmation de température, et fait intéressant, nous constatons que ce gain de temps est d'autant plus sensible que l'alcane a une condensation en atomes de carbone plus grande. Ainsi la méthode couplée provoque un resserrement des pics des solutés sans pour autant diminuer de façon excessive le temps de rétention des solutés les plus volatils.

#### *Variation du $t_r$ avec la valeur de la vitesse de montée en température $b$*

Tout d'abord il nous paraît intéressant de comparer les temps de rétention d'un soluté (le  $n$ -décane) obtenus d'une part avec la chromatographie à programmation

TABLEAU II

COMPARAISON DES TEMPS DE RÉTENTION DU  $n$ -DÉCANE EN FONCTION DE  $b$ 

Chromatographie avec	$b$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ )		
	0	0.1	0.25
Programmation de temperature	$T_r$ 80	107	126.6
	$t_r$ 446	270	185
Methode couplée	$T_r$ 110	129.5	147.5
	$t_r$ 250	196	150

de température et d'autre part avec la méthode couplée. Les temps de rétention du Tableau II ont été déterminés pour différentes valeurs de  $b$ , et avec des valeurs constantes pour les trois autres paramètres:  $L = 2$  m,  $T_i = 80^{\circ}$  et  $a = 15^{\circ}/\text{m}$  (pour la méthode couplée).

Le gain de temps permis par la méthode couplée, sur la chromatographie avec programmation de  $t^{\circ}\text{C}$ , décroît évidemment lorsque l'on choisit une valeur de  $b$  plus élevée, mais il demeure toujours fort important.

Nous avons représenté sur la Fig. 3, la variation en fonction de la valeur de la vitesse  $b$  du temps de rétention de plusieurs alcanes élués, avec la méthode couplée. Les trois autres paramètres sont maintenus constants:  $a = 15^{\circ}/\text{m}$ ,  $L = 2$  m et  $T_i = 80^{\circ}$ . À la valeur nulle de  $b$ , il correspond la chromatographie avec gradient longitudinal de température établi.

On constate ainsi une décroissance importante du temps de rétention lorsque  $b$  croît, et cette décroissance est d'autant plus importante que le point d'ébullition de l'alcane est élevé. Ainsi la conclusion ressemble quelque peu à la conclusion corres-

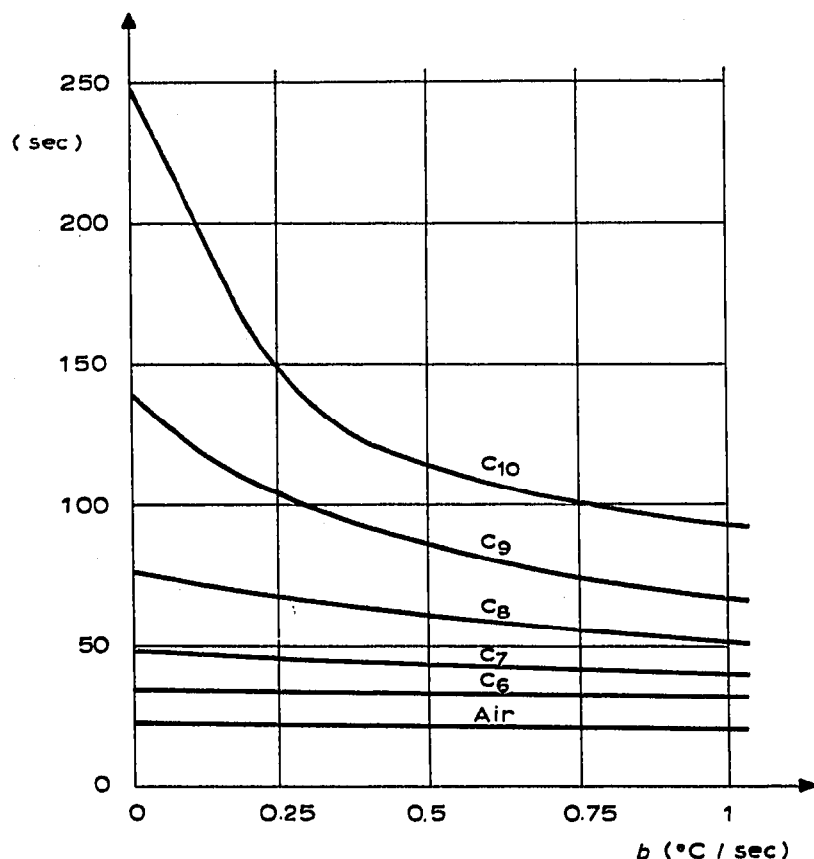


Fig. 3. Variation du temps de rétention avec la méthode couplée en fonction de la vitesse d'élévation de la température  $b$  en maintenant les valeurs des autres paramètres constants:  $a = 15^\circ/\text{m}$ ,  $L = 2 \text{ m}$  et  $T_i = 80^\circ$ .

pondant à l'influence de la valeur du gradient  $a$ , à savoir que la méthode couplée provoque un resserrement des pics des solutés en modifiant très peu le temps de rétention des solutés les plus volatils.

#### *Variation du temps de rétention avec la longueur de la colonne*

Le temps de rétention d'un soluté élué avec une colonne de longueur déterminée, peut être calculé de façons différentes selon les cas: en chromatographie couplée, en définissant l'intersection des courbes représentatives des éqns. 10 et 11; en chromatographie avec gradient longitudinal de température, en intégrant graphiquement l'éqn. 12 dans laquelle la borne  $T_i$  est définie par la relation 13; en chromatographie avec programmation de température, en utilisant les éqns. 15 et 16.

Nous avons représenté sur la Fig. 4, la variation du temps de rétention des alcanes normaux cités, en fonction de la longueur de la colonne, en maintenant chaque fois constantes les valeurs des autres paramètres:  $a = 15^\circ/\text{m}$ ,  $b = 0.25^\circ/\text{sec}$  et  $T_i = 80^\circ$ .

Nous constatons ainsi que si le temps de rétention est proportionnel à la longueur de la colonne dans le cas de l'air, fait prévisible selon la seconde hypothèse, il n'en est pas de même pour les alcanes. De plus nous voyons que la concavité des courbes



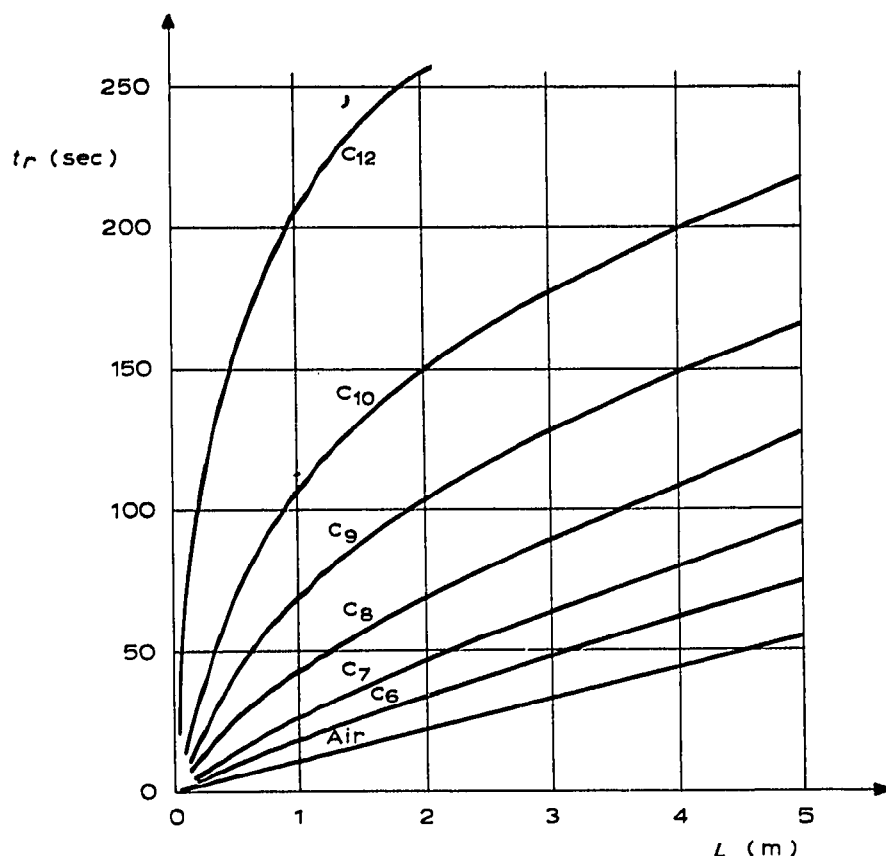


Fig. 4. Variation du temps de rétention avec la méthode couplée en fonction de la longueur de la colonne  $L$ , en maintenant les valeurs des autres paramètres constants, soit  $a = 15^\circ/\text{m}$ ,  $b = 25^\circ/\text{sec}$  et  $T_i = 80^\circ$ .

s'accroît lorsque croît le nombre d'atômes de carbone des solutés. Ainsi lorsque la longueur de la colonne croît, le temps de rétention des derniers solutés croît bien moins vite que le temps des premiers.

Il nous a paru utile de comparer la croissance du temps de rétention avec la longueur de la colonne, obtenue avec les quatre cas de chromatographie, sur la Fig. 5 où l'alcane choisi est le  $n$ -décane. On constate ainsi que l'allongement du temps de rétention avec la longueur de la colonne devient de plus en plus faible lorsque l'on passe de la chromatographie isotherme à la chromatographie avec gradient, puis à la chromatographie avec température programmée, et enfin à la méthode couplée.

#### *Variation du temps de rétention avec la valeur de la température à l'entrée de la colonne $T_i$*

Les études de la variation du temps de rétention des solutés avec la valeur donnée à la température  $T_i$  à l'entrée de la colonne au temps 0 de la programmation, a été réalisée en maintenant constantes les valeurs des trois autres paramètres:  $a = 15^\circ/\text{m}$ ,  $b = 0.25^\circ/\text{sec}$  et  $L = 2 \text{ m}$ .

On a représenté cette variation sur la Fig. 6, en choisissant les alcanes cités précédemment. Nous constatons ainsi que l'élévation de la température  $T_i$  provoque une diminution considérable du temps de rétention de tous les solutés, surtout si l'on

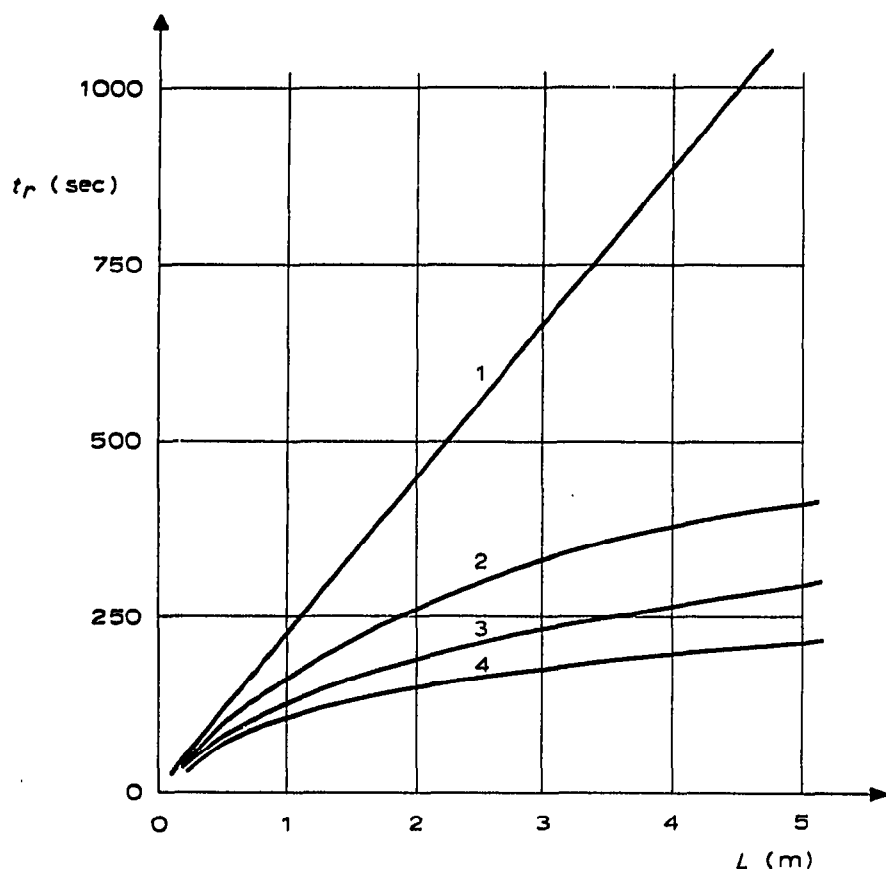


Fig. 5. Comparaison des temps de rétention du *n*-décane obtenus pour les différentes méthodes en fonction de la longueur de la colonne  $L$  en maintenant les valeurs des autres paramètres constants:  $a = 15^\circ/\text{m}$ ,  $b = 25^\circ/\text{sec}$  et  $T_i = 80^\circ$ . Courbes: (1) isotherme, (2) gradient seule, (3) programmation seule et (4) programmation plus gradient.

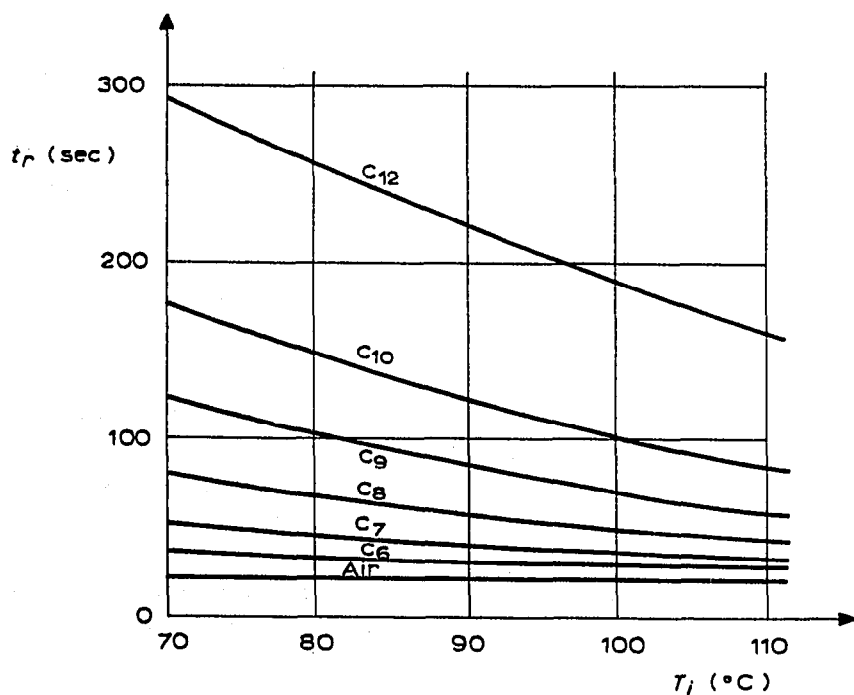


Fig. 6. Variation du temps de rétention avec la méthode couplée en fonction de la température de l'entrée de la colonne au moment de l'injection  $T_i$  en maintenant les valeurs des autres paramètres constant, soit  $a = 15^\circ/\text{m}$ ,  $b = 0.25^\circ/\text{sec}$  et  $L = 2$  m.

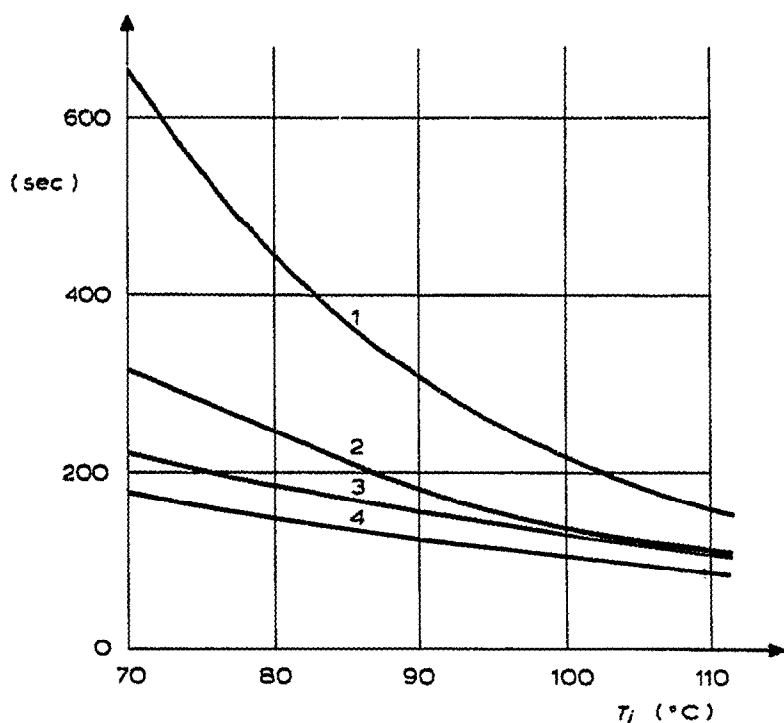


Fig. 7. Comparaison des temps de rétention du *n*-décane pour les différentes méthodes en fonction de la température de la colonne au moment de l'injection  $T_i$  en maintenant les valeurs des autres paramètres constant:  $a = 15^\circ/\text{m}$ ,  $b = 0.25^\circ/\text{sec}$  et  $L = 2 \text{ m}$ . Courbes: (1) isotherme, (2) gradient seul, (3) programmation seule et (4) programmation plus gradient.

considère les temps de rétention corrigés du temps de rétention de l'air. Ainsi en choisissant  $T_i$  égale à  $110^\circ$  plutôt que  $70^\circ$ , on divise par deux les temps de rétention corrigés des divers solutés.

Sur la Fig. 7, nous pouvons comparer la variation du temps de rétention du *n*-décane avec la valeur donnée à  $T_i$ , obtenue avec les quatre méthodes de chromatographie. En chromatographie isotherme, l'influence de  $T_i$  est considérable, puisque le temps de rétention décroît de façon exponentielle avec l'inverse de la température absolue. Cette diminution du temps est encore élevée avec la chromatographie avec gradient longitudinal. Par contre elle devient bien moins grande, quoique toujours importante, dans les cas de la chromatographie avec température programmée et dans le cas de la méthode couplée.

#### CONCLUSIONS

Ce travail a ainsi eu un double but: d'abord de définir le rôle joué, vis à vis du temps de rétention des solutés par chacun des quatre paramètres qui interviennent dans la chromatographie couplant la température programmée et le gradient longitudinal de température: vitesse de l'élévation de la température, gradient longitudinal, longueur de la colonne et température à l'entrée de la colonne au moment de l'injection.

Ensuite l'étude comparée des temps obtenus avec chacune des quatre méthodes décrites, a permis de dégager les avantages essentiels de la méthode couplée sur les trois autres: en effet, fournissant un gain de temps fort appréciable même sur la chro-

matographie à température programmée, la méthode couplée présente l'avantage supplémentaire de provoquer un resserrement des pics des solutés sans pour autant réduire de façon gênante le temps des solutés très volatils.

#### RÉSUMÉ

La chromatographie en phase gazeuse couplant le gradient longitudinal et la programmation de température, est étudiée tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental. Le rôle joué par les différents paramètres sur les temps de rétention des solutés est précisé: gradient longitudinal de température, vitesse d'élévation de la température, longueur de la colonne et température à l'entrée de la colonne à l'injection. Les valeurs des temps de rétention obtenues avec cette méthode ont été comparées aux valeurs correspondantes obtenues en utilisant les autres méthodes de chromatographie: isotherme, à température programmée et avec gradient longitudinal seul. Il est ainsi possible d'apprécier le gain de temps permis par cette nouvelle méthode.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. FATSCHER ET J. M. VERGNAUD, *J. Chromatog.*, 47 (1970) 297.
- 2 M. FATSCHER, M. H. GUERMOUCHE ET J. M. VERGNAUD, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 269C (1969) 1640.
- 3 M. FATSCHER ET J. M. VERGNAUD, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 269C (1969) 219.
- 4 M. W. HABGOOD ET W. E. HARRIS, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 450.

*J. Chromatog.*, 52 (1970) 9-20