

CHROM. 5047

THÉORIE DE LA RÉTENTION EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE RÉALISÉE AVEC UN GRADIENT LONGITUDINAL POSITIF DE TEMPÉRATURE DONT LA VITESSE DE CROISSANCE EST CONSTANTE

MAURICE COUDERT ET JEAN-MAURICE VERGNAUD

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

(Reçu le 13 Juillet 1970; manuscrit modifié reçu le 9 septembre 1970)

SUMMARY

Retention in gas chromatography obtained with a longitudinal temperature gradient with a constant growth rate

A new method of gas chromatography is described: chromatography with a longitudinal temperature gradient, which is a linear function of time. The inlet column temperature is constant. A theory of retention of solutes is proposed. The role of various parameters is specified: column length, rate of growth of temperature gradient, inlet column temperature.

INTRODUCTION

Comme nous l'avions fait précédemment¹ il paraît utile tout d'abord de différencier notre méthode de la "Chromathermographie" dont la traduction française est devenue "chromatographie à gradient de température". En effet, hors la ressemblance de la dénomination qui peut d'ailleurs prêter à confusion, ces deux méthodes sont tout à fait différentes par l'appareillage, par le principe et la théorie, et bien entendu par les résultats.

La méthode de la "Chromatographie à gradient de température" est très bien décrite dans le "Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse" publié sous la direction de TRANCHANT². Ainsi, développée expérimentalement par TURKEL'TAUB³ et ZHUKHOVITSKII *et al.*^{4,5}, et de façon théorique par OHLIN⁶, cette méthode consiste à faire progresser un four le long de la colonne dans le sens du gaz vecteur avec une vitesse déterminée; ce four entraîne avec lui les solutés dont la vitesse d'éluion est suffisamment élevée.

Nous avons présenté précédemment^{1,7} la "Chromatographie en phase gazeuse avec gradient longitudinal de température établi le long de la colonne". Avec cette méthode, la température est constante en fonction du temps, et varie le long de la colonne d'une façon linéaire selon un gradient longitudinal constant.

Les résultats attrayants obtenus nous ont amené à persévérer dans cette voie, et nous proposons une méthode nouvelle dérivée de la première. En effet, dans cette

nouvelle méthode, nous conserverons le principe de l'utilisation du gradient longitudinal de température le long de la colonne, mais la valeur de ce gradient n'est plus constante, et croit au contraire de façon linéaire avec le temps.

Après avoir élaboré la théorie de la rétention des solutés élués, nous déterminerons le rôle joué vis à vis de l'élution par les trois paramètres: vitesse de croissance du gradient longitudinal de température, longueur de la colonne, température à l'entrée de la colonne.

APPAREILLAGE ET CONDITIONS OPÉRATOIRES

L'appareil utilisé a été décrit antérieurement^{2,3}. Chromatographe F 7 (Perkin-Elmer) avec catharomètres. Colonne acier inoxydable: longueur 2 m, diamètre intérieur et extérieur respectivement 3 et 4 mm. Liquide stationnaire contenant 2.5% de caoutchouc silicone SE-52; gaz vecteur, hélium avec un débit de 40 ml/min.

Le gradient longitudinal de température a été réalisé à l'aide d'un fil chauffant Rhodorsil® de 110 Ω et de 440 cm de longueur, enroulé autour de la colonne de telle sorte que le nombre de spires par unité de longueur de colonne varie le long de celle-ci selon une progression arithmétique. À la sortie de la colonne, nous avons choisi 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.

Le problème posé par la réalisation de l'élévation du gradient de température de façon linéaire avec le temps a pu être résolu en alimentant la résistance avec une tension dont la valeur croit avec le temps selon une loi déterminée expérimentalement. Nous avons pu ainsi vérifier d'une part qu'à chaque instant la température varie linéairement le long de la colonne, et d'autre part qu'en chaque point de la colonne la température croit de façon linéaire avec le temps. Afin de maintenir constante la température à l'entrée de la colonne, nous avons dû refroidir légèrement le four afin d'évacuer les calories excédentaires.

Les calculs des temps de rétention ont été effectués avec une machine IBM 1620 en utilisant la méthode Runge-Kutta.

Les solutés choisis sont les alcanes normaux compris entre l'hexane et le dodécane, et leur pureté est voisine de 99.9%.

ÉTUDE THÉORIQUE

Nous formulons trois hypothèses qui sont d'ailleurs admises en chromatographie à température programmée.

L'équilibre thermique est réalisé à chaque instant au cours de la programmation du gradient de température.

L'équilibre thermodynamique du soluté entre les deux phases est atteint, grâce à un transfert de masse élevé.

La vitesse linéaire du gaz vecteur est constante le long de la colonne, le gradient de pression de ce gaz étant très faible.

L'équation classique représentant la vitesse de propagation du gaz vecteur est:

$$\frac{dx}{dt} = V_{gv} \cdot R_T \quad (1)$$

dans laquelle:

V_{gv} = la vitesse linéaire du gaz vecteur à l'abscisse x ;

R_F = le facteur de rétention du soluté considéré.

En utilisant³ la troisième hypothèse, et en se rappelant que le facteur R_F est égal au rapport du temps de rétention du gaz vecteur par le temps de rétention isotherme du soluté, la relation (1) peut s'écrire:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{L}{t_{rT}} \quad (2)$$

dans laquelle:

L = la longueur de la colonne;

t_{rT} = le temps de rétention du soluté élué de façon isotherme à la température T avec la colonne de longueur L .

Avec notre méthode, la valeur du gradient longitudinal de température croit linéairement avec le temps. La température est donc une fonction des deux variables indépendantes: abscisse x le long de la colonne, et temps t , et sa variation peut se représenter par la différentielle totale:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_t \cdot dx + \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_x \cdot dt \quad (3)$$

Or, la valeur du gradient longitudinal de température au temps t est égale à:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_t = b \cdot t \quad (4)$$

b = la vitesse de croissance du gradient longitudinal de température, qui s'exprime en °C/m · sec.

De plus, en un point de la colonne d'abscisse x , la vitesse linéaire d'élévation de la température est égale à:

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

On obtient évidemment la même valeur b dans les équations (4) et (5), et ceci se démontre aisément en utilisant les propriétés des différentielles totales.

La combinaison des équations (3), (4) et (5) permet de définir la valeur de la température T_{xt} de la colonne à l'abscisse x et au temps t en fonction des autres paramètres:

$$T_{xt} = T_{00} + b \cdot t \cdot x \quad (6)$$

en appelant T_{00} la température à l'entrée de la colonne, et qui demeure constante.

En remplaçant dans l'équation (3) les dérivées partielles par leur valeur explicitée dans les relations (4) et (5), le temps t par sa valeur tirée de la relation (6), et la différentielle dt par sa valeur obtenue dans l'équation (2), on obtient l'équation différentielle fondamentale:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{b}{L} \cdot t_{rT} \cdot x + \frac{T_{xt} - T_{00}}{x} \quad (7)$$

Cette équation (7) ne peut être intégrée, mais elle a été résolue numériquement avec l'aide d'un ordinateur numérique, et pour la valeur L de x , on obtient ainsi la température de rétention du soluté T_r .

Le temps de rétention t_r du soluté élué avec cette méthode se calcule ensuite aisément en transformant l'équation (6):

$$t_r = \frac{T_r - T_{00}}{b \cdot L} \quad (8)$$

VARIATION DU TEMPS DE RÉTENTION EN FONCTION DES VALEURS DONNÉES AUX PARAMÈTRES

Nous examinerons successivement, vis à vis du temps de rétention, l'importance du rôle joué par les trois paramètres que sont: la longueur de la colonne, la vitesse de croissance du gradient, et la température à l'entrée de la colonne.

Influence de la longueur de la colonne sur les temps de rétention

Pour réaliser cette étude, nous avons travaillé successivement avec plusieurs colonnes de longueurs différentes, en maintenant constantes les valeurs données aux

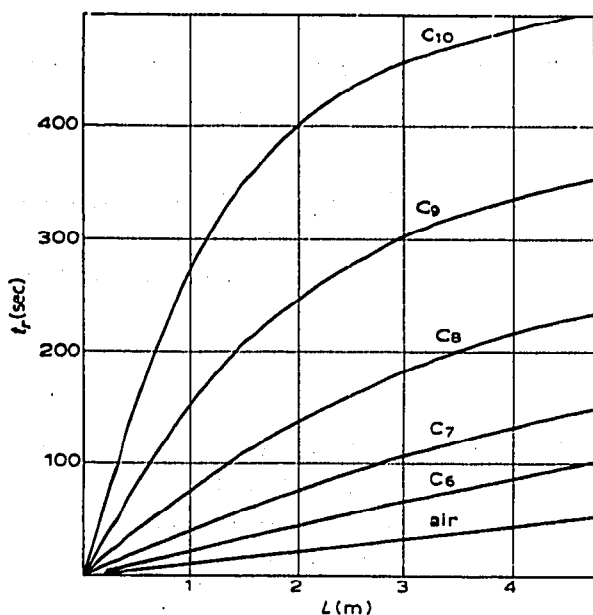


Fig. 1. Variation du temps de rétention des solutés avec la longueur de la colonne. $T_{00} = 70^\circ$; $b = 0.05^\circ/\text{m} \cdot \text{sec}$ air; $C_6 = n$ -hexane; $C_7 = n$ -heptane; $C_8 = n$ -octane; $C_9 = n$ -nonane; $C_{10} = n$ -décane.

autres paramètres: $T_{00} = 70^\circ$, $b = 0.05^\circ/\text{m} \cdot \text{sec}$. Les valeurs des temps de rétention ont été d'autre part calculées en utilisant les équations (7) et (8), avec l'aide de l'ordinateur.

Nous avons pu alors représenter sur la Fig. 1, la variation du temps de rétention des alcanes normaux compris entre l'hexane et le décane, en fonction de la longueur de la colonne. Un examen de cette courbe permet de formuler plusieurs conclusions intéressantes. D'une part, fait évident avec les hypothèses formulées, le temps de rétention de l'air est proportionnel à la longueur de la colonne. D'autre part, l'hexane

et l'heptane ont leur temps de rétention sensiblement proportionnel à la longueur. Par contre, il n'en est plus de même pour le nonane et le décane dont la croissance du temps de rétention avec la longueur est bien plus faible, et ceci est particulièrement net pour le décane.

Ainsi, un allongement de la longueur de la colonne provoque un allongement du temps de rétention différent selon la nature des solutés, et cet allongement du temps est d'autant plus faible que le point d'ébullition du soluté est élevé. Cette remarque est intéressante, car l'emploi d'une colonne de longueur suffisante pour réaliser une séparation déterminée, ne provoque pas un allongement considérable du temps de rétention des derniers solutés.

Influence de la vitesse de croissance du gradient longitudinal de température sur le temps de rétention

Nous avons représenté sur la Fig. 2 la variation du temps de rétention des mêmes alcanes, avec la valeur de la vitesse de croissance du gradient, les valeurs des autres paramètres étant maintenues constantes: $L = 2$ m, $T_{00} = 70^\circ$.

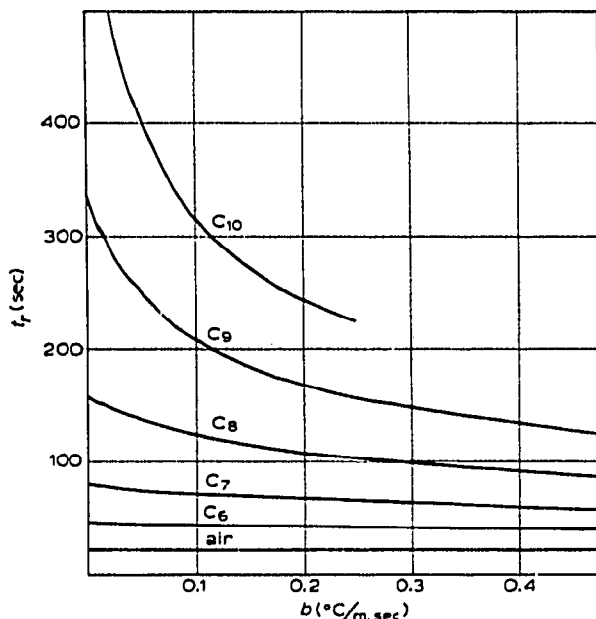


Fig. 2. Variation du temps de rétention des solutés avec la valeur de la vitesse de croissance du gradient. $L = 2$ m; $T_{00} = 70^\circ$.

À la valeur nulle de b , il correspond évidemment la chromatographie isotherme réalisée à 70° . La Fig. 2 permet donc d'apprécier le gain de temps permis par notre méthode sur la chromatographie isotherme. De plus, nous constatons que le temps de rétention de l'air et des premiers solutés comme l'hexane et l'heptane, diminue très peu lorsque b croît de 0 à $0.5^\circ/\text{m}\cdot\text{sec}$. Par contre, les derniers solutés élués, comme le nonane et le décane voient leur temps de rétention diminuer de façon considérable lorsque b croît.

Ainsi, l'emploi d'une vitesse de croissance du gradient élevée provoque un resserrement des pics des solutés, sans cependant réduire de façon gênante le temps

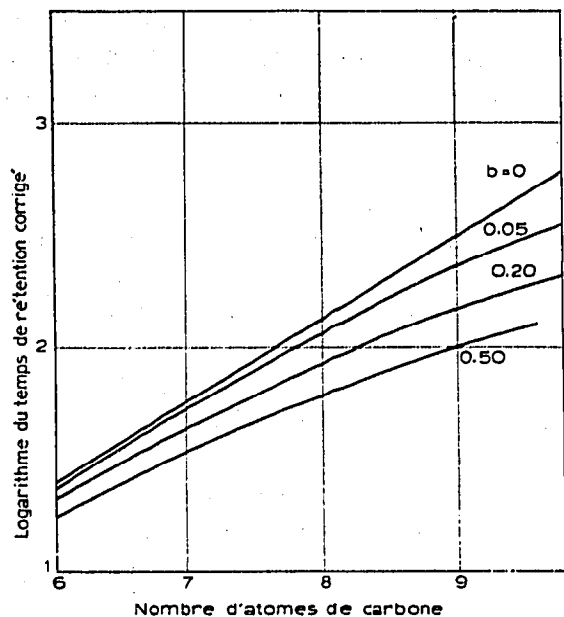


Fig. 3. Variation du logarithme du temps de rétention corrigé des alcanes en fonction de leur nombre d'atomes de carbone, pour différentes valeurs de b . $b = 0$; $b = 0.05^\circ/\text{m} \cdot \text{sec}$; $b = 0.2$; $b = 0.5$.

de rétention des premiers solutés. Nous pouvons d'ailleurs préciser cette conclusion en examinant la Fig. 3 sur laquelle nous avons représenté la variation du temps de rétention en fonction du nombre d'atomes de carbone des alcanes, pour des valeurs de la vitesse b comprises entre 0 et $0.5^\circ/\text{m} \cdot \text{sec}$.

Influence de la température T_{00} sur le temps de rétention

Nous avons représenté sur la Fig. 4, la variation du temps de rétention des

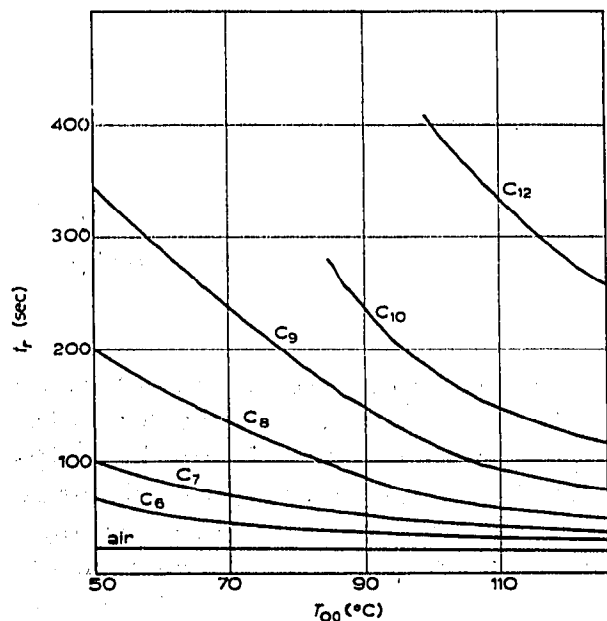


Fig. 4. Variation du temps de rétention des solutés en fonction de la valeur de T_{00} , avec la méthode préconisée. $L = 2 \text{ m}$; $b = 0.05^\circ/\text{m} \cdot \text{sec}$.

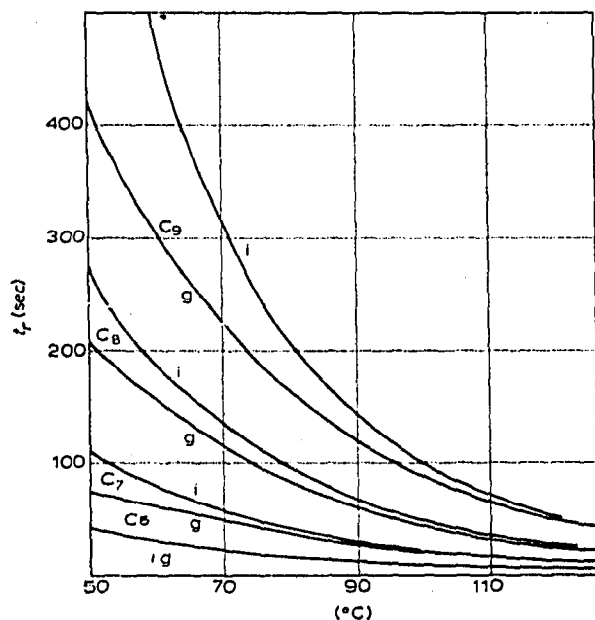


Fig. 5. Variation du temps de rétention des solutés en fonction de la valeur de T_{00} , pour différents solutés. i = Chromatographie isotherme; g = Chromatographie avec gradient variant avec le temps, $L = 2$ m; $b = 0.05^{\circ}/\text{m} \cdot \text{sec}$.

solutés avec la valeur donnée à T_{00} , en maintenant constantes les valeurs des autres paramètres: $L = 2$ m et $b = 0.05^{\circ}/\text{m} \cdot \text{sec}$.

Plusieurs constatations peuvent être formulées. D'une part, le temps de rétention de l'air varie très peu avec la température T_{00} . Par contre, le temps de rétention des alcanes diminue d'une façon considérable lorsque l'on élève la valeur de T_{00} . De plus, on peut constater que cette réduction des temps de rétention est sensiblement le même pour tous les alcanes. En effet, le rapport du temps de rétention corrigé obtenu à 50° , par le temps de rétention corrigé correspondant à 100° , est compris entre 3.3 et 3.7 pour tous les alcanes considérés.

Nous pouvons comparer sur la Fig. 5 la variation du temps de rétention des solutés avec la valeur de T_{00} , obtenue d'une part en chromatographie isotherme et d'autre part avec la méthode préconisée. Ainsi, nous pouvons constater que le gain de temps de rétention permis par notre méthode sur la chromatographie isotherme est d'autant plus appréciable que la valeur de T_{00} est basse, et que la condensation en carbone du soluté est grande.

CONCLUSIONS

Après avoir élaboré la théorie de la propagation des solutés élués en chromatographie avec gradient longitudinal de température dont la valeur croît avec le temps, il nous a été possible de déterminer la valeur du temps de rétention obtenu dans des conditions opératoires particulières. Il nous a ensuite été possible de vérifier la concordance des valeurs des temps de rétention calculées et mesurées expérimentalement. Et enfin, nous avons pu préciser l'importance du rôle joué vis à vis du temps de rétention des solutés, par les différents paramètres que sont: la longueur de la colonne, la vitesse de croissance du gradient longitudinal de température, et la température à

l'entrée de la colonne. Pour chaque cas, nous avons comparé les valeurs des temps de rétention obtenus en chromatographie isotherme avec celles obtenues avec la méthode préconisée, afin d'apprécier le gain de temps qu'elle permet.

RÉSUMÉ

Une méthode nouvelle de chromatographie en phase gazeuse est présentée: la chromatographie avec gradient longitudinal de température dont la valeur du gradient croît linéairement avec le temps. La température à l'entrée de la colonne est constante, et elle est moins élevée que celle de la sortie. Une théorie de la propagation du soluté est élaborée, et l'équation obtenue relie le temps de rétention aux différents paramètres: longueur de la colonne, vitesse de croissance du gradient, et température à l'entrée de la colonne. Le rôle joué par ces trois paramètres vis à vis du temps de rétention des solutés est précisé.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. FATSCHER ET J. M. VERGNAUD, *J. Chromatog.*, 47 (1970) 297.
 - 2 J. TRANCHANT, *Manuel pratique de Chromatographie en phase gazeuse*, 2ème éd., 1968, Masson, Paris.
 - 3 N. M. TURKEL'TAUB, *Zh. Fiz. Khim.*, 27 (1953) 1827; *Zh. Analit. Khim.*, 11 (1956) 159.
 - 4 A. A. ZHUKHOVITSKII, N. M. TURKEL'TAUB ET V. P. SCHARTSMAN, *Zh. Fiz. Khim.*, 28 (1954) 1901; *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, 123 (1958) 1037.
 - 5 A. A. ZHUKHOVITSKII, B. A. KAZANSKII, A. I. KARYMOVA, P. S. PAVLOVA, O. D. STERLIGOV ET N. M. TURKEL'TAUB, *Zh. Analit. Khim.*, 14 (1959) 721.
 - 6 R. W. OHLINE, *Thesis*, Ann Arbor, Mich., U.S.A., 1960; *Anal. Chem.*, 35 (1963) 227.
 - 7 M. FATSCHER ET J. M. VERGNAUD, *Compt. Rend. Acad. Sci. France*, 269 (1969) C 219.
 - 8 M. COUDERT ET J. M. VERGNAUD, *Compt. Rend. Acad. Sci. France*, 270 (1970) C 1000.
- J. Chromatog.*, 54 (1971) 1-8