

CHROM. 5358

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE RÉALISÉE SIMULTANÉMENT
AVEC UNE PROGRAMMATION DE TEMPÉRATURE ET
UNE PROGRAMMATION DU GRADIENT LONGITUDINAL
NÉGATIF DE TEMPÉRATURE

THÉORIE DE LA RÉTENTION ET INFLUENCE DES PARAMÈTRES

MAURICE COUDERT, JEAN LARRAT ET JEAN-MAURICE VERGNAUD

Département Chimie, Faculté des Sciences, Alger (Algérie)

(Reçu le 30 novembre 1970)

SUMMARY

Gas chromatography using simultaneously programmed temperature and a programmed longitudinal negative temperature gradient. Retention theory and influence of parameters

A new method for gas chromatography is described using a linear programmed temperature associated with a linear programmed longitudinal negative temperature gradient. As the gradient is negative, the temperatures at the column inlet are higher than those at the column outlet. The description of the apparatus is followed by an elaboration of the theory of retention of solutes. The role of various parameters is specified: column length, column temperature at the time of injection, rate of growth of temperature at column inlet and column outlet.

INTRODUCTION

Pour pallier l'inconvénient de la chromatographie à température programmée, dû au fait que la température au début de l'élution est choisie suffisamment basse pour permettre une bonne élution des solutés très volatils, et ce fait étant alors responsable d'un allongement du temps de rétention des derniers solutés, nous avons proposé plusieurs méthodes: la chromatographie à température programmée avec plusieurs fours indépendants^{1,2}, la chromatographie à température programmée couplée avec un gradient longitudinal de température établi^{3,4}, et la chromatographie utilisant simultanément une programmation de température et une programmation du gradient longitudinal positif de température⁵.

La méthode préconisée dans cette publication est dérivée de la méthode précédemment citée, et elle est réalisée en travaillant simultanément avec une programmation de température de la colonne et une programmation du gradient longitudinal négatif de température. Nous conservons la convention suivant laquelle est appelé négatif un gradient correspondant à une température plus élevée à l'entrée de la colonne.

Afin de décomposer la difficulté, nous avons étudié préalablement la chromatographie avec programmation du gradient longitudinal de température, qu'il soit positif ou négatif^{6,7}, et nous avons pu ainsi vérifier la justesse des temps de rétention déterminés avec l'aide de la théorie élaborée.

Comme nous l'avons précisé précédemment^{1,6,7}, ces méthodes sont tout à fait différentes de la "Chromathermography" décrite par ZHUKHOVITSKII *et al.*⁸ et dont la traduction française est "chromatographie à gradient de température".

Nous présenterons tout d'abord une théorie de la rétention des solutés élués, et les équations obtenues nous permettront ensuite de préciser le rôle joué par les paramètres: longueur de la colonne, température de la colonne à l'instant de l'injection, valeurs de la vitesse de l'élévation de la température à l'entrée et à la sortie de la colonne.

APPAREILLAGE ET CONDITIONS OPÉRATOIRES

Description du chromatographe

Chromatographe "Perkin-Elmer" F 7 équipé de catharomètres; colonne acier inoxydable, longueur 2 m, diamètre intérieur et extérieur 3 et 4 mm. Phase stationnaire: support Chromosorb G AW-DMCS 80/100 mesh; solvant 2.5 % caoutchouc silicone SE-52. Gaz vecteur, hélium, débit 25 cm³/min. Solutés: alcanes normaux compris entre l'hexane et le dodécane.

Programmation du gradient longitudinal de température

Le gradient longitudinal de température le long de la colonne a été réalisé à l'aide d'un fil résistant "Rhodorsil"[®] (110 Ω , longueur 400 cm) 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. A l'entrée de la colonne, la longueur de fil chauffant enroulé par cm de colonne est égale à 3.5 cm, et la raison de la progression est égale à 0.012 cm de fil chauffant par cm de colonne, de telle sorte qu'il n'y a pas d'enroulement de fil chauffant à la sortie de la colonne.

La programmation linéaire du gradient longitudinal de température est réalisée en alimentant le fil chauffant avec une tension électrique dont la loi de croissance est déterminée expérimentalement.

Programmation linéaire de la température

Le système de chauffage prévu par le constructeur présente une inertie thermique considérable, et il existe un retard fort important entre la température affichée sur la programme et la température mesurée à l'intérieur de la colonne. Il est ainsi préférable d'enrouler autour de la colonne un fil résistant de façon régulière, et de l'alimenter sous une tension électrique dont la valeur varie selon une loi déterminée expérimentalement.

Réalisation des calculs

Les calculs ont été réalisés avec un ordinateur numérique IBM 1620, en utilisant la méthode de Runge et Kutta.

THÉORIE DE LA RÉTENTION DES SOLUTÉS

Plusieurs hypothèses sont formulées.

L'équilibre thermique est réalisé à chaque instant et à chaque endroit de la colonne.

L'élévation de la température résulte de l'action simultanée: de la programmation linéaire de la température de l'ensemble de la colonne, et de la programmation linéaire du gradient longitudinal positif de température le long de la colonne.

La vitesse linéaire du gaz vecteur est constante le long de la colonne en chromatographie isotherme.

En chromatographie isotherme, la vitesse de propagation du soluté caractérisé par son facteur de rétention R_F est:

$$\frac{dl}{dt} = V_{gv} \cdot R_F \quad (1)$$

dans laquelle V_{gv} est la vitesse linéaire du gaz vecteur, constante le long de la colonne selon la troisième hypothèse, et égale à la vitesse moyenne.

Le facteur de rétention étant égal au rapport du temps de rétention du gaz vecteur par le temps de rétention du soluté, l'équation 1 devient:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{L_{\text{exp}}}{t_{RT(\text{exp})}} \quad (2)$$

L_{exp} étant la longueur de la colonne utilisée pour mesurer les temps de rétention $t_{RT(\text{exp})}$ (2 m), $t_{RT(\text{exp})}$ étant le temps de rétention du soluté déterminé de façon expérimentale à la température T avec la colonne de longueur L_{exp} .

Avec la méthode de chromatographie préconisée, la température au temps t à l'abscisse l le long de la colonne en choisissant l'entrée comme origine, peut être représentée par une différentielle totale:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_l \cdot dt + \left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_t \cdot dl \quad (3)$$

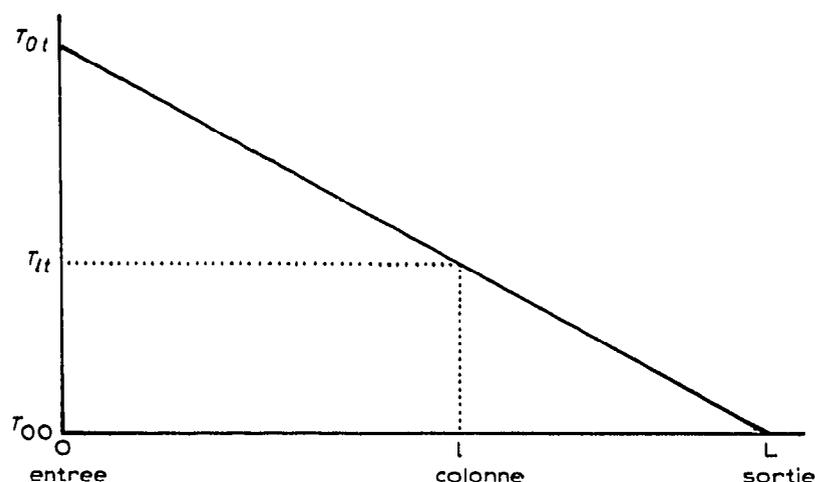


Fig. 1. Schéma représentant la variation de la température le long de la colonne.

Le profil de la température le long de la colonne varie avec le temps de la façon prévue par la seconde hypothèse, et nous l'avons représenté sur la Figure 1.

Nous appelons ainsi V_e et V_s la valeur constante de l'élévation de la température respectivement à l'entrée et à la sortie de la colonne. A l'instant où a lieu l'injection des solutés, choisi comme origine des temps, les vitesses V_e et V_s sont nulles, et la température en chaque point de la colonne est égale à T_{00} . Après l'injection, la vitesse V_e étant plus grande que la vitesse V_s , il se forme un gradient longitudinal de température.

Ainsi, la température T_{lt} au temps t et à l'abscisse l le long de la colonne, est égale à :

$$T_{lt} = T_{00} + \left(V_e + \frac{V_s - V_e}{L} \cdot l \right) \cdot t \quad (4)$$

et les valeurs des dérivées partielles de l'équation 3 peuvent être calculées aisément :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_l = V_e + (V_s - V_e) \cdot \frac{l}{L} \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l} \right)_t = (V_s - V_e) \cdot \frac{t}{L} \quad (6)$$

En remplaçant dans l'équation 3 les dérivées partielles par leurs valeurs citées dans les équations 5 et 6, ainsi que l'élément différentiel dt par sa valeur tirée de l'équation 2, on obtient l'équation différentielle fondamentale.

$$\frac{dT}{dt} = (V_s - V_e) \cdot \frac{l}{L} + V_e \frac{t_{rTL(\text{exp})}}{L_{\text{exp}}} + (T_{lt} - T_{00}) \frac{V_s - V_e}{V_e \cdot L + (V_s - V_e)l} \quad (7)$$

Remarquons que les longueurs L et L_{exp} peuvent être différentes. En effet L_{exp} est la longueur de la colonne choisie pour déterminer la loi de variation du temps de rétention $t_{rTL(\text{exp})}$ avec la température. L est la longueur de la colonne utilisée avec la méthode de chromatographie préconisée.

L'équation différentielle (7) peut être résolue numériquement avec l'ordinateur, en utilisant la loi expérimentale de la variation du temps de rétention $t_{rTL(\text{exp})}$ du soluté avec la température T . Il est ainsi possible de déterminer la température de rétention du soluté T_{Lt_r} , qui est la température à la sortie de la colonne au temps t_r .

Le temps de rétention t_r du soluté élué avec notre méthode peut être calculé aisément à l'aide de la relation :

$$t_r = \frac{T_{Lt_r} - T_{00}}{V_s} \quad (8)$$

INFLUENCE DES PARAMÈTRES SUR LE TEMPS DE RÉTENTION DES SOLUTÉS

Les valeurs des temps de rétention calculées en utilisant l'équation 8 ont été comparées dans certains cas aux valeurs expérimentales, et une bonne concordance a pu être vérifiée entre elles.

Nous pouvons alors préciser l'influence sur le temps de rétention, présentée par les trois paramètres: vitesses d'élévation de la température à l'entrée V_e et à la sortie

V_s de la colonne, longueur de la colonne, température initiale T_{00} . Dans chaque cas, nous ferons varier un seul de ces paramètres à la fois, en maintenant les deux autres constants.

Influence des vitesses d'élévation de la température V_e et V_s

Nous avons représenté la variation du temps de rétention des alcanes normaux en fonction de la valeur donnée à la vitesse V_e , en maintenant les valeurs des autres paramètres constantes dans la Figure 2 avec $L = 2$ m, $T_{00} = 70^\circ$, $V_s = 0.2^\circ/\text{sec}$; et dans la Figure 3 avec $L = 2$ m, $T_{00} = 70^\circ$, $V_s = 0.1^\circ/\text{sec}$.

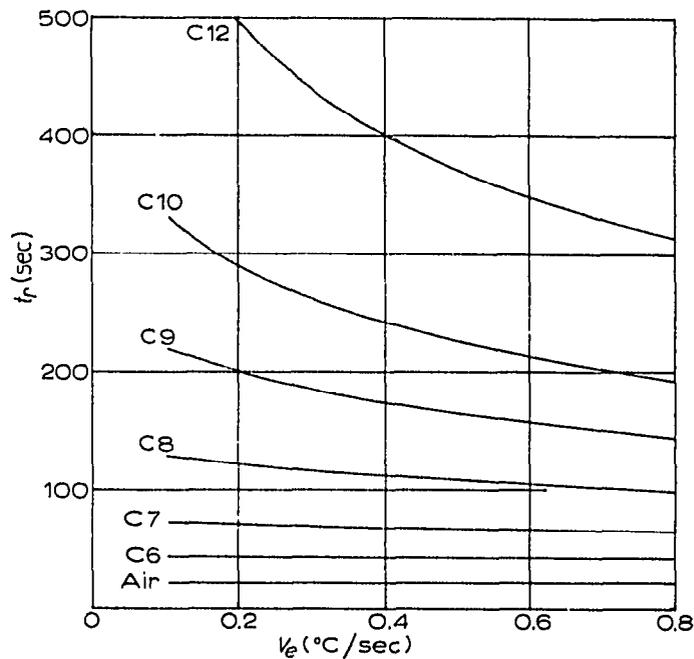
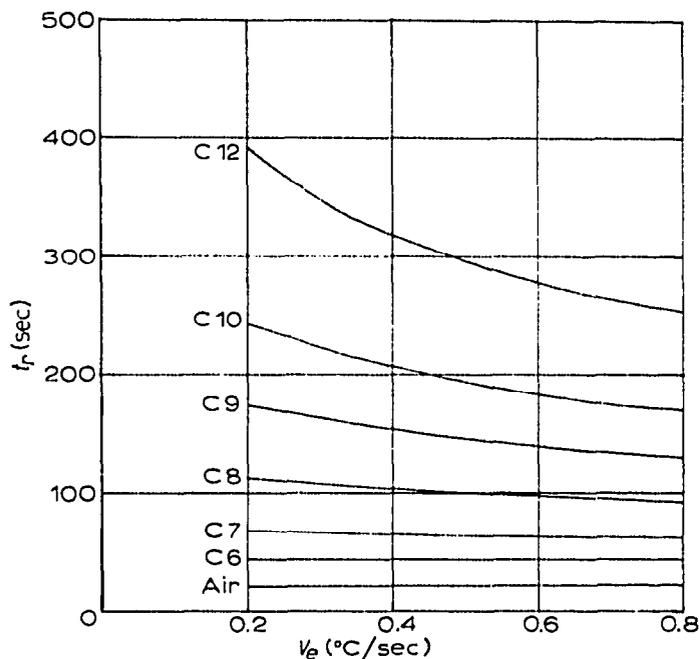


Fig. 2. Variation du temps de rétention des alcanes avec la valeur de la vitesse d'élévation de la température V_e à l'entrée de la colonne, avec $V_s = 0.2^\circ/\text{sec}$, $T_{00} = 70^\circ$, $L = 2$ m.

Fig. 3. Variation du temps de rétention des alcanes avec la valeur de la vitesse d'élévation de la température V_e à l'entrée de la colonne, avec $V_s = 0.1^\circ/\text{sec}$, $T_{00} = 70^\circ$, $L = 2$ m.

Ces deux figures permettent d'apprécier le gain de temps obtenu avec notre méthode vis à vis de la chromatographie à température programmée, puisque le temps de rétention obtenu avec cette dernière méthode apparaît en Fig. 2 pour $V_e = V_s = 0.2^\circ/\text{sec}$, et en Fig. 3 pour $V_e = V_s = 0.1^\circ/\text{sec}$.

D'autre part plusieurs résultats apparaissent évidents: Le temps de rétention de l'air est constant, conformément à la troisième hypothèse. Le temps de rétention des solutés les plus volatils décroît très faiblement en fonction de la valeur donnée à V_e . Par contre, fait intéressant, le temps de rétention des solutés les moins volatils dans le mélange injecté, voient leurs temps de rétention décroître de façon considérable lorsque V_e grandit.

Nous avons représenté sur la Figure 4, la variation du temps de rétention du *n*-décane avec la vitesse d'élévation V_s de la température à la sortie de la colonne, pour différentes valeurs de la différence des vitesses $V_e - V_s$ et en maintenant les deux autres paramètres constants: $L = 2$ m; $T_{00} = 70^\circ$.

Sur la Figure 4, la courbe 1, pour laquelle $V_e = V_s$, correspond à la chromatographie à température programmée. Les trois autres courbes représentent la variation du temps de rétention obtenu avec notre méthode. Il est ainsi possible d'apprécier le gain de temps permis par notre méthode sur la chromatographie à température programmée, et la variation de ce gain de temps avec la valeur donnée aux deux autres paramètres: V_s d'une part, et $(V_e - V_s)$ d'autre part.

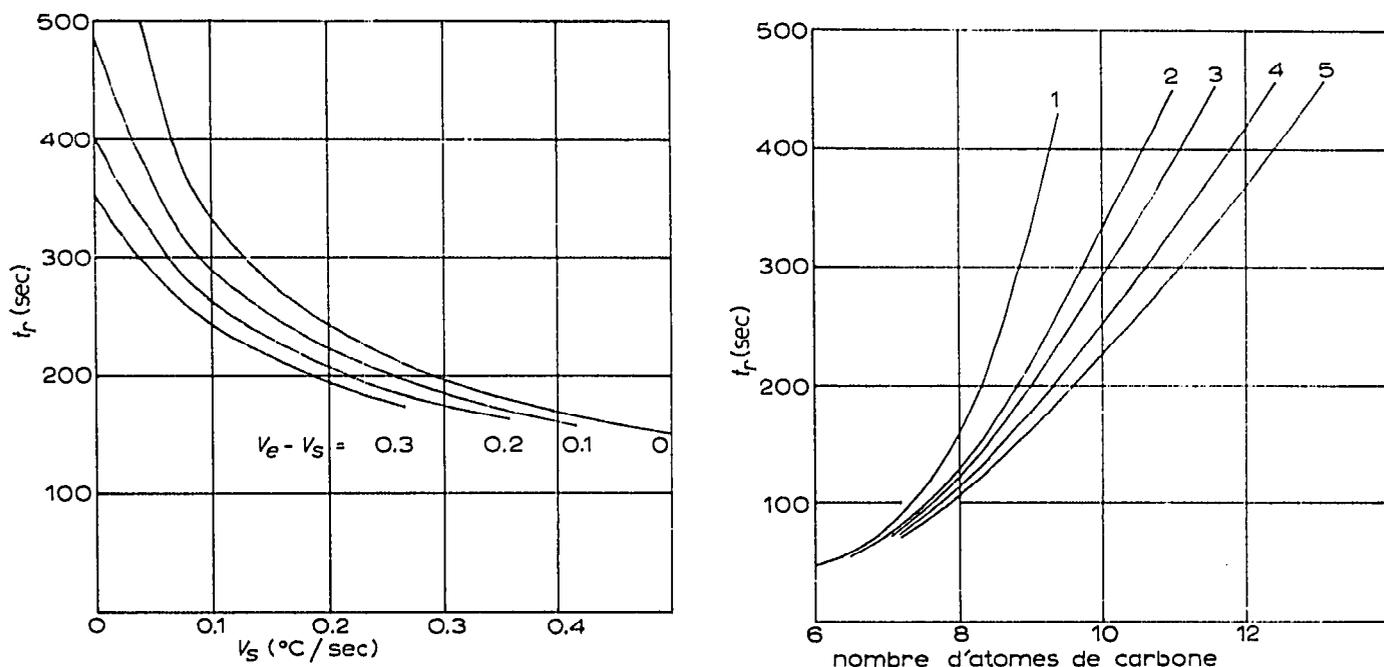


Fig. 4. Variation du temps de rétention du n -décane avec la valeur de la vitesse d'élévation de la température V_s à la sortie de la colonne, pour différentes valeurs de $V_e - V_s$. (1) $V_e - V_s = 0$; (2) $V_e - V_s = 0.1$; (3) $V_e - V_s = 0.2$; (4) $V_e - V_s = 0.3$. $T_{00} = 70^\circ$ et $L = 2$ m.

Fig. 5. Variation du temps de rétention des alcanes avec leur nombre d'atomes de carbone, avec $L = 2$ m et $T_{00} = 70^\circ$. (1) $V_s = V_e = 0$ (chromatographie isotherme à 70°); (2) $V_s = V_e = 0.1^\circ$ per sec (chromatographie à température programmée); (3) $V_s = 0.1, V_e = 0.2$ (méthode préconisée); (4) $V_s = 0.1, V_e = 0.3$; (5) $V_s = 0.1, V_e = 0.4$.

Les Figures 2 et 3 laissent déjà prévoir un ressèment des pics des solutés lorsque V_e croît. Nous avons précisé ce phénomène intéressant avec la Figure 5, où est représentés la variation du temps de rétention des alcanes normaux avec leur nombre d'atomes de carbone, en maintenant constants les valeurs: $L = 2$ m, $T_{00} = 70^\circ$. La courbe 1 correspond à la chromatographie isotherme réalisée à 70° , et la courbe 2 à la chromatographie à température programmée dont la vitesse d'élévation de la température est égale à 0.1° /sec. Les trois autres courbes représentent la variation des temps de rétention des alcanes obtenus avec notre méthode en maintenant V_s égale à 0.1° /sec et avec trois valeurs différentes de V_e .

Nous constatons d'une part que le temps de rétention de l'hexane est identique pour toutes les chromatographies, et d'autre part que la pente des courbes obtenues est plus faible avec notre méthode que dans le cas de la chromatographie à température programmée.

Influence de la longueur de la colonne

Nous avons représenté sur la Figure 6 la variation du temps de rétention des alcanes avec la longueur de la colonne, en maintenant $V_e = 0.4^\circ/\text{sec}$; $V_s = 0.2^\circ/\text{sec}$; $T_{00} = 70^\circ$.

Nous constatons la linéarité de la variation du temps de rétention de l'air avec la longueur de la colonne, et ceci résulte de la troisième hypothèse. Pour chaque alcane, la pente de la courbe obtenue décroît très vite lorsque L atteint des valeurs élevées, et ainsi la variation du temps de rétention avec la longueur de la colonne est moins rapide que la variation linéaire. D'autre part, la diminution de la valeur de la pente avec la longueur L est d'autant plus importante que la volatilité de l'alcane est plus faible. Ces deux conclusions rendent attrayante notre méthode de chromatographie, car il est possible de choisir une longueur de colonne suffisante pour permettre de séparer convenablement les premiers solutés, sans provoquer un allongement trop considérable du temps de rétention des derniers solutés élués du mélange.

Nous avons précisé ces conclusions en représentant sur la Figure 7, la variation du temps de rétention des alcanes avec leur nombre d'atomes de carbone, pour différentes valeurs de la longueur de la colonne, et en maintenant constantes les valeurs des autres paramètres: $T_{00} = 70^\circ$; $V_e = 0.4^\circ/\text{sec}$; $V_s = 0.2^\circ/\text{sec}$. Nous constatons ainsi le résultat intéressant que les courbes obtenues sont approximativement des droites parallèles. Ainsi, un allongement de la colonne a pour effet d'agrandir tous les temps de rétention des différents solutés d'une même valeur constante. Cette valeur constante de l'allongement des temps de rétention correspondant à un allongement unitaire de la colonne, diminue d'ailleurs au fur et à mesure que croît la longueur de la colonne.

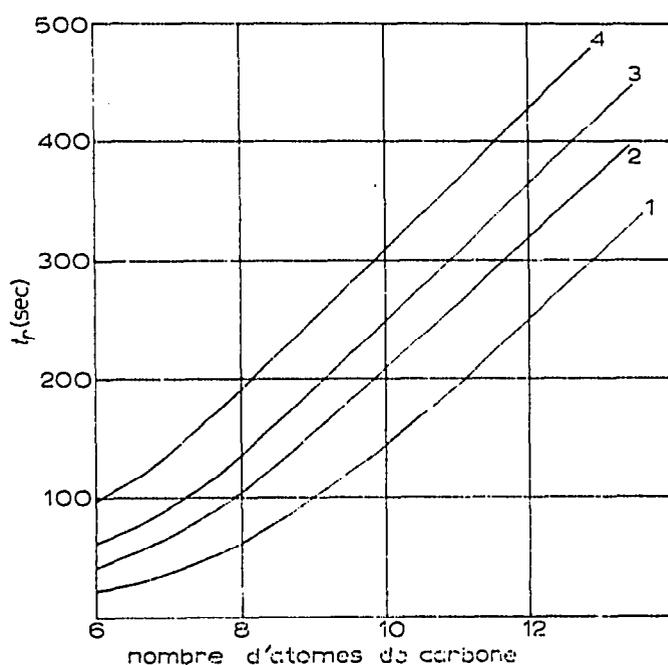
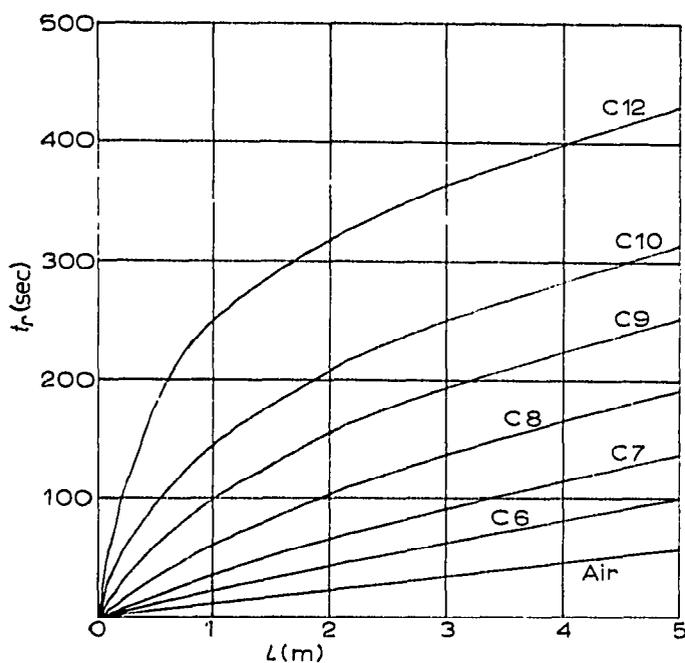


Fig. 6. Variation du temps de rétention des alcanes avec la longueur de la colonne. $T_{00} = 70^\circ$, $V_e = 0.4^\circ/\text{sec}$, $V_s = 0.2^\circ/\text{sec}$.

Fig. 7. Variation du temps de rétention des alcanes avec leur nombre d'atomes de carbone. $T_{00} = 70^\circ$, $V_e = 0.4^\circ/\text{sec}$, $V_s = 0.2^\circ/\text{sec}$. (1) $L = 1$ m; (2) $L = 2$ m; (3) $L = 3$ m; (4) $L = 4$ m.

Influence de la température initiale de la colonne

Sur la Figure 8 est représentée la variation du temps de rétention des alcanes avec la valeur donnée à la température initiale T_{00} , en maintenant constantes les valeurs des autres paramètres: $L = 2$ m; $V_e = 0.4^\circ/\text{sec}$; $V_s = 0.2^\circ/\text{sec}$. Nous constatons ainsi une décroissance très rapide du temps de rétention des alcanes avec la valeur donnée à la température T_{00} . Nous pouvons comparer sur la Figure 9 la variation du temps de rétention du *n*-décane lorsqu'il est élué d'une part en chromatographie isotherme à 70° , d'autre part avec la chromatographie à température programmée et avec une vitesse d'élévation de la température égale à $0.2^\circ/\text{sec}$ et enfin avec la méthode préconisée et avec $V_e = 0.4^\circ/\text{sec}$ et $V_s = 0.2^\circ/\text{sec}$. Nous constatons ainsi que l'influence du choix de la température initiale T_{00} sur la valeur du temps de rétention des solutés est bien moins important avec notre méthode.

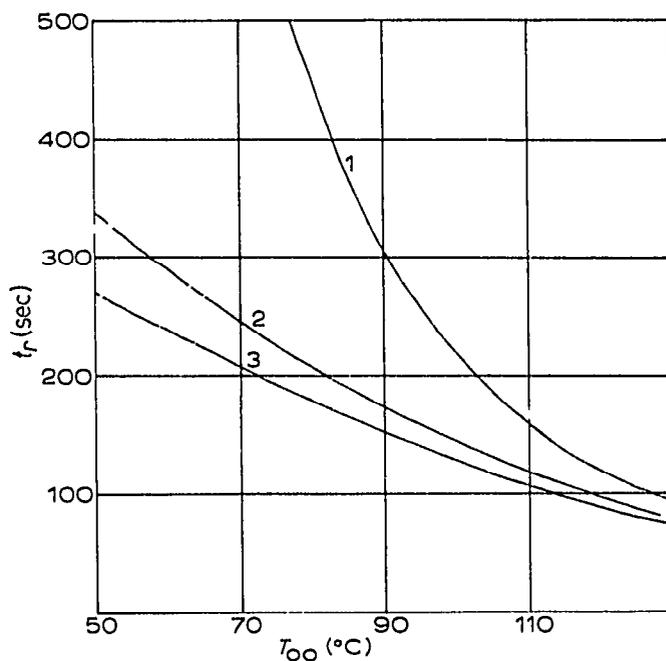
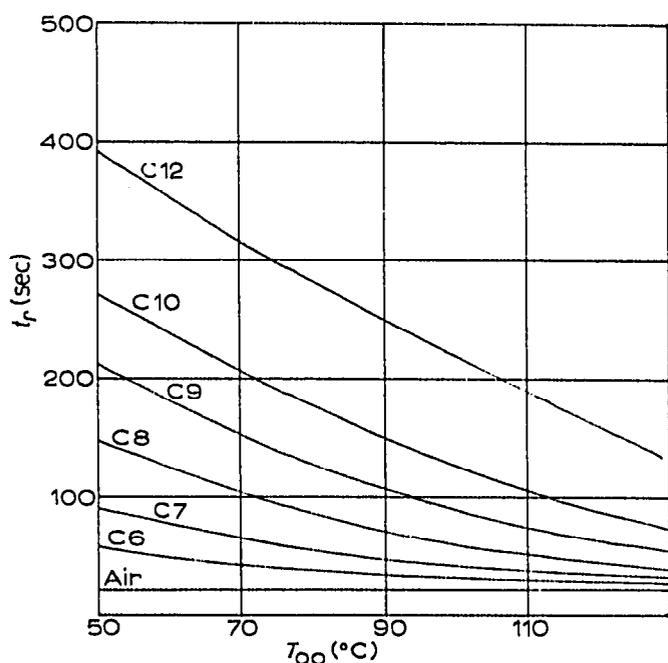


Fig. 8. Variation du temps de rétention des alcanes avec la valeur donnée à la température initiale T_{00} . $L = 2$ m, $V_e = 0.4^\circ/\text{sec}$, $V_s = 0.2^\circ/\text{sec}$.

Fig. 9. Variation du temps de rétention du *n*-décane avec la valeur donnée à la température T_{00} , lorsqu'il est élué avec une colonne de 2 m. (1) en chromatographie isotherme; (2) en chromatographie à température programmée avec une vitesse d'élévation de la température de $0.2^\circ/\text{sec}$; (3) avec la méthode préconisée et $V_s = 0.2^\circ/\text{sec}$ et $V_e = 0.4^\circ/\text{sec}$.

CONCLUSIONS

La méthode nouvelle qu'est la chromatographie avec programmation simultanée de la température et du gradient longitudinal de température, a été présentée, et la théorie de la rétention élaborée permet de calculer des temps de rétention conformes à l'expérience.

L'influence de chacun des paramètres sur le temps de rétention des solutés a été examinée, qu'il s'agisse de la longueur de la colonne, de la valeur de la température

initiale, ou des valeurs des vitesses d'élévation de la température à l'entrée et à la sortie de la colonne.

Pour conclure en définissant les avantages offerts par cette méthode, nous pouvons résumer les faits suivants: la méthode préconisée permet de réduire le temps de rétention d'une façon plus importante que la chromatographie à température programmée, et ceci d'une façon particulièrement attrayante puisque le temps de rétention des premiers solutés élués n'est pas réduit, alors que la réduction est d'autant plus grande que la volatilité des solutés est plus faible. Ainsi, on obtient un ressèment des pics des solutés qui ne porte pas préjudice à l'efficacité de séparation des premiers solutés. De plus, un allongement de la longueur de la colonne provoque un supplément de rétention sensiblement égal pour tous les solutés.

RÉSUMÉ

Cette méthode nouvelle de chromatographie est réalisée en utilisant simultanément une programmation de la température de la colonne, et une programmation du gradient longitudinal de température. La valeur négative du gradient signifie que la température est plus élevée à l'entrée de la colonne qu'à la sortie. Après avoir décrit un appareillage proposé, la théorie de la rétention des alcanes normaux a été élaborée. La variation du temps de rétention a été précisée en fonction des paramètres: longueur de la colonne, température initiale de la colonne, vitesse d'élévation de la température à l'entrée et à la sortie de la colonne.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. FATSCHER ET J.-M. VERGNAUD, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 268C (1969) 1039.
- 2 M. FATSCHER ET J.-M. VERGNAUD, *J. Chromatogr.*, 42 (1969) 297.
- 3 M. FATSCHER, M. H. GUERMOUCHE ET J.-M. VERGNAUD, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 269C (1969) 1640.
- 4 M. FATSCHER ET J.-M. VERGNAUD, *5ème Réunion Internationale sur les Méthodes de Séparation, Lausanne, 7-10 Octobre, 1969.*
- 5 M. COUDERT ET J. M. VERGNAUD, *6ème Symp. Int. Chromatogr. Electrophorèse, Bruxelles, 14-16 Septembre, 1970.*
- 6 M. COUDERT ET J.-M. VERGNAUD, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 270C (1970) 1000.
- 7 M. COUDERT ET J.-M. VERGNAUD, *J. Chromatogr.*, 54 (1971) 1.
- 8 A. A. ZHUKHOVITSKII, N. M. TURKEL'TAUB ET V. P. SCHVARTSMAN, *Dokl. Akad. Nauk U.S.S.R.*, 123 (1958) 1037.