

CHROM. 6053

UNE MÉTHODE DE CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE DE HAUT
POUVOIR DE RÉOLUTION, FACILE À AUTOMATISERLA CHROMATOGRAPHIE À PHASE RÉTROGRADE À TROIS
PRÉLÈVEMENTS

D. SOURIAU

*Département "Études Avancées et Programme", Direction des Études et Techniques Nouvelles du
Gaz de France, Paris (France)*

(Reçu le 31 décembre 1971; manuscrit modifié reçu le 27 mars 1972)

SUMMARY

*A gas chromatographic method with high resolving power, which can easily be automated:
reversed-phase chromatography with three collectors*

The fundamentals of a special method of gas chromatography are described. The solid phase, which is usually stationary, is made to retrograde and two differential detectors are connected at three points placed along the column. The device can be stabilised due to a simple control system and the percentage of a component present can be monitored continuously, or the full analysis of samples continuously taken may be obtained at very short intervals.

The resolving power of a column set up in this way is higher than that of the same column operated by the usual methods.

NOS BASES DE DÉPART

Depuis déjà plus de quinze ans FREUND *et al.*¹, BENEDEK ET SZEPESY^{2,3}, ou PICHLER ET SCHULZ⁴ ont présenté une méthode de chromatographie gazeuse préparative où la phase adsorbante, au lieu d'être "stationnaire" comme dans les colonnes habituelles, est animée d'un mouvement en sens contraire à celui du gaz vecteur.

En reprenant les notations de LITTLEWOOD¹⁰, considérons la masse de phase adsorbante par unité de longueur de la colonne. Cette masse adsorbante est ici animée d'une vitesse \dot{x} par rapport à la paroi, en sens inverse du débit volumique \dot{V} de gaz porteur entraînant un débit volumique \dot{U} de l'échantillon, que nous supposons un mélange des corps $a, b, \dots p$. Ainsi, pour les besoins de nos calculs ultérieurs nous définissons le gaz circulant dans la colonne comme un mélange de gaz porteur et des corps $a, b, \dots p$, à raison d'une masse $C_a, C_b, \dots C_p$ par unité de volumes.

A l'équilibre la phase adsorbante capterait une masse q_n du corps n par unité de masse, et la loi de Henry s'écrit :

$$q_n = \beta_n C_n$$

Cette équation reste valable en régime dynamique si les vitesses d'adsorption sont grandes. Le débit global massique de la colonne en corps n vaut donc

$$\dot{w}_n = C_n (\dot{V} - \beta_n m \dot{x}) \quad (1)$$

Cette formule n'est toutefois valable que si elle conduit à une valeur positive de \dot{w}_n ; si non

$$\dot{w}_n = 0 \text{ et } C_n = 0 \quad (2)$$

Le montage de FREUND *et al.*¹ et de BENEDEK ET SZEPESY^{2,3} permet par conséquent de diviser un échantillon en deux de façon continue; l'une des fractions comporte tous les composants assez adsorbés par la phase solide traversant la colonne pour circuler dans le sens de cette dernière; l'autre fraction comporte tous les composants assez peu adsorbés pour sortir avec le gaz porteur.

L'expérience montre que cette séparation n'est pas très précise, parce que ces auteurs se contentent de laisser tomber en chute libre la phase adsorbante composée de granulés de charbon actif. Même en supposant que ce charbon était originellement d'une granulométrie rigoureusement régulière, par attrition certains grains s'allègent en fonctionnement plus que d'autres et leur vitesse limite de chute devient plus faible, tandis que le gaz porteur entraîne des très fines particules de charbon. Néanmoins ce montage peut rendre des services en préparative.

Pour aller plus loin, il faut adopter des colonnes-révoluer comme celles décrites par BARKER ET HUNTINGTON⁵ ou par TARMASSO *et al.*^{6,7}. Elles sont composées de petits segments de colonne disposés en série autour d'un support tournant et reliés par un distributeur à des arrivées de fluides alimentaires fixes.

Si les tronçons de colonne étaient très courts et très nombreux, tout se passerait dans les colonnes-révoluer comme dans le montage décrit en premier lieu, mais avec une définition bien plus rigoureuse de la vitesse \dot{x} de la phase adsorbante. Or on peut montrer qu'il n'est pas nécessaire en fait que le nombre des tronçons soit tellement élevé pour que ce résultat soit atteint avec une bonne approximation. Si on arrive à vaincre les difficultés matérielles nouvelles amenées par la présence d'un distributeur tournant, les montages de BARKER ET HUNTINGTON⁵ ou de TARMASSO *et al.*^{6,7} présentent donc un avantage de précision sur celui de FREUND *et al.*¹ et BENEDEK ET SZEPESY^{2,3}, et ceci va nous permettre d'exploiter la colonne d'une façon assez particulière, par différence de composition.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Sur une colonne à phase rétrograde, effectuons en un point donné B , un soutirage de débit \dot{B} . Le débit de gaz porteur va passer en ce point de \dot{V} à $\dot{V} - \dot{B}$.

Si la formule 1 conduit pour un composant m de l'échantillon à une valeur positive de \dot{w} en amont du soutirage, elle conduit en général aussi à une valeur de \dot{w} positive en aval; la concentration C_n en corps n est alors la même dans le gaz situé dans la colonne en amont de la fuite, dans le gaz soutiré et dans le gaz situé dans la colonne

en aval de la fuite: la fuite n'a aucune action sur la composition du gaz circulant dans la colonne, même si la valeur de \dot{w} n'est que faiblement positive.

Si la formule 1 conduit en aval de la fuite pour un composant n de l'échantillon à une valeur négative, de si peu que ce soit, la formule 2 doit être appliquée; la fuite produit donc une discontinuité de composition du gaz circulant dans la colonne, puisque la teneur C_n en composant n de l'échantillon, qui était restée constante depuis l'injection de l'échantillon jusqu'à ladite fuite, devient brusquement nulle en aval.

La méthode d'exploitation que nous proposons, pour des colonnes d'un type déjà connu, repose entièrement sur cette discontinuité de composition autour d'une fuite⁸.

EXPLOITATION DE LA COLONNE

Il suffit alors de prélever un petit débit A en amont de B et un petit débit C en aval de B et d'installer un détecteur différentiel sur ces deux débits pour que l'indicateur y de ce capteur donne

$$y = \left[\sum_{n=a}^p C_n \right]_A - \left[\sum_{n=a}^p C_n \right]_C = C_m \quad (3)$$

On voit que si la vitesse \dot{x} de rétrogradation de la colonne varie continûment de 0 à X , le détecteur différentiel donne une série de pics correspondant à chacun des composants a, b, \dots, p , la hauteur des pics (et non leur surface) étant proportionnelle à C_a, C_b, \dots, C_p .

On peut automatiser l'appareil et supprimer l'effet d'une dérive progressive des qualités du garnissage de la colonne en plaçant un second détecteur différentiel sur les prélèvements B et C qui fournit une donnée supplémentaire z (voir Fig. 1).

Le rapport z/y des indications des deux indicateurs, soit

$$\frac{z}{y} = \frac{\left[\sum_{n=a}^p C_n \right]_B - \left[\sum_{n=a}^p C_n \right]_C}{\left[\sum_{n=a}^p C_n \right]_A - \left[\sum_{n=a}^p C_n \right]_C} \quad (4)$$

varie de 1, valeur qu'il prend pendant la période de croissance de y , à 0 pendant sa période de décroissance, si bien qu'en réglant la vitesse \dot{x} de la colonne en fonction de z avec pour valeur de consigne $z = 1/2$, y se stabilise à sa valeur maximale correspondant au milieu de la vague. Entre deux pics le rapport z/y , en principe indéterminé, retourne en fait de 0 à 1.

Avec ce montage, l'appareil donne en permanence la teneur C_m de l'échantillon en corps m .

Un autre système d'exploitation automatique du montage (voir Fig. 2) consiste à envoyer en permanence y dans un enregistreur à bande déroulante, et à déclencher l'application de la plume sur le papier seulement quand $z = 1/2$ par valeur décroissante. La vitesse \dot{x} de la colonne variant lentement de 0 à X à la commande d'une horloge, puis s'annulant brusquement et augmentant de nouveau jusqu'à X , etc. ..., l'enregistreur trace par points une courbe $C_m = f(t)$ pour chaque composant de l'échantillon; la seule difficulté est d'identifier ces courbes, et d'étalonner l'appareil pour chacun de ces corps, surtout s'il apparaît une courbe nouvelle lors de la sur-

veillance d'un échantillon prélevé en permanence sur une installation industrielle, par suite de l'apparition d'un composant non prévu à l'avance.

POUVOIR DE RÉOLUTION

Pour calculer le pouvoir de résolution nous devons examiner ce qui se passe lorsque la vitesse de transfert de matière entre phase adsorbée et phase gazeuse n'est plus très grande. Appelons x l'abscisse curviligne d'un point courant de la colonne. Le bilan-matière pendant un temps dt dans un petit segment dx de colonne, pour le corps n s'écrit (en omettant l'indice n qui surchargerait l'écriture) pour le gaz

$$\dot{V} C dt = V (C + \frac{\partial C}{\partial x} dx) dt - K (\beta C - q) m dx dt + \frac{\partial C}{\partial t} a dx dt \quad (5)$$

K étant la vitesse d'adsorption suivant LITTLEWOOD¹⁰ et pour le solide

$$\dot{x} m (q + \frac{\partial q}{\partial x} dx) dt - K (\beta C - q) m dx dt = \dot{x} m q dt + \frac{\partial q}{\partial t} m dx dt \quad (6)$$

d'où, en tirant q de la première équation et en portant sa valeur dérivée dans la seconde

$$(m \dot{x} \beta - V) \frac{\partial C}{\partial x} - (m \beta + \frac{a}{K}) \frac{\partial C}{\partial t} - \frac{1}{K} (a \dot{x} - V) \frac{\partial^2 C}{\partial x \partial t} - \frac{\dot{x} \dot{V}}{K} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{a}{K} \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} = 0 \quad (7)$$

Cette équation se simplifie en régime permanent

$$(m \dot{x} \beta - V) \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\dot{x} \dot{V}}{K} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad (8)$$

avec

$$K (\beta c - q) - \frac{\dot{V}}{m} \frac{\partial C}{\partial x} = 0. \quad (9)$$

Sa solution avec P et Q comme constantes d'intégration est:

$$C = P \frac{\dot{x} \dot{V}}{K (m \dot{x} - \dot{V})} e^{K \frac{m \beta \dot{x} - \dot{V}}{\dot{x} \dot{V}} x} + Q \quad (10)$$

$$q = \frac{P \dot{V}}{K m} \left(\frac{m \beta \dot{x}}{m \beta \dot{x} - \dot{V}} - 1 \right) e^{K \frac{m \beta \dot{x} - \dot{V}}{\dot{x} \dot{V}} x} + Q \quad (10)$$

On voit que si $m \dot{x} - \dot{V}$ est négatif, c tend rapidement vers des valeurs très petites après la fuite, mais ne s'annule jamais complètement sur une longueur finie L (appelons η l'erreur relative correspondante):

$$L = \frac{\dot{x} \dot{V}}{K (m \beta \dot{x} - \dot{V})} \log \eta \quad (11)$$

En conséquence deux corps m et n ayant des coefficients de partage voisins ne sont séparés que si

$$\dot{V} > \frac{\beta_n}{\beta_m - \beta_n} (A + B + C) \tag{I2}$$

A , B et C étant le débit des détecteurs A , B et C .

Puisque l'asservissement stabilisant la colonne assure la relation

$$\beta m \dot{x} - \dot{V} = A + 0.5 B \tag{I3}$$

on voit que si $A = B = C$, il faut que

$$L > 2 \frac{\dot{x}}{K} \frac{\beta_n}{\beta_m - \beta_n} \log \eta \tag{I4}$$

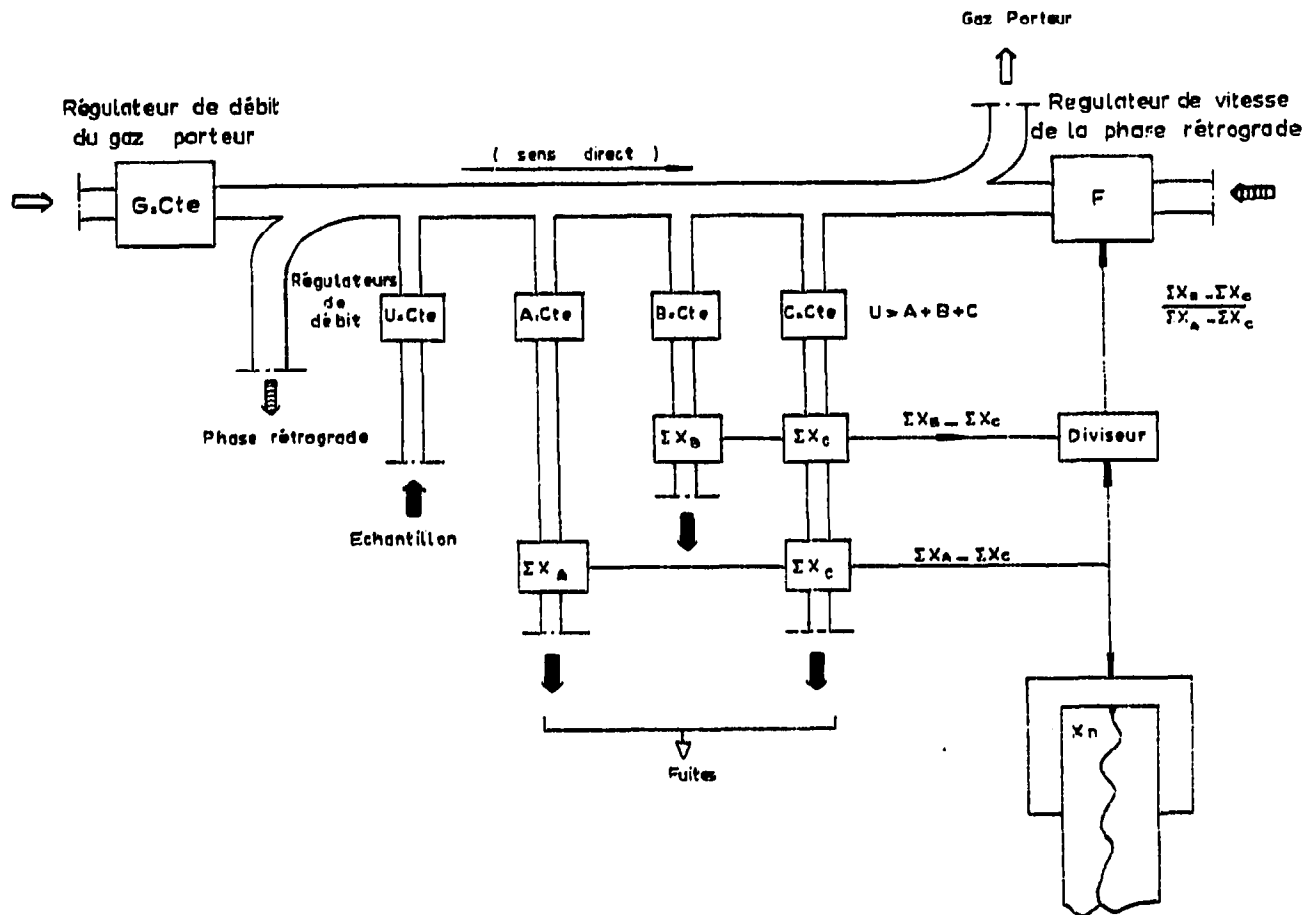


Fig. 1. Dosage continu d'un composant pas différence. La colonne de chromatographie est schématisée par le conduit horizontal, portant à gauche le régulateur de débit de gaz porteur, et à droite le régulateur de vitesse de la phase rétrograde.

Entre la sortie de phase rétrograde, à gauche, et la sortie de gaz porteur, à droite, on voit, régulièrement espacés, l'entrée continue de l'échantillon, puis les trois prélèvements.

Un détecteur différentiel est placé sur les prélèvements B et C et donne directement la variation de la propriété mesurée par le détecteur entre B et C, $\Sigma X_B - \Sigma X_C$; un second détecteur différentiel basé sur la mesure de la même propriété, placé sur les prélèvements A et C, donne $\Sigma X_A - \Sigma X_C$. Cette dernière grandeur est d'une part inscrite en bas et à droite, sur un enregistreur à bande déroulante, d'autre part comparée à $2(\Sigma X_B - \Sigma X_C)$ par le "Diviseur": si elle est plus grande, le diviseur donne l'ordre au régulateur F de diminuer la vitesse de la phase rétrograde; si elle est plus petite, l'effet du régulateur s'inverse.

Dans ces conditions l'enregistreur inscrit en permanence la valeur de X_n pour un même composant de l'échantillon prélevé de façon continue, même si les propriétés du garnissage dérivent dans le temps.

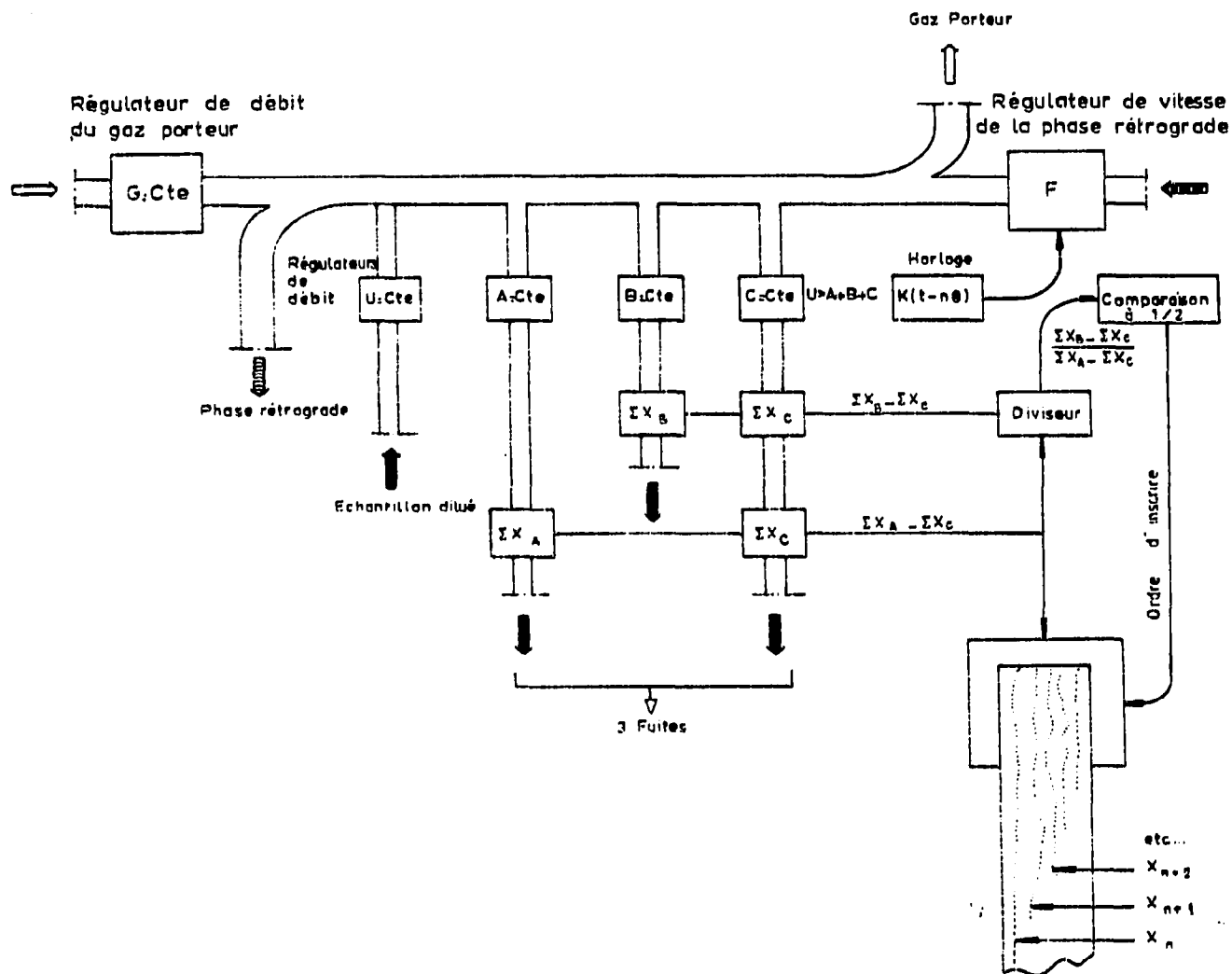


Fig. 2. Analyse automatique quasi-continue. La colonne, les détecteurs, enregistreurs, régulateurs, sont disposés de la même façon que sur la Fig. 1, mais exploités autrement. De plus une horloge est ajoutée au montage. Elle donne au régulateur de vitesse de la phase rétrograde une valeur de consigne augmentant linéairement avec le temps; puis retombant brusquement à zéro, puis augmentant de nouveau, etc., en dents de scie.

Au lieu d'appuyer en permanence sur le papier, la plume de l'enregistreur ne le fait que sur ordre donné par le diviseur lorsque

$$\Sigma X_A - \Sigma X_C \text{ est égal à } 2[\Sigma X_B - \Sigma X_C]$$

Dans ces conditions l'enregistreur trace autant de courbes pointillées que de composant séparable de l'échantillon, chacune indiquant la teneur d'un composant; le numéro de chaque composant peut être repéré en augmentant la vitesse de déroulement du papier, pour rendre perceptible l'ordre dans lequel les courbes sont tracées; en général on n'effectuera cette opération que s'il apparaît une courbe nouvelle, correspondant à un composant dont la teneur était jusqu'alors trop faible pour qu'il soit séparé. Le montage permet donc de surveiller une manipulation de chimie de longue durée, sans laisser échapper des composants imprévus ou de présence fugitive.

ce qui permet d'évaluer la taille à donner à la colonne pour obtenir une résolution donnée.

Pour fixer les idées on peut calculer que pour séparer la 2,5-xylydine de la 2,6-xylydine sur squalane correspondant à

$$\frac{\beta_n}{\beta_m - \beta_n} = 450 \quad (15)$$

avec des détecteurs demandant un débit $\dot{A} = 1 \text{ cm}^3/\text{min}$ avec un facteur de précision de 10^{-4} , il faut un débit de gaz porteur $\dot{V} = 900 \text{ cm}^3/\text{min}$ et une vitesse de rétrogradation du garnissage adsorbant $\dot{x} = 110 \text{ cm}^3/\text{min}$; la section de la colonne doit atteindre environ 0.4 cm^2 . La longueur entre le point d'injection du porteur et la première fuite A , ou entre A et B , ou entre B et C , ou entre C et la sortie serait de 1 m , et la longueur totale de la colonne, rinçage compris, de 6 m , donc relativement faible pour un tel pouvoir de résolution.

Nous ne nous étendrons pas sur les autres causes d'erreur. En effet la principale est le nombre limite de segments élémentaires entre deux trous du distributeur relié à la colonne; les calculs d'erreur sont trop longs pour être exposés ici, mais montrent qu'il est inutile de prévoir dans l'exemple précédent des tronçons élémentaires d'une longueur inférieure à 10 cm .

Signalons seulement que la diffusion longitudinale de l'échantillon dans le gaz porteur n'a pratiquement aucune influence. La forme des pics n'ayant aucun rapport avec le régime (continu) d'injection de l'échantillon, une des causes importante⁹ d'erreur sur les colonnes exploitées de façon habituelle se trouve *ipso-facto* éliminée.

RÉSUMÉ

On décrit le principe d'une méthode particulière de chromatographie gazeuse, consistant à faire rétrograder la phase solide habituellement stationnaire, et à placer deux détecteurs différentiels branchés en trois points échelonnés sur la colonne. L'appareil obtenu peut être stabilisé grâce à un asservissement simple et donne soit en continu la teneur en un composant, soit à intervalles rapprochés répétitifs l'analyse complète d'un échantillon prélevé de façon continue.

On montre que le pouvoir de résolution d'une colonne ainsi équipée est supérieur à celui que donnerait la même colonne exploitée suivant les méthodes habituelles.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. FREUND, P. BENEDEK, A. LASLO ET L. SZEPESY, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 14 (1958) 3.
- 2 P. BENEDEK ET L. SZEPESY, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 14 (1958) 19.
- 3 P. BENEDEK ET L. SZEPESY, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 14 (1958) 30.
- 4 H. PICHLER ET H. SCHULZ, *Brennst.-Chem.*, 39 (1958) 148.
- 5 P. E. BARKER ET D. H. HUNTINGTON, *J. Gas Chromatogr.*, 4 (1966) 59.
- 6 D. DINELLI, S. POLEZZO ET M. TARAMASSO, *J. Chromatogr.*, 7 (1962) 477.
- 7 M. TARAMASSO, F. SALLUSTO ET A. GUERRA, *J. Chromatogr.*, 20 (1965) 226.
- 8 SERVICE NATIONAL DIT GAZ DE FRANCE, *Brev. Fr.*, 1,498,607, 7 septembre 1966.
- 9 G. GUIOCHON, L. JACOB ET P. VALENTIN, *J. Chem. Phys.*, 66 (1966) 1097.
- 10 A. B. LITTLEWOOD, *Gas Chromatography*, 1962.

J. Chromatogr., 72 (1972) 241-247