

CHROM. 7115

CHROMATOGRAPHIE AVEC INVERSION DU SENS DU GAZ VECTEUR ET PROGRAMMATION LINÉAIRE DE LA TEMPÉRATURE DURANT L'INVERSION

KHÉLIFA ABDEDDAÏM, ROBERT GRANGER, NORBERT LIBERMAN et JEAN-MAURICE VERGNAUD

U.E.R. de Sciences, Université de Saint-Étienne, 23 Rue du Docteur Paul Michelon, 42100-Saint-Étienne (France)

(Reçu le 20 juin 1973; manuscrit modifié reçu le 17 octobre 1973)

SUMMARY

Gas chromatography with backflushing coupled with linear temperature programming

A new application of backflushing of gas flow is proposed for gas phase chromatography. It may be defined as a two-stage operation. The first stage uses a carrier gas flow running in the usual direction while the column is isothermal; in the second stage, the gas flow is reversed, and the temperature of the column is programmed with a constant rate.

The theory of retention of solutes is presented. The effect of various parameters is specified: rate of linear programming temperature, time of backflushing. The advantages of this technique over classical backflushing gas chromatography are demonstrated: decreased retention times and peak skew.

INTRODUCTION

La chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur, appelée plus communément "chromatographie avec backflushing", est une méthode connue déjà depuis plus de dix ans^{1,2}. Selon le principe de cette méthode, les solutés les plus volatils sont élusés de la façon habituelle avec le sens direct du gaz vecteur; puis au bout du temps appelé "temps de backflushing", le sens du gaz vecteur est inversé rapidement, et les solutés les moins volatils vont alors sortir à l'entrée de la colonne qui joue provisoirement le rôle de sortie (Fig. 1a). Les avantages de cette méthode sont de deux sortes: d'abord le temps de rétention des solutés qui ont subi le "backflushing" est sensiblement égal au double du "temps de backflushing", quelque soit leur volatilité, fait qui provoque donc un gain de temps considérable sur la méthode classique. Et enfin, le second avantage qui résulte en fait du premier, est que les solutés peu volatils se trouvent assez bien réunis en un seul pic, ce pic étant un peu élargi lorsque les solutés sont doués d'une volatilité très différente.

La "chromatographie avec backflushing" était employée jusqu'à ce jour de

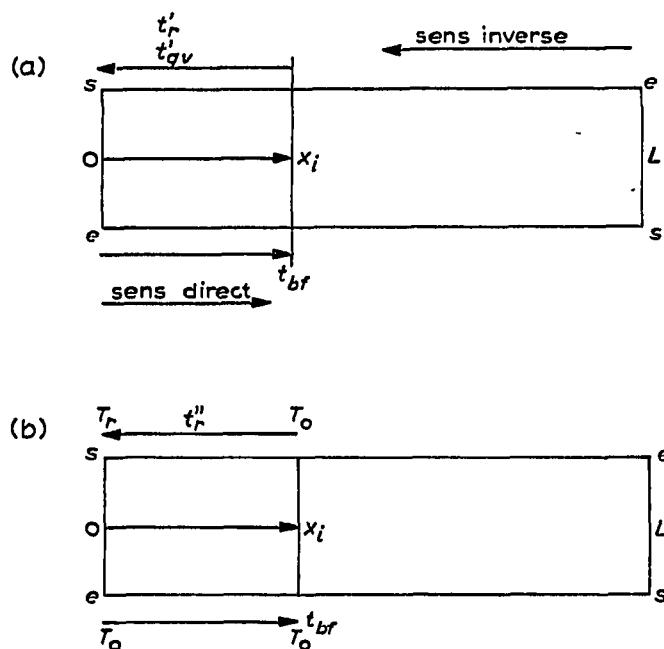


Fig. 1. (a) Schéma de la colonne de "chromatographie avec backflushing isotherme". (b) Schéma de la colonne de "chromatographie avec backflushing" et programmation de température durant l'inversion du sens du gaz vecteur.

façon isotherme, mais nous pensons qu'elle peut trouver un avantage à fonctionner couplée en partie avec la programmation de température³.

Ainsi, le principe de la méthode que nous préconisons, appelée "chromatographie couplant le backflushing et la programmation de température", est celui-ci: durant le sens direct du gaz vecteur, la chromatographie est isotherme; mais dès que le "temps de backflushing" est atteint, simultanément le sens du gaz vecteur est inversé et la programmation de la température de la colonne est mise en route (Fig. 1b). Pour cette étude, nous avons choisi une vitesse de l'élévation de la température constante.

Afin de bien préciser les possibilités offertes par cette méthode, après avoir élaboré la théorie de la rétention des solutés, nous avons examiné le rôle joué vis à vis de la rétention d'alcanes normaux par les deux paramètres importants, qui sont: le "temps de backflushing" et la vitesse de la programmation de la température.

PARTIE THÉORIQUE

Nous formulerons les hypothèses simplificatrices suivantes: (i) Le gaz vecteur se comporte comme un gaz parfait. (ii) Le régime de propagation du gaz vecteur est lamininaire et sa vitesse linéaire est définie par la loi de Darcy. (iii) L'inversion du sens du gaz vecteur est réalisée instantanément, au temps t_{bf} . (iv) L'équilibre thermodynamique de l'interaction soluté-solvant est réalisé. (v) Durant la programmation de la température, la vitesse d'élévation de la température est constante. (vi) L'équilibre thermique est toujours atteint.

La vitesse d'élution d'un soluté de facteur de rétention R_f , est proportionnelle à la vitesse linéaire de propagation du gaz vecteur U_x à l'abcisse x et au temps t :

$$\frac{dx}{dt} = U_x \cdot R_f \quad (1)$$

En tenant compte de la première hypothèse, le gaz vecteur obéit à la relation de Boyle-Mariotte qui peut être présentée sous la forme:

$$U_x \cdot P_x = U_s \cdot P_s \quad (2)$$

U_x et U_s représentant la valeur de la vitesse linéaire du gaz vecteur à l'abcisse x , et à la sortie de la colonne à l'abcisse L , et P_x et P_s représentant la valeur locale de la pression du gaz vecteur à l'abcisse x et à la sortie de la colonne.

Avec la deuxième hypothèse, la valeur de la pression P_x à l'abcisse x est définie par la relation classique

$$P_x = \left[P_e^2 - \frac{x}{L} (P_e^2 - P_s^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

en appelant P_e la pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne.

Propagation isotherme avec le sens direct du gaz vecteur

En chromatographie isotherme, le terme R_f de l'éqn. 1 est indépendant de l'abcisse pour un couple soluté-solvant déterminé; le temps nécessaire au soluté pour parcourir la portion de la colonne comprise entre les abcisses x_1 et x_2 est alors donné par l'intégrale de l'éqn. 4:

$$t_{x_1}^{x_2} = \frac{1}{R_f} \cdot \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{U_x} \quad (4)$$

En intégrant l'intégrale de l'éqn. 4 entre les bornes 0 et L , après avoir tenu compte des relations 2 et 3, on obtient le temps de rétention du soluté t_r élue en chromatographie isotherme classique, avec le sens direct du gaz vecteur:

$$t_r = \frac{2 \cdot L}{3 \cdot R_f \cdot U_s \cdot P_s} \cdot \frac{P_e^3 - P_s^3}{P_e^2 - P_s^2} \quad (5)$$

Le temps t_{bf} nécessaire au soluté pour parcourir l'abcisse x , est obtenu en intégrant l'éqn. 4 en choisissant les bornes d'intégration 0 et x :

$$t_{bf} = \frac{2 \cdot L}{3 \cdot R_f \cdot U_s \cdot P_s} \cdot \frac{P_e^3 - \left[P_e^2 - \frac{x}{L} (P_e^2 - P_s^2) \right]^{\frac{3}{2}}}{P_e^2 - P_s^2} \quad (6)$$

Propagation isotherme avec le sens inverse du gaz vecteur

Au temps t_{bf} , on inverse le sens du gaz vecteur, en appliquant à la nouvelle entrée de la colonne une pression du gaz vecteur égale à P_e .

Le temps t'_r , nécessaire pour que le soluté parcourt la longueur x de la colonne en sens inverse, est obtenu en intégrant l'éqn. 4 entre les bornes $L - x$ et L :

$$t'_r = \frac{2 \cdot L}{3 \cdot R_f \cdot U_s \cdot P_s} \cdot \frac{\left[P_s^2 + \frac{x}{L} (P_e^2 - P_s^2) \right]^{3/2} - P_s^3}{P_e^2 - P_s^2} \quad (7)$$

Et le temps t'_{gv} nécessaire au gaz vecteur pour parcourir la longueur x de la colonne en sens inverse, est évidemment égal à :

$$t'_{gv} = \frac{2 \cdot L}{3 \cdot U_s \cdot P_s} \cdot \frac{\left[P_s^2 + \frac{x}{L} (P_e^2 - P_s^2) \right]^{3/2} - P_s^3}{P_e^2 - P_s^2} \quad (8)$$

Propagation avec le sens inverse du gaz vecteur et avec la programmation de température

Le temps de séjour du soluté dans une phase est proportionnel à sa probabilité de présence. R_f étant la probabilité de présence du soluté dans la phase gazeuse, on a donc:

$$\frac{t_r - t_{gv}}{t_{gv}} = \frac{1 - R_f}{R_f} \quad (9)$$

De plus le temps de séjour du soluté dans la phase liquide est déterminé par la relation connue

$$t_r - t_{gv} = t_{gv} \cdot \frac{N_l}{N_{gv}^0} \cdot \exp \frac{\Delta \bar{G}_v^0}{R \cdot T} \quad (10)$$

N_l étant le nombre de moles de solvant situé dans la phase stationnaire; N_{gv}^0 étant le nombre de moles de gaz vecteur situé dans la colonne lorsque la pression est uniforme et égale à 1 atm; $\Delta \bar{G}_v^0$ étant l'enthalpie libre standard de vaporisation du soluté situé dans la solution, à la température absolue T ; et R étant la constante des gaz parfaits.

En se rappelant que l'enthalpie libre ΔG_v^0 est reliée à l'enthalpie ΔH_v^0 , et à l'entropie ΔS_v^0 par:

$$\Delta G_v^0 = \Delta H_v^0 - T \cdot \Delta S_v^0 \quad (11)$$

on obtient alors la valeur du facteur de rétention R_f avec la température

$$R_f = \left[1 + A \cdot \exp \frac{\Delta \bar{H}_v^0}{R \cdot T} \right]^{-1} \quad (12)$$

en posant:

$$A = t_{gv} \cdot \frac{N_l}{N_{gv}^0} \cdot \exp - \frac{\Delta \bar{S}_v^0}{R} \quad (13)$$

La programmation de la température étant linéaire, la vitesse b d'élévation de la température est évidemment:

$$\frac{dT}{dt} = b \quad (14)$$

L'équation différentielle fondamentale 1, en considérant les variables temps, t , et température, T , peut s'écrire comme suit:

$$\int_{L-x}^L \frac{dx}{U_x} = \frac{1}{b} \cdot \int_{T_0}^{T_r} R_f \cdot dT \quad (15)$$

L'intégration du premier membre de l'éqn. 15 permet, en remplaçant R_f par sa valeur obtenue dans la relation 12, d'obtenir l'équation fondamentale 16

$$t'_{\text{av}T_0} = \frac{1}{b} \cdot \int_{T_0}^{T_r} \left(1 + A \cdot \exp \frac{\Delta H_v^0}{R \cdot T} \right) dT \quad (16)$$

dans laquelle $t'_{\text{av}T_0}$ est le temps nécessaire au gaz vecteur pour parcourir en sens inverse la longueur x de la colonne à la température T_0 et T_0 et T_r sont respectivement la température de la chromatographie isotherme, et la température de rétention du soluté considéré.

Remarquons que, plus précisément, le temps de rétention du gaz vecteur est une fonction de la température à laquelle a lieu l'élation. En effet, la valeur du temps de rétention du gaz vecteur est proportionnelle à la valeur de la viscosité du gaz vecteur, selon la relation connue:

$$t_{\text{av}} = \frac{4 \cdot \eta \cdot L^2}{3 \cdot K} \cdot \frac{P_e^3 - P_s^3}{(P_e^2 - P_s^2)^2} \quad (17)$$

Or la viscosité d'un gaz est une fonction de la température que l'on peut représenter sous la forme:

$$\frac{\eta_T}{\eta_{T_0}} = \left(\frac{T_0}{T} \right)^N \quad (18)$$

Ainsi, si l'on maintient constantes la valeur de la pression du gaz vecteur P_e à l'entrée et P_s à la sortie, on obtient, en combinant les relations 17 et 18:

$$t'_{\text{av}T} = t'_{\text{av}T_0} \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^N \quad (19)$$

Et l'équation fondamentale 16 peut alors s'écrire sous la forme plus générale et plus précise:

$$t'_{\text{av}T_0} = \frac{T_0^N}{b} \int_{T_0}^{T_r} \left(1 + A \cdot \exp \frac{\Delta H_v^0}{R \cdot T} \right) \cdot T^{-N} \cdot dT \quad (20)$$

L'intégrale de l'éqn. 20 est transcendante, mais elle peut être résolue de façon numérique, et il est possible ainsi de calculer la borne T_r si l'on connaît tous les autres paramètres.

Le temps t'' que met le soluté à ressortir de la colonne en sens inverse, peut

être aisément calculé par la relation 21 que l'on obtient en intégrant l'équation différentielle 14:

$$t''_r = \frac{T_r - T_0}{b} \quad (21)$$

Remarquons que notre calcul concernant la programmation de température tient compte d'études réalisées précédemment par différents auteurs⁴⁻⁶.

DESCRIPTION DES CONDITIONS OPÉRATOIRES

Nous décrirons dans ce chapitre les conditions opératoires de la chromatographie, les caractéristiques des solutés choisis, et enfin la méthode de calcul.

Le mode de chauffage employé n'est pas celui qui est prévu sur l'appareil, car il est responsable d'un retard de l'élévation de la température due à la grande inertie thermique de l'air pulsé qui assure le transfert thermique. Nous avons donc réalisé notre programmation linéaire de la température avec le même système que nous avons décrit précédemment⁷. Ainsi, un fil électrique résistant et enveloppé dans une gaine souple isolante Rhodorsil (Prolabo, Rhône-Poulenc, France) est enroulé de façon uniforme autour de la colonne. Ce fil électrique est alimenté en courant alternatif dont la loi de variation avec le temps est déterminée préalablement de façon expérimentale.

La pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne est maintenue, lorsque la température varie. En réalisant plusieurs chromatographies isothermes à différentes températures, nous avons pu déterminer la valeur du coefficient N qui apparaît dans les éqn. 18 et 19. La valeur de N ainsi obtenue est égale à 0.7 et coïncide bien avec les valeurs annoncées par plusieurs auteurs⁴⁻⁹.

Caractéristiques des solutés

Les solutés choisis sont les alcanes normaux dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre six et dix: hexane, heptane, octane, nonane et décane.

Nous avons mesuré les valeurs du facteur de rétention R_f de ces solutés à différentes températures, et nous avons pu ainsi calculer à partir de ces valeurs expérimentales les valeurs des coefficients A et H^0_v , qui apparaissent dans l'éqn. 12. Ces différentes valeurs sont réunies dans le Tableau I, ainsi que les valeurs de R_f mesurées à 333°K.

TABLEAU I
CARACTÉRISTIQUES THERMODYNAMIQUES DES SOLUTÉS

	Hexane	Heptane	Octane	Nonane	Decane
R_f 333°K	0.291	0.1375	0.0593	0.0246	0.00982
$A \cdot 10^{-5}$	22.8	14.34	7.59	4.29	2.21
ΔH^0_v , cal/mole	6112	7107	8157	9157	10,235

Calcul numérique

Les éqn. 16 et 20 sont transcendantes, et la limite d'intégration T_r est obtenue de façon numérique par la méthode des trapèzes, en utilisant un ordinateur Iris 50 (CII, Paris, France).

Les valeurs calculées des temps de rétention d' alcanes normaux élus avec

des conditions opératoires particulièrement intéressantes ont été comparées aux valeurs expérimentales des temps de rétention mesurées dans les mêmes conditions. Nous avons ainsi pu constater une excellente concordance entre ces valeurs expérimentales et calculées.

Conditions opératoires de chromatographie

Le chromatographe Modèle F₇ de Perkin-Elmer (Norwalk, Conn., U.S.A.) avec catharomètres est utilisé. Les conditions opératoires sont: gaz vecteur, hélium; pression entrée, 1.68 atm; pression sortie, 1 atm; colonne, acier inoxydable, longueur 2 m, diamètre intérieur 4 mm; support, Chromosorb P 80-100 mesh; solvant, squalane 5%.

La température de la colonne à chaque instant, et notamment la température de rétention est enregistrée. Elle est déterminée avec un thermocouple chromel-alumel placée dans un petit puits dans la colonne, près de la sortie, et la tension est mesurée avec un montage en opposition, avec un potentiomètre et une pile étalon. La précision est de l'ordre de 1/5 de degré.

Le débit du gaz vecteur est mesuré à la sortie de la colonne avec un débitmètre à bulle de savon. La pression est maintenue constante avec un manomètre à double détente Doxabloc (Air Liquide, Paris, France) et elle est mesurée avec un manomètre à mercure.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les résultats expérimentaux sont présentés sous la forme de temps de rétention, et nous introduirons aussi les températures de rétention dans le cas où la programmation de température fonctionne.

Nous proposons l'examen en premier lieu des temps de rétention des solutés élués avec la "chromatographie avec backflushing isotherme"; puis, en second lieu des températures de rétention et des temps de rétention des solutés élués avec la méthode de "chromatographie couplant le backflushing et la programmation de température". Il est intéressant dans le second cas de préciser l'influence du temps de backflushing, et de la vitesse de l'élévation de la température.

"Chromatographie avec backflushing isotherme"

Les cinq alcanes normaux compris entre l'hexane et le décane ont été élués avec les conditions opératoires suivantes: Température de la colonne $T_0 = 333^{\circ}\text{K}$. Les valeurs du temps de backflushing t_{bf} ont été choisies successivement égales à 25, 50, 75, 100, 150, 250, 400, 600 et 1000 sec. Les valeurs du temps t' , que met le soluté à parcourir la colonne en sens inverse, sont réunies dans le Tableau II, et exprimées en secondes. Remarquons qu'il est aisément d'obtenir la valeur du temps de rétention total égal à la somme de t_{bf} et t' . Nous avons préféré cependant étudier les valeurs de t' qui sont plus facilement comparables.

Evidemment, il n'existe pas de valeur du temps t' , lorsque le temps t_{bf} est supérieur ou égal au temps de rétention du soluté élué dans le sens direct.

On retrouve le résultat déjà connu², c'est à dire que parmi les solutés qui ont subi le "backflushing", le soluté le moins volatil sort le premier de la colonne. Ceci est évidemment dû à la compressibilité du gaz vecteur.

TABLEAU II

VALEURS DES TEMPS t'_r EN "CHROMATOGRAPHIE AVEC BACKFLUSHING ISOTHERME"

t_{bf} de soluté	Valeur du temps t'_r				
	Hexane	Heptane	Octane	Nonane	Décane
25	17.1	15.9	15.3	15.1	15
50	39.3	34	31.5	30.5	30.1
75	68.5	54.3	48.6	46.3	45.3
100		77.5	66.7	62.4	60.7
150		133	106	96	92
250			197	167	156
400			382	287	257
600				473	400
1000				977	718

Influence du temps t_{bf} sur la "chromatographie couplant le backflushing et la programmation de température"

Dans le cas de la "chromatographie couplant le backflushing et la programmation de température", nous examinons l'influence du temps t_{bf} sur la valeur du temps t'_r que met le soluté à ressortir de la colonne en sens inverse, en maintenant constantes les conditions opératoires suivantes: Température de la colonne durant le sens direct du gaz $T_0 = 333^\circ\text{K}$. Vitesse d'élévation de la température durant le sens inverse $b = 0.4^\circ\text{K/sec}$. Les valeurs choisies pour t_{bf} (Tableau III) sont les mêmes que celles que nous avons présentées dans le Tableau II, en chromatographie isotherme. Les températures de rétention T_r ont été mesurées ou calculées en intégrant de façon numérique l'éqn. 20, et elles sont exprimées en degrés Kelvin. Les valeurs du temps t'_r sont calculées avec la relation 21 et en utilisant les valeurs des températures de rétention T_r .

TABLEAU III

INFLUENCE DE t_{bf} EN "CHROMATOGRAPHIE COUPLANT LE BACKFLUSHING ET LA PROGRAMMATION DE TEMPÉRATURE"Valeurs de T_r (en $^\circ\text{K}$) et de t'_r (en secondes); $b = 0.4^\circ\text{K/sec}$.

t_{bf}	Hexane		Heptane		Octane		Nonane		Décane	
	T_r	t'_r	T_r	t'_r	T_r	t'_r	T_r	t'_r	T_r	t'_r
25	338.6	13.9	338.3	13.3	338.1	12.7	338	12.5	338	12.5
50	345.7	31.7	344.1	27.8	343.1	25.2	342.7	24.1	342.5	23.7
75	354.6	54	349.8	42.1	347.1	36.7	346.75	34.4	346.3	33.2
100			355.6	56.5	352	47.4	350.4	43.5	349.7	41.6
150			367.4	86.1	359.8	67	356.8	59.6	355.4	55.9
250					373.8	102.1	367.3	85.8	364.3	78.2
400					393.6	151.5	379.9	117.2	374.3	103.2
600							393.8	152	384.5	128.8
1000							419	215	400	167.4

Influence de la vitesse d'élévation b de la température sur la "chromatographie couplant le backflushing et la programmation de température"

La vitesse de l'élévation de la température est le paramètre important qui apparaît avec la programmation de température. Dans le cas de la méthode préconisée, ce paramètre joue un rôle considérable, et nous le préciserons à l'aide des trois Tableaux IV, V et VI.

Dans le Tableau IV sont représentées les valeurs des températures de rétention T_r (en °K) et des temps de rétention t_r'' (en sec) des alcanes considérés, élués dans les conditions opératoires suivantes: température de la colonne durant le sens direct, 333 °K; temps de backflushing, t_{bf} égal à 100 sec.

TABLEAU IV

VARIATION DES TEMPÉRATURES ET TEMPS DE RÉTENTION t_r'' AVEC b ET AVEC $t_{bf} = 100$ sec

Alcanes	Vitesse d'élévation de la température, b									
	0.2		0.3		0.4		0.5		0	
	T_r	t_r''	T_r	t_r''	T_r	t_r''	T_r	t_r''	T_r	t_r''
Heptane	345.5	62.5	350.8	59.3	355.6	56.5	360	53.9	—	77.4
Octane	343.6	53	348	50	352	47.4	355.5	45	—	66.7
Nonane	342.9	49.4	346.9	46.3	350.4	43.5	353.6	41.2	—	62.4
Décane	342.6	47.8	346.4	44.5	349.7	41.7	352.6	39.2	—	60.7

Dans le Tableau V sont réunies les valeurs de T_r et t_r'' des alcanes élués avec le temps de backflushing t_{bf} égal à 250 sec.

TABLEAU V

VARIATION DES TEMPÉRATURES ET TEMPS DE RÉTENTION t_r'' AVEC b ET AVEC $t_{bf} = 250$ sec

Alcanes	Vitesse d'élévation de la température, b										0	
	0.1		0.2		0.3		0.4		0.5		0	
	T_r	t_r''	T_r	t_r''	T_r	t_r''	T_r	t_r''	T_r	t_r''	T_r	t_r''
Octane	347.9	148.6	358.5	127.5	366.9	112.8	373.8	102.1	379.9	93.8	—	197.5
Nonane	345.3	123.3	354.6	108.2	361.6	95.3	367.3	85.8	372.2	78.5	—	167.5
Décane	344.9	118.6	353	100	359.2	87.4	364.3	78.2	368.6	71.1	—	156.1

Dans le Tableau VI sont réunies les valeurs de T_r et de t_r'' des alcanes élués avec t_{bf} égal à 600 sec. Seuls le nonane et le décane subissent le backflushing.

TABLEAU VI

VARIATION DES TEMPÉRATURES ET TEMPS DE RÉTENTION t_r'' AVEC b ET AVEC $t_{bf} = 600$ sec

Alcanes	Vitesse d'élévation de la température, b										0	
	0.1		0.2		0.3		0.4		0.5		0	
	T_r	t_r''	T_r	t_r''	T_r	t_r''	T_r	t_r''	T_r	t_r''	T_r	t_r''
Nonane	360.5	275	375.1	210.5	385.5	175	393.8	152	400.7	135.5	—	473.5
Décane	356.6	236.4	369	180.2	377.7	149.1	384.5	128.8	390.1	114.3	—	400

Nous avons représenté sur la Fig. 2 la variation du temps t_r'' d'un soluté avec la valeur de son facteur de rétention R_f , avec différentes valeurs du temps de back-flushing t_{bf} . La valeur de la vitesse d'élévation de la température est égale à $0.4 \text{ } ^\circ\text{K/sec}$.

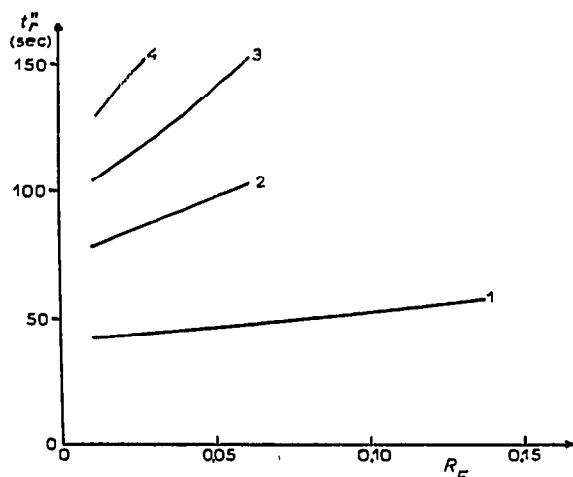


Fig. 2. Variation du temps t_r'' avec la valeur du facteur de rétention R_f des solutés élués avec notre méthode, pour différentes valeurs de t_{bf} . $b = 0.4 \text{ } ^\circ\text{K/sec}$. (1) $t_{bf} = 100 \text{ sec}$; (2) $t_{bf} = 250 \text{ sec}$; (3) $t_{bf} = 400 \text{ sec}$; (4) $t_{bf} = 600 \text{ sec}$.

Sur la Fig. 3 est représentée la variation du temps t_r'' avec la valeur de la vitesse d'élévation de la température b pour les différents alcanes, et avec un temps de back-flushing t_{bf} égal à 100 sec.

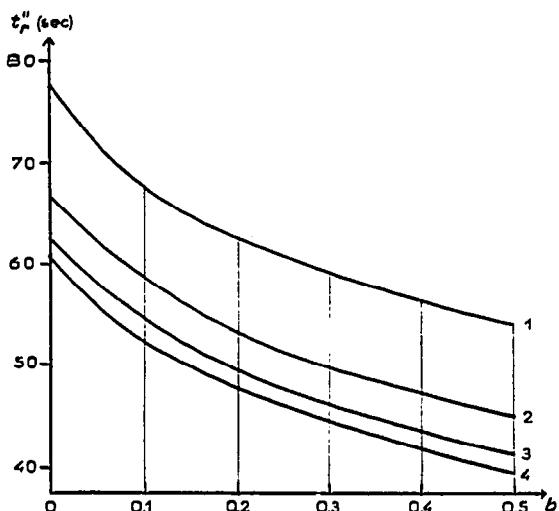


Fig. 3. Variation du temps t_r'' avec la valeur de la vitesse d'élévation de la température, b . $t_{bf} = 100 \text{ sec}$. 1 = Heptane; 2 = octane; 3 = nonane; 4 = décane.

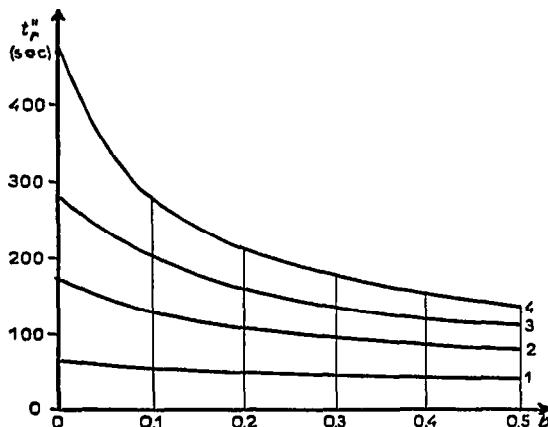


Fig. 4. Variation du temps t_r'' avec la valeur de la vitesse d'élévation de la température, b , pour le nonane, pour différentes valeurs de t_{bf} . (1) $t_{bf} = 100$ sec; (2) $t_{bf} = 250$ sec; (3) $t_{bf} = 400$ sec; (4) $t_{bf} = 600$ sec.

Sur la Fig. 4 apparaît la variation du temps t_r'' du nonane avec la valeur de la vitesse d'élévation de la température b , pour différentes valeurs du temps de backflushing t_{bf} .

La Fig. 5 est analogue à la Fig. 4, mais concerne la variation de t_r'' du décane. Ces différentes courbes doivent permettre de réaliser des interpolations utiles.

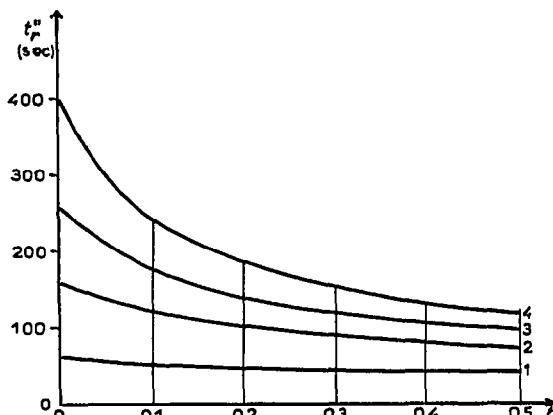


Fig. 5. Variation du temps t_r'' avec la valeur de la vitesse d'élévation de la température, b , pour le décane, pour différentes valeurs de t_{bf} . (1) $t_{bf} = 100$ sec; (2) $t_{bf} = 250$ sec; (3) $t_{bf} = 400$ sec; (4) $t_{bf} = 600$ sec.

Resserrement des pics des solutés

Avec la chromatographie que nous avons décrite, nous retrouvons le même phénomène qu'en "chromatographie avec backflushing isotherme". En effet, parmi les solutés qui ont subi l'inversion du sens du gaz vecteur, ce sont les moins volatils qui sortent de la colonne les premiers. Ce résultat, que l'on comprend de façon in-

tutive surtout dans le cas de la chromatographie isotherme, est évidemment très intéressant.

Si une efficacité de séparation élevée constitue un atout important en chromatographie classique, par contre, on souhaite plutôt réaliser le resserrement des pics des solutés en chromatographie classique. Ce dernier fait permet en effet de réunir sous un même pic les solutés qui ont subi le même backflushing, et de les analyser de façon quantitative simultanément.

Une étude détaillée de l'efficacité de la séparation dans le cas de notre méthode se révèle particulièrement délicate. Aussi, nous l'avons entreprise en formulant les hypothèses simplificatives suivantes :

(i) Le nombre de plateaux théoriques correspondant à un soluté qui a subi le "backflushing" ne dépend pas de la valeur de la vitesse de l'élévation de la température b .

(ii) Le nombre de plateaux théoriques de la colonne pour deux solutés consécutifs élués avec cette méthode est très voisin.

Ainsi, le facteur de résolution de la colonne pour deux solutés successifs peut s'écrire, en tenant compte des deux hypothèses

$$\frac{2(t_{r_1} - t_{r_2})}{w_1 + w_2} = \frac{(t_{r_1} - t_{r_2}) \cdot n^{\frac{1}{2}}}{(t_{r_1} + t_{r_2}) \cdot 2} \quad (22)$$

en appelant t_{r_1} et t_{r_2} les temps de rétention des solutés consécutifs, w_1 et w_2 les largeurs à la base des pics correspondants à ces solutés et n le nombre de plateaux théoriques pour ces deux solutés.

En calculant le facteur de résolution de la colonne vis à vis de deux solutés consécutifs, le nonane et le décane, en utilisant l'éqn. 22 nous obtenons les résultats suivants : Le facteur de résolution de ce couple de solutés varie avec la valeur du temps de backflushing t_{bf} et avec la valeur donnée à la vitesse d'élévation de la température b .

Nous avons représenté dans le Tableau VII les valeurs du facteur de résolution des deux solutés, élués d'une part avec la "chromatographie avec backflushing isotherme", et d'autre part avec notre méthode et une valeur de la vitesse d'élévation de la température égale à $0.4 \text{ }^{\circ}\text{K/sec}$.

Nous constatons ainsi que notre méthode permet un resserrement des pics plus important que celui obtenu avec la chromatographie isotherme. Ce resserrement relatif croît avec la valeur du temps t_{bf} . Ainsi, pour une valeur faible du temps t_{bf} , de l'ordre de 100 sec, les valeurs du facteur de résolution sont très faibles et pratique-

TABLEAU VII
FACTEUR DE RÉSOLUTION DU NONANE-DÉCAN

t_{bf} (sec)	Facteur de résolution		
	Chromatographie isotherme	Notre méthode	Resserrement relatif
100	0.12	0.12	1
250	0.30	0.27	1.1
400	0.75	0.50	1.5
1000	2.1	0.8	2.6

ment indépendantes de la valeur de b . Pour une valeur moyenne du temps t_{bf} , de l'ordre de 250 sec, la valeur du facteur de résolution est réduite d'environ 50% lorsque l'on passe de la chromatographie isotherme à notre méthode. Enfin, pour une valeur élevée du temps t_{bf} , soit 600 sec, l'emploi de notre méthode provoque une réduction de plus de la moitié de la valeur du facteur de résolution obtenue en isotherme.

Il nous a paru intéressant de préciser l'influence de la valeur de la vitesse d'élévation de la température b durant l'inversion, sur le facteur de résolution du couple nonane-décane. Les valeurs sont regroupées dans le Tableau VIII, avec une valeur du temps t_{bf} égal à 600 sec.

TABLEAU VIII

VARIATION DU FACTEUR DE RÉSOLUTION DU NONANE-DÉCANE AVEC b

	Vitesse d'élévation de la température, b					
	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Facteur de résolution	0.8	0.5	0.45	0.4	0.35	0.33

Nous constatons ainsi que le facteur de résolution du couple nonane-décane décroît régulièrement avec la valeur de la vitesse d'élévation de la température, avec cependant une tendance asymptotique.

CONCLUSIONS

Tout d'abord, en considérant l'accord qui existe entre les valeurs expérimentales et calculées des temps de rétention, nous pouvons conclure que la théorie de la propagation élaborée est très convenable. L'éqn. 20 obtenue en tenant compte de la dilatation thermique du gaz vecteur est certainement la meilleure équation possible. Le seul reproche que l'on puisse faire est que sa résolution nécessite l'emploi d'un ordinateur. Remarquons que l'éqn. 16, analogue à l'éqn. 20, mais en ne tenant pas compte de la dilatation thermique du gaz vecteur, est certainement convenable aussi.

L'intérêt de cette méthode couplant l'inversion du sens du gaz vecteur est la programmation de température durant l'inversion, apparaît d'une part en considérant le gain de temps, et d'autre part en précisant le resserrement des pics des solutés.

Gain de temps

Le gain de temps permis par notre méthode, sans être considérable, est malgré tout important. Il varie avec le temps de backflushing, le soluté considéré, et avec la valeur de la vitesse d'élévation de la température. Nous pouvons l'apprécier en comparant les valeurs des Tableaux IV, V et VI, puisque dans la dernière colonne correspondant à b nul apparaissent les temps obtenus avec la chromatographie avec backflushing isotherme.

Ainsi, le gain de temps varie très peu avec la nature du soluté, lorsqu'ils sont élusés avec les mêmes valeurs des paramètres b et t_{bf} .

Ce gain est par contre très sensible aux valeurs de b et de t_{bf} . Ainsi, pour une valeur déterminée de t_{bf} , le gain de temps double quand b varie de 0.1 à 0.5 °K/sec.

Pour une valeur constante de b , le gain de temps croit très vite avec la valeur donnée à t_{bf} .

Ainsi, ce gain de temps obtenu élargit le domaine d'utilisation de la "chromatographie avec backflushing", puisqu'il permet de travailler avec des valeurs plus élevées du temps de "backflushing" t_{bf} .

Resserrement des pics des solutés

On retrouve avec notre méthode le phénomène qui apparaissait déjà avec la "chromatographie avec backflushing isotherme", c'est à dire que parmi les solutés qui ont subi l'inversion, le soluté le moins volatil sort le premier de la colonne.

Une propriété intéressante de la méthode décrite est qu'elle permet un resserrement des pics des solutés ayant subi l'inversion encore plus important que celui obtenu avec la "chromatographie avec backflushing isotherme". Ainsi, une analyse quantitative des solutés doit être facilitée par notre méthode, et la sensibilité doit être quelque peu améliorée.

RÉSUMÉ

Une nouvelle méthode de chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur est proposée. Elle fonctionne de façon isotherme durant le sens direct du gaz vecteur, et avec une programmation linéaire de la température durant le sens inverse. L'instant de démarrage de la programmation est fixé au moment où a lieu l'inversion du sens. La théorie de la propagation des solutés élusés avec cette méthode est élaborée, et le rôle des différents paramètres est précisé: la vitesse d'élévation de la température, le temps de backflushing. Cette méthode présente deux avantages sur la chromatographie avec backflushing isotherme: d'une part, elle permet un gain de temps; d'autre part, elle provoque un resserrement des pics des solutés qui ont subi l'inversion.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Villalobos, R. O. Brace et J. Johns, *Int. Symp. Gas Chromatogr.*, 2nd, June, 1959, Academic Press, New York.
- 2 J.-M. Vergnaud, E. Degeorges et J. Normand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 1904.
- 3 K. Abdeddaïm et J.-M. Vergnaud, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 274 (1972) 1896.
- 4 W. E. Harris et H. W. Habgood, *Programmed Temperature Gas Chromatography*, Wiley, New York, 1966.
- 5 J. C. G. Giddings, *Int. Symp. Gas Chromatogr.*, 3rd, 1961, p. 41.
- 6 J. C. G. Giddings, *J. Chem. Educ.*, 39 (1962) 569.
- 7 M. Coudert, J. Larrat et J.-M. Vergnaud, *J. Chromatogr.*, 58 (1971) 159.
- 8 R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lighfoot, *Notes on Transport Phenomena*, Wiley, New York, 1958, p. 11.
- 9 O. A. Hougen and K. M. Watson, *Chemical Process Principles. III. Kinetics and Catalysis*, Wiley, New York, 1947, p. 871.