

CHROM. 7116

## CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE AVEC VARIATION LINÉAIRE DE LA CONCENTRATION DU SOLVANT LE LONG DE LA COLONNE

ROBERT GRANGER 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 18 avril 1973; manuscrit modifié reçu le 17 octobre 1973)

---

### SUMMARY

#### *Gas chromatography with linear solvent concentration gradient*

This paper describes a new method of preparative gas chromatography using a column in which the concentration of the solvent on the solid support decreases linearly from the inlet.

The theory of retention and the efficiency of separation is expanded and accords well with experimental data. The effect of the inlet gas pressure and the solvent concentration gradient is explained in detail.

---

### INTRODUCTION

La chromatographie en phase gazeuse préparative pose un problème particulièrement délicat dès que l'on souhaite d'elle une certaine productivité. En effet, il faut alors à la fois réduire le temps de l'analyse en augmentant la quantité de soluté injecté, et maintenir l'efficacité de la séparation à un niveau correct.

Afin de tenter de résoudre ce problème, plusieurs auteurs ont préconisé l'emploi de colonnes de chromatographie dans lesquelles la concentration du solvant diminue avec l'abscisse longitudinale de la colonne, selon une loi déterminée. Certains auteurs ont choisi une loi de variation de la concentration du solvant avec la longueur qui peut paraître à priori sophistiquée, puisqu'elle est soit exponentielle<sup>1</sup>, soit encore proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de l'abscisse longitudinale<sup>2</sup>. Mais le plus souvent, la variation choisie est la variation linéaire, avec une concentration déterminée du solvant à l'entrée de la colonne, et une concentration nulle à la sortie<sup>3-6</sup>.

Nous nous sommes proposé dans ce travail d'étudier les colonnes de chromatographie dans lesquelles la concentration du solvant déposé sur le support varie de façon linéaire avec l'abscisse longitudinale de la colonne, et de préciser notamment l'influence du paramètre important qui est la pente de cette droite représentative, ou encore la valeur de la dérivée  $dN_i/dx$ . Dans le cas de la valeur nulle de cette pente, on retrouve la colonne classique à concentration longitudinale constante. Le second cas extrême est réalisé lorsque la concentration à l'entrée de la colonne est égale au

double de la concentration moyenne, et la concentration à la sortie de la colonne est nulle.

Cette dernière méthode a été très employée<sup>3-6</sup>, mais elle présente l'inconvénient majeur d'utiliser une fraction de la colonne contenant le support seul, et ceci peut évidemment provoquer des phénomènes d'adsorption parasites.

Ainsi, nous déterminerons l'influence de la valeur de la pente  $dN_i/dx$  sur le temps de rétention des solutés, ainsi que sur l'efficacité de la séparation en considérant la HEPT et le facteur de résolution. Nous pourrons comparer les valeurs expérimentales avec les valeurs théoriques obtenues.

## ÉTUDE THÉORIQUE DE LA MÉTHODE

### *Description de la colonne de chromatographie*

Nous avons représenté sur la Fig. 1 la variation de la concentration locale du solvant déposé sur le support en fonction de l'abscisse prise le long de la colonne. Cette variation est linéaire, et nous appelons  $k$  la valeur de la pente de la droite, c'est à dire du rapport  $dN_i/dx$ .

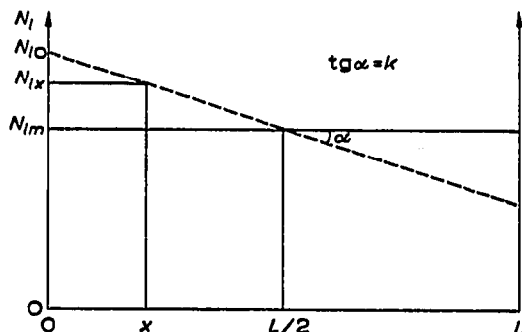


Fig. 1. Schéma représentant la variation de la concentration du solvant le long de la colonne.

La valeur locale à l'abscisse  $x$  de la concentration en solvant est  $N_{ix}$  telle que :

$$N_{ix} = N_{i0}(1 - kx) \quad (1)$$

en appelant  $N_{i0}$  la valeur de la concentration en solvant à l'entrée de la colonne, c'est à dire à l'abscisse 0.

L'éqn. 1 permet aisément de calculer la valeur de la concentration  $N_{iL/2}$  à l'abscisse  $L/2$ , c'est à dire au milieu de la colonne :

$$N_{iL/2} = N_{im} = N_{i0}(1 - kL/2) \quad (2)$$

en appelant  $N_{im}$  la concentration moyenne de la colonne entière.

Enfin, la combinaison des deux premières équations permet de calculer la valeur de la concentration locale, en fonction de l'abscisse  $x$  et de la concentration moyenne  $N_{im}$  :

$$N_{ix} = N_{im}(1 - kL/2)^{-1} \cdot (1 - kx) \quad (3)$$

*Théorie de la rétention*

La vitesse d'élution du soluté à l'abscisse  $x$  est définie par la relation connue:

$$\frac{dx}{dt} = U_x \cdot R_{f_x} \quad (4)$$

dans laquelle  $U_x$  est la vitesse linéaire locale du gaz vecteur et  $R_{f_x}$  est la valeur locale du facteur de rétention du soluté.

L'intégration de l'équation différentielle 4 entre les limites 0 et  $L$  pour l'abscisse, et les limites correspondantes 0 et  $t_r$  pour le temps, permet de calculer le temps de rétention ( $t_r$ ) du soluté:

$$(t_r) = \int_0^{t_r} dt = \int_0^L \frac{dx}{U_x \cdot R_{f_x}} \quad (5)$$

L'équation est applicable à tout soluté, et notamment au gaz vecteur auquel cas  $R_f$  est égal à 1, et le temps de séjour du gaz vecteur  $t_{gv}$  dans la colonne est donc:

$$t_{gv} = \int_0^L \frac{dx}{U_x} \quad (6)$$

Le facteur de rétention  $R_{f_x}$  est une caractéristique du soluté et du couple soluté-solvant, et il est fonction de la concentration du solvant  $N_{ix}$  (Lit. 2 et 7):

$$R_{f_x} = \left(1 + \frac{N_{ix}}{N_g^0} \cdot \frac{1}{p}\right)^{-1} \quad (7)$$

avec  $N_g^0$  représentant le nombre de moles de gaz vecteur situé dans la colonne à la pression atmosphérique et  $p$  la tension de vapeur du soluté au-dessus de la solution.

En remplaçant  $R_{f_x}$  par sa valeur, l'éqn. 5 devient

$$(t_r) = \int_0^L \left(1 + \frac{N_{ix}}{N_g^0} \cdot \frac{1}{p}\right) \frac{dx}{U_x} \quad (8)$$

et cette équation peut s'intégrer partiellement en tenant compte de la relation 6:

$$(t_r) - t_{gv} = \int_0^L \frac{N_{ix}}{N_g^0} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{dx}{U_x} \quad (9)$$

Nous formulons l'hypothèse, d'ailleurs assez bien vérifiée que  $N_g^0$  ne varie pas avec la concentration en solvant, et par suite avec l'abscisse  $x$ .

En formulant la seconde hypothèse que le temps de rétention d'un soluté corrigé du temps de rétention de l'air est proportionnel à la concentration du solvant dans une colonne classique, on a <sup>2,7</sup>:

$$t_{rN_{im}} - t_{gv} = t_{gv} \cdot \frac{N_{im}}{N_g^0} \cdot \frac{1}{p} \quad (10)$$

$t_{rN_{im}}$  représentant le temps de rétention du soluté élué dans une colonne classique dont la concentration du solvant est égale à  $N_{im}$ .

En admettant que le gaz vecteur se comporte comme un gaz parfait et que

sa propagation obéit à la loi de Darcy, la vitesse linéaire  $U_x$  du gaz vecteur à l'abscisse  $x$  est définie<sup>8</sup> par la relation 11

$$U_x = U_s \cdot P_s \left( P_e^2 - \frac{x}{L} (P_e^2 - P_s^2) \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (11)$$

avec  $U_s$  et  $P_s$  représentant respectivement la vitesse linéaire et la pression du gaz vecteur à la sortie de la colonne de longueur  $L$  et  $P_e$  représentant la pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne.

L'éqn. 9, en tenant compte des relations 3 et 10, peut alors s'écrire:

$$(t_r) - t_{gv} = \left( \frac{t_{rN_{lm}} - t_{gv}}{t_{gv}} \right) \left( \frac{2}{2 - kL} \right) \int_0^L \frac{1 - kx}{U_x} dx \quad (12)$$

En remplaçant dans l'éqn. 12  $U_x$  par sa valeur donnée dans la relation 11, et en intégrant, on obtient, en tenant compte de l'éqn. 6:

$$(t_r) - t_{gv} = \left( \frac{t_{rN_{lm}} - t_{gv}}{t_{gv}} \right) \left( \frac{2}{2 - kL} \right) \left[ t_{gv} + \frac{2 k L^2 P_s^2}{3 U_s \cdot P_s \cdot (P_e^2 - P_s^2)} - \frac{4 k L^2 (P_e^5 - P_s^5)}{15 U_s \cdot P_s \cdot (P_e^2 - P_s^2)^2} \right] \quad (13)$$

Enfin, en rappelant que le temps de séjour du gaz vecteur  $t_{gv}$  dans la colonne est égal à:

$$t_{gv} = \frac{2 L (P_e^3 - P_s^3)}{3 U_s \cdot P_s \cdot (P_e^2 - P_s^2)} \quad (14)$$

l'éqn. 13 peut être quelque peu simplifiée:

$$(t_r) - t_{gv} = (t_{rN_{lm}} - t_{gv}) \left( \frac{2}{2 - kL} \right) \left\{ 1 + \frac{kL}{P_e^3 - P_s^3} \left[ P_s^3 - \frac{2 (P_e^5 - P_s^5)}{5 (P_e^2 - P_s^2)} \right] \right\} \quad (15)$$

L'éqn. 15 est générale, et elle permet de calculer le temps de rétention du soluté avec notre méthode pour toute valeur de la pente  $k$  déterminée, si l'on connaît la valeur de la pression à l'entrée  $P_e$ , et la valeur du temps de rétention obtenu dans une colonne classique contenant la concentration  $N_{lm}$  de solvant.

Evidemment, cette relation est vérifiée lorsque  $k$  est nul, c'est à dire dans le cas de la chromatographie classique

$$(t_r) - t_{gv} = t_{N_{lm}} - t_{gv} \quad \text{pour } k = 0 \quad (16)$$

### *Théorie de la séparation; HEPT*

La hauteur équivalente à un plateau théorique, dénommée  $H$ , peut représenter valablement l'efficacité de séparation de la colonne. Plusieurs auteurs ont préconisé des expressions diverses de  $H$ , et nous avons préféré pour élaborer notre théorie utiliser l'expression la plus simple, celle de Dal Nogare et Juvet<sup>9</sup>:

$$H = A + \frac{B}{U} + C_i \cdot \frac{d_i^2}{D_i} \cdot \frac{K}{(1+K)^2} \cdot U + C_o \cdot \frac{d_o^2}{D_o} \cdot \frac{K^2}{(1+K)^2} \cdot U \quad (17)$$

$A$ ,  $B$ ,  $C_l$  et  $C_g$  représentent des constantes, indépendantes de la valeur de la concentration du solvant.  $D_l$  et  $D_g$  sont les coefficients de diffusion du soluté dans le solvant et dans la phase gazeuse.  $K$  est le coefficient de partage du soluté dans les deux phases, et sa valeur est définie par la relation 18 valable dans le cas de la chromatographie classique:

$$K = \frac{N_l}{N_g^0} \cdot \frac{1}{p} = \frac{t_r - t_{gv}}{t_{gv}} \quad (18)$$

Dans le cas de notre méthode, le coefficient de partage varie avec la concentration du solvant  $N_l$ , et par suite avec l'abscisse  $x$  prise le long de la colonne:

$$K_x = K_m \cdot \left(1 - \frac{kL}{2}\right)^{-1} \cdot (1 - kx) \quad (18a)$$

**Calcul simplifié de HEPT.** Pour simplifier quelque peu les calculs, nous formulons les hypothèses suivantes: (i) La vitesse linéaire du gaz vecteur  $U_x$  est constante le long de la colonne. (ii) Les longueurs  $d_g$  et  $d_l$  dans la phase gazeuse et dans la phase liquide sont constantes, et indépendantes de la quantité du solvant.

En calculant la valeur moyenne de HEPT, dénommée  $\bar{H}$ , à l'aide de la relation connue

$$\bar{H} = \frac{1}{L} \int_0^L H \, dx \quad (19)$$

on obtient:

$$H = A + \frac{B}{U} + E_1 \cdot \frac{C_l d_l^2}{D_l} \cdot U + F \cdot \frac{C_g d_g^2}{D_g} \cdot U \quad (20)$$

où

$$E_1 = - \left( \frac{1 - \frac{kL}{2}}{K_m kL} \right) \left[ \ln \frac{1 + K_m \left(1 - \frac{kL}{2}\right)^{-1} (1 - kL)}{1 + K_m \left(1 - \frac{kL}{2}\right)^{-1}} + \right. \\ \left. + \frac{1}{1 + K_m \left(1 - \frac{kL}{2}\right)^{-1} (1 - kL)} - \frac{1}{1 + K_m \left(1 - \frac{kL}{2}\right)^{-1}} \right] \quad (21)$$

et

$$F = \left( \frac{1 - \frac{kL}{2}}{K_m \cdot kL} \right) \left[ K_m \left(1 - \frac{kL}{2}\right)^{-1} \cdot kL + \frac{1 - \frac{kL}{2}}{1 + K_m (1 - kL)} - \right. \\ \left. \frac{1 - \frac{kL}{2}}{1 + K_m} + 2 \ln \frac{1 + K_m \left(1 - \frac{kL}{2}\right)^{-1} (1 - kL)}{1 + K_m \left(1 - \frac{kL}{2}\right)^{-1}} \right] \quad (22)$$

**Calcul moins simplifié de HEPT.** L'hypothèse certainement la moins plausible est la constance de l'épaisseur du film de solvant  $d_l$  avec la concentration de solvant

dans la phase stationnaire. Aussi, contrairement aux précédents auteurs<sup>3-6</sup>, nous formulons l'hypothèse que l'épaisseur du film de solvant  $d_l$  varie proportionnellement avec la concentration du solvant.

Ainsi, de la même façon que  $N_{lx}$  et  $K_x$ ,  $d_l$  va varier avec l'abscisse selon la loi suivante:

$$d_{lx} = d_{lm} \cdot \left(1 - \frac{kL}{2}\right)^{-1} \cdot (1 - kx) \quad (23)$$

dans laquelle  $d_{lx}$  et  $d_{lm}$  représentent l'épaisseur du film de solvant à l'abscisse  $x$ , et à l'abscisse  $L/2$ .

Les autres hypothèses concernant la constance des coefficients de diffusion  $D_l$  et  $D_g$ , de la vitesse linéaire  $U$  du gaz vecteur, et de l'épaisseur  $d_g$  de la couche gazeuse, sont maintenues.

Dans l'éqn. 20 représentant la valeur de HEPT moyenne, notée  $\bar{H}$ , seul le terme  $E$ , caractérisant le transfert dans la phase liquide, sera modifié.

Le troisième terme de l'éqn. 20 s'écrit alors:

$$C_l \frac{d_{lm}^2}{D_l} \cdot U \cdot E_2 \quad (24)$$

avec

$$E_2 = \left( \frac{1 - \frac{kL}{2}}{K_m^3 \cdot kL} \right) \left\{ \frac{\left[ 1 + K_m \left( 1 - \frac{kL}{2} \right)^{-1} \right]^2}{2} - \frac{\left[ 1 + K_m \left( 1 - \frac{kL}{2} \right)^{-1} (1 - kL) \right]^2}{2} - 3 K_m \cdot kL \left( 1 - \frac{kL}{2} \right)^{-1} + \right. \\ \left. + 3 \ln \frac{1 + K_m \left( 1 - \frac{kL}{2} \right)^{-1}}{1 + K_m \left( 1 - \frac{kL}{2} \right)^{-1} (1 - kL)} + \frac{1}{1 + K_m \left( 1 - \frac{kL}{2} \right)^{-1}} - \frac{1}{1 + K_m \left( 1 - \frac{kL}{2} \right)^{-1} (1 - kL)} \right\} \quad (25)$$

#### *Théorie de la séparation; facteurs de résolution*

Il est parfois préférable d'exprimer l'efficacité de la séparation d'une colonne en considérant le facteur de résolution  $R$  définie par la relation connue<sup>10</sup>

$$R = \frac{t_{r2} - t_{r1}}{\sigma} \quad (26)$$

dans laquelle  $t_{r2}$  et  $t_{r1}$  représentent les temps de rétention de deux solutés dont les pics sont voisins et  $\sigma$  est le quart de la largeur du pic, définie par les intersections avec la ligne de base des deux tangentes aux points d'inflexion.

Or le nombre de plateaux théoriques  $N$  d'une colonne peut être calculé à l'aide des relations suivantes, d'après la théorie des plateaux

$$N = \frac{L}{\bar{H}} = \left( \frac{t_r}{\sigma} \right)^2 \quad (27)$$

D'autre part, en utilisant les éqns. 18 et 19, il est possible de déterminer la valeur du temps de rétention d'un soluté élué avec une colonne dont la concentration en solvant est égale à  $N_{ix}$ :

$$t_{rN_{ix}} = t_{0v} \left[ 1 + K_m \left( 1 - \frac{kL}{2} \right)^{-1} (1 - kx) \right] \quad (28)$$

Ainsi, la combinaison des éqns. 26 et 27 permet aisément d'obtenir une relation entre  $R$  et  $N$  et les temps de rétention  $t_{r1}$  et  $t_{r2}$  si l'on admet que le nombre de plateaux théoriques est voisin pour les deux solutés:

$$\frac{R}{\sqrt{N}} = 1 - \frac{t_{r1}}{t_{r2}} \quad (29)$$

En remplaçant dans l'éqn. 29 les temps de rétention par leur valeur exprimée dans l'éqn. 28, on obtient l'éqn. 30

$$\frac{\bar{R}}{\sqrt{N}} = 1 - \frac{1 + K_{m1} \left( 1 - \frac{kL}{2} \right)^{-1} (1 - kx)}{1 + K_{m2} \left( 1 - \frac{kL}{2} \right)^{-1} (1 - kx)} \quad (30)$$

qui peut être intégrée entre les bornes de la colonne 0 et  $L$ :

$$\int_0^L \frac{\bar{R}}{\sqrt{N}} dx = \int_0^L \left[ 1 - \frac{K_{m1}}{K_{m2}} + \frac{\frac{K_{m1}}{K_{m2}} - 1}{1 + K_{m2} \left( 1 - \frac{kL}{2} \right)^{-1} (1 - kx)} \right] dx \quad (31)$$

L'intégration de l'éqn. 31 permet de calculer la valeur du facteur de résolution de notre colonne avec gradient de concentration du solvant  $\bar{R}/\sqrt{N}$ :

$$\frac{\bar{R}}{\sqrt{N}} = \left( 1 - \frac{K_{m1}}{K_{m2}} \right) \left[ 1 + \frac{1 - \frac{kL}{2}}{kL \cdot K_{m2}} \cdot \ln \frac{1 + K_{m2} \left( 1 - \frac{kL}{2} \right)^{-1} (1 - kL)}{1 + K_{m2} \left( 1 - \frac{kL}{2} \right)^{-1}} \right] \quad (32)$$

Evidemment, la relation 32 est valable pour toutes les valeurs de  $K$ , et notamment pour la valeur nulle de  $k$  à laquelle il correspond la chromatographie classique:

$$\frac{R}{\sqrt{N}} = 1 - \frac{1 + K_{m1}}{1 + K_{m2}} \quad (33)$$

Si l'on dénomme  $\nu$  la volatilité relative des deux solutés 1 et 2 considérés, on a:

$$\nu = \frac{K_{m2}}{K_{m1}} \quad (34)$$

et les éqns. 32 et 33 deviennent:

$$\frac{R}{\sqrt{N}} = \left(1 - \frac{1}{v}\right) \left[ 1 + \frac{1 - \frac{kL}{2}}{kL \cdot K_{m2}} \cdot \ln \frac{1 + K_{m2} \left(1 - \frac{kL}{2}\right)^{-1} (1 - kL)}{1 + K_{m2} \left(1 - \frac{kL}{2}\right)^{-1}} \right] \quad (32a)$$

et

$$\frac{R}{\sqrt{N}} = \left(1 - \frac{1}{v}\right) \left( \frac{K_{m2}}{1 + K_{m2}} \right) \quad (33a)$$

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les conditions opératoires générales choisies sont réunies dans le Tableau I:

TABLEAU I

### CONDITIONS OPÉRATOIRES GÉNÉRALES

Chromatographe:	Perkin-Elmer F7 avec catharomètre (Perkin-Elmer, Norwalk, Conn., U.S.A.)
Colonne:	cuivre, diamètre intérieur 4 mm, longueur 2 m
Support:	Gas-Chrom R, 80-100 mesh
Solvant:	squalane (Prolabo, Paris, France)
Solutés:	alcanes normaux (Prolabo) — hexane, heptane, octane
Quantité soluté injectée:	0.1 $\mu$ l
Températures:	colonne, 80°C injecteur, 200°C détecteur, 200°C

Il est peu aisé de réaliser une colonne avec une phase stationnaire dont la concentration du solvant varie de façon continue le long de celle-ci. Aussi avons-nous procédé par paliers de concentrations, en utilisant plusieurs phases stationnaires de concentration en solvant différentes.

Dans les Tableaux IIA, B et C sont présentées les masses de phase stationnaire employée, leur concentration en solvant, et les masses de solvant correspondantes.

TABLEAU IIA

### CARACTÉRISTIQUES DE LA PREMIÈRE COLONNE

Masse de phase stationnaire, g	15.890
Solvant, %	3.94
Masse de solvant, mg	602

TABLEAU IIB

### CARACTÉRISTIQUES DE LA DEUXIÈME COLONNE

	Tronçon						
	1e	2e	3e	4e	5e	6e	7e
Masse de phase stationnaire, g	2.322	2.302	2.284	2.271	2.252	2.237	2.220
Solvant, %	5.63	5.07	4.51	3.94	3.41	2.82	2.25
Masse de solvant, mg	123.75	110	98.50	86.10	74.25	61.3	48.8



TABLEAU IIC  
CARACTÉRISTIQUES DE LA TROISIÈME COLONNE

	Tronçon						
	1e	2e	3e	4e	5e	6e	7e
Masse de phase station- naire, g	2.360	2.325	2.290	2.260	2.240	2.195	2.165
Solvant, %	7.31	6.12	5.07	3.94	2.81	1.69	0.56
Masse de solvant, mg	161	135.5	110.4	85.6	61.30	36.5	12.20

### RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous examinerons les résultats obtenus en considérant successivement le temps de rétention, l'efficacité de séparation avec HEPT, et la résolution.

#### Temps de rétention

Nous avons comparé, en expérimentant avec les trois colonnes, les temps de rétention expérimentaux des solutés avec les temps de rétention calculés à l'aide de l'éqn. 15 établie avec notre théorie de la propagation. Nous avons pu ainsi constater un excellent accord entre les valeurs expérimentales et théoriques des temps de rétention, et l'erreur relative est toujours inférieure à 3 %.

Il nous a ainsi été possible de calculer le rapport du temps de rétention obtenu avec notre colonne à gradient longitudinal de solvant, sur le temps de rétention obtenu avec une colonne classique contenant la même quantité totale de solvant. D'après l'éqn. 15a ce rapport est égal à  $A$

$$A = \frac{(t_r) - t_{av}}{t_{rNlm} - t_{av}} = \left( \frac{2}{2 - kL} \right) \left\{ 1 + \frac{kL}{(P_e^3 - P_s^3)} \left[ P_s^3 - \frac{2(P_e^5 - P_s^5)}{5(P_e^2 - P_s^2)} \right] \right\} \quad (15a)$$

Le rapport  $A$  de ces temps est fonction à la fois de la pression  $P_e$  du gaz vecteur à l'entrée de la colonne, et de la valeur de la pente  $k$  de la droite représentant la variation de la concentration du solvant en fonction de la longueur de la colonne.

Nous avons représenté, sur la Fig. 2, la variation du rapport des temps  $A$  avec la pression du gaz vecteur  $P_e$  pour différentes valeurs données à la pente  $k$ . À la valeur 0 de  $k$ , il correspond évidemment la colonne classique. On constate ainsi que le temps de rétention d'un soluté élué avec nos colonnes à gradient de concentration est plus élevé que le temps de séjour obtenu dans les mêmes conditions avec une colonne classique. Cet allongement du temps croît avec la valeur de la pression  $P_e$  jusqu'à une valeur asymptotique qu'il est facile de calculer.

Il suffit en effet de déterminer la limite de  $A$  lorsque  $P_e$  tend vers l'infini, limite que nous avons calculée avec l'éqn. 15b.

$$\limite \frac{(t_r) - t_{av}}{t_{rNlm} - t_{av}} = \left( \frac{2}{2 - kL} \right) \left( 1 - \frac{2}{5kL} \right) \quad (15b)$$

On constate ainsi sur la Fig. 2 que ces valeurs asymptotiques du rapport des

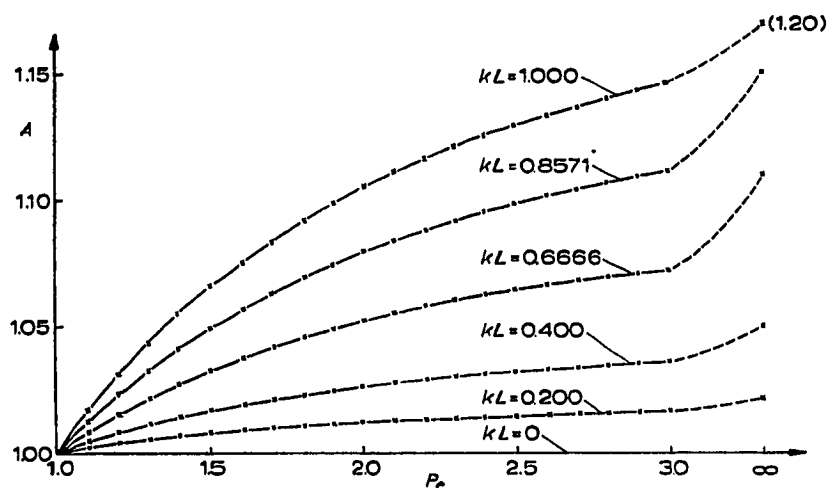


Fig. 2. Variation du rapport des temps  $A$  avec la valeur de la pression  $P_e$  du gaz vecteur à l'entrée de la colonne, pour différentes valeurs de la pente  $k$  égale à  $dN_i/dx$ .

temps de rétention ne sont pas très grandes, et ne dépassent pas 1.20, pour la valeur la plus élevée de la pente  $k$ .

Ainsi, notre méthode provoque un allongement du temps de rétention, qui varie avec la valeur donnée à la pression  $P_e$ , mais cet allongement n'est pas considérable, et n'est par suite pas dommageable.

#### Variation de HEPT des colonnes

Comme le montre l'éqn. 20, représentant la variation de la valeur moyenne de HEPT avec la vitesse linéaire  $U$  du gaz vecteur,  $\bar{H}$  est une fonction assez complexe de la pente  $k$ , puisque les deux fonctions  $E$  et  $F$  interviennent.

Nous examinerons successivement le rôle joué par chacune de ces deux fonctions  $E$  et  $F$ .

**Variation de la fonction  $E$ .** Dans la fonction  $E$  interviennent les deux variables:  $k$ , qui représente la vitesse du gradient longitudinal de la concentration du solvant, et  $K_m$ , défini par les eqns. 18 et 19, qui caractérise le soluté. Nous étudierons donc la variation de  $E$  avec  $K_m$ , pour différentes valeurs de  $k$ .

Sur la Fig. 3 apparaît la variation de  $E_1$  en fonction de  $K_m$  pour différentes valeurs de  $k$ . La fonction  $E_1$  est définie par la relation 21, et correspond au cas de la chromatographie avec gradient longitudinal de concentration du solvant, avec l'hypothèse simplificatrice de la constance de l'épaisseur du film,  $d_i$ , avec la concentration.

La valeur 0 du paramètre  $kL$  correspond évidemment au cas de la chromatographie classique,  $E$  étant alors défini par la relation 35:

$$E = \frac{K_m}{(1 + K_m)^2} \quad (35)$$

Pour la valeur de  $K_m$  égale à 1 se situe le maximum de la fonction  $E_1$ .

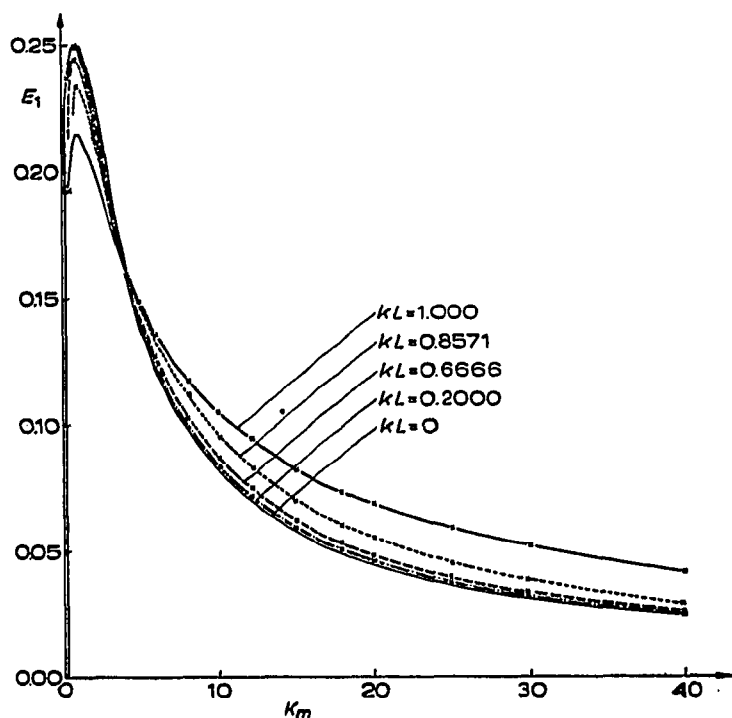


Fig. 3. Variation de  $E_1$  avec  $K_m$  dans le cas de la chromatographie avec gradient longitudinal de concentration du solvant, pour différentes valeurs de  $k$  (éqn. 21 : l'épaisseur du film de solvant est supposée constante).

La valeur de ce maximum varie avec la valeur donnée à la pente  $k$ , et elle diminue ainsi de 0.25 à 0.215 lorsque le produit  $kL$  varie de 0 à 1. Par contre, pour les solutés moins volatils auxquels il correspond une valeur plus élevée de  $K_m$ , les valeurs de  $E_1$  deviennent plus importantes lorsque le produit  $kL$  passe de 0 à 1.

Nous avons appelé  $E_2$  la valeur particulière de  $E$  correspondant à la chromatographie avec gradient longitudinal de concentration du solvant, avec l'hypothèse que l'épaisseur du film de solvant  $d_l$  varie de façon linéaire avec la concentration du solvant. La valeur de  $E_2$  est donnée par l'éqn. 25, et nous avons représenté sur la Fig. 4 sa variation avec  $K_m$ , pour différentes valeurs de  $k$ . Nous constatons ainsi sur cette courbe, à l'inverse de ce qui apparaît sur la courbe 3 avec  $E_1$ , que la valeur maximum de  $E_2$  est d'autant plus élevée que la valeur de  $k$  est plus grande. Ce maximum de  $E_2$  est atteint pour une valeur de  $K_m$  voisine de 1. Par contre, pour les valeurs assez élevées de  $K_m$ , de l'ordre de 5 par exemple, les valeurs de  $E_2$  correspondant aux différentes valeurs de  $k$  tendent à se rapprocher vers une valeur commune.

*Variation de la fonction  $F$  avec  $K_m$ .* La fonction  $F$  est représentée par l'éqn. 22 dans le cas de la chromatographie avec gradient longitudinal de concentration, et dans le cas de la chromatographie classique elle est conformément à l'éqn. 17 ou 20 égale à :

$$F = \frac{K_m^2}{(1 + K_m)^2} \quad (36)$$

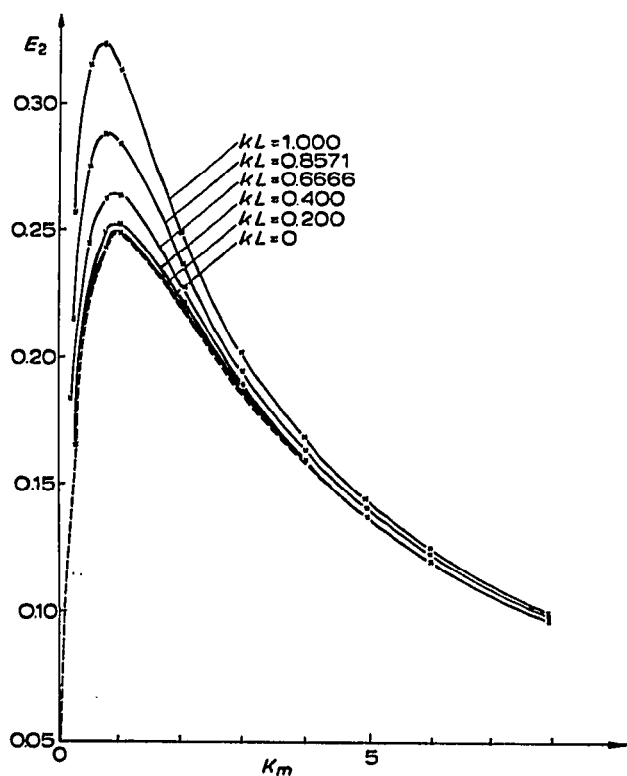


Fig. 4. Variation de  $E_2$  avec  $K_m$  dans le cas de la chromatographie avec gradient longitudinal de concentration du solvant, pour différentes valeurs de  $k$  (éqn. 25: l'épaisseur du film de solvant  $d_l$  varie de façon linéaire avec la concentration).

Nous avons représenté la variation de  $F$  avec  $K_m$ , dans le cas de la chromatographie classique et dans celui de la chromatographie avec gradient longitudinal de concentration du solvant sur la Fig. 5. Enfin, on peut apprécier sur la Fig. 6, la variation de  $F$  avec les valeurs données à  $k$ , pour différentes valeurs de  $K_m$ . L'examen de ces deux figures permet de constater que la fonction  $F$  diminue lorsque  $k$  croît, et que cette diminution est d'autant plus sensible que la valeur de  $K_m$  du soluté est faible. Notamment pour les très faibles valeurs de  $K_m$ , le terme  $F$  peut même devenir négatif.

#### *Facteur de résolution des colonnes*

Le facteur de résolution  $R$  d'une colonne de chromatographie est défini dans la relation 29. Dans le cas de la chromatographie classique, ce facteur de résolution est relié à la volatilité relative  $\nu$  des deux solutés et à la constante  $K_{m2}$  caractérisant l'un des deux solutés dans l'éqn. 33.

Dans le cas de la chromatographie avec gradient longitudinal de la concentration du solvant, le facteur de résolution est une fonction de trois paramètres: la volatilité, la constante  $K_{m2}$  et la pente  $k$ .

L'expression mathématique est donnée par l'équation 32a. Nous avons re-

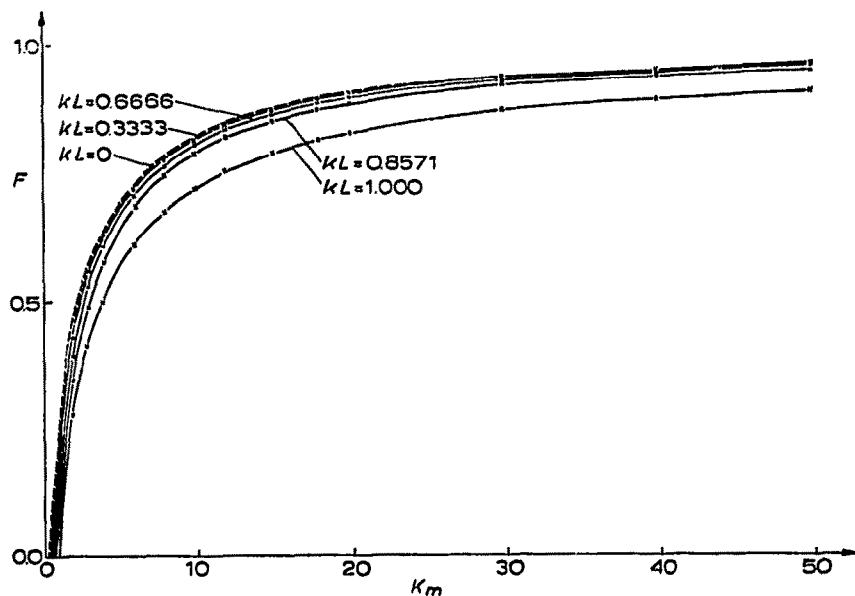


Fig. 5. Variation de  $F$  avec  $K_m$  dans le cas de la chromatographie avec gradient longitudinal de concentration du solvant, pour différentes valeurs de  $k$  (éqn. 22).

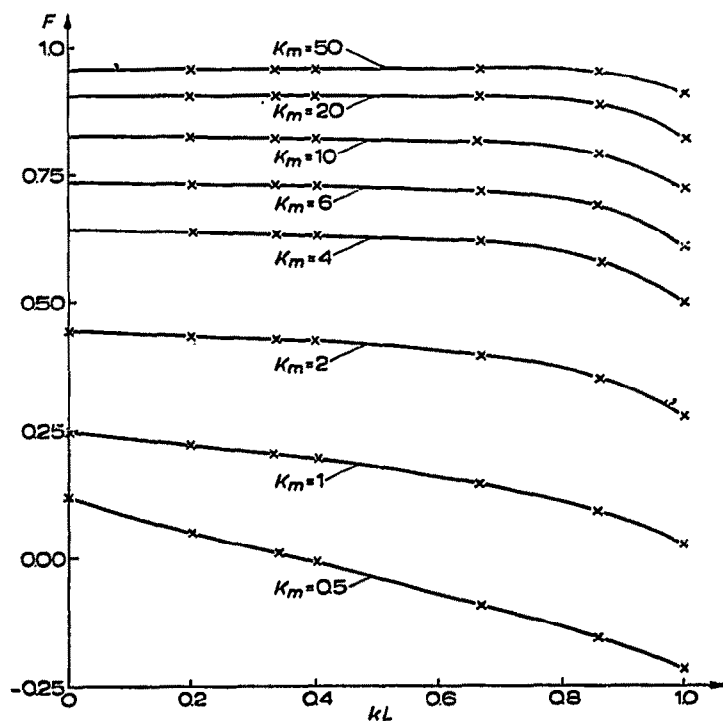


Fig. 6. Variation de  $F$  avec  $k$ , dans le cas de la chromatographie avec gradient longitudinal de concentration du solvant, pour différentes valeurs de  $K_m$  (éqn. 22).

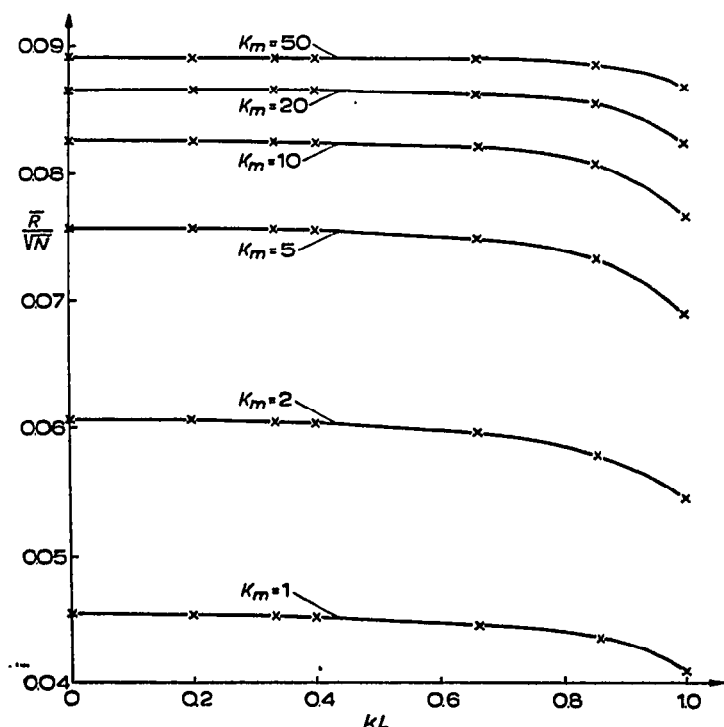


Fig. 7. Variation du facteur de résolution  $\bar{R}$  avec la valeur de la pente  $k$ , pour différentes valeurs de  $K_m$ , pour une volatilité relative égale à 1.10.

présenté sur la Fig. 7 la variation du facteur de résolution (exprimé sous la forme de  $R/\sqrt{N}$ ) avec la valeur de  $kL$ , la volatilité relative étant choisie égale à 1.1. L'examen de cette figure permet de constater que le facteur de résolution décroît légèrement avec la constante  $k$ . Ainsi, pour la valeur de  $kL$  égale à 0.8, la diminution relative du facteur de résolution est de 3 % et la valeur maximale de la diminution, atteinte lorsque  $kL$  est égal à 1, ne dépasse pas 8 %.

## CONCLUSIONS

L'examen de notre méthode, qui est une généralisation du cas particulier qu'avaient choisi Locke et Meloan<sup>3</sup>, nous amène à formuler plusieurs conclusions concernant le temps de rétention, l'efficacité de séparation et son utilisation.

La théorie de la rétention que nous avons élaborée permet de calculer des valeurs des temps de rétention très voisines des valeurs expérimentales. Nous avons pu ainsi généraliser la méthode de Locke et Meloan, en étudiant l'influence du paramètre  $k$ , représentant la variation longitudinale de la concentration du solvant par unité de longueur de colonne. On constate ainsi que notre méthode provoque un allongement très réduit du temps de rétention du soluté par rapport à la chromatographie classique. Cet allongement varie avec  $k$  et la pression  $P_e$  du gaz vecteur à l'entrée, et ne dépasse pas quelques pour-cent.

L'efficacité de séparation a pu être calculée avec notre théorie, et l'on s'aperçoit ainsi que les deux derniers termes de HEPT de l'équation de Van Deemter sont une fonction assez complexe de  $k$ , et dépendent de la nature du soluté, par l'intermédiaire de  $K_m$ . À ce sujet en considérant l'hypothèse que l'épaisseur du film de solvant croît avec la concentration du solvant (éqns. 24 et 25), notre conclusion concernant la diminution de HEPT obtenue avec notre méthode est un peu moins optimiste que celle de Locke et Meloan<sup>3</sup>. Cependant l'expérience met d'accord les deux hypothèses faites sur l'épaisseur du film de solvant, puisque l'on constate que la valeur de HEPT correspondant à notre méthode n'est que très légèrement plus faible que la valeur obtenue en chromatographie classique avec la même masse de solvant.

Le facteur de résolution de solutés de volatilité relative différente est sensiblement le même en chromatographie classique et avec notre méthode, dans les mêmes conditions opératoires.

En dehors de ces différents faits, nous pensons que l'intérêt de cette méthode apparaît en chromatographie préparative. Nous préciserons ainsi, dans une très proche étude ultérieure, ces différents avantages d'une part en construisant une colonne avec une loi de variation longitudinale un peu plus sophistiquée mais plus intéressante, et d'autre part en précisant la variation de l'efficacité de séparation de nos colonnes avec la quantité de solvant injecté.

## RÉSUMÉ

Une méthode intéressante, la chromatographie en phase gazeuse préparative, est présentée. Elle est réalisée avec une colonne particulière en ce sens que la concentration du solvant déposé sur le support diminue le long de celle-ci d'une façon linéaire, selon une pente déterminée. La théorie de la rétention et de l'efficacité de séparation des solutés est élaborée, et les valeurs calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Le rôle des différents paramètres, qui sont la pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne, et la valeur de la pente de la droite représentant la variation longitudinale de la concentration du solvant, est spécialement précisé.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 T. Bunting et C. E. Meloan, *Anal. Chem.*, 42 (1970) 586.
- 2 R. Granger et J.-M. Vergnaud, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 276 (1973) 475.
- 3 D. C. Locke et C. E. Meloan, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 2234.
- 4 R. C. Duty, *J. Gas Chromatogr.*, 6 (1968) 193.
- 5 S. T. Preston, *Int. Symp. Adv. Chromatogr.*, 5th, Las Vegas, Nev., 1969.
- 6 A. B. Christophe, *J. Chromatogr.*, 58 (1971) 195.
- 7 M.-H. Guermouche et J.-M. Vergnaud, *J. Chromatogr.*, 58 (1971) 169.
- 8 A. I. M. Keulemans, dans C. G. Verver (Rédacteur), *Gas Chromatography*, Reinhold, New York, 2e éd., 1959, p. 142.
- 9 S. Dal Nogare et R. S. Juvet, *Gas-Liquid Chromatography*, Interscience, New York, 1962.
- 10 M. J. E. Golay, dans V. J. Coates (Rédacteur), *Gas Chromatography*, Academic Press, New York, 1958, p. 315.