

CHROM. 7488

CHROMATOGRAPHIE AVEC PROGRAMMATION LINÉAIRE DE LA PRES- SION DU GAZ VECTEUR

THÉORIE DE LA RÉTENTION SANS APPROXIMATION ET INFLUENCE DES PARAMÈTRES

BERNARD DEVALLEZ, ROGER COLLOMB, ROBERT GRANGER et JEAN-MAURICE
VERGNAUD

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

(Reçu le 17 janvier 1974)

SUMMARY

*Gas chromatography using linear programmed pressure. Method for calculation of the
solute retention time. Influence of parameters*

A new method is proposed to calculate the retention time of solutes. The results are valid under time-dependent conditions. The role of various parameters is specified: rate of growth of pressure at column inlet, pressure at column inlet, column length, gas viscosity, column permeability and solute retention factor. Presented nomograms permit a rapid determination of the retention time of a solute (characterized by R_f) as a function of the other parameters: $\eta \cdot L^2 / (K \cdot R_f)$ concerning gas, column, and solute; pressure at column inlet at time 0 and the rate of growth of pressure.

INTRODUCTION

Quand on fait croître avec une vitesse constante la pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne, cette pression dépend de l'abscisse x le long de la colonne et du temps t . Le régime de la propagation est transitoire et le calcul du temps de rétention du soluté est délicat.

Plusieurs auteurs ont abordé ce problème du temps de rétention, mais en considérant que le régime de propagation du gaz vecteur est stationnaire¹⁻⁴. Ainsi, pour que les résultats restent valables, la pression du gaz vecteur et la perméabilité de la colonne ne peuvent varier que dans un domaine assez étroit. Une telle méthode est d'autant plus satisfaisante que la vitesse d'élévation de la pression est faible et que la perméabilité de la colonne est grande.

Nous avons tenté de calculer le temps de rétention d'un soluté élué avec cette méthode, sans effectuer cette hypothèse simplificatrice, en exprimant la pression du

gaz sous la forme d'un polynôme en fonction de l'abscisse et du temps, et en en calculant avec un ordinateur les coefficients⁵.

Dans la méthode proposée présentement, le régime de propagation du gaz vecteur est supposé stationnaire, mais les résultats obtenus demeurent valables pour un régime transitoire, quelles que soient les valeurs de la vitesse d'élévation de la pression du gaz vecteur et de la perméabilité de la colonne⁶. En effet, nous calculons le temps nécessaire au soluté pour parcourir un premier tronçon de la colonne en régime stationnaire, et ensuite nous utilisons ce temps pour calculer le temps correspondant au second tronçon avec la nouvelle pression. Il suffit d'employer un nombre de tronçons de colonne suffisamment élevé.

THÉORIE DE LA RÉTENTION DES SOLUTES

Les trois hypothèses suivantes sont formulées: (i) Le gaz vecteur se comporte comme un gaz parfait, et obéit à la loi de Boyle-Mariotte. (ii) La vitesse d'élévation de la pression du gaz vecteur est constante à l'entrée de la colonne, et la pression du gaz est constamment égale à la pression atmosphérique à la sortie de la colonne. (iii) Le régime de propagation du gaz est laminaire, et sa vitesse est définie par la loi de Darcy

$$U(x,t) = - \frac{K}{\eta} \cdot \frac{dP(x,t)}{dx} \quad (1)$$

$U(x,t)$ représentant la vitesse linéaire de propagation du gaz vecteur au temps t et à l'abscisse x ; $P(x,t)$ étant la pression du gaz avec les mêmes coordonnées; η étant la viscosité du gaz vecteur.

En intégrant l'équation différentielle 1, on obtient⁷ l'équation bien connue qui permet de calculer la pression du gaz vecteur en régime stationnaire à l'abscisse x prise le long de la colonne de longueur L :

$$P(x,t) = \left[P^2(0,t) - \frac{x}{L} (P^2(0,t) - P_s^2) \right]^{1/2} \quad (2)$$

$P(0,t)$ et P_s désignant respectivement la pression à l'entrée et à la sortie de la colonne.

Avec la deuxième hypothèse, la pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne varie de façon linéaire avec le temps t

$$P(0,t) = P(0,0) + b \cdot t \quad (3)$$

b représentant la vitesse d'élévation de la pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne; $P(0,0)$ étant la pression à l'entrée de la colonne au temps t égal à 0, à l'instant où démarre la programmation.

Calcul du temps de rétention avec une colonne comportant un seul tronçon

La vitesse de la propagation du soluté dans la colonne est donnée par la relation 4, en appelant R_f le facteur de rétention de ce soluté:

$$\frac{dx}{dt} = U(x,t) \cdot R_f \quad (4)$$

Cette éqn. 4 peut être transformée en tenant compte des relations 1 et 2:

$$dt = \frac{2 \cdot \eta \cdot L}{K \cdot R_f \cdot (P^2(0,t) - P_s^2)} \cdot \left[P^2(0,t) - \frac{x}{L} (P^2(0,t) - P_s^2) \right]^{\frac{1}{2}} dx \quad (4a)$$

En intégrant l'équation différentielle 4a entre les bornes 0 et L , on obtient le temps de rétention du soluté t_L en régime stationnaire.

Ainsi, lorsque la pression à l'entrée de la colonne est égale à $P(0,0)$, le temps de rétention t_L est donné par la relation 5:

$$t_L = \frac{4 \cdot \eta \cdot L^2}{3 \cdot K \cdot R_f} \cdot \frac{P^3(0,0) - P_s^3}{(P^2(0,0) - P_s^2)^2} \quad (5)$$

Calcul du temps de rétention dans une colonne en considérant deux tronçons identiques

Considérons les deux parties égales de la colonne, comprises entre 0 et $L/2$ d'une part, et entre $L/2$ et L d'autre part.

Le temps $t_{L/2}$ nécessaire au soluté pour parcourir la première moitié de la colonne avec la pression $P(0,0)$ à l'entrée de la colonne est calculé en intégrant l'équation 4a entre les bornes 0 et $L/2$

$$t_{L/2} = \frac{4 \cdot \eta \cdot L^2}{3 \cdot K \cdot R_f} \cdot \frac{P^3(0,0) - P^3(L/2,0)}{(P^2(0,0) - P_s^2)^2} \quad (6)$$

Au temps $t_{L/2}$, on admet que la pression à l'entrée de la colonne est égale à $P(0,t_{L/2})$. Le temps nécessaire au soluté pour parcourir la seconde moitié de la colonne est calculé de la même façon en intégrant l'éqn. 4a entre les bornes $L/2$ et L , avec la nouvelle valeur de la pression à l'entrée $P(0,t_{L/2})$

$$t_L - t_{L/2} = \frac{4 \cdot \eta \cdot L^2}{3 \cdot K \cdot R_f} \cdot \frac{P^3(L/2,t_{L/2}) - P_s^3}{(P^2(0,t_{L/2}) - P_s^2)^2} \quad (7)$$

Ainsi, la valeur t_L calculée à l'aide des relations 6 et 7 est le temps de rétention du soluté élué dans une colonne dans laquelle la pression a cru de façon discontinue lorsque le soluté a franchi l'abscisse $L/2$. La méthode de calcul dans chaque partie de la colonne est la méthode classique avec le régime stationnaire.

Calcul du temps de rétention en considérant les n tronçons identiques de la colonne

Considérons n tronçons identiques de la colonne (Fig. 1), et établissons une loi de récurrence.

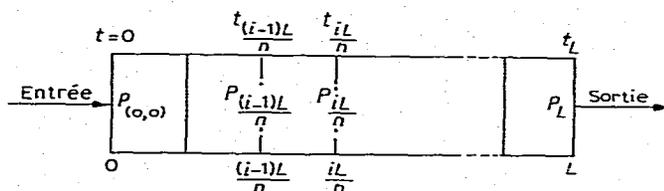


Fig. 1. Schéma de la colonne.

En intégrant l'éqn. 4a entre les abscisses $(i - 1) L/n$ et iL/n on obtient:

$$t_{iL/n} - t_{(i-1)L/n} = \frac{4 \cdot \eta \cdot L^2}{3 \cdot K \cdot R_f} \cdot \frac{P^3((i-1)L/n, t_{(i-1)L/n}) - P^3(iL/n, t_{(i-1)L/n})}{(P^2(0, t_{(i-1)L/n}) - P_x^2)^2} \quad (8)$$

Au début du calcul, l'indice i courant est égal à l'unité; à la fin du calcul, i est égal à n , et la valeur t_L obtenue est égale au temps de rétention du soluté.

Si n est suffisamment élevé, la valeur de t_L est suffisamment proche du temps de rétention du soluté élué en régime transitoire.

PARTIE EXPERIMENTALE

Chromatographe: Perkin-Elmer F7 équipé de thermistances et du programmeur linéaire de pression: colonne: longueur 2 m et diamètre intérieur 4 mm: température: 80°: colonnes de rapport $\eta \cdot L^2/K$ différents, exprimé en sec-atm: ordinateur "Iris" 50, CII: valeur du nombre de portions de colonnes n égal à 10 000 (sauf dans *Influence du nombre de portions n sur le temps de rétention*).

RÉSULTATS ET INFLUENCE DES PARAMÈTRES SUR LA RÉTENTION

Les valeurs des temps de rétention ont été calculées à l'aide de l'ordinateur en utilisant l'éqn. 8. Ces valeurs coïncident bien avec les mesures expérimentales effectuées dans des cas très différents. Ceci nous a permis d'examiner le rôle joué par les paramètres sur le temps de rétention des solutés.

Influence du nombre de portions n sur le temps de rétention

Le Tableau I permet d'apprécier la variation du temps de rétention d'un soluté calculé avec un nombre de tronçons n variable en utilisant l'éqn. 8.

TABLEAU I

VARIATION DE t_L AVEC n

Les autres paramètres sont maintenus constants: $R_f = 0.1$; $L = 2$ m; $P_x = 1$ atm; $P(0,0) = 1.2$ atm; $\eta \cdot K = 1$ sec-atm·m⁻²; $b = 4 \cdot 10^{-3}$ atm·sec⁻¹.

n	t_L (sec)
1	200.5
2	134
4	112
16	101.8
64	99.9
256	99.5
2048	99.4

Le temps de rétention expérimental mesuré dans les mêmes conditions opératoires est compris entre 99 et 100 sec. Ainsi, dans ce cas où le produit $\eta \cdot L^2/(K \cdot R_f)$ (égal à 40) est assez faible, et où la valeur de la vitesse d'élévation de la pression b est peu élevée, le nombre de tronçons nécessaire ne peut pas dépasser 250.

Par contre, pour les valeurs élevées de b et de $\eta \cdot L^2 / (K \cdot R_f)$, il est nécessaire d'utiliser des valeurs de n supérieures et qui peuvent atteindre 2000.

Influence de la valeur de la pression initiale $P(0,0)$

Nous étudions l'influence de la valeur de la pression initiale au temps 0, $P(0,0)$, en maintenant constants les autres paramètres. Ainsi, nous conservons la même colonne (longueur L et perméabilité K), le même gaz de viscosité η , un soluté

TABLEAU II
VALEURS DE t_L (SEC) AVEC LES PARAMÈTRES

$\frac{\eta \cdot L^2}{K \cdot R_f}$ (sec·atm)	b (atm·sec ⁻¹)	$P(0,0)$ (atm)					
		1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.1
0.1	$5 \cdot 10^{-4}$	0.75	0.25	0.15	0.11	0.09	0.07
	$2 \cdot 10^{-3}$	0.75	0.25	0.15	0.11	0.09	0.07
	$5 \cdot 10^{-3}$	0.74	0.25	0.15	0.11	0.09	0.07
	10^{-2}	0.72	0.25	0.15	0.11	0.09	0.07
	$2 \cdot 10^{-2}$	0.70	0.25	0.15	0.11	0.09	0.07
	$5 \cdot 10^{-2}$	0.65	0.25	0.15	0.11	0.09	0.07
1	$5 \cdot 10^{-4}$	7.37	2.51	1.52	1.1	0.86	0.71
	$2 \cdot 10^{-3}$	7.0	2.49	1.52	1.09	0.86	0.71
	$5 \cdot 10^{-3}$	6.45	2.46	1.51	1.09	0.86	0.71
	10^{-2}	5.8	2.41	1.50	1.09	0.86	0.71
	$2 \cdot 10^{-2}$	5.0	2.33	1.48	1.08	0.85	0.71
	$5 \cdot 10^{-2}$	3.8	2.13	1.42	1.05	0.84	0.70
10	$5 \cdot 10^{-4}$	64.5	24.6	15.1	10.9	8.6	7.1
	$2 \cdot 10^{-3}$	49.8	23.3	14.8	10.8	8.5	7.1
	$5 \cdot 10^{-3}$	38.1	21.3	14.2	10.5	8.4	7.0
	10^{-2}	29.8	19.0	13.4	10.2	8.2	6.9
	$2 \cdot 10^{-2}$	22.7	16.2	12.2	9.6	7.9	6.7
	$5 \cdot 10^{-2}$	15.3	12.3	10.1	8.4	7.2	6.2
10 ²	$5 \cdot 10^{-4}$	380.8	212.7	141.7	105.5	84	69.9
	$2 \cdot 10^{-3}$	226.5	161.9	121.7	96.1	79	67
	$5 \cdot 10^{-3}$	153.2	123.0	100.6	84	71.7	62.3
	10^{-2}	112.4	96.1	82.9	72.2	63.6	56.6
	$2 \cdot 10^{-2}$	82.0	73.4	66.0	59.6	54.1	49.4
	$5 \cdot 10^{-2}$	53.8	50.2	46.9	43.9	41.2	38.7
10 ³	$5 \cdot 10^{-4}$	1531	1229	1006	840	717	622
	$2 \cdot 10^{-3}$	820	734	660	596	541	494
	$5 \cdot 10^{-3}$	538	502	467	439	412	387
	10^{-2}	391	372	355	339	324	309
	$2 \cdot 10^{-2}$	283.4	274	265	256	248	240
	$5 \cdot 10^{-2}$	184.7	180.8	177	173.5	170	166.5
10 ⁴	$5 \cdot 10^{-4}$	5379	5018	4690	4392	4120	3873
	$2 \cdot 10^{-3}$	2834	2739	2649	2563	2481	2403
	$5 \cdot 10^{-3}$	1847	1808	1771	1735	1699	1665
	10^{-2}	1331	1311	1292	1273	1255	1237
	$2 \cdot 10^{-2}$	955	946	936	926	917	908
	$5 \cdot 10^{-2}$	614	609	606	602	598	594

de facteur de rétention 0,4, et avec la même valeur de la vitesse d'élévation de la pression b à l'entrée de la colonne.

Les valeurs des temps de rétention (en secondes) sont réunies en fonction des divers paramètres dans le Tableau II.

Nous avons représenté sur la Fig. 2 la variation du temps de rétention t_L avec la valeur de $P(0,0)$ pour différentes valeurs du paramètre b , avec $L = 2$ m, $P_s = 1$ atm et $\eta \cdot L^2 / (K \cdot R_f) = 10$. On constate ainsi que le temps t_L décroît de façon très forte avec $P(0,0)$. De plus, ce phénomène de décroissance de t_L est d'autant plus important que la valeur de la vitesse d'élévation de la pression b est faible.

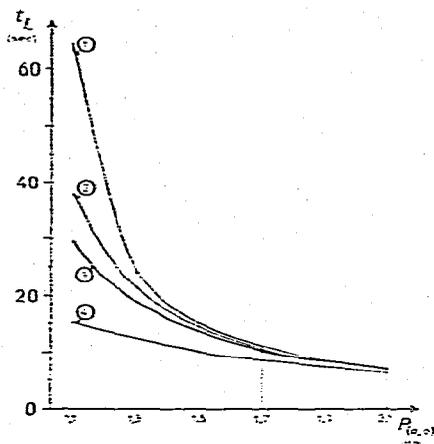


Fig. 2. Variation du temps de rétention t_L avec la valeur de la pression initiale $P(0,0)$ pour différentes valeurs de la vitesse d'élévation de la pression b . (1) $b = 5 \cdot 10^{-2}$ atm·sec $^{-1}$; (2) $b = 2 \cdot 10^{-3}$ atm·sec $^{-1}$; (3) $b = 5 \cdot 10^{-3}$ atm·sec $^{-1}$; (4) $b = 5 \cdot 10^{-2}$ atm·sec $^{-1}$. $L = 2$ m; $P_s = 1$ atm; $\eta \cdot L^2 / (K \cdot R_f) = 10$ sec·atm.

Influence de la valeur de la vitesse d'élévation de la pression du gaz à l'entrée

L'influence de la valeur de la vitesse d'élévation de la pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne, b , sur le temps de rétention du soluté t_L , est déterminée en maintenant constants les autres paramètres. Ainsi, nous avons: $L = 2$ m; $P_s = 1$ atm; $\eta \cdot L^2 / (K \cdot R_f) = 100$ sec·atm; $P(0,0) =$ constante.

Nous avons représenté sur la Fig. 3 la variation de t_L avec la valeur de b pour différentes valeurs de la pression initiale $P(0,0)$.

Nous constatons ainsi que le temps t_L décroît de façon notable avec la valeur donnée à la valeur de b , et que l'influence de la valeur de b est d'autant plus nette que la valeur de la pression initiale est faible.

Influence de la valeur de $\eta \cdot L^2 / (K \cdot R_f)$

Le rapport $\eta \cdot L^2 / (K \cdot R_f)$ caractérise la colonne par sa longueur L et sa perméabilité K , le gaz vecteur par sa viscosité η et le soluté par son facteur de rétention R_f . Ce rapport apparaît dans l'éqn. 8, mais le temps de rétention du soluté de facteur de rétention R_f ne lui est pas directement proportionnel, car la pression du gaz varie aussi avec lui.

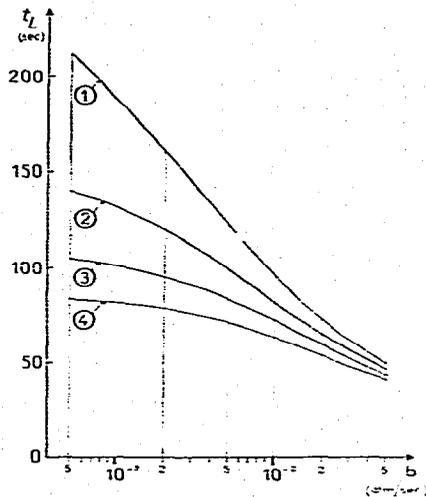


Fig. 3. Variation du temps de rétention t_L avec la valeur de la vitesse d'élévation de la pression b pour différentes valeurs de la pression initiale $P(0,0)$. (1) $P(0,0) = 1.3$ atm; (2) $P(0,0) = 1.5$ atm; (3) $P(0,0) = 1.7$ atm; (4) $P(0,0) = 1.9$ atm. $L = 2$ m; $P_s = 1$ atm; $\eta \cdot L^2 / (K \cdot R_f) = 10^2$ sec-atm.

Nous avons représenté sur la Fig. 4 la variation du temps de rétention t_L avec la valeur donnée au rapport $\eta \cdot L^2 / (K \cdot R_f)$, en maintenant la pression initiale $P(0,0)$ égale à 1.5 atm, et en considérant successivement différentes valeurs de la vitesse d'élévation b de la pression.

Nous constatons ainsi que la valeur du temps t_L croît avec la valeur donnée au rapport $\eta \cdot L^2 / (K \cdot R_f)$, de façon très forte pour les trois faibles valeurs du rapport, puis ensuite de façon moins sensible pour les très grandes valeurs du même rapport.

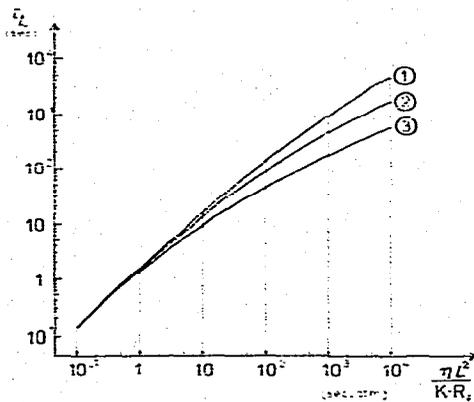


Fig. 4. Variation du temps de rétention t_L avec la valeur du produit $\eta \cdot L^2 / (K \cdot R_f)$ à différentes valeurs de la vitesse d'élévation de la pression b . (1) $b = 5 \cdot 10^{-2}$ atm-sec $^{-1}$; (2) $b = 5 \cdot 10^{-3}$ atm-sec $^{-1}$; (3) $b = 5 \cdot 10^{-2}$ atm-sec $^{-1}$. $L = 2$ m; $P_s = 1$ atm; $P(0,0) = 1.5$ atm.

Construction d'un nomogramme permettant le calcul rapide du temps de rétention t_L

Nous concevons que le calcul du temps de rétention d'un soluté élué avec la programmation de la pression du gaz vecteur, n'est rapide à réaliser que si un ordinateur et un programme de calcul sont disponibles. Nous ne pensons pas d'autre part que les valeurs des temps calculés et regroupés dans le Tableau II permettent de prévoir tous les cas expérimentaux.

Nous avons donc, en utilisant la méthode des moindres carrés, avec l'aide de l'ordinateur, calculé les exposants des trois paramètres reliés dans l'éqn. 9. Les valeurs obtenues permettent d'obtenir un temps t_L très voisin des temps correspondants regroupés dans le Tableau II.

$$t_L = b^{-0.104} \cdot \left(\frac{\eta \cdot L^2}{K \cdot R_f} \right)^{0.747} \cdot (P(0,0) - 1)^{-0.49} \quad (9)$$

En fait, les valeurs des trois paramètres considérés varient dans un large domaine, et l'erreur relative entre le temps de rétention calculé avec l'éqn. 9 et les valeurs du Tableau II peut atteindre 40% pour les valeurs extrêmes des paramètres. Cependant, la précision est bien meilleure pour les valeurs intermédiaires des paramètres.

Cette éqn. 9 nous a permis de représenter sur les Figs. 5 et 6 les nomogrammes permettant de déterminer très rapidement le temps de rétention d'un soluté lorsque l'on connaît tous les paramètres caractérisant la colonne, le gaz et le soluté. Les échelles sont logarithmiques, mais sont exprimées en fonction des unités couramment employées.

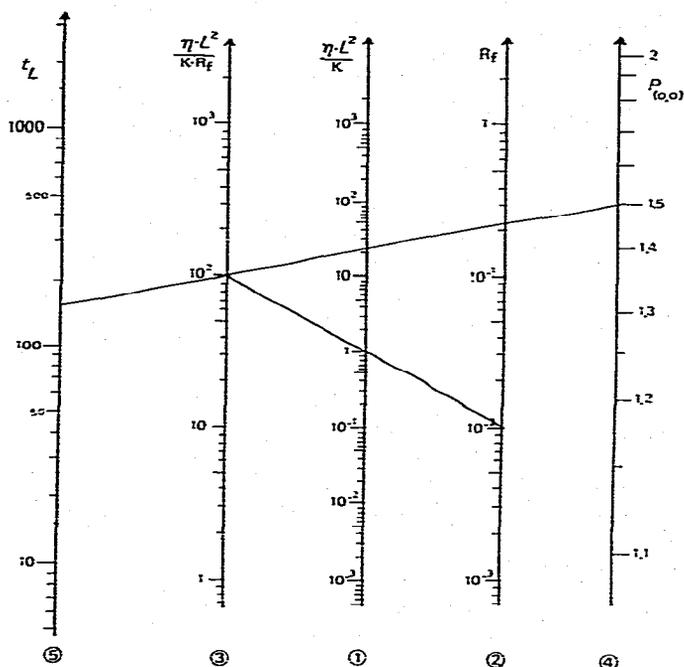


Fig. 5. Nomogramme permettant de calculer le temps de rétention t_L en chromatographie classique. (1) $\eta \cdot L^2 / K$; (2) R_f ; (3) $\eta \cdot L^2 / (K \cdot R_f)$; (4) $P^2(0,0) - 1 / (P^2(0,0) - 1)^2$; (5) $t_L \cdot L$ en m, η / K en sec-atm-m⁻² et $P(0,0)$ en atm. L'échelle 4 est graduée avec $P(0,0)$ comme variable. Schéma d'utilisation: (1) \leftrightarrow (2) \Rightarrow (3); (3) \leftrightarrow (4) \Rightarrow (5). Ainsi, avec $\eta \cdot L^2 / K = 1$, $R_f = 10^{-2}$ et $P(0,0) = 1.5$, on trouve $t_L = 175$ sec.

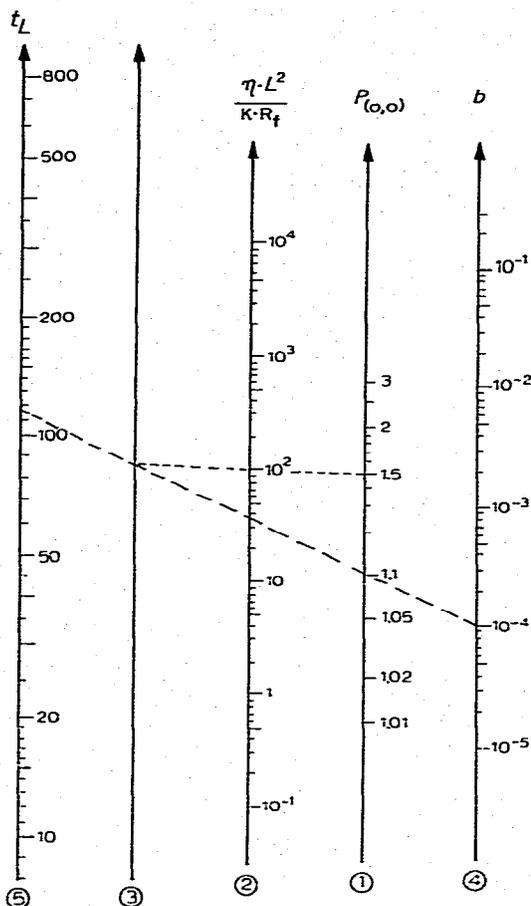


Fig. 6. Nomogramme permettant de calculer le temps de rétention t_L en chromatographie avec programmation de la pression. (1) $P(0,0)$ est graduée avec $P(0,0)$ comme variable, en atm; (2) $\eta \cdot L^2 / (K \cdot R_f)$ exprimée en sec·atm; (3) échelle intermédiaire; (4) b exprimé en atm·sec⁻¹; (5) t_L exprimé en sec. Schéma d'utilisation: (1) \leftrightarrow (2) \Rightarrow (3); (3) \leftrightarrow (4) \Rightarrow (5). Ainsi, avec $P(0,0) = 1.5$ atm, $\eta \cdot L^2 / (K \cdot R_f) = 10^2$ et $b = 10^{-4}$, on trouve $t_L = 118$ sec.

CONCLUSIONS

Le but de notre étude est donc ainsi double. D'une part, nous avons pu élaborer une théorie de la rétention des solutés en chromatographie avec variation linéaire de la pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne, sans devoir faire l'hypothèse simplificatrice du régime stationnaire.

D'autre part nous avons présenté des nomogrammes qui permettent de calculer, de façon très rapide et très commode, le temps de rétention en fonction des valeurs des trois paramètres les plus importants: $\eta \cdot L^2 / (K \cdot R_f)$, b et $P(0,0)$. L'utilisation de ces nomogrammes permet aussi, pour une colonne et un gaz vecteur déterminés, de choisir les valeurs les plus judicieuses des deux autres paramètres b et $P(0,0)$ afin d'obtenir un temps de rétention convenable pour un soluté de facteur de rétention R_f .

RÉSUMÉ

Une nouvelle méthode de calcul du temps de rétention d'un soluté élué en chromatographie avec programmation linéaire de la pression du gaz vecteur est présentée. Elle ne nécessite pas les hypothèses simplificatrices généralement faites concernant le régime stationnaire de la propagation. Le principe de la méthode est de calculer le temps nécessaire pour traverser chaque petit tronçon de colonne en régime stationnaire, en utilisant le temps obtenu pour le tronçon précédent. L'influence des paramètres sur le temps de rétention est précisée: pression et vitesse d'élévation de la pression du gaz à l'entrée de la colonne, valeur du rapport $\eta \cdot L^2 / (K \cdot R_f)$ caractérisant la colonne, la nature du gaz et le soluté. Un nomogramme permet de déterminer très rapidement le temps de rétention d'un soluté en fonction de ces paramètres.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. D. Kelley et J. Q. Walker, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 1340.
- 2 J. D. Kelley et J. Q. Walker, *Advan. Chromatogr.*, (1969) 25.
- 3 L. Mázor, M. Kucséra Pápay, K. É. Király et J. Takács, *J. Chromatogr.*, 36 (1968) 18.
- 4 L. Mázor et J. Takács, *J. Chromatogr.*, 34 (1968) 157.
- 5 B. Devallez, J. Larrat et J.-M. Vergnaud, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 277 (1973) 411.
- 6 R. Collomb, B. Devallez et J.-M. Vergnaud, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 277 (1973) 1.
- 7 A. I. M. Keulemans, in C. G. Verver (Editor), *Gas Chromatography*, Reinhold, New York, 2nd ed., 1959, 142.