

CHROM. 7840

RÉTENTION DE CHÉLATES MÉTALLIQUES EN CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE

IMPORTANCE RELATIVE DES PHÉNOMÈNES DE DISSOLUTION ET D'ADSORPTION

RÉMY FONTAINE

Commissariat à l'Énergie Atomique, Département Recherche et Analyse, 92-Fontenay-aux-Roses (France)

CLAUDE POMMIER

Centre Scientifique et Polytechnique, Université Paris XIII, 93-Saint-Denis (France)

et

CLAUDE EON et GEORGES GUIOCHON

École Polytechnique, Laboratoire de Chimie-analytique-physique, 75005-Paris (France)

(Reçu le 5 août 1974)

SUMMARY

Retention of metal chelates in gas-liquid chromatography. Relative importance of dissolution and adsorption phenomena

It has been shown that the retention of metal chelates on various stationary phases is mainly due to the absorption at the gas-liquid interface. However, the classical equation which describes the retention when mixed mechanisms occur is inappropriate to represent the behavior of such systems. The reason for this failure can be traced to the fact that both adsorption and partition coefficients are functions of the average thickness of the film of the stationary phase.

INTRODUCTION

Le développement de la chromatographie en phase gazeuse des chélates métalliques permet depuis quelques années, l'analyse qualitative et quantitative de nombreux éléments métalliques, en particulier à l'état de traces¹. Cependant, les mécanismes de la rétention de ces composés dans les colonnes chromatographiques sont complexes et encore mal connus. L'influence des interfaces gaz-liquide et gaz-solide, la possibilité de réactions irréversibles ou d'une cinétique très lente d'équilibre entre phases stationnaire et mobile, la mise en évidence de réactions d'échange entre chélates ont été récemment analysées².

L'un des moyens d'investigation des mécanismes de rétention consiste à étudier

les écarts à l'idéalité des solutions chélate-phase stationnaire en déterminant les coefficients d'activité des solutés à dilution infinie. La relation 1 entre le coefficient d'activité γ_i^∞ et le volume de rétention spécifique V_g est généralement utilisée :

$$\gamma_i^\infty = \frac{273 R}{p_i^0 M V_g} \quad (1)$$

où M est la masse moléculaire du solvant et p_i^0 la pression saturante du soluté i pur à la température de mesure. Cette relation suppose que la phase gazeuse a un comportement idéal et que la rétention du soluté est uniquement due à un phénomène de dissolution.

Wolf *et al.*³ ont utilisé l'éqn. 1 pour étudier le comportement de chélates métalliques sur des graisses Apiezon et QF-1. Les coefficients d'activité ainsi calculés sont relativement élevés et témoignent d'une faible solubilité des complexes métalliques dans les phases stationnaires. Dans ces conditions, on peut se demander si le phénomène de dissolution reste prépondérant dans le processus de la rétention, ce d'autant que les coefficients d'activité de solutés dilués dans des polymères sont généralement bien inférieurs à l'unité⁴. Dans l'éventualité contraire, l'éqn. 1 ne s'applique plus et il est nécessaire de prendre en compte les phénomènes d'adsorption aux interfaces gaz-liquide et solide-liquide.

Plusieurs auteurs ont proposé d'explicitier le volume de rétention net V_N en une somme de trois termes relatifs à chacun des trois mécanismes de rétention envisagés :

$$V_N = K_L V_L + K_A A_L + K_S A_S \quad (2)$$

où K_L est le coefficient de partage du soluté entre les phases liquide et gazeuse, V_L le volume de phase liquide dans la colonne, A_L et A_S sont respectivement les surfaces des interfaces gaz-liquide et liquide-solide et K_A et K_S les coefficients d'adsorption du soluté aux interfaces gaz-liquide et liquide-solide.

Les coefficients K_A ainsi définis doivent être regardés comme étant relatifs à une "géométrie" de la phase stationnaire donnée; il y a lieu de les corriger, en tenant compte de l'effet Kelvin, dès lors que l'on veut les comparer avec des coefficients d'adsorption relatifs à un interface gaz-liquide plan⁵. En prenant certaines précautions expérimentales, on peut minimiser en général l'adsorption sur le support solide; on peut vérifier que cette adsorption est négligeable en déterminant la rétention d'un soluté sur des supports de différentes surfaces spécifiques recouvertes de phase liquide à différents taux d'imprégnation.

Par contre, l'adsorption à l'interface gaz-liquide ne peut être évitée, elle est inhérente à la nature du couple soluté/phase stationnaire et pour une phase fixe comme celles généralement employées dans ce genre d'analyse sera d'autant plus importante que les composés seront plus polaires^{6,7}.

Dans ces conditions, l'étude de la variation de V_N en fonction du taux d'imprégnation du support solide permet de calculer le coefficient de partage K_L , donc le coefficient d'activité γ_i^∞ , ainsi que le coefficient d'adsorption K_A . On peut également déterminer les participations respectives des deux phénomènes à la rétention globale du composé injecté.

Nous avons mené une telle étude pour la rétention d'hexafluoroacétylacétones et de trifluoroacétylacétones sur des phases stationnaires de masses moléculaires bien définies.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le chromatographe utilisé, construit au laboratoire, est constitué d'un thermostat à bain d'huile permettant une régulation de la température à $\pm 0.02^\circ$; il est équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. Les colonnes sont des tubes en verre Pyrex de 4 mm de diamètre intérieur et 1 m de long. Les remplissages de ces colonnes sont constitués soit de billes de verre (60-80 mesh), soit de Chromosorb W AW DMCS (60-80 mesh).

D'après les études analytiques antérieures, on sait que les pics chromatographiques des trifluoroacétylacétones métalliques sont plus symétriques sur le premier type de remplissage alors que ceux des hexafluoroacétylacétones traînent moins sur le second remplissage.

Les phases stationnaires utilisées sont les suivantes: squalane (poids moléculaire = 423; Varian-Aérogaph, Palo Alto, Calif., États Unis), phtalate de didécyle (447; Varian-Aérogaph), Flexol 8N8 (460; Applied Science Labs., State College, Pa., États Unis), acétate, isobutyrate de sucrose (SAIB) (846; Applied Science Labs.), graisse Castorwax (438; Applied Science Labs.).

Les solutés étudiés sont les trifluoro- et hexafluoroacétylacétones de chrome et d'aluminium respectivement $M(\text{tfa})_3$ et $M(\text{hfa})_3$. Le trifluoroacétylacétonate de chrome a été préparé par réaction entre la dicéto- et un sel de chrome⁸, les autres proviennent de Pierce (Rockford, Ill., États Unies). Les mesures de surfaces spécifiques ont été effectuées au Commissariat à l'Énergie Atomique par la méthode B.E.T.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Sur billes de verre imprégnées à 0.1 % de phase liquide et sur Chromosorb W imprégné à 15%, les mesures de volumes de rétention spécifiques V_g à différentes températures montrent que, dans tous les cas, la variation de $\log V_g$ en fonction de $1/T$ est linéaire:

$$\log V_g = \frac{a}{T} + b \quad (3)$$

Les coefficients a et b de l'éqn. 3 sont reportés dans le Tableau I pour différents couples solutés/solvants. Les domaines de température étudiés sont environ $100-150^\circ$ pour les trifluoroacétylacétones élués sur billes de verre et environ $60-110^\circ$ pour les hexafluoroacétylacétones élués sur Chromosorb W.

Quel que soit le mécanisme de rétention envisagé, le coefficient a est relié à la variation d'enthalpie ΔH correspondant au passage du soluté de la phase gazeuse à la phase fixe, sans préjuger de son état (dissout et/ou adsorbé) dans cette dernière:

$$a = - \frac{\Delta H}{R} \quad (4)$$

Dans le seul cas où la rétention est uniquement due à un phénomène de dissolution

TABLEAU I
COEFFICIENTS a ET b (eqn. 3)
 V_0 en ml.

Chélate	Phase liquide	a	b
Al(tfa) ₃	Squalane	8,000 ± 100	-14.1 ± 0.3
	Castorwax	10,700 ± 100	-21.1 ± 0.3
	Phtalate de didécyle	8,100 ± 200	-12.5 ± 0.6
	Flexol 8N8	6,400 ± 400	-7.7 ± 1.0
	SAIB	8,500 ± 100	-13.2 ± 0.3
Cr(tfa) ₃	Squalane	8,600 ± 100	-14.7 ± 0.2
	Castorwax	7,800 ± 300	-12.2 ± 0.7
	Phtalate de didécyle	9,000 ± 100	-13.9 ± 0.4
	Flexol 8N8	8,500 ± 500	-11.8 ± 1.2
	SAIB	8,650 ± 100	-12.5 ± 0.3
Al(hfa) ₃	Squalane	5,100 ± 400	-7.0 ± 1.0
	Castorwax	4,900 ± 300	-11.1 ± 0.9
	Phtalate de didécyle	5,150 ± 250	-11.7 ± 0.3
	Flexol 8N8	5,200 ± 100	-7.8 ± 0.3
	SAIB	3,600 ± 100	-7.9 ± 0.4
Cr(hfa) ₃	Squalane	4,700 ± 100	-4.8 ± 0.3
	Castorwax	2,900 ± 250	-5.1 ± 0.7
	Phtalate de didécyle	6,850 ± 100	-15.3 ± 0.3
	Flexol 8N8	9,150 ± 350	-16.1 ± 1.0
	SAIB	7,200 ± 70	-15.4 ± 0.2

ce ΔH permet le calcul de l'enthalpie de mélange (ou d'excès) ΔH_E , caractéristique de la non-idéalité de la solution :

$$\Delta H_E = \Delta H + \Delta H_V \quad (5)$$

où ΔH_V est l'enthalpie de vaporisation du soluté pur. Nous avons rassemblé dans le Tableau II quelques valeurs de coefficients d'activité apparents des solutés, valeurs calculées d'après l'éqn. 1, les pressions de vapeurs p_i^0 ayant été déterminées et publiées par ailleurs⁹.

Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que celles présentées par d'autres auteurs pour d'autres systèmes chélate métallique/phase stationnaire

TABLEAU II
COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ APPARENTS CALCULÉS À PARTIR DE L'ÉQN. 1

Chélate	Température (°C)	Squalane	Castorwax	Phtalate didécyle	Flexol 8N8	SAIB
Al(tfa) ₃ *	105	49	58	9.3	5.0	4.0
Cr(tfa) ₃ *	130	62	38	9.0	4.2	3.2
Al(hfa) ₃ **	90	2.0	160	155	3.0	131
Cr(hfa) ₃ **	80	3.0	540	220	0.5	49

* Support billes de verre.

** Support Chromosorb W.

organique³. Elles mettent en évidence la faible solubilité des chélates dans les phases stationnaires et laissent penser que la dissolution n'est pas la cause unique de la rétention.

Afin de préciser l'importance relative de l'adsorption et de la dissolution dans la rétention de ces chélates nous avons étudié la variation du volume de rétention en fonction du taux d'imprégnation du support en phase liquide. Le système soumis à cette étude est le système trifluoroacétylacétonate d'aluminium/phtalate de didécyle/Chromosorb W. Les essais ont été effectués entre 80 et 145° pour des taux d'imprégnation compris entre 0.5 et 20% en poids.

Dans tous les cas, nous avons obtenu une variation linéaire de $\log V_R$ en fonction de l'inverse de la température absolue de la colonne. La Fig. 1 montre la

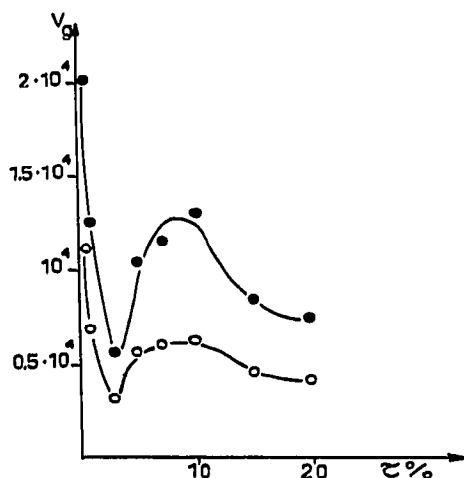


Fig. 1. Variation du volume de rétention spécifique V_R de $Al(tfa)_3$ en fonction du taux d'imprégnation (τ) du Chromosorb W en phtalate de didécyle. \bullet , 100°; \circ , 110°.

variation du volume de rétention spécifique du chélate en fonction du taux d'imprégnation du Chromosorb W en phtalate de didécyle: L'existence de phénomènes d'adsorption à l'interface liquide-gaz est clairement mise en évidence. Korol¹⁰ présente des courbes semblables pour les systèmes benzène/squalane et benzène/oxydipropionitrile. Dans une première approche, en supposant négligeable l'adsorption sur le support solide, on peut écrire l'éqn. 2 sous la forme:

$$\frac{V_N^0}{V_L^0} = K_L + K_A \frac{A_L^0}{V_L^0} \quad (6)$$

où les grandeurs V_N^0 , V_L^0 et A_L^0 sont relatives à 1 g de remplissage.

Dans ces conditions, la variation de V_N^0/V_L^0 en fonction de A_L^0/V_L^0 doit être linéaire. La Fig. 2, établie à partir des données du Tableau III, montre cette variation pour deux températures de colonne 100 et 110°. Pour chaque température, on peut observer sur ces courbes deux parties linéaires, l'une correspondant à des taux d'imprégnation inférieurs à 3%, l'autre à des taux d'imprégnation supérieurs à 10%. L'éqn. 6 permet de déterminer K_A et K_L dans ces deux domaines. Le Tableau IV

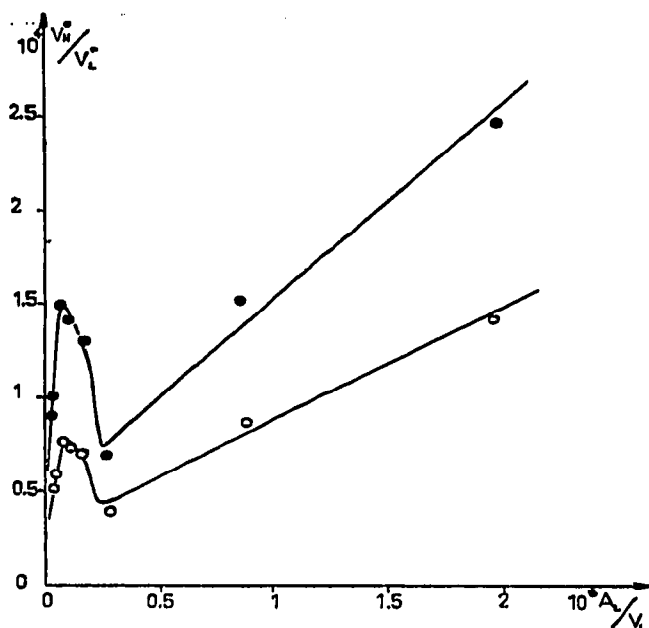


Fig. 2. Application de l'éqn. 6 au système $\text{Al}(\text{tfa})_3$ /phtalate de didécyle sur Chromosorb W. ●, 100°; ○, 110°.

TABLEAU III

RÉTENTION DE $\text{Al}(\text{tfa})_3$ SUR PHTALATE DE DIDÉCYLE À DIFFÉRENTS TAUX D'IMPRÉGNATION DU CHROMOSORB W

τ (% poids)	V_L^0 (10^{-2} ml)	A_L^0 (10^4 cm 2)	V_N^0 (100°) (ml)	V_N^0 (110°) (ml)
0.5	0.55	1.08	137	78
1	1.11	0.96	171	95
3	3.33	0.91	230	130
5	5.55	0.89	710	392
7.5	8.33	0.88*	1175	620
10	11.1	0.87*	1640	855
15	16.7	0.86*	1700	945
20	22.2	0.85*	2020	1150

* Valeurs extrapolées.

TABLEAU IV

COEFFICIENTS DE PARTAGE K_L ET D'ADSORPTION K_A DU SYSTÈME $\text{Al}(\text{tfa})_3$ /PHTALATE DE DIDÉCYLE

T (°C)	τ (% poids)	K_L ($\times 10^3$)	K_A (10^{-2} cm)
100	<3	4.9 ± 1	1.0 ± 0.2
	>10	2.9 ± 0.5	15 ± 0.5
110	<3	2.7 ± 1	0.60 ± 0.05
	>10	2.8 ± 0.1	6.20 ± 0.10

présente les valeurs ainsi calculées: Les coefficients d'adsorption sont très différents dans les deux domaines alors que les coefficients de partage varient relativement peu. On peut s'étonner d'un tel comportement mais, comme l'ont montré Conder *et al.*¹¹, l'épaisseur moyenne du dépôt liquide varie d'environ 150 Å à 3000 Å lorsque le taux d'imprégnation de phase liquide sur Chromosorb W augmente de 1 à 10%. Dans ces conditions, la nature de la phase stationnaire est certainement très différente: On passe d'un film mince du type de ceux décrits par Serpinet¹² à un liquide quasi-massique. Pour chacun de ces deux états "idéaux", l'éqn. 6 est vérifiée. Dans le domaine intermédiaire (3 à 10%) on ne peut donner une image physique de l'état réel de la phase fixe déposée sur le support; il y a cependant lieu de penser qu'il y a coexistence des deux états précédents¹³. On pourrait penser qu'entre les deux états "idéaux" définis précédemment, K_A varie relativement peu alors que la dissolution est profondément affectée. Les valeurs du Tableau IV montrent que c'est en fait l'inverse qui se produit. Ceci tend à créditer l'hypothèse que, pour des films minces, le champ de force dû au support solide affecte aussi les propriétés de l'interface liquide-gaz.

CONCLUSION

Les résultats précédents confirment la complexité du processus de rétention des chélates métalliques en chromatographie gaz-liquide. Ils montrent que, même à des taux d'imprégnation aussi élevés que 20%, le phénomène de dissolution s'accompagne d'un phénomène d'adsorption à l'interface liquide-gaz contribuant notablement, parfois même de façon prépondérante à la rétention. À titre indicatif, nous avons reporté dans le Tableau V les contributions relatives des deux phénomènes, calculées à partir des données du Tableau IV.

TABLEAU V

CONTRIBUTIONS RELATIVES DE LA DISSOLUTION ET DE L'ADSORPTION À LA RÉTENTION DE $Al(tfa)_3$ SUR PHTALATE DE DIDÉCYLE

τ (%)	100°		110°	
	Dissolution (%)	Adsorption (%)	Dissolution (%)	Adsorption (%)
0.5	20	80	19	81
1	36	64	34	66
3	64	36	62	38
10	20	80	38	64
15	27	72	47	53
20	33	67	54	46

Par ailleurs, l'éqn. 2 qui admet l'additivité des contributions des différents processus de rétention suppose implicitement que les coefficients d'activité des solutés dans chacune des phases et interfaces sont indépendants du taux d'imprégnation du support, c'est-à-dire des caractéristiques géométriques de la phase stationnaire liquide. Bien que cette hypothèse semble vérifiée pour de nombreux systèmes, ce travail montre qu'il peut en être différemment. Dans ce cas, la formulation du

volume de rétention est plus complexe que celle de l'éqn. 2: Il y a lieu de tenir compte de la variation des coefficients K_L et K_A avec le taux d'imprégnation du support pour établir une équation utilisable pour des taux très différents.

RÉSUMÉ

Nous avons montré que, lors de la chromatographie en phase gazeuse de chélates métalliques, les phénomènes d'adsorption aux interfaces gaz-liquide ne peuvent être négligés mais interviennent au contraire dans une proportion très importante. D'autre part, nos résultats indiquent que pour ces composés l'application d'une équation décrivant le volume de rétention comme une somme de contributions dues à la dissolution et à l'adsorption avec des coefficients respectifs constants ne peut être envisagée que dans des domaines limités du taux d'imprégnation correspondant à des états géométriques définis de la phase stationnaire.

RÉFÉRENCES

- 1 G. Guiochon et C. Pommier, *La chromatographie en phase gazeuse en chimie inorganique*, Gauthier-Villars, Paris, 1971; *Gas Chromatography in Inorganics and Organometallics*, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich., 1973.
- 2 C. A. Burgett et J. S. Fritz, *J. Chromatogr.*, 77 (1973) 265.
- 3 W. R. Wolf, R. E. Sievers et G. H. Brown, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1995.
- 4 D. E. Martire, *Anal. Chem.*, 46 (1974) 626.
- 5 C. Devillez, C. Eon et G. Guiochon, *J. Colloid Surface Sci.*, 49 (1974) 232.
- 6 B. L. Karger, R. C. Castells, P. A. Sewell et A. Hartkopf, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 3870.
- 7 C. Eon et G. Guiochon, *J. Colloid Surface Sci.*, 45 (1973) 521.
- 8 R. Fontaine, C. Pommier et G. Guiochon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 1685.
- 9 R. Fontaine, C. Pommier et G. Guiochon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 3011.
- 10 A. N. Korol, *J. Chromatogr.*, 67 (1972) 213.
- 11 J. R. Conder, D. C. Locke et J. H. Purnell, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 700.
- 12 J. Serpinet, *J. Chromatogr.*, 77 (1973) 289.
- 13 V. Berezkin, C. Eon et G. Guiochon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, à paraître.