

CHROM. 8011

VARIATION DU TEMPS DE RÉTENTION DES ALCANES ET DES ALCOOLS AVEC LA MASSE MOLAIRE DU POLYMÈRE DE L'ÉTHYLÈNE GLYCOL UTILISÉ COMME PHASE STATIONNAIRE EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

SID AHMED TALEB-BENDIAB

Département de Chimie, Faculté des Sciences, Alger (Algérie)

et

JEAN-MAURICE VERGNAUD

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

(Reçu le 13 juin 1974; manuscrit modifié reçu le 9 décembre 1974)

SUMMARY

Variation in the retention times of alkanes and alcohols with the molar masses of ethylene glycol polymers used as stationary phases in gas chromatography

In gas chromatography the classical theory of solute retention is not applicable when the stationary phase is a polymer, such as polyethylene glycol. In this case the retention times of the solutes are not in proportion to the numbers of moles of the stationary phases. Retention time equations have been expanded and were found to be in good accordance with experimental data. The basic hypothesis is that the different -O- and -OH functions of the polymer contribute to the retention time with a constant, which can be determined. This led to the determination of the average molecular weight of the polymers. Best results were achieved when butanol was used as the solvent but were not so good when the molecular weight of the polyethylene glycol polymer exceeded 5000.

INTRODUCTION

La théorie de la rétention en chromatographie gaz-liquide (GLC) montre avec la relation 1 que le temps de rétention du soluté est proportionnel au nombre de moles de phase stationnaire situé dans la colonne¹.

Par contre, lorsque la phase stationnaire est constitué par un polymère, le temps de rétention ne peut plus être déterminé de cette façon, car les macromolécules ne se comportent pas de la même façon que les molécules de monomère. En effet, les groupements fonctionnels de la phase stationnaire ont une importance moins grande dans les grandes molécules que dans les petites².

Dans cette étude, nous avons déterminé expérimentalement la variation du temps de rétention de différents alcanes normaux et alcools primaires avec la masse molaire des polymères de l'éthylène glycol choisis comme phase stationnaire. Nous avons relié ensuite la valeur du temps de rétention de ces solutés au nombre de groupements fonctionnels du polymère situé dans la colonne.

THÉORIE DE LA RÉTENTION

En GLC classique, le temps de rétention t_r d'un soluté élué à la température T est défini par la relation 1

$$t_r - t_0 = t_0 \cdot \frac{N_l}{N_0^0} \cdot \frac{1}{\gamma} \cdot \exp \frac{\Delta G_v^0}{RT} \quad (1)$$

dans laquelle

- t_0 = temps de séjours du gaz vecteur dans la colonne
- N_l = nombre de moles de phase stationnaire situé dans la colonne
- N_0^0 = nombre de moles de gaz vecteur situé dans la colonne à la pression atmosphérique
- γ = coefficient d'activité de la solution
- ΔG_v^0 = enthalpie libre standard de vaporisation du soluté
- R = constante des gaz parfaits

Cette équation a été vérifiée dans de nombreux cas, et nous l'avons vu lorsque la phase stationnaire est le squalane¹.

Par contre, dans le cas où la phase stationnaire est un polymère liquide, le temps de rétention du soluté n'est pas proportionnel au nombre de moles de phase stationnaire^{2,3}. En effet, en représentant la variation du rapport des temps $(t_r - t_0)/t_0$ de différents alcanes normaux et alcools primaires avec la masse molaire de plusieurs polymères de l'éthylène glycol choisis comme phase stationnaire, nous constatons (Fig. 1) que cette variation n'est pas linéaire et qu'elle présente rapidement une tendance asymptotique horizontale lorsque la masse molaire atteint 4000.

Les différents groupements fonctionnels du polymère étant responsables de la rétention du soluté par les interactions qu'elles ont avec les groupements fonctionnels du soluté, nous avons déterminé la valeur de la contribution à la rétention de ces groupements fonctionnels. Nous avons choisi le rapport des temps $(t_r - t_0)/t_0$ calculé par gramme de solvant polymère qui est la grandeur caractérisant le mieux la rétention d'un soluté. Nous présentons successivement plusieurs fonctions.

(i) Dans la première expression (éqn. 2), le rapport des temps de rétention est proportionnel au nombre n_0 de groupements -O- situés dans le polymère:

$$(t_r - t_0)/t_0 = A_0 \cdot n_0 + K \quad (2)$$

A_0 et K sont deux constantes indépendantes de la nature du polymère du polyéthylène glycol. Le rapport $(t_r - t_0)/t_0$ est exprimé par gramme de phase stationnaire.

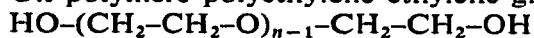
(ii) Dans la seconde expression proposé (éqn. 3), le rapport des temps de

rétenion est une fonction linéaire des nombre n_o et n_{OH} de groupements $-O-$ et $-OH$ situés dans un gramme de polymère.

$$(t_r - t_g)/t_g = B_o \cdot n_o + C_{OH} \cdot n_{OH} \quad (3)$$

B_o et C_{OH} sont deux constantes indépendantes de la nature du polymère de polyéthylène glycol.

Un polymère polyéthylène éthylène glycol a une formule générale



et sa masse molaire M peut se mettre sous la forme

$$M = 44 \cdot n + 18 \quad (4)$$

L'éqn. 4 nous a permis de calculer le nombre de groupements n_{OH} et n_o situés dans 1 g des polymères de masse molaire différente (Tableau I).

TABLEAU I

VALEURS DE n_{OH} ET n_o PAR GRAMME DE POLYMÈRE

Masse molaire	n_{OH}	n_o
106	0.0188	0.0094
150	0.0133	0.0133
400	0.005	0.0192
1500	0.00133	0.02245
4000	0.0005	0.02262
20 000	0.0001	0.0227

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Un chromatographe Perkin-Elmer F 7 était employé. La colonne utilisée avait une longueur de 2 m et un diamètre intérieur de 4 mm. Le support était Chromosorb P, 60-80 mesh.

La phase stationnaire était 10 % en poids (Touzart et Matignon, Paris, France).

Les poids en phase stationnaire dans les colonnes étaient: colonne 1 —diéthylène glycol, 13.96 g; colonne 2 —triéthylène glycol, 13.57 g; colonne 3 —polyéthylène glycol 400, 13.59 g; colonne 4 —polyéthylène glycol 1500, 12.72 g; colonne 5 —polyéthylène glycol 4000, 12.47 g; colonne 6 —polyéthylène glycol 20 000, 12.41 g.

La pression de gaz vecteur hélium était de 1.51 atm.

Les solutés suivants étaient utilisés: n -alcane (pentane, hexane, heptane, octane, nonane, décane, undécane et dodécane) et alcools (méthanol, ethanol, propanol, butanol).

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Valeurs des temps de rétention expérimentaux

Les valeurs des temps de rétention expérimentaux, exprimés sous la forme du

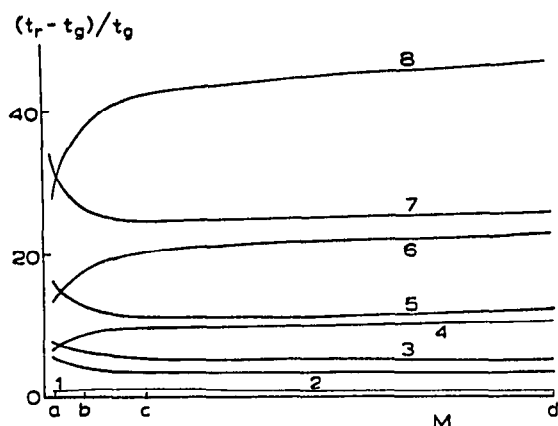


Fig. 1. Variation de $(t_r - t_g)/t_g$ des alcanes et des alcools à 60°C, avec la masse molaire du polyéthylène glycol utilisé comme phase stationnaire: (a) 400; (b) 1500; (c) 4000; (d) 20,000. 1 = Heptane; 2 = méthanol; 3 = éthanol; 4 = décane; 5 = propanol; 6 = undécane; 7 = butanol; 8 = dodécane.

rapport des temps $(t_r - t_g)/t_g$, sont représentées pour les alcanes normaux et pour les alcools primaires, en fonction de la masse molaire du polymère, sur la Fig. 1 à 60°C, sur la Fig. 2 à 80°C, et sur la Fig. 3 à 100°C.

Nous constatons ainsi pour tous les solutés une tendance asymptotique horizontale dès que la masse molaire du polymère dépasse 4000. Pour les masses molaires du polymère inférieures à 4000, on note une décroissance du temps de rétention des alcools avec la masse molaire du polymère; par contre, on remarque la croissance du temps de rétention des alcanes avec la masse molaire du polymère.

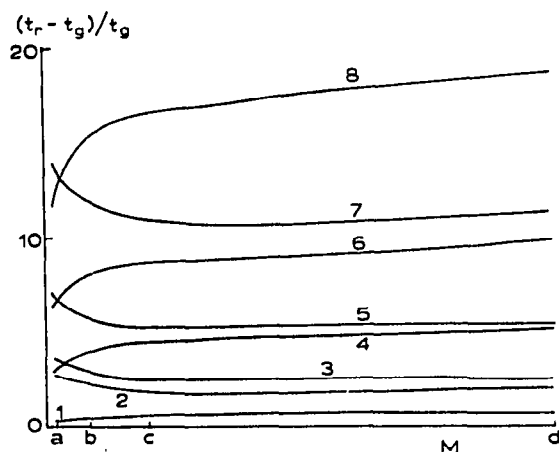


Fig. 2. Variation de $(t_r - t_g)/t_g$ des alcanes et des alcools à 80°C avec la masse molaire du polyéthylène glycol utilisé comme phase stationnaire: (a) 400; (b) 1500; (c) 4000; (d) 20,000. Solutions, voir la Fig. 1.

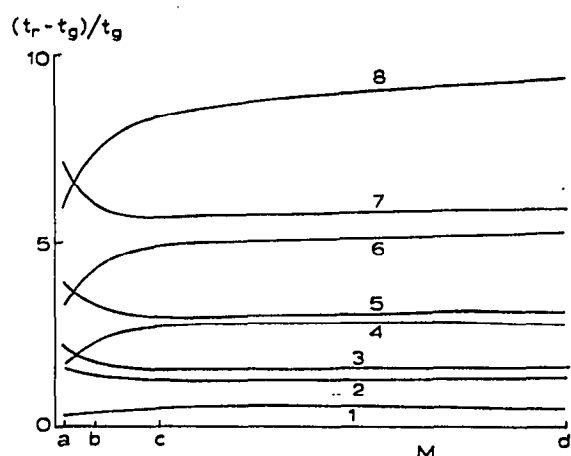


Fig. 3. Variation de $(t_r - t_g)/t_g$ des alcanes et des alcools à 100°C, avec la masse molaire du polyéthylène glycol utilisé comme phase stationnaire: (a) 400; (b) 1500; (c) 4000; (d) 20,000. Solutions, voir la Fig. 1.

Expression du temps de rétention avec le nombre de groupements fonctionnels du polymère

Valeurs des constantes A_0 et K de l'éqn. 2. Les valeurs des constantes A_0 et K de l'éqn. 2 ont été calculées en utilisant les temps de rétention expérimentaux et le nombre de groupements n_0 situés dans 1 g de polymère. Ces constantes ne dépendent pas de la nature du polymère de la phase stationnaire, et elles varient avec la nature du soluté.

Nous avons choisi comme phase stationnaire le diéthylène glycol, le triéthylène glycol et les quatre polymères de l'éthylène glycol dont la masse molaire est comprise entre 400 et 20,000. Les valeurs de A_0 et K sont réunies dans le Tableau II. Les temps de rétention calculés en utilisant l'éqn. 2 et les valeurs des constantes A_0 et K du Tableau II sont voisins des temps de rétention expérimentaux, et l'erreur relative est inférieure à 5%.

Valeurs des coefficients B_0 et C_{OH} de l'éqn. 3. L'éqn. 3 est certainement plus intéressante que l'éqn. 2 pour exprimer le temps de rétention, puisqu'elle tient compte de la contribution des fonctions $-O-$ et des fonctions $-OH$.

Les valeurs des constantes B_0 et C_{OH} ont été calculées en utilisant la relation 3, et les valeurs expérimentales des temps de rétention obtenues avec les quatre polymères de l'éthylène glycol de masse molaire supérieure à 400. Ces valeurs sont réunies

TABLEAU II
VALEURS DE A_0 ET K DE L'ÉQN. 2 À 60°C

	<i>Solutés</i>									
	<i>Pentane</i>	<i>Hexane</i>	<i>Heptane</i>	<i>Octane</i>	<i>Nonane</i>	<i>Décane</i>	<i>Méthanol</i>	<i>Éthanol</i>	<i>Propanol</i>	<i>Butanol</i>
A_0	16	36,4	80	175	380	840	-645	-855	-1340	-2250
K	-0,01	-0,07	-0,2	-0,45	-0,90	-2	21	28	47	88

TABLEAU III
VALEURS DE B_0 ET DE C_{OH} DE L'ÉQN. 3 POUR LES POLYMÈRES DE $M \gg 400$

Tempé- rature (°C)	Solutés											
	Pentane	Hexane	Heptane	Octane	Nonane	Décane	Undécane	Docécane	Méthanol	Éthanol	Propanol	Butanol
B_0 60	10.6	22.8	48.5	102.6	212	442	916	1916	177	233	495	1068
C_{OH}	-2.3	-10.6	-26	-64.6	-147	-347	-770	-1764	538	711	1302	2650
B_0 80	7.7	15	29.6	59	113	218	415	795	97	122	241	485
C_{OH}	-0.01	-0.28	-0.4	-29	-67	-139	-288	-599	248	307	544	990
B_0 100	5.9	10.8	20.5	37	67	121	218	390	56	69	130	247
C_{OH}	1.2	0.4	-6.3	-15	-32	-66	-138	-276	144	178	293	505

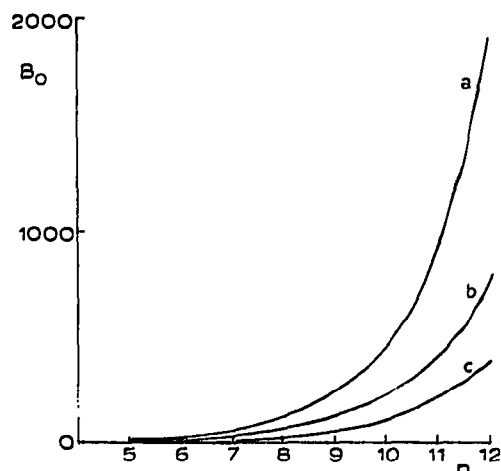


Fig. 4. Variation du coefficient B_O avec le nombre d'atomes de carbone des alcanes à différentes températures: (a) 60°C; (b) 80°C; (c) 100°C pour les quatre polymères de l'éthylène glycol de masse molaire égale à 400, 1500, 4000 et 20,000.

dans le Tableau III, pour les différents solutés, aux trois températures de 60, 80 et 100°C.

Afin de préciser la variation des valeurs constantes B_O et C_{OH} avec la nature du soluté et avec la température de l'éluion, nous avons présenté quatre courbes: la Fig. 4 représentant la variation de B_O avec le nombre d'atome de carbone des alcanes aux trois températures de 60, 80 et 100°C; la Fig. 5 représentant la variation de C_{OH} avec le nombre d'atomes de carbone des alcanes à 60, 80 et 100°C; la Fig. 6 représentant la variation de B_O avec le nombre d'atomes de carbone des alcools primaires

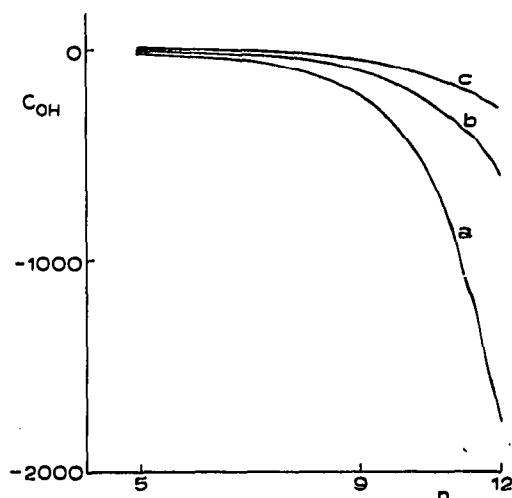


Fig. 5. Variation du coefficient C_{OH} avec le nombre d'atomes de carbone des alcanes à différentes températures: (a) 60°C; (b) 80°C; (c) 100°C pour les quatre polymères de l'éthylène glycol de masse molaire égale à 400, 1500, 4000 et 20,000.

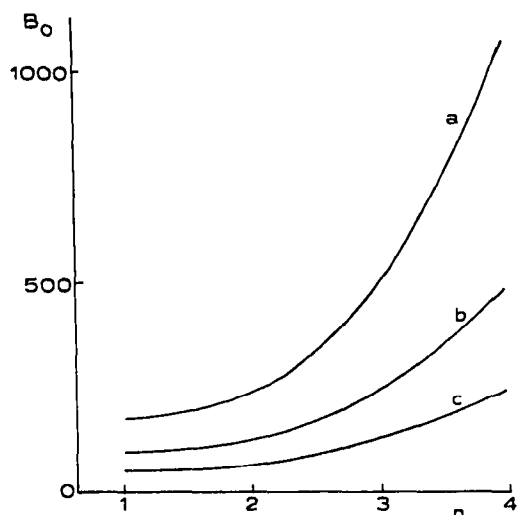


Fig. 6. Variation du coefficient B_O avec le nombre d'atomes de carbone des alcools à différentes températures: (a) 60°C; (b) 80°C; (c) 100°C pour les quatre polymères de l'éthylène glycol de masse molaire égale à 400, 1500, 4000 et 20.000.

à 60, 80 et 100°C; la Fig. 7 représentant la variation de C_{OH} avec le nombre d'atomes de carbone des alcools primaires à 60, 80 et 100°C. Ces quatre courbes nous permettent d'apprécier la continuité et la cohérence de la variation des coefficients B_O et C_{OH} de l'éqn. 3.

Précisions enfin que les valeurs regroupées dans le Tableau IV permettent, en utilisant l'éqn. 3, de calculer des temps de rétention très voisins des temps de rétention

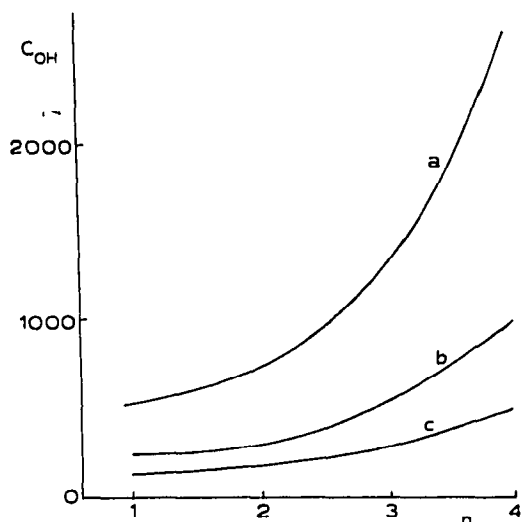


Fig. 7. Variation du coefficient C_{OH} avec le nombre d'atomes de carbone des alcools à différentes températures: (a) 60°C; (b) 80°C; (c) 100°C pour les quatre polymères de l'éthylène glycol de masse molaire égale à 400, 1500, 4000 et 20.000.

TABLEAU IV

VALEURS DE L'ENTHALPIE DE SOLUTION DES SOLUTÉS DANS POLYÉTHYLÈNE GLYCOL

Heptane	Octane	Nonane	Décane	Undécane	Dodécane	Méthanol	Éthanol	Propanol	Butanol
5200	6330	7080	7950	8800	9750	7330	7700	8430	9220

expérimentaux, avec une erreur relative inférieure à 2%. Ces valeurs sont valables aussi dans le cas où la masse molaire du polyéthylène glycol est inférieure à 400, par exemple dans le cas du diéthylène glycol et du triéthylène glycol, mais l'erreur relative est alors supérieure à 5%.

Variation de $(t_r - t_a)/t_a$ avec la température

L'enthalpie standard de la solution du soluté dans le polymère peut être calculée à l'aide de la relation 1. Elle est proportionnelle à la pente de la droite représentant $\log(t_r - t_a)/t_a$ en fonction de $1/T$, T étant exprimé en °K. Les valeurs de l'enthalpie de solution ont été calculées pour toutes les phases stationnaires et tous les polyéthylène glycols, dans le domaine de température situé entre 60 et 100°C. Ces valeurs sont très voisines des valeurs moyennes représentées, à 200 cal/mole près. Les valeurs moyennes de l'enthalpie sont exprimées en calories par mole.

CONCLUSIONS

Nous avons tout d'abord précisé la variation du temps de rétention de solutés comme les alcanes et les alcools avec la masse molaire de polyéthylène glycol. Nous avons ainsi constaté que la théorie générale des solutions ne permettait pas d'expliquer le phénomène de la rétention.

Nous avons alors présenté une équation exprimant le temps de rétention avec l'hypothèse que les différentes fonctions du polymère de l'éthylène glycol contribuent à la rétention, et des coefficients caractérisant cette participation ont été déterminés. Les valeurs calculées des temps de rétention sont très voisines des mêmes valeurs expérimentales.

Ces coefficients B_O et C_{OH} sont indépendants de la masse molaire de la phase stationnaire.

Ainsi, ces résultats permettent de présenter une méthode de détermination de la masse molaire des polymères de l'éthylène glycol. Il faut tout d'abord déposer une masse donnée du polymère sur un support de façon à réaliser une phase stationnaire. Ensuite, la connaissance du temps de rétention de différents solutés, comme les alcanes ou les alcools primaires permet de calculer le nombre de groupements n_O et n_{OH} situés dans 1 g du polymère. L'éqn. 4 permet enfin de calculer la masse molaire moyenne du polymère. La seule limitation à cette méthode, mais qu'il faut bien indiquer, est que la précision diminue très rapidement avec la valeur de la masse molaire. Ainsi, en choisissant un alcool comme le butanol, ce qui permet d'obtenir le cas le plus favorable, on ne peut calculer une masse molaire du polyéthylène glycol seulement lorsque cette masse molaire est inférieure à 5000.

RÉSUMÉ

Lorsque la phase stationnaire est constituée par un polymère, comme les polyéthylènes glycols, la théorie classique de la rétention des solutés n'est pas valable. Ainsi, le temps de rétention corrigé n'est pas proportionnel au nombre de moles de la phase stationnaire. Une expression du temps de rétention est présentée, en formulant l'hypothèse que les différentes fonctions $-O-$ et $-OH$ du polymère contribuent au temps de rétention, avec un coefficient que l'on a déterminé. Les temps de rétention calculés coïncident avec les temps de rétention expérimentaux, avec une erreur relative inférieure à 5%. La méthode peut permettre la détermination de la masse molaire du polymère de l'éthylène glycol. La précision est la meilleure lorsque l'on utilise le butanol comme soluté. La méthode est applicable pour les polymères de masse molaire inférieure à 5000.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. H. Guermouche et J.-M. Vergnaud, *J. Chromatogr.*, 58 (1971) 169.
- 2 J. C. Giddings, *J. Gas Chromatogr.*, 5 (1967) 413.
- 3 S. A. Taleb-Bendiab et J.-M. Vergnaud, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 279 (1974) 1089.