

CHROM. 8218

PROPAGATION D'UNE VARIATION DE PRESSION IMPOSÉE À L'ENTRÉE DE LA COLONNE EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

BERNARD DEVALLEZ

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

GÉRARD COGNET

E.N.S.E.M., 2, rue de la Citadelle, 54000 Nancy (France)

et

JEAN-MAURICE VERGNAUD

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

(Reçu le 9 décembre 1974)

SUMMARY

Pressure programming in gas chromatography. Propagation of the perturbation produced at the column inlet

The problem is treated as that of a boundary layer development. The pressure variation is not felt up to the column outlet and the pressure programming is linear. The effect of various parameters upon the time response at the column outlet is specified: inlet pressure, programming rate, column permeability and carrier gas viscosity. The effects of this time response on the retention time and the inversion time in backflushing gas chromatography are studied.

INTRODUCTION

La chromatographie avec programmation linéaire de la pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne a été étudiée de plusieurs façons. En effet, l'éqn. 1 aux dérivées partielles qui représente le régime transitoire est transcendante

$$\frac{K}{2\eta} \cdot \frac{\partial^2 P^2}{\partial x^2} = \frac{\partial P}{\partial t} \quad (1)$$

Cette équation s'obtient à partir de la loi de la conservation de la matière, en admettant que le rapport K/η de la perméabilité de la colonne par la viscosité du gaz est indépendant de la pression¹.

Ainsi, de nombreux auteurs ont admis qu'à chaque instant le régime de la propagation du gaz peut être considéré stationnaire²⁻⁷. D'autres auteurs ont résolu

de façon numérique l'éqn. 1 et ont exprimé la pression sous la forme d'un polynôme dont les variables sont l'abscisse et le temps⁸. Certains de ces derniers auteurs enfin ont résolu ce problème par une méthode analytique en décomposant la colonne en un grand nombre de tronçons⁹⁻¹¹.

Dans ce présent travail, nous nous proposons d'étudier la propagation dans la colonne d'une variation de pression imposée à l'entrée. Cette propagation d'un signal ou d'un choc est très différente de la propagation du gaz vecteur. Nous pourrions ainsi déterminer le temps nécessaire à la propagation de ce signal en fonction des différents paramètres de la colonne. Des applications de cette étude seront données en chromatographie avec programmation de débit du gaz vecteur et en chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur (backflushing). Des vérifications seront faites avec un détecteur basé sur la conductibilité thermique des gaz.

ÉTUDE THÉORIQUE DE LA PROPAGATION DU SIGNAL

Peu de temps après le début de la variation de la pression à l'entrée de la colonne, on peut supposer qu'au-delà d'une certaine distance $\delta(t)$, on retrouve pratiquement la propagation stationnaire. On est ainsi amené à traiter le problème en utilisant le développement d'une couche limite¹².

Considérons la solution de l'éqn. 1 comme la somme d'une fonction de répartition initiale de la pression $p(x)$ et d'un terme $\bar{p}(x,t)$ qui dépend des variables espace x et du temps t .

$$P(x,t) = p(x) + \bar{p}(x,t) \quad (2)$$

La fonction $p(x)$ représente le profil de la pression dans la colonne à $t \leq 0$, en régime stationnaire¹.

$$p(x) = \left[p_e^2 - \frac{x}{L} (p_e^2 - p_s^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

en appelant p_e la pression à l'entrée de la colonne au temps $t \leq 0$, p_s la pression à la sortie de la colonne et x/L l'abscisse relative. Ainsi $\bar{p}(x,t)$ mesure à chaque instant l'écart entre la solution transitoire et la répartition stationnaire initiale (Fig. 1).

En rapportant l'abscisse x à $\delta(t)$, et en supposant une évolution en similitude, on peut séparer les variables, et l'éqn. 2 s'écrit alors

$$P(x,t) = p(x) + h(t) \cdot \Phi\left(\frac{x}{\delta}\right) \quad (4)$$

où $\delta = \delta(t)$ est l'épaisseur de la couche limite. Ainsi, l'éqn. 4 doit satisfaire à la relation 1 et aux conditions aux limites (éqn. 5)

$$x = 0, P(0,t) = p(x) + h(t), \text{ soit } \Phi(0) = 1 \quad (5a)$$

$$x = \delta, P(\delta,t) = p(\delta), \text{ soit } \Phi(1) = 0 \quad (5b)$$

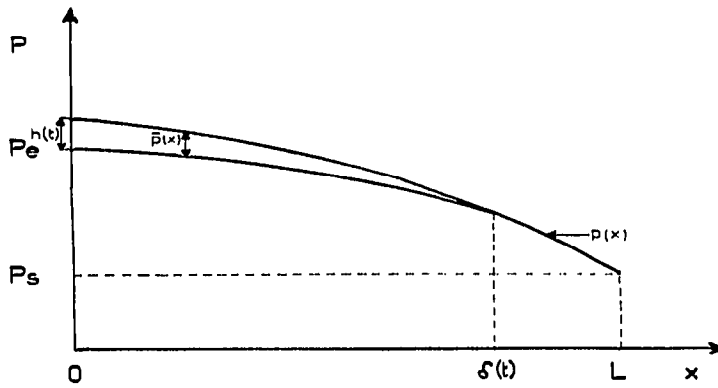


Fig. 1. Variation de la pression du gaz le long de la colonne. P_e = Pression à l'entrée; P_s = pression à la sortie.

où $x = \delta$, le graphe représentant $P(x,t)$, se raccorde tangentiellement à celui de $p(x)$ avec la même courbure.

$$\text{soit } \Phi'(1) = 0 \text{ et } \Phi''(1) = 0 \tag{5c, 5d}$$

Épaisseur de la courbe limite

Pour déterminer l'épaisseur de la courbe limite δ , on utilise une méthode de type Bohlausen¹². Intégrons l'éqn. 1 entre les limites 0 et δ pour la variable x

$$\frac{K}{2\eta} \cdot \int_0^\delta \frac{\partial^2 P^2}{\partial x^2} \cdot dx = \int_0^t \frac{\partial P}{\partial t} \cdot dt \tag{6}$$

Le premier membre de l'éqn. 6 s'écrit

$$\begin{aligned} \frac{K}{2\eta} \left[\frac{\partial P^2}{\partial x} \right]_0^\delta &\equiv \frac{K}{\eta} \left[(p \cdot p')_0^\delta + h(p' \cdot \Phi + p \cdot \frac{\Phi'}{\delta} + h \cdot \Phi \cdot \Phi')_0^\delta \right] \\ &= \frac{K \cdot h}{\eta \cdot \delta} \left[p' \cdot \Phi \cdot \delta + \Phi' (p + h \cdot \Phi) \right]_0^\delta \end{aligned} \tag{6'}$$

La dérivée de p est prise par rapport à l'abscisse x , la dérivée de Φ est prise par rapport à la variable réduite $\xi = x/\delta$. Le second membre de l'éqn. 6 devient

$$\int_0^\delta \frac{\partial P}{\partial t} \cdot dt = \delta \cdot h' \int_0^1 \Phi \cdot d\xi - h \cdot \delta \int_0^1 \Phi' \cdot \xi \cdot d\xi = \frac{d}{dt} (h \cdot \delta) \cdot \int_0^1 \Phi \cdot d\xi \tag{6''}$$

Les dérivées de h et δ étant prises par rapport à t . Posons

$$\int_0^1 \Phi \cdot d\xi = I \text{ et } \frac{K}{I \cdot \eta} \left[p' \cdot \Phi \right]_0^\delta = M$$

on obtient

$$\frac{K}{I \cdot \eta} \cdot \left[(p + h \cdot \Phi) \Phi' \right]_0^{\delta} = R(t) \quad (7)$$

I et M sont des constantes, et R est une fonction du temps t de la forme $\alpha + \beta \cdot t$. L'éqn. 6, en tenant compte des égalités 6' et 6'', et des relations 7, s'écrit simplement:

$$h' \cdot \delta^2 + h \cdot \delta \cdot \delta' - M \cdot h \cdot \delta = h \cdot R(t) \quad (8)$$

Cette équation n'est pas soluble sous sa forme générale. Dans notre cas particulier, nous avons

$$h = b \cdot t \quad (9)$$

L'éqn. 8 devient alors

$$\delta^2 + t \cdot \delta \cdot \delta' - M \cdot t \cdot \delta = t \cdot R(t) \quad (10)$$

Proposons comme solution en δ de l'éqn. 10 un développement suivant les puissances de $t^{1/2}$

$$\delta = \sum_{i=1}^{\infty} b_{i/2} \cdot t^{i/2} \quad (11)$$

Les coefficients du polynôme 11 sont obtenus en identifiant dans l'éqn. 5 les puissances successives de t . Les résultats sont rassemblés dans le Tableau I. Posons $\Phi(\xi)$ sous la forme d'un polynôme du troisième degré

$$\Phi(\xi) = a_0 + a_1 \cdot \xi + a_2 \cdot \xi^2 + a_3 \cdot \xi^3 \quad (12)$$

La détermination des coefficients se fait à l'aide des quatre conditions aux limites

TABLEAU I
EXPRESSION DES COEFFICIENTS b_i

$b_{1/2}$	$(2\alpha/3)^{1/2}$
b_1	$2M/7$
$b_{3/2}$	$(\beta + M \cdot b_1 - 2b_1^2)/4b_{1/2}$
b_2	$\left(M \cdot b_{3/2} - \frac{9}{2} b_1 \cdot b_{3/2} \right) / \frac{9}{2} \cdot b_{1/2}$
$b_{5/2}$	$\left(M \cdot b_2 - 5b_1 \cdot b_2 - \frac{5}{2} \cdot b_{3/2}^2 \right) / 5b_{1/2}$
$b_{i/2}$	$\left(M \cdot b_{\frac{i-1}{2}} - \frac{5+i}{2} b_{1/2} \right) - \left(\frac{1}{2} b_{1/2} \right) \cdot \sum_{n=1}^{n=i-2} b_{\frac{i+n}{2}} \cdot b_{\frac{i-n}{2}}$

(éqn. 5) concernant la fonction Φ et ses dérivées. On en déduit: $a_0 = 1$; $a_1 = -3$; $a_2 = 3$; $a_3 = -1$, ou encore

$$\Phi(\xi) = 1 - 3\xi + 3\xi^2 - \xi^3 \quad (12')$$

En remplaçant la fonction Φ par sa valeur dans les éqn. 7, on obtient pour les constantes I , M , α et β :

$$I = \frac{1}{4}, \quad M = \frac{2K}{\eta} \cdot \frac{p_e^2 - p_s^2}{p_e \cdot L}, \quad \alpha = \frac{12K \cdot p_e}{\eta} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{12K \cdot b}{\eta} \quad (7')$$

En reportant ces valeurs des constantes de les éqn. 7' dans le Tableau I, on peut calculer les coefficients b . Puis, il est possible de déterminer δ en utilisant l'éqn. 11, en fonction des différents paramètres que sont: p_e , p_s , K/η , L et b .

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les conditions opératoires sont: chromatographe Perkin-Elmer F 7, équipé d'une platine de "backflushing" (Norwalk, Conn., U.S.A.); colonne, 2 m \times 4.5 mm I.D.; support, Gas-Chrom R, 60-80 mesh; solvant, squalane 10% (Prolabo, Paris, France); température, 60°; gaz vecteur, hydrogène (Air Liquide, Saint-Étienne, France); K/η de l'ensemble colonne/gaz vecteur, 0.21 sec \cdot atm \cdot m⁻².

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET NUMÉRIQUES

Nous présenterons tout d'abord les valeurs calculées des coefficients b_i correspondant à différentes valeurs des paramètres: pression d'entrée P_e , vitesse d'élévation de la pression b et le rapport K/η . Ensuite, nous pourrions calculer le temps de propagation de la couche limite et du signal imposé à l'entrée de la colonne correspondant à différentes valeurs données à ces mêmes paramètres. Enfin, nous comparerons les valeurs calculées de temps de propagation d'un signal avec les valeurs expérimentales.

Valeurs des coefficients b_i

Les valeurs sont réunies dans le Tableau II. La pression à l'entrée de la colonne P_e est exprimée en atmosphères. La vitesse d'élévation b de la pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne provoquant le signal est exprimé en atm/sec. Le rapport de la perméabilité de la colonne par la viscosité du gaz vecteur K/η est exprimé en sec \cdot atm \cdot m⁻².

On constate ainsi que les termes b diminuent assez rapidement avec la valeur de l'indice, et que certains termes peuvent être négatifs. La valeur de b varie notablement avec la grandeur des paramètres.

Influence des paramètres sur le temps de propagation de la perturbation

La perturbation imposée à l'entrée de la colonne met le temps t_L sec pour parvenir à l'extrémité de la colonne. Le temps de rétention du gaz vecteur est t_r , et il a été calculé par une méthode décrite précédemment^{8,9}.

TABLEAU I
VALEURS DES COEFFICIENTS b_i

Paramètre	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6
$P_e = 1.9$ $b = 5 \cdot 10^{-2}$ $K/\eta = 40$	24.65	15.7	4	-0.56	-0.21	0.14
$P_e = 1.9$ $b = 5 \cdot 10^{-2}$ $K/\eta = 4$	7.797	1.569	0.195	$-9 \cdot 10^{-3}$	$-2 \cdot 10^{-3}$	
$P_e = 1.5$ $b = 5 \cdot 10^{-3}$ $K/\eta = 0.4$	2.190	$9.5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$			

On remarque tout d'abord que le temps de rétention du gaz vecteur t_r est nettement supérieur au temps de transmission de la perturbation (Tableau III). On constate aussi que la pression d'entrée p_e du gaz influe notablement sur la valeur de t_L qui augmente quand p_e diminue. D'autre part, le temps t_L varie de façon inverse avec le rapport K/η . Enfin, le temps t_L croît assez lentement lorsque l'on réduit la valeur de la vitesse d'élévation b de la pression.

APPLICATIONS

Temps de rétention et couche limite

Une méthode de calcul des temps de rétention a été récemment mise au point^{10,11}. Cette méthode suppose un établissement instantané des profils de pression dans la colonne chromatographique. On peut alors se demander si l'existence d'une couche limite ne doit pas perturber les résultats.

Prenons l'exemple d'une colonne avec les caractéristiques suivantes: $L = 2$ m, $p_s = 1$ atm, $K/\eta = 1$ sec \cdot atm \cdot m⁻², $b = 4 \cdot 10^{-3}$ atm \cdot sec⁻¹, $p_e = 1.2$ atm.

TABLEAU III
INFLUENCE DES PARAMÈTRES SUR LE TEMPS t_L

b	K/η	P_e (atm)	t_r (sec)	t_L (sec)
$5 \cdot 10^{-2}$	0.4	1.9	7.2	0.6
—	—	1.5	10.1	0.8
—	—	1.1	15.3	1.1
10^{-2}	$4 \cdot 10^{-2}$	1.9	63.6	5.8
—	—	1.5	82.9	7.5
—	—	1.1	112.4	10.4
$5 \cdot 10^{-2}$	4	1.1	3.8	0.11
10^{-2}	—	—	5.8	0.11
$5 \cdot 10^{-3}$	—	—	6.5	0.11
$5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	1.9	41.2	5.4
10^{-2}	—	—	63.6	5.8
$5 \cdot 10^{-3}$	—	—	71.7	5.9
10^{-2}	$4 \cdot 10^{-2}$	1.1	112.4	10.4
—	$4 \cdot 10^{-1}$	—	29.8	1.1
—	4	—	5.8	0.11

Pour calculer le temps de rétention, on peut assimiler la colonne traversée par le gaz en régime transitoire à une multitude de petits tronçons dans lesquels le régime est stationnaire. Autrement dit, quand le soluté passe de l'abscisse x_t au temps t_t à l'abscisse x_{t+1} au temps t_{t+1} on considère que le profil des pressions dans la colonne est celui qui correspond au régime stationnaire aux instants t_t et t_{t+1}

$$P_c^2(x_t, t_t) = (p_e + b \cdot t_t)^2 - \frac{(p_e + b \cdot t_t)^2 - 1}{2} x_t \quad (13)$$

(pression à l'entrée: $P_e + bt_t$)

$$P_c^2(x_{t+1}, t_{t+1}) = (p_e + b \cdot t_{t+1})^2 - \frac{(p_e + b \cdot t_{t+1})^2 - 1}{2} x_{t+1} \quad (14)$$

(pression à l'entrée: $P_e + bt_{t+1}$)

Le temps de rétention ainsi calculé est en accord avec le résultat expérimental ($t_R = 17$ sec).

Comparons maintenant le profil des pressions donné par la fonction $P_c(x, t)$ et celui obtenu à l'aide de la fonction $P(x, t) = P(x, 0) + bt\phi(x/\delta)$ qui tient compte de la propagation de la perturbation imposée à l'entrée avec une couche limite de largeur δ ; $P(x, t)$ peut encore s'écrire

$$P(x, t) = P(x, 0) + bt \left[1 - \frac{3x}{\delta} + 3 \left(\frac{x}{\delta} \right)^2 - \left(\frac{x}{\delta} \right)^3 \right]$$

On a représenté dans le Tableau IV les valeurs des pressions P_c et P , obtenues avec l'aide de ces deux méthodes, à plusieurs valeurs de l'abscisse relative.

TABLEAU IV
COMPARAISON ENTRE $P_c(x, t)$ ET $P(x, t)$

Paramètre	x	P	P_c
$t = 0.20$ sec	0.5	1.1534	1.1537
	1	1.1045	1.1048
	1.3	1.0742	1.0744
$t = 0.40$ sec	0.5	1.1538	1.1543
	1	1.1046	1.1053
	1.5	1.0535	1.0539
$\delta = 2.00$ m	1.8	1.0217	1.0219

Étant donné le faible écart entre P et P_c , on peut conclure que l'hypothèse de la courbe limite est compatible avec la valeur du temps de rétention. Une étude systématique a permis de généraliser cette conclusion aux autres colonnes ($K/\eta = 40; 4; 0.4; 0.04$).

Chromatographie avec backflushing

Considérons une colonne chromatographique traversée par un gaz vecteur en régime permanent; à une pression d'entrée p_e correspond un débit volumique D_s à la sortie. Quand à l'instant $t = 0$, on augmente la pression p_e , le débit D_s commence à croître à l'instant t_L . Les résultats expérimentaux rassemblés dans le Tableau V sont confrontés avec les valeurs calculées de t_L . La prise en considération de ce délai de

TABLEAU V

VALEURS DE t_L $K/\eta = 0.21 \text{ sec} \cdot \text{atm} \cdot \text{m}^{-2}$; $L = 2 \text{ m}$.

P_e (atm)	b (atm·sec ⁻¹)	t_L (sec)		t_R (sec)
		Mesuré	Calculé	
1.14	$9 \cdot 10^{-2}$	1.9	1.84	30.5
1.14	$2.7 \cdot 10^{-3}$	2.1	2.02	44
1.28	$9 \cdot 10^{-2}$	2.2	2.10	22.5
1.28	$2.7 \cdot 10^{-3}$	1.9	1.76	31
1.40	$9 \cdot 10^{-2}$	1.5	1.50	19
1.40	$2.7 \cdot 10^{-3}$	1.7	1.59	26.5

réponse revêt une importance particulière dans la chromatographie avec backflushing pour la détermination du temps d'inversion du gaz vecteur quand les colonnes ont un rapport K/η faible.

CONCLUSIONS

L'étude théorique menée présentement permet de calculer le délai de réponse à la sortie d'une colonne chromatographique dans le cas d'une perturbation constituée par une variation linéaire en fonction du temps de la pression d'entrée du gaz vecteur. Il apparaît que la valeur de la pression d'entrée à l'instant initial influe beaucoup sur le temps de réponse t_L , qui d'ailleurs diminue quand la perméabilité K de la colonne croît et la viscosité η du gaz vecteur décroît. Le coefficient b influe nettement sur la valeur de t_L quand le rapport K/η est faible. Le temps t_L de propagation de la perturbation est nettement inférieur au temps de rétention t_R du gaz vecteur. Le rapport t_L/t_R diminue avec la pression p_e et le coefficient b , toutes choses égales par ailleurs; par contre, il décroît quand le rapport K/η diminue.

On a montré que l'hypothèse employée dans cette étude, celle de l'existence d'une couche limite est compatible avec les temps de rétention mesurés et calculés. Les résultats théoriques sont compatibles avec les valeurs mesurées des délais de réponse. L'existence de ces délais de réponse revêt un intérêt particulier dans le cas de la chromatographie avec backflushing pour la détermination des temps d'inversion du gaz vecteur, et notamment du temps nécessaire pour que le changement de pression à l'entrée de la colonne puisse se faire sentir à l'endroit où se trouve le soluté. Les valeurs numériques citées de t_L permettent de déterminer le temps de transmission du changement de pression dans un très grand nombre de cas possibles.

RÉSUMÉ

L'étude de la chromatographie avec programmation de la pression du gaz vecteur est réalisée en considérant le principe de la couche limite. Ainsi, on a pu déterminer le temps nécessaire à la propagation à travers la colonne d'un signal émis à l'entrée. Ce signal est une variation linéaire de pression. On a pu préciser l'influence sur ce temps que jouent les paramètres comme la pression à l'entrée, la vitesse

de réalisation du signal, la perméabilité de la colonne et la viscosité du gaz. Des applications de ces calculs et mesures sont étudiées dans le cas de la chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur (backflushing).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. I. M. Keulemans, dans C. G. Verver (Rédacteur), *Gas Chromatography*, Reinhold, New-York, 2^{me} éd., 1959.
- 2 A. Zlatkis, D. C. Fenimore, L. S. Ettre et J. E. Purcell, *J. Gas Chromatogr.*, 3 (1965) 75.
- 3 I. Halász et F. Holdinghausen, *Advan. Gas Chromatogr.*, (1967) 23.
- 4 I. Halász et G. Deininger, *Z. Anal. Chem.*, 228 (1967) 321.
- 5 J. D. Kelley et J. Q. Walker, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 1340.
- 6 J. D. Kelley et J. Q. Walker, *Advan. Chromatogr.*, (1969) 25.
- 7 L. Mazor, M. K. Pápay, K. E. Kiraly et J. Takács, *J. Chromatogr.*, 36 (1968) 18.
- 8 R. Collomb, B. Devallez et J.-M. Vergnaud, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 277 (1973) 411.
- 9 B. Devallez, J. Larrat et J.-M. Vergnaud, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 277 (1973) 1.
- 10 B. Devallez, R. Collomb, R. Granger et J. M. Vergnaud, *J. Chromatogr.*, 96 (1974) 15.
- 11 B. Devallez et J.-M. Vergnaud, *Congr. Soc. Chim. France, Nancy, 30 Mai 1974; Actual. Chim.*, 5 (1974) 54.
- 12 H. Schlichting, *Boundary Layer*, MacGraw-Hill, New York, N.Y., 1968.