

CHROM. 8378

CHROMATOGRAPHIE UTILISANT SIMULTANÉMENT LA PROGRAMMATION DE LA TEMPÉRATURE ET L'INVERSION DU SENS DU GAZ VECTEUR

INFLUENCE DES PARAMÈTRES

KÉLIFA ABDEDDAIM

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

RAMDAN BELABBES

École Nationale Polytechnique, Alger (Algérie)

et

JEAN-MAURICE VERGNAUD

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

(Reçu le 17 mars 1975)

SUMMARY

Gas chromatography with backflushing coupled with linear temperature programming during the elution of solutes. Influence of parameters

A new application of backflushing of gas flow and of temperature programming is proposed for gas chromatography. The temperature of the column is programmed with a constant rate when solutes are injected, and gas flow is reversed.

The theory of retention of solutes is presented. The effect of parameters is specified: nature of the solute, time of backflushing and rate of linear programming temperature. The advantages of this method over other backflushing gas chromatography techniques are demonstrated: decreased retention times, and better separation of solutes.

INTRODUCTION

La programmation de la température¹ et l'inversion du sens du gaz vecteur^{2,3} sont attrayantes pour la chromatographie en phase gazeuse, puisque ces deux méthodes permettent chacune, avec son principe, d'éluer des solutés peu volatils.

Un problème de séparation demeure difficile à résoudre, lorsque se trouvent en présence, dans le même mélange, deux groupes de solutés de volatilité très différente. L'analyse consiste le plus souvent à doser chaque soluté volatil et à déterminer la teneur globale de l'ensemble des solutés peu volatils.

Nous avons trouvé intéressant d'élaborer une méthode nouvelle⁴ qui bénéficierait des avantages offerts par les deux premières méthodes citées. Dans la méthode présentée, la température de la colonne est programmée, dès l'injection du soluté, et le sens du gaz vecteur subit une inversion à un instant déterminé.

Ainsi, les solutés volatils seront élués avec les avantages de la chromatographie avec programmation de température, et les solutés peu volatils subiront simultanément le backflushing et la programmation de la température.

Cette méthode est différente de la méthode que nous avons présentée antérieurement⁵ selon laquelle la programmation de la température ne fonctionnait que durant l'inversion du sens du gaz vecteur.

La théorie de la rétention des solutés est élaborée, et nous avons précisé le rôle des paramètres qui interviennent: le temps de backflushing et la vitesse d'élévation de la température, vis-à-vis du temps de rétention d'alcane normaux et de l'efficacité de leur séparation.

THÉORIE DE LA PROPAGATION DES SOLUTÉS

Les hypothèses suivantes sont formulées:

le gaz vecteur se comporte comme un gaz parfait;

le régime de la propagation du gaz est laminaire et sa vitesse est définie par la relation de Darcy;

la vitesse d'élévation de la température est constante;

l'inversion du sens du gaz vecteur est réalisée instantanément au temps t_{bf} , et l'état stationnaire de la propagation du gaz est rapidement atteint après l'inversion;

l'équilibre thermique est rapidement atteint;

l'équilibre thermodynamique de l'interaction soluté-solvant est réalisé.

La vitesse d'élévation de la température est égale à b , telle que:

$$b = \frac{dT}{dt} \quad (1)$$

À la température T , la vitesse d'éluion du soluté de facteur de rétention R_F est proportionnelle à R_{FT} et à la vitesse de propagation $U_{x,T}$ du gaz vecteur:

$$\frac{dx}{dt} = U_{x,T} \cdot R_{FT} \quad (2)$$

Le gaz vecteur est parfait, et la relation de Boyle-Mariotte se présente sous la forme:

$$U_{x,T} \cdot P_x = U_{s,T} \cdot P_s \quad (3)$$

en appelant P_x et P_s la pression du gaz à l'abscisse x et à la sortie, et $U_{s,T}$ la vitesse linéaire du gaz à la sortie.

En utilisant la relation de Darcy, on obtient aisément la valeur de la pression P_x à l'abscisse x , pour une colonne de longueur L

$$P_x = \left[P_e^2 - \frac{x}{L} (P_e^2 - P_s^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

P_e étant la pression à l'entrée de la colonne.

Propagation du soluté dans le sens direct du gaz vecteur avec la programmation de température, durant le temps t_{bf}

Au temps $t = 0$, on injecte le soluté et on démarre la programmation de la température simultanément. L'éluion du soluté a lieu durant le temps t_{bf} avec le sens direct du gaz vecteur.

Au temps t_{bf} , le soluté de facteur de rétention R_{FT} est situé à l'abscisse x , définie par la relation intégrale (5), qui résulte de la combinaison des relations (1) et (2):

$$\int_0^x \frac{dx}{U_{x,T}} = \frac{1}{b} \int_{T_0}^{T_{bf}} R_F \cdot dT \quad (5)$$

Le facteur de rétention d'un soluté peut être exprimé en fonction de l'enthalpie standard de vaporisation du soluté situé dans la solution, par la relation:

$$R_F = \left[1 + A \cdot \exp \frac{\Delta H_v^0}{R \cdot T} \right]^{-1} \quad (6)$$

dans laquelle A est une constante caractérisant le soluté et la colonne, T est la température en degrés Kelvin et R est la constante des gaz parfaits.

Rappelons⁶ que la vitesse linéaire du gaz vecteur à la sortie de la colonne, à la température T , est donnée par la relation:

$$U_{s,T} = \frac{2 \cdot L}{3 \cdot P_s \cdot t_{ovT}} \cdot \frac{P_e^3 - P_s^3}{P_e^2 - P_s^2} \quad (7)$$

où t_{ovT} représente le temps de séjours du gaz vecteur à la température T .

D'autre part^{5,7}, le temps de séjour du gaz vecteur t_{ovT} est relié à la température absolue selon la loi empirique:

$$t_{ovT} = t_{ovT_0} \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^N \quad (8)$$

N étant une constante.

La combinaison des relations (6), (7) et (8) permet de transformer l'équation intégrale (5) qui devient

$$\begin{aligned} \frac{t_{ovT_0} \cdot T_0^{-N}}{P_e^2 - P_s^2} \cdot \left\{ P_e^3 - \left[P_e^2 - \frac{x}{L} (P_e^2 - P_s^2) \right]^{3/2} \right\} = \\ = \frac{1}{b} \int_{T_0}^{T_{bf}} \left[1 + A \cdot \exp \frac{\Delta H_v^0}{R \cdot T} \right]^{-1} \cdot T^{-N} \cdot dT \quad (9) \end{aligned}$$

La température T_{bf} peut se mesurer ou se calculer en intégrant la relation différentielle (1):

$$T_{bf} = T_0 + b \cdot t_{bf} \quad (10)$$

L'équation (9) est importante puisqu'elle permet de calculer la valeur de l'abscisse x où se trouve le soluté au temps t_{bf} et à la température T_{bf} . L'intégrale est transcendante, et elle est résolue de façon numérique avec un ordinateur.

Élution du soluté durant le sens inverse du gaz vecteur avec la programmation de température

Au temps t_{bf} , le sens du gaz vecteur est inversé, et la vitesse d'élévation de la température est maintenue constante (Fig. 1).

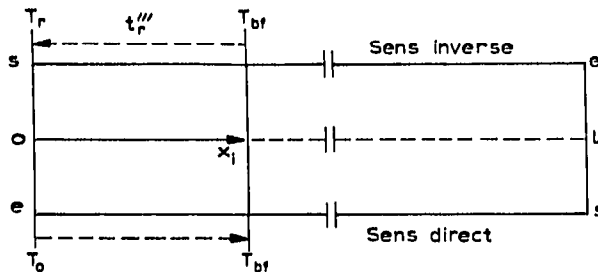


Fig. 1. Schéma de la colonne; chromatographie avec inversion du sens du gaz vecteur et programmation de température dès l'injection des solutés.

Soit t_r'' le temps nécessaire au soluté pour sortir de la colonne en sens inverse, c'est-à-dire pour parcourir la portion de colonne comprise entre $L - x$ et L . Ce temps t_r'' est relié à la température de rétention T_r du soluté par l'équation

$$T_r = T_{bf} + b \cdot t_r'' \quad (10')$$

Or la température de rétention T_r , c'est-à-dire la température de la colonne lorsque sort le soluté, peut être calculée en intégrant la relation (11). Cette relation (11) est obtenue de la même façon que l'équation (9), en utilisant l'équation (5).

$$\frac{t_{bf} T_0 \cdot T_0^{-N}}{P_e^2 - P_s^2} \cdot \left\{ \left[P_s^2 + \frac{x}{L} (P_e^2 - P_s^2) \right]^{3/2} + P_s^3 \right\} = \frac{1}{b} \int_{T_{bf}}^{T_r} \left[1 + A \cdot \exp \frac{AH_v^0}{R \cdot T} \right]^{-1} \cdot T^{-N} \cdot dT \quad (11)$$

L'équation (11), comme l'équation (9), est transcendante, et elle est résolue numériquement.

CONDITIONS OPÉRATOIRES

Techniques opératoires de chromatographie

Chromatographe avec catharomètre F 7 (Perkin-Elmer, Norwalk, Conn., É.U.) et avec le système d'inversion du gaz et avec la programmation de la température.

Gas vecteur: hydrogène (Air Liquide, Paris, France) avec une pression d'entrée maintenue à 1.932 atm absolue, et une pression de sortie égale à 1 atm.

Colonne: longueur 2 m, diamètre intérieur 4 mm.

Phase stationnaire: support Chromosorb P 80-100 mesh; solvant squalane à 5%. Poids de la phase: 14.56 g (Touzart et Matignon, Paris, France).

Enregistreur à deux voies: Graphispot (Sefram, Paris, France).

La température de la colonne est enregistrée. Elle est déterminée avec un thermocouple chromel-àlume placé dans un petit puits dans la colonne, et la tension est mesurée avec un montage en opposition, avec un potentiomètre et une pile étalon. La précision atteint 0.2°.

Le débit du gaz est mesuré avec un débit-mètre à bulle de savon.

Constantes thermodynamiques

En réalisant des chromatographies isothermes à différentes températures, il a été possible de déterminer:

la valeur du coefficient N de l'équation (8), égal à 0.625. Cette valeur coïncide avec celle obtenue par d'autres auteurs⁷;

la valeur du facteur de rétention R_F à différentes températures. Nous avons pu ainsi calculer les valeurs de A et de ΔH_v^0 qui apparaissent dans l'équation (6) (Tableau I).

TABLEAU I
CONSTANTES THERMODYNAMIQUES DES SOLUTÉS

Soluté	R_F				$A \cdot 10^5$	ΔH_v^0 (cal/mole)
	333°K	343°K	353°K	363°K		
Octane	0.047	0.067	0.088	0.132	1.84	9.200
Nonane	0.019	0.028	0.041	0.066	0.69	10.460
Décane	0.008	0.012	0.018	0.034	0.25	11.730
Undécane	0.003	0.005	0.008	0.016	0.12	13.000

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les valeurs expérimentales des temps de rétention coïncident avec les valeurs calculées, avec une erreur relative inférieure à 5%.

Nous examinerons l'influence des différents paramètres (temps de backflushing t_{bf} , valeur de b , nature du soluté) sur la valeur du temps de rétention et sur l'efficacité de séparation des solutés.

Nous pourrions comparer les résultats obtenus avec notre méthode avec les résultats obtenus avec les deux autres méthodes: la chromatographie avec backflushing isotherme, la chromatographie avec backflushing avec programmation de température durant l'inversion.

Temps de rétention des solutés

Influence du temps de backflushing t_{bf} . Nous avons réuni dans le Tableau II les

TABLEAU II

VALEURS DES TEMPS DE RÉTENTION DES SOLUTÉS

Vitesse b d'élévation de la température = 0.0225°K/sec; $P_e = P'_e = 1.932$ atm; $T_0 = 333$ °K; temps en secondes.

t_{bf}	n-Nonane			n-Undécane		
	$t_{bf} + t'_r$	$t_{bf} + t''_r$	$t_{bf} + t'''_r$	$t_{bf} + t'_r$	$t_{bf} + t''_r$	$t_{bf} + t'''_r$
120	187.5	184.1	180	175.1	174.4	167.2
180	285.7	283.9	270.7	265.9	264.7	255
240	385.9	382.9	357.7	360	358.1	333.7
300	492.7	483.7	436.5	449.5	443.1	409.5
360	603.7	583.5	523.5	541.5	533.7	482.3
420	726	679.5	613.5	634	621.7	554.2
480	841	778.5	696	727	708.7	620.3

valeurs expérimentales des temps de rétention de deux solutés, le n -nonane et le n -undécane, élués avec les trois méthodes suivantes:

notre méthode (temps notés $t_{bf} + t'''_r$);

la chromatographie avec backflushing isotherme (temps notés $t_{bf} + t'_r$);

la chromatographie avec backflushing et programmation de température durant l'inversion du sens du gaz vecteur (temps notés $t_{bf} + t''_r$).

Plusieurs valeurs du temps d'inversion t_{bf} ont été utilisées.

Nous constatons ainsi les deux résultats suivants: d'une part, pour notre méthode, ainsi que pour les deux autres méthodes^{3,5}, le soluté le moins volatil sort de la colonne le premier; d'autre part, notre méthode permet l'élution la plus rapide pour les deux solutés.

Ces résultats sont mis en évidence sur la Fig. 2, où nous avons représenté la variation des temps t'_r , t''_r et t'''_r en fonction du facteur de rétention R_F des solutés, pour deux valeurs différentes du temps d'inversion t_{bf} (240 sec et 480 sec). La vitesse d'élévation de la température dans le cas de la programmation est égale à 0.0225°K/sec.

La variation des temps t'_r , t''_r et t'''_r est sensiblement linéaire avec R_F . La valeur des pentes de ces trois droites montre que notre méthode permet d'obtenir toujours un gain de temps sur les deux autres méthodes. Ce gain de temps est d'autant plus important que le facteur de rétention du soluté est plus petit.

Influence de la vitesse d'élévation de la température b . Le couplage de la programmation de la température à l'inversion du sens du gaz provoque une réduction du temps de rétention sur le temps obtenu avec l'inversion en isotherme.

Il nous paraît intéressant de comparer les temps de rétention de solutés élués avec notre méthode, et avec la méthode avec inversion couplée à la programmation dès l'injection.

Nous avons représenté sur la Fig. 3 la variation du gain de temps obtenu avec notre méthode, défini par la relation:

$$\Delta t = t''_r - t'''_r \quad (12)$$

en fonction de la valeur donnée à la vitesse d'élévation b de la température, pour deux solutés: le n -nonane et le n -décane.

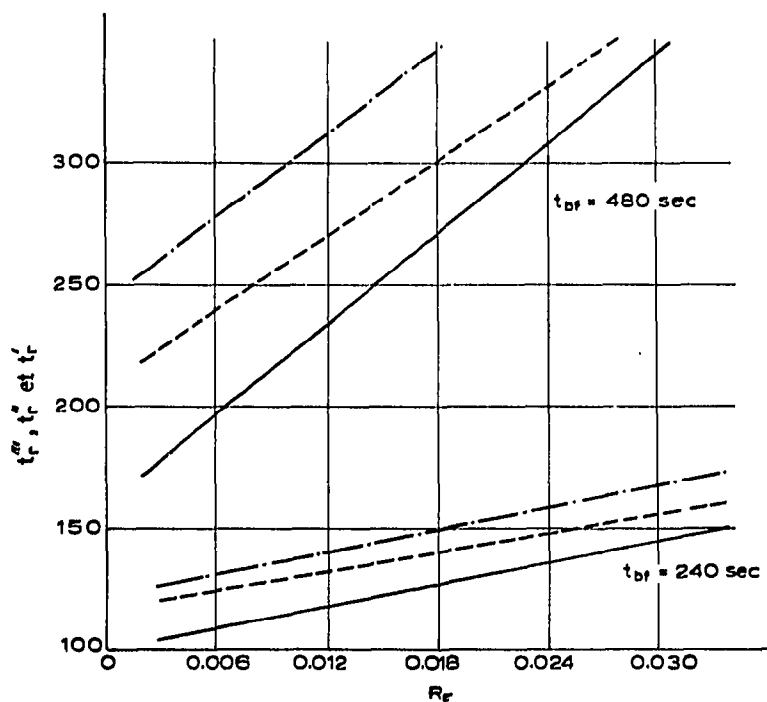


Fig. 2. Variation des temps de rétention t_r , t_r' et t_r'' (en sec) en fonction de la valeur du facteur de rétention. $b = 0.0225^\circ\text{K}/\text{sec}$; $P_a = P_c = 1.932$ atm absolue; $T_0 = 333^\circ\text{K}$. (-.-.-) t_r = temps de séjour du soluté dans la colonne durant l'inversion en chromatographie isotherme; (---) t_r' = temps de séjour du soluté durant l'inversion en chromatographie avec programmation de température dès le temps d'inversion; (—) t_r'' = temps de séjour du soluté durant l'inversion en chromatographie avec programmation de température dès l'injection des solutés.

Nous constatons ainsi que notre méthode permet un gain de temps qui varie avec la valeur de b choisie. Ce gain de temps passe par un maximum, dont la valeur varie avec la nature du soluté. Pour le n -nonane, ce maximum est situé vers $0.03^\circ\text{K}/\text{sec}$ pour b . Evidemment, quand b est zéro, Δt est nul, puisque nous sommes en chromatographie avec inversion isotherme. On constate très nettement que le gain de temps Δt est plus important pour le soluté le moins volatil. De plus, le maximum du gain de temps est déplacé vers les valeurs élevées de b , quand le soluté est peu volatil.

Nous avons représenté sur la Fig. 4, la variation du gain de temps Δt avec la valeur de b , correspondant au n -décane, pour différentes valeurs du temps d'inversion t_{bf} . On constate ainsi que le maximum du gain correspond à une valeur d'autant plus faible de b que la valeur du temps t_{bf} est importante. Le gain maximum est le plus élevé lorsque le temps t_{bf} est le plus grand.

Efficacité de séparation

Nous avons représenté des chromatogrammes représentant le nonane et l'undécane élués avec notre méthode (Fig. 5). Le chromatogramme de la Fig. 5a est obtenu avec l'inversion et une valeur de b égale à $0.0225^\circ\text{K}/\text{sec}$ et une valeur de t_{bf} égale à 540 sec. Le chromatogramme de la Fig. 5b est obtenu avec notre méthode et

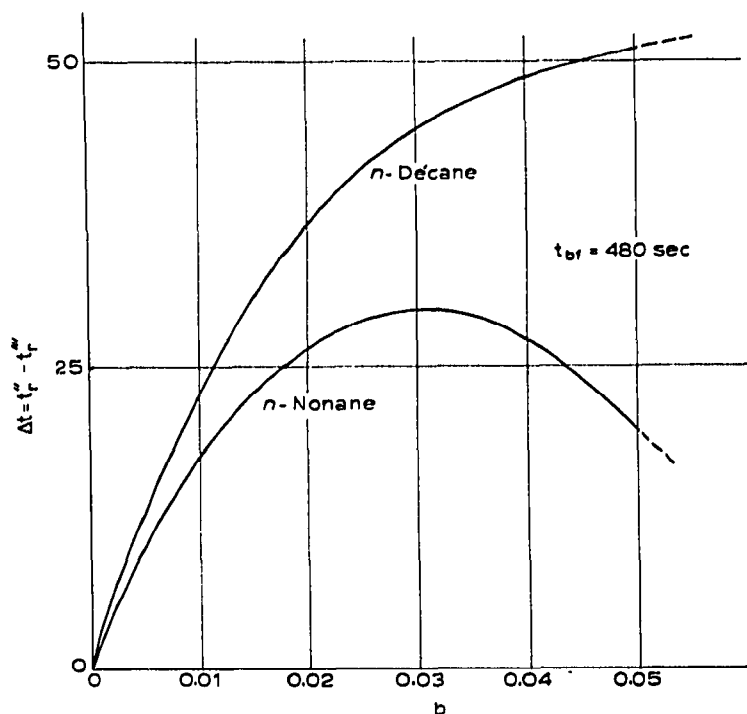


Fig. 3. Variation du gain de temps Δt ($\Delta t = t''_r - t''_r'$) (en sec) en fonction de la valeur de b . Solutés: *n*-nonane et *n*-décane; $P_e = P'_e = 1.932 \text{ atm}$; $T_0 = 333^\circ\text{K}$.

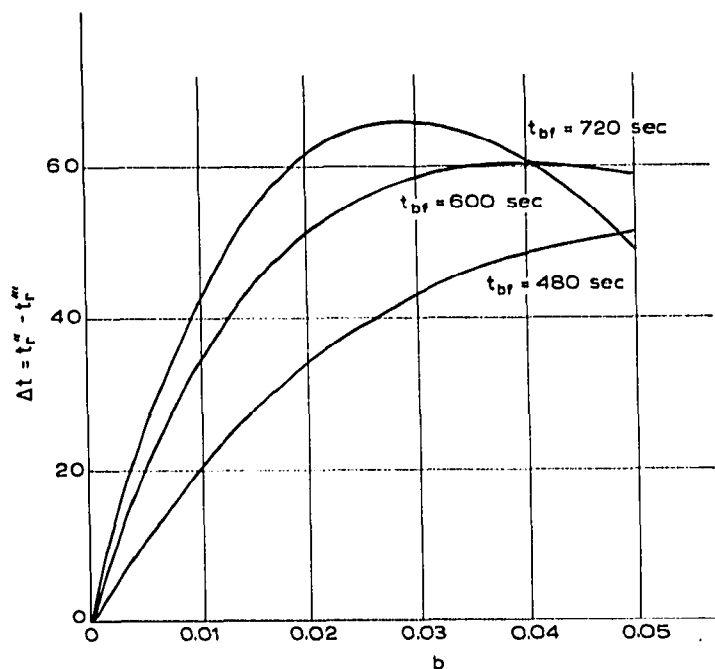


Fig. 4. Variation du gain de temps Δt ($\Delta t = t''_r - t''_r'$) avec la valeur de b pour différentes valeurs du temps d'inversion t_{br} . Soluté: *n*-décane; $P_e = P'_e = 1.932 \text{ atm}$; $T_0 = 333^\circ\text{K}$.

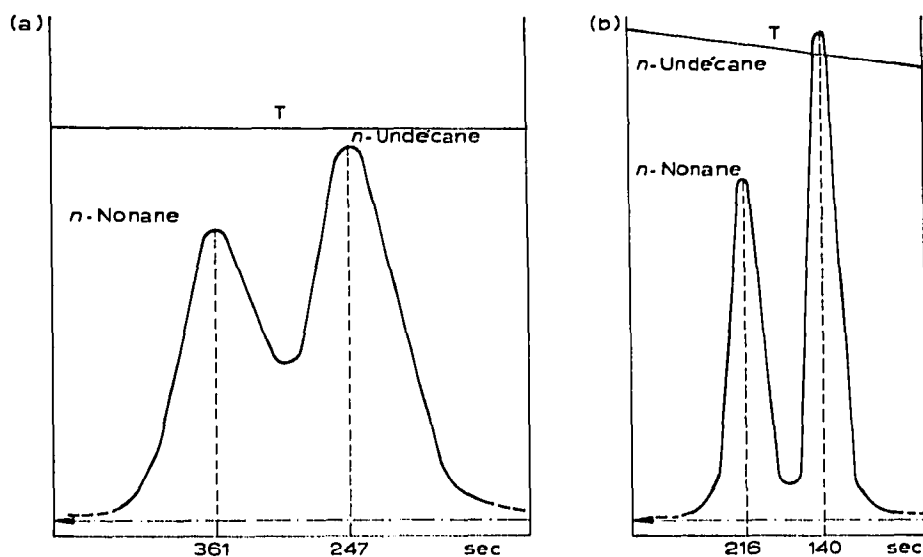


Fig. 5. Chromatogrammes représentant le *n*-nonane et le *n*-undécane élués avec notre méthode. (a) $t_{bf} = 540$ sec. (b) $t_{bf} = 360$ sec. $P_e = P'_e = 1,932$ atm; $T_0 = 333^\circ\text{K}$; $b = 0,0225^\circ\text{K/sec}$.

dans les mêmes conditions, mais avec le temps t_{bf} égal à 360 sec. L'influence de la valeur du temps t_{bf} sur la séparation apparaît ainsi nettement.

Nous pouvons comparer l'efficacité de séparation permise par notre méthode avec celle obtenue avec la chromatographie avec inversion isotherme sur la Fig. 6. Le chromatogramme en Fig. 6a est réalisé en chromatographie isotherme avec une valeur de t_{bf} égale à 480 sec. Le chromatogramme en Fig. 6b est obtenu avec notre

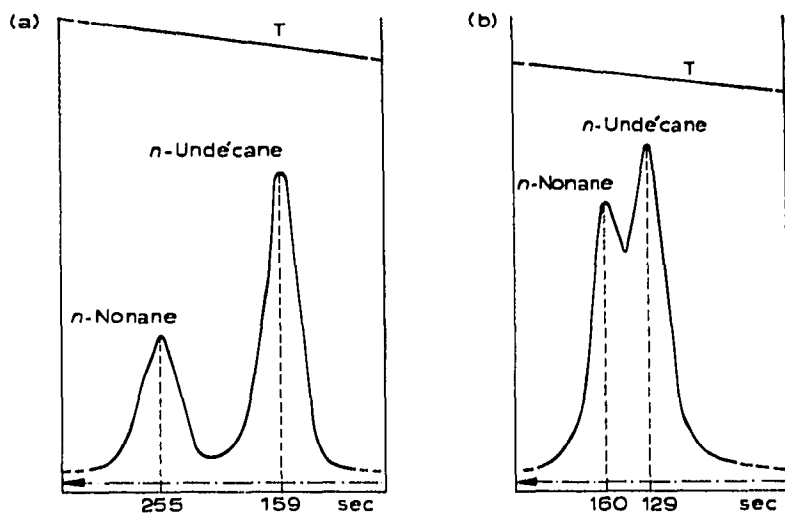


Fig. 6. Chromatogrammes représentant le *n*-nonane et le *n*-undécane élués avec $t_{bf} = 480$ sec et $P_e = P'_e = 1,932$ atm. (a) en isotherme à 333°K ; (b) avec notre méthode avec $T_0 = 333^\circ\text{K}$ et $b = 0,0225^\circ\text{K/sec}$.

méthode, avec la même valeur du temps t_{bf} égale à 480 sec, et avec une vitesse d'élévation b de la température égale à $0.0225^\circ\text{K}/\text{sec}$. Nous pouvons ainsi apprécier les avantages de notre méthode: gain de temps, affinement des pics et amélioration de l'efficacité de séparation.

Influence du temps d'inversion t_{bf} sur le facteur de séparation. En utilisant nos résultats expérimentaux, nous avons calculé le facteur de résolution défini par la relation

$$\text{F.R.} = \frac{2(t_{r9} - t_{r11})}{w_9 + w_{11}}$$

avec t_{r9} et t_{r11} représentant le temps de rétention et w_9 et w_{11} représentant la largeur de ces pics à la base.

Les valeurs de F.R. sont réunies dans le Tableau III, dans le cas de notre méthode, et de la chromatographie avec inversion et programmation de température durant l'inversion. La vitesse d'élévation de température est $b = 0.0225^\circ\text{K}/\text{sec}$.

TABLEAU III
INFLUENCE DE t_{bf} SUR LE FACTEUR DE SÉPARATION

t_{bf} (sec)	Programmation de la température	
	durant l'inversion	dès l'injection
240	0.36	0.41
360	0.50	0.66
480	0.61	1.07

Les valeurs du Tableau III montrent ainsi que notre méthode permet une séparation bien meilleure que celle obtenue avec la chromatographie avec inversion et programmation de température durant l'inversion.

Influence de la vitesse d'élévation de la température sur le facteur de séparation. L'influence de la valeur de la vitesse d'élévation de la température b sur la séparation des deux solutés (n -nonane et n -undécane) est précisée dans le Tableau IV. Nous y avons réuni les valeurs du facteur de séparation obtenues avec différentes valeurs du temps d'inversion t_{bf} et différentes valeurs de b .

Nous pouvons déterminer ainsi les valeurs du couple b et t_{bf} permettant de réaliser une séparation totale des solutés, c'est-à-dire lorsque F.R. est supérieur à 1.

TABLEAU IV
INFLUENCE DE b SUR LE FACTEUR DE SÉPARATION

b ($^\circ\text{K}/\text{sec}$)	t_{bf} (sec)		
	360	420	480
0.00	0.52	0.68	0.75
0.014	0.62	0.77	0.92
0.0225	0.65	0.92	1.08
0.032	0.75	1.04	1.78

CONCLUSIONS

Nous avons ainsi présenté une nouvelle méthode couplant deux méthodes bien connues : la chromatographie avec backflushing et la programmation de la température ; la programmation démarrant au moment de l'injection.

La théorie de la rétention a été élaborée et les valeurs des temps de rétention calculés coïncident bien avec celles des temps expérimentaux.

Nous avons pu comparer notre méthode à deux méthodes antérieures : la chromatographie avec backflushing isotherme, et la chromatographie avec backflushing et la programmation de la température durant l'inversion.

Notre méthode permet d'obtenir des résultats différents de ceux obtenus avec les deux autres méthodes. Ainsi, notre méthode permet un gain de temps plus important, d'autant plus grand que le soluté est moins volatil et que la valeur du temps d'inversion est élevée. Ce gain de temps passe par un maximum qui varie avec la nature du soluté, la valeur du temps d'inversion et la valeur de la vitesse d'élévation de la température.

De plus, notre méthode permet une séparation des solutés qui ont subi l'inversion, bien meilleure que les deux autres méthodes de chromatographie avec inversion. Ce fait peut être avantageux lorsque l'on souhaite analyser dans un mélange, en plus des constituants volatils, des constituants particulièrement peu volatils, avec un temps d'analyse raisonnable.

RÉSUMÉ

Une nouvelle méthode de chromatographie en phase gazeuse est présentée. Elle utilise l'inversion du sens du gaz vecteur et la programmation de la température, cette programmation démarrant dès l'injection du soluté.

La théorie de la rétention est élaborée, et les valeurs calculées des temps de rétention coïncident bien avec les valeurs expérimentales. L'influence des paramètres est examinée : nature du soluté, le temps d'inversion, la vitesse d'élévation de la température.

Cette méthode est comparée aux méthodes antérieures utilisant le backflushing. Notre méthode permet les résultats suivants : un gain de temps plus important, un plus grand facteur de séparation des solutés qui ont subi l'inversion.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 W. E. Harris et H. W. Habgood, *Programmed Temperature Gas Chromatography*, Wiley, New York, 1966.
- 2 R. Villabos, R. O. Brace et J. Johns, *Int. Symp. Gas Chromatogr.*, 2nd, June 1959, Academic Press, New York.
- 3 J.-M. Vergnaud, E. Degeorges et J. Normand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 1904.
- 4 K. Abdeddaim, M. H. Guermouche et J.-M. Vergnaud, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 278 (1974) 947.
- 5 K. Abdeddaim, R. Granger, N. Liberman et J.-M. Vergnaud, *J. Chromatogr.*, 89 (1974) 139.
- 6 A. I. M. Keulemans, dans C. G. Verver (Rédacteur), *Gas Chromatography*, Reinhold, Princeton, N.J., 1959.
- 7 R. B. Bird, W. E. Stewart et E. N. Lighfoot, *Notes on Transport Phenomena*, Wiley, New York, 1958, p. 11.