

CHROM. 8607

INFLUENCE DE L'ACTIVITÉ DE L'ADSORBANT EN CHROMATOGRAPHIE D'ADSORPTION SUR COUCHES MINCES

M. VIRICEL et C. GONNET

Équipe de Recherche Associée au C.N.R.S. (E.R.A. No. 474: A. Lamotte et M. Porthault), Laboratoire de Chimie analytique, Université de Lyon I, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne (France)

(Reçu le 23 mai 1975)

SUMMARY

Influence of the activity of the adsorbent in thin-layer chromatography

In thin-layer chromatography, the influence of adsorbent activity on chromatographic separations depends upon the nature of the mobile phase, *i.e.* its affinity for water. This influence may be useful in some chromatographic systems. The activation of layers, however, is not very interesting because of the rapid adsorption of water and the difficulties inherent to working with activated layers.

INTRODUCTION

Malgré les nombreux travaux déjà réalisés¹⁻⁷, la structure des silices, comme celle des autres adsorbants, demeure encore mal connue et il est difficile à l'heure actuelle de la relier à leurs propriétés chromatographiques. En chromatographie sur couches minces, ces problèmes de structure sont certes moins importants qu'en chromatographie en colonne, car l'efficacité des couches est faible et l'intérêt de cette technique ne réside pas tellement dans l'obtention de hautes efficacités mais dans la possibilité de trouver et de mettre en oeuvre rapidement et facilement un système chromatographique convenant à une analyse donnée.

Un des problèmes les plus importants est celui de l'activité de l'adsorbant qui est liée à sa teneur en eau. L'influence de cette activité dépend étroitement du type de solvant utilisé pour le développement⁸. Aussi nous a-t-il paru intéressant, à la suite de nombreuses expériences réalisées au laboratoire, de faire le point sur cette question.

L'influence de la teneur en eau de l'adsorbant sur la reproductibilité des résultats a déjà été signalée⁹⁻¹¹. Selon les cas elle peut se manifester autrement que par des variations de R_F : modification de la grosseur des taches, et aux fortes humidités, apparition de traînées par suite de la diminution de la capacité de la couche, apparition gênante de phénomènes de partage, perturbations de certaines séparations, apparition de plusieurs zones sur le chromatogramme. Nous avons donc tenté de préciser les relations pouvant exister entre la quantité d'eau présente sur la couche,

la nature du solvant et la migration du soluté sur le chromatogramme. Pour réaliser cette étude nous avons dû au préalable établir l'isotherme d'adsorption de l'eau pour la silice utilisée et étudier les cinétiques d'adsorption et de désorption de cette eau afin de pouvoir travailler dans des conditions bien définies. Sur le plan quantitatif, nous montrerons l'influence de l'eau sur les paramètres directement liés à l'adsorbant: W = poids de la phase stationnaire, V^0 = volume libre de la couche accessible à la phase mobile, α = coefficient d'activité et V_a = volume de la phase stationnaire par gramme d'adsorbant.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les solutés chromatographiés appartiennent à des familles d'organophosphorés, d'herbicides et de colorants lipophiles. Les solvants utilisés sont très divers suivant les solutés analysés: solvants inertes tel l'hexane, solvants un peu plus polaires comme le dichlorométhane ou beaucoup plus comme les cétones. Les chromatographies sont réalisées sur des couches commerciales Merck (Darmstadt, R.F.A.) de silice 60 F₂₅₄ de 0.25 mm d'épaisseur (surface spécifique mesurée par la méthode B.E.T. 320 m²/g). Les développements sont effectués dans la cuve Vario K.S. (Camag, Muttenz, Suisse).

Conditionnement des couches à différentes humidités relatives

Les couches sont au préalable passées 1 h à l'étuve à 120°, puis refroidies sous vide dans un dessiccateur contenant de l'anhydride phosphorique et enfin introduites dans l'enceinte de conditionnement. Les conditionnements sont réalisés dans la cuve Vario K.S. qui permet ensuite le développement en atmosphère contrôlée. Pour obtenir l'humidité relative souhaitée on peut utiliser soit des solutions saturées de sels, soit des solutions d'acide sulfurique^{12,13}. Compte tenu des propriétés hygroscopiques des sels et de la difficulté de les conserver au degré d'hydratation voulu, nous leur avons préféré des mélanges eau-acide sulfurique. Un conditionnement de 12 h est suffisant, quel que soit le degré d'humidité relative, pour atteindre l'équilibre d'hydratation.

La quantité d'eau adsorbée peut être mesurée soit par dosage selon la méthode Karl Fischer, soit par pesée¹⁴. C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée. Connaissant approximativement le poids attendu, il est possible d'effectuer une première mesure 10 sec après avoir sorti la plaque de la cuve, les suivantes ayant lieu toutes les 10 sec. On constate que la perte ou la reprise d'humidité est sensiblement, pendant les premières minutes, une fonction linéaire du temps, ce qui permet de déterminer par extrapolation la teneur en eau de l'adsorbant au temps zéro. La méthode des moindres carrés a permis de vérifier la validité de cette extrapolation dans le cas de l'adsorption d'eau et même d'un solvant volatil comme l'acétone (Fig. 1).

Cinétique d'adsorption et de désorption de l'eau

L'étude de l'activation des couches en fonction de la température et du temps nous a permis de faire les remarques suivantes: Si la durée d'activation dans une étuve à 120° passe de 1 à 12 h, la perte supplémentaire d'eau ne dépasse pas 0.4%

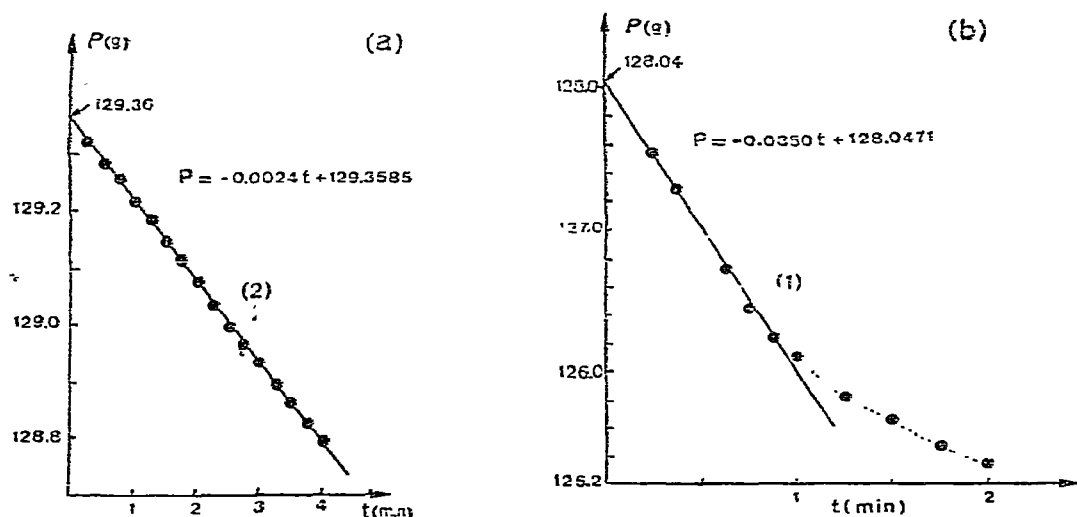


Fig. 1. Variation du poids (plaque de verre + couche de silice conditionnée) en fonction du temps avec extrapolation graphique pour $t = 0$. (a) Adsorption d'eau; (b) adsorption d'acétone.

en poids. Si la température d'activation passe de 120 à 200°, la perte supplémentaire d'eau ne dépasse pas 1% quelle que soit la durée d'activation.

Dans l'un ou l'autre cas, la perte supplémentaire d'eau est négligeable et, bien que sachant que toute l'eau fixée sur la silice n'est pas éliminée à de telles températures, nous avons basé toute cette étude sur une activation de 1 h à 120°.

Nous avons constaté d'autre part que la fixation d'eau est réversible, c'est à dire que, pour une humidité ambiante donnée, il s'établit toujours le même équilibre d'adsorption que la plaque ait été auparavant conditionnée à un taux d'humidité inférieur ou supérieur à cette humidité ambiante (Fig. 2). Les vitesses d'adsorption ou de désorption de l'eau sont rapides pendant les premières minutes puis diminuent, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dépendant de la différence entre les deux humidités de conditionnement. Ce résultat montre que tout conditionnement est inutile si la couche est ensuite laissée à l'air libre pendant le dépôt des substances et si le développement a lieu dans une cuve ordinaire. Nous avons donc développé les couches conditionnées à une humidité relative différente de l'humidité ambiante dans la cuve Vario K.S., avec une "tôle sandwich" limitant le volume de l'atmosphère au-dessus de la couche (1.5 mm entre la couche et la tôle), les solutés ayant été déposés avant le conditionnement. Dans le cas de solutés instables, l'utilisation d'un gabarit sandwich percé de trous permet de déposer les solutés après le conditionnement sans variation notable d'activité pendant cette opération.

Établissement de l'isotherme d'adsorption de l'eau

L'isotherme représenté sur la Fig. 3 a été déterminé avec la même couche de silice réactivée pendant une heure à 120° entre chaque conditionnement. Pour être certains d'atteindre l'équilibre d'adsorption de l'eau, quelle que soit l'humidité relative étudiée, nous avons effectué des conditionnements de douze heures dans la cuve Vario K.S. Cet isotherme est très voisin de celui obtenu pour la silice H de Merck¹⁴ mais diffère de ceux obtenus pour d'autres types de silice. Le volume poreux

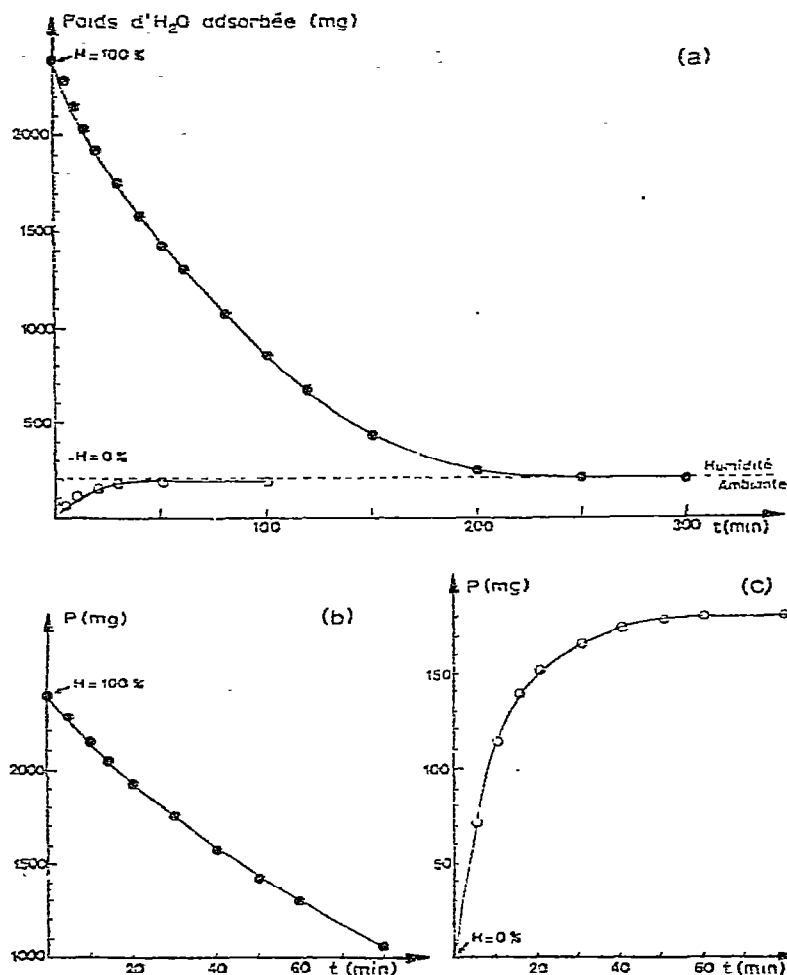


Fig. 2. (a) Retour à l'humidité ambiante par adsorption ou désorption. (b) Vitesse de désorption de l'eau sur une plaque conditionnée à 100% d'humidité relative. (c) Vitesse d'adsorption de l'eau sur une plaque activée.

a ici une grande importance: soumises à une même humidité relative, les silices n'adsorbent pas toutes la même quantité d'eau en raison de leur différence de structure.

RÉSULTATS

Influence de l'eau sur les paramètres chromatographiques caractéristiques de l'adsorbant

Ces paramètres se retrouvent dans la relation générale établie par Snyder¹⁵, qui permet de relier la migration du soluté sur la couche, par l'intermédiaire de son $R_M = \log(1/R_F - 1)$, aux caractéristiques de l'adsorbant (\bar{W} , V^0 , V_a , α) d'une part et à celles du soluté et du solvant (groupées dans une fonction $f(X, S)$) d'autre part.

$$R_M = \log \frac{V_a \cdot \bar{W}}{V^0} + \alpha \cdot f(X, S) \quad (1)$$

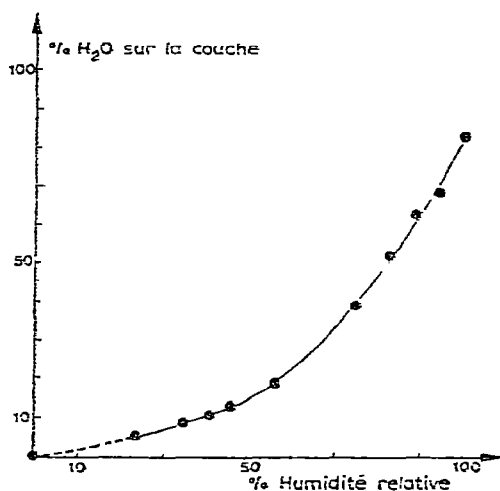


Fig. 3. Isotherme d'adsorption de l'eau sur des couches commerciales de silice Merck 60 F₂₅₄. La partie en pointillé a été extrapolée.

Détermination de W/V^0 : rapport des quantités de phases stationnaire (W en g) et mobile (V^0 en ml)

Si V_T désigne le volume libre total de la couche et V^0 le volume accessible au solvant on a: $V^0 = V_T - V_{H_2O \text{ (adsorbée)}}$. V_T est constant pour une couche donnée. Nous l'avons vérifié en pesant une couche préalablement activée avant et après développement par différents solvants. Nous avons ensuite pu déterminer V^0 pour différentes teneurs en eau de l'adsorbant. Les valeurs de W/V^0 ainsi obtenues sont données dans le Tableau I; elles sont très voisines quel que soit le solvant utilisé et augmentent comme prévu avec l'humidité (W augmente et V^0 diminue).

Détermination de V_a : volume de la phase adsorbante

V_a est le volume d'une monocouche de solvant qui peut occuper la surface libre d'un adsorbant; Snyder en propose l'expression suivante:

$$V_a = 0.00035 \times \text{surface spécifique (en m}^2/\text{g)} - 0.01 (\% \text{ H}_2\text{O}) \quad (2)$$

D'après cette relation et pour la silice étudiée de surface spécifique 320 m²/g, V_a devient nul dès qu'il y a 11.2% d'eau sur la couche.

TABLEAU I

RAPPORT DES QUANTITÉS DES PHASES STATIONNAIRE ET MOBILE W/V^0 EN FONCTION DE LA TENEUR EN EAU DE L'ADSORBANT

Solvants: 1 = alcool isopropylique; 2 = méthylisobutylcétone; 3 = octane.

Humidité relative (%)	H ₂ O sur la couche (% w/w)	W/V^0		
		1	2	3
0	0	0.67	0.67	0.68
45.6	13.3	0.82	0.85	0.86
74.5	38.8	1.30	1.32	1.32
100.0	83.1	2.57	2.37	2.38

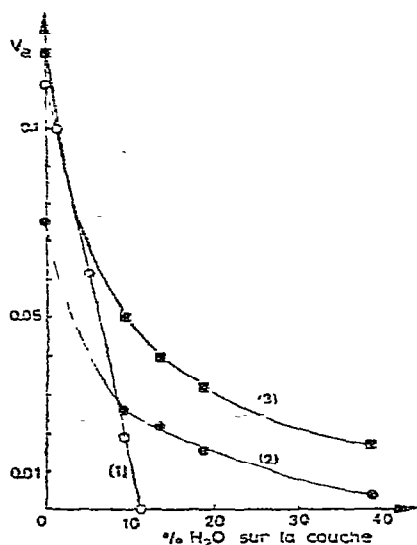


Fig. 4. Valeurs de V_a en fonction de la teneur en eau de l'adsorbant. 1, Valeurs théoriques; 2 et 3, valeurs déterminées au cours de deux séries d'expériences.

La détermination expérimentale de V_a par la relation 1, en utilisant l'hexane comme solvant et des hydrocarbures polycycliques comme solutés, nous conduit par contre à des valeurs de V_a s'annulant beaucoup moins rapidement; les valeurs des ordonnées à l'origine des droites obtenues en portant R_{11} en fonction des valeurs $f(X, S)$ données dans la littérature pour ces hydrocarbures polycycliques permettent de calculer V_a , connaissant W/V^0 , alors que les pentes de ces droites donnent α . Les valeurs de V_a obtenues ainsi et portées sur la Fig. 4 montrent que la relation théorique ci-dessus n'est qu'approchée, ainsi que le signale Snyder lui-même, car elle repose sur l'hypothèse d'une adsorption en monocouche. Dans les deux cas on voit que la capacité d'adsorption de la couche diminue lorsque la teneur en eau de l'adsorbant augmente.

Détermination de α caractéristique de l'activité de la couche

Les valeurs de α , obtenues expérimentalement par la méthode indiquée ci-dessus, diminuent comme celles de V_a lorsque le pourcentage d'eau sur la couche augmente (Tableau II).

TABLEAU II

VALEURS DU COEFFICIENT D'ACTIVITÉ, α , EN FONCTION DU DEGRÉ D'HYDRATATION DE L'ADSORBANT.

Humidité relative (%)	H_2O sur la couche (% w/v)	α	
		1ère série	2ème série
0	0	0.77	0.70
35.2	9.3	0.72	0.62
45.6	13.3	0.69	0.58
74.5	38.8	0.64	0.55

L'évolution de ces paramètres en fonction de la teneur en eau de l'adsorbant montre que les R_F doivent augmenter avec l'hydratation de ce dernier. Nous allons voir que les variations de R_F sont plus ou moins nettes suivant les solvants de développement utilisés.

Influence du degré d'hydratation des couches sur les analyses

Cet aspect de la chromatographie a principalement été étudié par Geiss et ses collaborateurs^{14,16-20}, dont les travaux ont surtout porté sur l'alumine comme adsorbant. Ces auteurs proposent une mesure simple de l'activité d'une couche par chromatographie d'un colorant, avec le tétrachlorure de carbone comme solvant, dans des conditions de développement bien déterminées²¹; ils ont également mis au point la cuve Vario K.S. permettant de travailler à un degré d'humidité contrôlé ou avec des gradients d'activité. D'autres travaux sur l'activité de l'adsorbant ont été effectués dans le cas des alumines^{22,23}, mais peu dans le cas de la silice en dehors des études théoriques de Snyder¹⁵ et de quelques observations mentionnées sur l'influence de l'humidité sur les séparations²⁴⁻²⁶. Ces études portent en général sur des systèmes soluté-solvant-adsorbant bien définis mais non sur les relations entre l'activité de l'adsorbant et la nature du solvant utilisé.

Influence sur le temps de développement

Une relation simple permet de relier la distance parcourue par le solvant sur la couche (x) au temps (t):

$$x^2 = k \cdot t$$

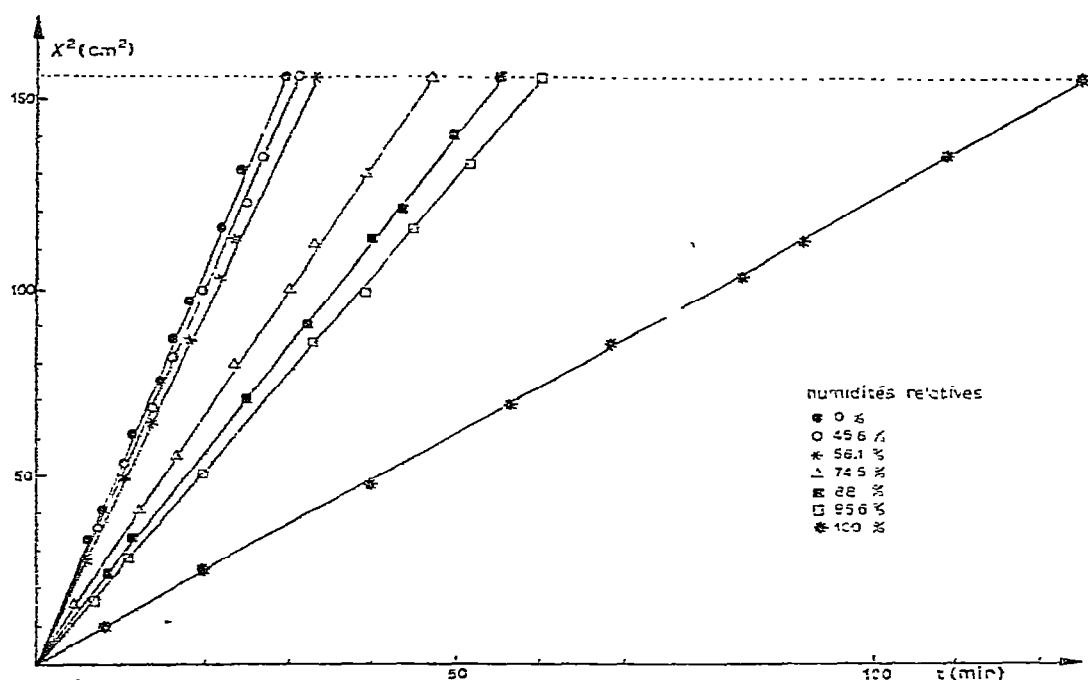


Fig. 5. Influence de l'activité de la couche de silice sur la vitesse de migration de l'acétone.

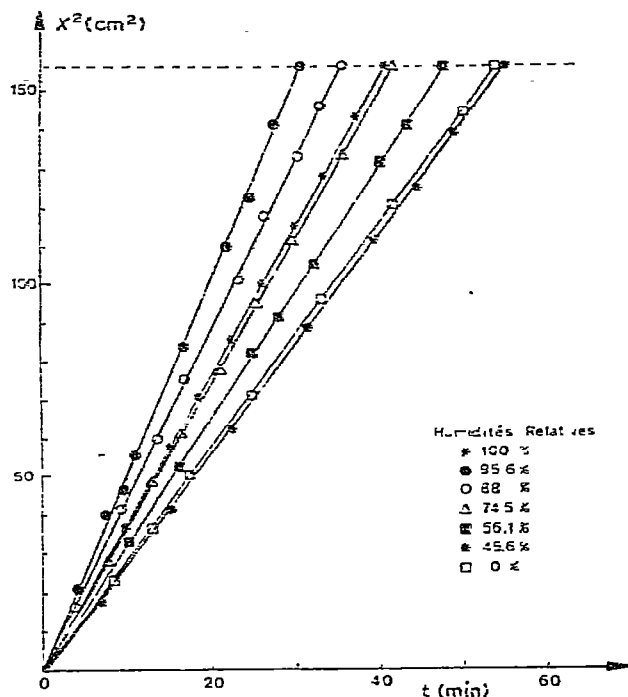


Fig. 6. Influence de l'activité de la couche de silice sur la vitesse de migration de la méthylisobutylcétone.

Dans cette relation, k dépend du solvant (tension superficielle γ et viscosité η) et de l'adsorbant (granulométrie, porosité, surface spécifique — mais surtout activité). Pour un adsorbant donné, pour les couches commerciales d'un même lot par exemple, on a :

$$k = k' \cdot \frac{\gamma}{\eta}$$

k' ne dépendant que de l'activité de la couche.

Nous avons toujours observé d'excellentes relations $x^2 = k \cdot t$ quels que soient le solvant et l'activité de l'adsorbant. Les variations de k' avec cette dernière sont cependant très différentes suivant le solvant utilisé. Parmi les nombreux essais effectués²⁷, nous présentons ceux caractérisant deux catégories de solvants : ceux miscibles à l'eau comme l'acétone et ceux très peu ou pas miscibles comme la méthylisobutylcétone. Les Fig. 5 et 6 montrent les variations différentes des pentes des droites dans les deux cas et la très bonne validité de la relation utilisée. Ces différences de comportement apparaissent plus nettement sur la Fig. 7 avec en outre des cétones dont la miscibilité à l'eau est intermédiaire.

(1) Entre 0 et 45% d'humidité relative, ce qui correspond à une teneur en eau de l'adsorbant inférieure à 13%, les vitesses de migration des solvants restent pratiquement constantes.

(2) De 45 à 95% environ d'humidité relative (teneur en eau variant de 13 à

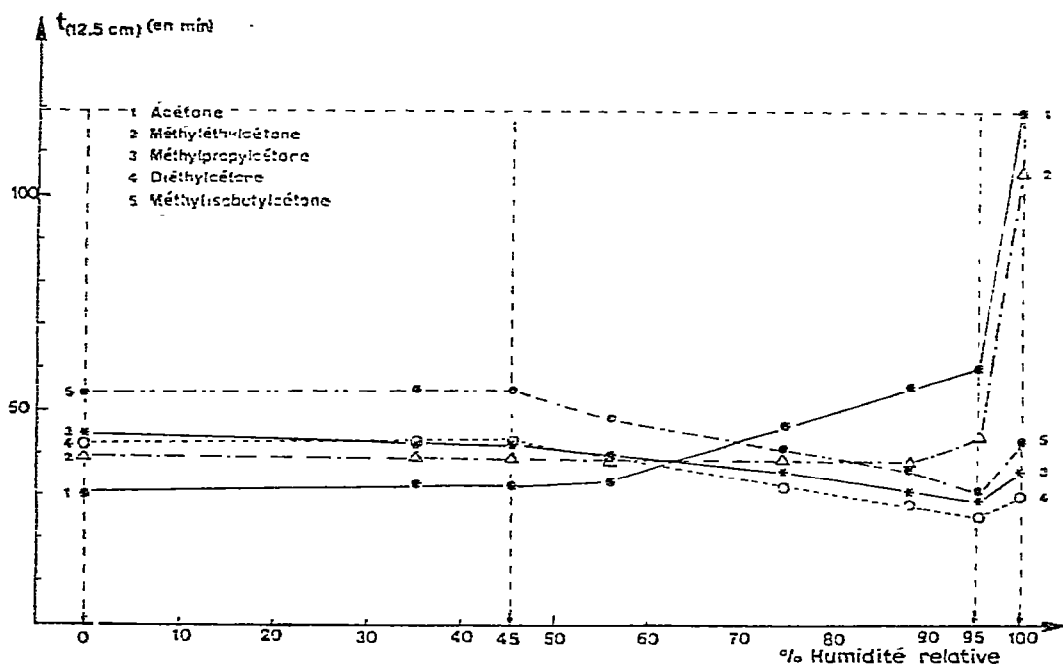


Fig. 7. Temps mis par différentes cétones pour parcourir 12.5 cm sur des couches d'activité différente.

70%), la vitesse de migration de l'acétone décroît fortement alors que celle de la méthyléthylcétone varie peu et que celle des autres cétones croît.

(3) Pour des teneurs en eau de l'adsorbant supérieures à 70%, les vitesses de migration des cétones diminuent fortement si elles sont miscibles à l'eau et faiblement dans le cas contraire.

L'intérêt de cette étude est double car d'une part elle permet d'envisager avec un adsorbant de teneur en eau donnée, le calcul de γ/η pour les solvants étudiés et d'autre part elle offre un moyen de contrôle de l'état d'hydratation des couches par la comparaison des vitesses de migration d'un solvant donné. En effet, si les conditions de développement sont reproductibles, surtout en ce qui concerne l'influence de la vapeur du solvant, il est possible de savoir si l'activité des couches est la même entre différents essais par la simple mesure des temps de développement.

Le comportement des solvants miscibles à l'eau est très particulier. En effet, à partir d'une teneur en eau sur la couche d'environ 13%, on observe deux zones lorsque le développement est effectué avec de l'acétone: à la sortie de la cuve la zone supérieure reste plus longtemps humide et elle est de plus en plus importante lorsque le taux d'humidité de la couche augmente; elle correspond à l'acétone chargé de l'eau provenant de la déshydratation de la zone inférieure. Les solutés qui migrent dans cette dernière sont donc chromatographiés sur une couche déshydratée et de ce fait, quel que soit le degré d'humidité initial de l'adsorbant, il ne devrait pas y avoir de variation de R_F .

Influence sur les R_F

Les solvants testés ont vis-à-vis de l'eau des affinités différentes dont les valeurs sont données dans le Tableau III.

TABLEAU III
AFFINITÉ POUR L'EAU DES SOLVANTS UTILISÉS

Les miscibilités sont données dans la littérature et les teneurs en eau indiquées par le fabricant pour des solvants "pour analyses" sauf celles marquées d'un astérisque que nous avons déterminées nous-même.

Solvant	Miscibilité du solvant dans l'eau à 25° (% en poids)	Miscibilité de l'eau dans le solvant à 25° (% en poids)	Teneur en eau (en poids) des solvants utilisés (%)
Cétones			
Acétone	—	—	0.19*–0.075**
Méthyléthylcétone	22.6	9.9	<0.2
Méthylpropylcétone	6.0	3.6	0.117*
Diéthylcétone	4.81	1.62	0.068*
Méthylisobutylcétone	1.7	1.9	0.036*
Hydrocarbures			
<i>n</i> -Pentane	—	—	<0.01
<i>n</i> -Hexane	0.001	—	<0.01
<i>n</i> -Heptane	0.0003	—	<0.01
<i>n</i> -Octane	0.0001	—	<0.01
Dichlorométhane	—	0.15	<0.05
Chloroforme	0.705	0.072	<0.05

* Déterminée par la méthode Karl Fischer.

** Après déshydratation au laboratoire.

Solvants miscibles à l'eau: l'acétone

Employé seul, ce solvant est trop polaire pour la chromatographie des organophosphorés; nous l'avons donc utilisé dilué dans un solvant inerte et de ce fait nous ne pouvons qu'émettre des hypothèses.

Dans la zone inférieure déshydratée par le passage de l'acétone, les interactions soluté-adsorbant et solvant-adsorbant restent du même type mais le passage de l'eau dans la phase mobile rend possible des interactions soluté-solvant [organo-phosphoré-(acétone + eau)] qui entraînent une augmentation des R_F lorsque le pourcentage en eau de l'adsorbant augmente. Dans la zone supérieure, où vient se concentrer l'eau initialement adsorbée dans la zone inférieure, on a une chromatographie de partage comme si le solvant de départ était un mélange acétone-eau.

Solvants non ou peu miscibles à l'eau

Les autres cétones. L'augmentation de la teneur en eau de l'adsorbant entraîne une diminution du nombre de sites actifs accessibles au solvant et au soluté et par suite une diminution de la rétention. Les variations de R_F sont importantes aux faibles pourcentages d'eau sur la couche (inférieurs à 10%) car l'eau commence par se fixer sur les sites les plus réactifs: les solutés sont alors adsorbés sur des sites moins actifs et sont moins retenus. Entre 10 et 40% d'eau sur la couche les sites présentent tous une activité faible mais uniforme, d'où des variations de R_F plus faibles. Entre 40 et 65% d'eau, la superposition de différentes couches d'eau rend l'adsorption plus difficile, les phénomènes de partage deviennent importants mais les variations de R_F restent faibles; ce n'est qu'au delà de 65% d'eau sur la couche que les variations de R_F sont brusques. La Fig. 8 montre cette évolution des R_F avec la teneur en eau de l'adsorbant.

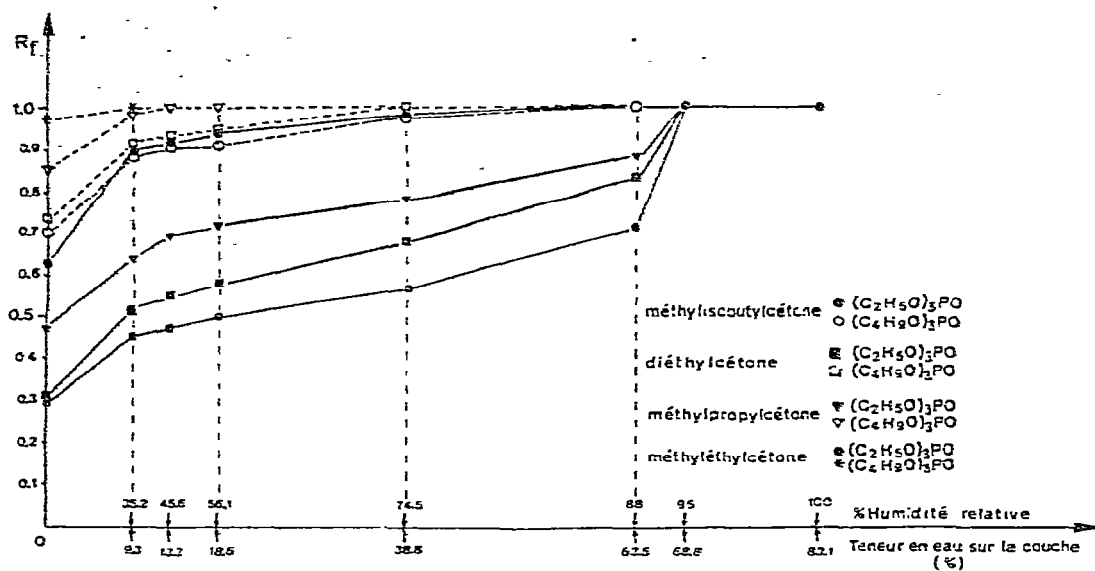


Fig. 8. Influence de l'activité des couches sur les R_f de deux phosphates $(C_2H_5O)_3PO$ et $(C_4H_9O)_3PO$ chromatographiés avec différentes cétones.

Les hydrocarbures saturés. Nous retrouvons sur la Fig. 9 les mêmes zones de variations des R_f . Le passage progressif d'une chromatographie d'adsorption à une chromatographie de partage est mis en évidence par les comportements différents de la triphénylphosphine, $(C_6H_5)_3P$, et de son oxyde, $(C_6H_5)_3PO$. ce dernier ne migre

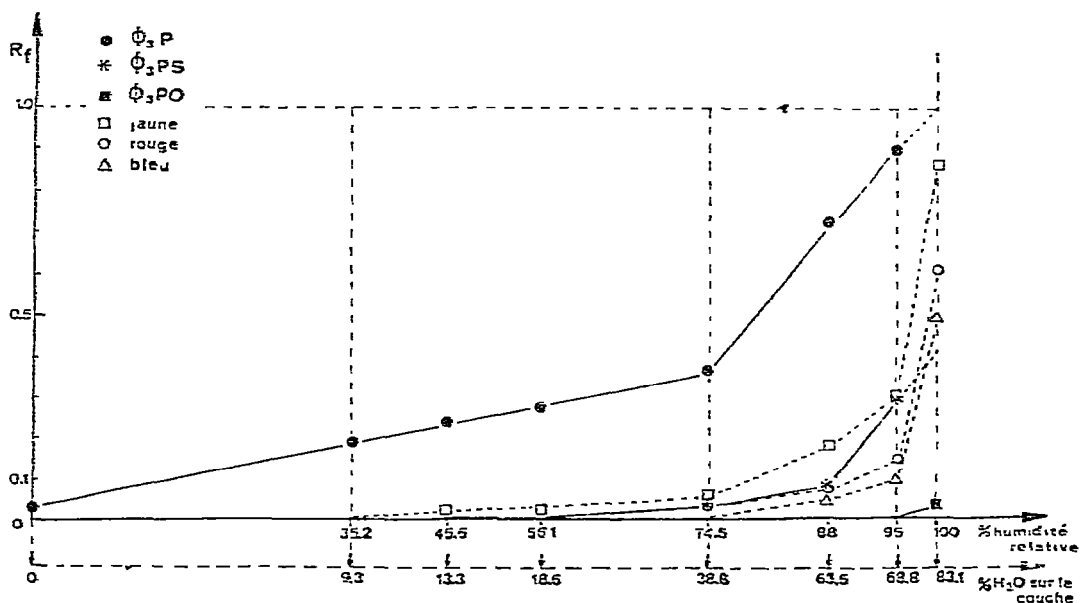


Fig. 9. Influence de l'activité des couches sur les R_f des organophosphorés $(C_6H_5)_3P$, $(C_6H_5)_3PS$ et $(C_6H_5)_3PO$ et d'un mélange de colorants lipophiles chromatographiés avec de l'octane

TABLEAU IV

INFLUENCE DE L'ACTIVITÉ DES COUCHES SUR LES R_F D'ORGANOPHOSPHORÉS CHROMATOGRAPHIÉS DANS LA CUVE VARIO K. S. EN ABSENCE DE VAPEUR DE SOLVANT, AVEC LE CHLOROFORME ET LE DICHLOROMÉTHANE

Solvant	Soluté	Humidité relative (%)				
		8	35.2	45.6	56.1	82.4
Chloroforme	$(C_2H_5O)_3PO$	0.02	0.075	0.085	0.11	trainée
	$(C_3H_7O)_3PO$	0.025	0.08	0.115	0.135	0.57
	$(C_4H_9O)_3PO$	0.085	0.215	0.265	0.30	0.715
	$(C_8H_{17}O)_3PO$	0.085	0.39	0.545	0.56	0.95
Dichlorométhane	$(C_2H_5O)_3PO$	0.020	0.06	0.06	0.095	trainée
	$(C_3H_7O)_3PO$	0.025	0.085	0.10	0.135	0.58
	$(C_4H_9O)_3PO$	0.08	0.205	0.245	0.31	0.78
	$(C_8H_{17}O)_3PO$	0.08	0.38	0.435	0.52	1

habituellement sur silice qu'avec des mélanges octane-eau. De la même façon, les colorants ne commencent à migrer que lorsqu'il y a apparition de phénomènes de partage.

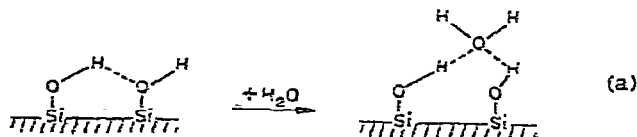
Les hydrocarbures chlorés. La chromatographie des phosphates avec le chloroforme ou le dichlorométhane ne devient possible qu'avec un certain pourcentage d'eau sur la couche (Tableau IV); aux très faibles pourcentages les solutés sont en effet trop retenus car ces solvants sont peu éluants et peuvent même enlever un peu d'eau de la couche. Les R_F sont ici très sensibles aux variations d'activité de l'adsorbant. Nous avons obtenu des résultats semblables en chromatographiant des herbicides de la famille des urées substituées en colonne et sur couches minces avec du dichlorométhane comme solvant²⁸.

DISCUSSION

Il apparaît d'après les résultats obtenus que, selon le système chromatographique et notamment le solvant utilisé, la présence d'eau sur l'adsorbant en quantité plus ou moins importante peut se révéler bénéfique ou néfaste. Nous avons essayé de délimiter les domaines du partage et de l'adsorption: il est difficile, comme l'ont signalé certains auteurs, de donner une limite précise car la transition est progressive. Il est cependant possible de distinguer quatre domaines dans chacun desquels les phénomènes paraissent assez correctement établis selon la quantité d'eau fixée sur la couche.

De 0 à 10% d'eau sur l'adsorbant

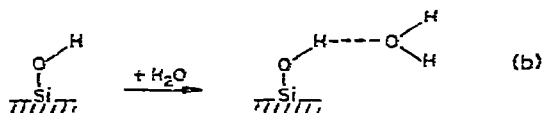
L'eau se fixe sur les sites les plus actifs, c'est à dire ceux ayant entre eux une liaison hydrogène.



Il se forme une monocouche d'eau qui, pensons-nous, peut être encore incomplète alors que d'autres couches commencent à se former. Les valeurs obtenues pour V_a semblent confirmer cette hypothèse. Comme le montrent les valeurs de α , le pouvoir adsorbant de la couche et la rétention diminuent alors fortement. Il n'est pas possible en chromatographie sur couches minces de mettre en évidence une amélioration de la résolution qui serait due à la présence d'eau sur la couche, comme le montre en chromatographie en colonne l'augmentation du nombre de plateaux théoriques. Sur couches minces en effet ce nombre est très faible car la diffusion y est importante et, en chromatographie analytique, pour des dépôts identiques en quantité comme en surface, l'étalement des taches est aussi important que les couches soient déshydratées ou partiellement hydratées.

De 10 à 40% d'eau sur l'adsorbant

L'eau se fixe également sur les sites hydroxylés libres faiblement actifs.



L'activité de l'adsorbant diminue donc peu. La monocouche achève de se remplir alors que des multicouches se forment: Rétention et résolution ne sont que très peu modifiées. Les chromatographies étant habituellement réalisées à l'humidité ambiante, c'est-à-dire précisément dans ce domaine où des variations modérées d'humidité ne risquent pas de modifier les résultats d'une manière appréciable, le conditionnement préalable des couches ne s'avère pas absolument nécessaire, surtout si l'on tient compte des difficultés qu'il entraîne et du temps qu'il demande, à condition toutefois de ne pas rechercher une trop grande reproductibilité. L'emploi de solvants miscibles à l'eau peut cependant, par leur action déshydratante, modifier les résultats d'une manière inattendue en provoquant sur la couche la formation de zones humide et sèche.

Les sites, de type a et b, bien que faibles ont encore un certain pouvoir d'adsorption. Celle-ci est donc toujours prédominante bien que la formation de multicouches provoque l'apparition des phénomènes de partage.

De 40 à 70% d'eau sur l'adsorbant

L'eau se fixe en multicouches et occupe progressivement les pores et le volume interstitiel. Le type de chromatographie change: On passe de la chromatographie d'adsorption à la chromatographie de partage. Les composés insolubles dans l'eau ne sont pas retenus d'où l'apparition de traînées de plus en plus importantes au fur et à mesure que la capacité de la couche diminue; par contre les composés plus ou moins solubles dans l'eau peuvent être chromatographiés, alors que des couches plus actives les retenaient trop. Finalement un film aqueux recouvre toute la couche.

Au delà de 70% d'eau sur l'adsorbant

Il n'y a plus d'adsorption mais du partage. Les résultats ressemblent à ceux que l'on obtient sur une couche déshydratée ou très peu hydratée en utilisant un solvant hydroorganique.

Les domaines proposés ici sont certainement moins bien définis que ne le laissent penser les teneurs en eau données. D'autre part, avec des silices de surface spécifique et donc de volume poreux différents ces limites seraient différentes car le rapport entre sites réactifs et sites libres varie avec la grosseur des pores.

CONCLUSION

D'une manière générale nous pouvons dire que l'utilisation de couches totalement déshydratées n'améliore pas les séparations et contraint l'utilisateur à suivre des conditions expérimentales très strictes qui alourdissent la technique et rallongent la durée des analyses. D'autre part, si, ainsi que nous l'avons vu, l'état d'hydratation de la couche a une influence sur les R_F et donc sur la reproductibilité des résultats, les variations sont en général faibles pour les couches soumises à de légères variations d'humidité ambiante. Avec certains solvants cependant, comme le dichlorométhane ou l'hexane, il peut être intéressant de conditionner les couches à une humidité relative plus forte que l'humidité ambiante pour améliorer la sélectivité des systèmes chromatographiques.

RÉSUMÉ

L'influence de l'activité de l'adsorbant sur les analyses chromatographiques sur couches minces dépend du solvant utilisé et notamment de son affinité pour l'eau. Cette influence peut se révéler bénéfique avec certains systèmes chromatographiques. L'activation des couches présente par contre peu d'intérêt en raison d'une part de la rapidité d'adsorption de l'eau et d'autre part des difficultés techniques d'emploi de couches activées.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. V. Kiselev, *J. Chromatogr.*, 49 (1970) 84.
- 2 J. Hagymassy, Jr. et S. Brunauer, *J. Colloid Interface Sci.*, 33 (1970) 317.
- 3 R. Sh. Mikhail et F. A. Shebl, *J. Colloid Interface Sci.*, 38 (1972) 35.
- 4 H. Halpaap, *J. Chromatogr.*, 78 (1973) 63.
- 5 H. Halpaap, *J. Chromatogr.*, 78 (1973) 77.
- 6 L. R. Snyder et J. W. Ward, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 3941.
- 7 L. R. Snyder, *J. Chromatogr.*, 11 (1963) 195.
- 8 J. J. Kirkland, *J. Chromatogr.*, 83 (1973) 149.
- 9 A. Lamotte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4 (1971) 1509.
- 10 M. S. J. Dallas, *J. Chromatogr.*, 17 (1965) 267.
- 11 F. Geiss, *Die Parameter der Dünnschichtchromatographie*, F. Vieweg, Braunschweig, 1972.
- 12 D. S. Carr et B. L. Harris, *Ind. Eng. Chem.*, (1949) 2014.
- 13 R. H. Stokes et R. A. Robinson, *Ind. Eng. Chem.*, (1949) 2013.
- 14 F. Geiss, H. Schlitt et A. Klose, *Z. Anal. Chem.*, 213 (1965) 321.
- 15 L. R. Snyder, *Principles of Adsorption Chromatography*, M. Dekker, New-York, 1968.
- 16 F. Geiss, S. Sandroni et H. Schlitt, *J. Chromatogr.*, 44 (1969) 290.
- 17 F. Geiss, H. Schlitt, F. J. Ritter et W. M. Weimar, *J. Chromatogr.*, 12 (1963) 469.
- 18 F. Geiss et M. Th. van der Venne, *Int. Symp. Chromatogr. Electrophor.*, Bruxelles, 1968.
- 19 F. Geiss, H. Schlitt et S. Sandroni, *J. Chromatogr.*, 43 (1970) 46.
- 20 S. Sandroni et F. Geiss, *Chromatographia*, 2 (1969) 165.
- 21 F. Geiss et H. Schlitt, *Int. Symp. Chromatogr. Electrophor.*, Bruxelles, 1970 et 1971.

- 22 G. Hesse et G. Roscher, *Z. Anal. Chem.*, 3 (1964) 200.
- 23 G. Hesse, H. Engelhardt et W. Kowalik, *Z. Anal. Chem.*, 81 (1965) 214.
- 24 H. W. Prinzler et H. Tauchmann, *J. Chromatogr.*, 29 (1967) 142.
- 25 W. L. Reichel, *J. Chromatogr.*, 26 (1967) 304.
- 26 R. A. de Zeeuw, *J. Chromatogr.*, 33 (1968) 227.
- 27 M. Viricel. *Thèse de Doctorat ès-Sciences*, Lyon, 1975.
- 28 C. Gonnet et J. L. Rocca, *J. Chromatogr.*, 109 (1975) 297.