

CHROM. 9974

ESSAI DE TRANSPOSITION À LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE SUR COLONNE DES RÉSULTATS DE LA CHROMATOGRAPHIE EN COUCHE MINCE

A. M. SIOUFFI et A. GUILLEMONAT

Laboratoire de Chimie Industrielle, Faculté des Sciences et Techniques, Université d'Aix Marseille III, Rue Henri Poincaré, Marseille 13397 (France)

et

G. GUIOCHON

Laboratoire de Chimie-analytique-physique, École Polytechnique, Route de Saclay, 91128-Palaiseau Cedex (France)

(Reçu le 31 janvier 1977)

SUMMARY

An attempt to use HPTLC data for prediction of HPLC retention coefficients

Both HPLC and TLC may be carried out on silica particles of similar size, specific surface area and activity; problems encountered when trying to correlate the observed retention data are due to different wetting of the adsorbent in the two techniques. Whenever an adequate pre-saturation of the thin-layer plates is achieved and a proper value of the coefficient in Snyder's equation is selected an excellent correlation between $\log k'$ and R'_M is observed. This transposition has been successfully applied to aromatic hydrocarbons and to a group of phenyl triazenes.

INTRODUCTION

La chromatographie en phase liquide sur colonne (CPL) et la chromatographie en couche mince (CCM) possèdent bien des analogies. Toutefois, les utilisateurs de la CPL sont toujours frappés de voir la rapidité avec laquelle on peut déterminer le solvant adéquat à la migration d'un soluté en CCM alors que ce choix est plus long et plus délicat en CPL.

Il est tentant de chercher à extrapoler les résultats de la CCM pour savoir très rapidement quel liquide vecteur employer pour avoir en CPL une valeur k' d'un ordre de grandeur donné.

Schlitt et Geiss¹ ont établi des équations permettant la transposition des données de la CCM à la CPL mais il est nécessaire de déterminer soigneusement certains paramètres et les calculs sont longs ce qui rebute l'utilisateur qui cherche quelque chose de simple pour effectuer d'éventuels changements assez rapidement d'autant plus que la précision de tels calculs est souvent illusoire et que l'on cherche

plutôt des ordres de grandeur que des relations exactes. Coq *et al.*² ont déterminé un coefficient de transposition K_{tr} entre R_F et k' .

En CCM, si l'on utilise habituellement le R_F pour déterminer la rétention d'un soluté, il est plus sûr afin d'obtenir des valeurs reproductibles d'utiliser la grandeur R_M :

$$R_M = \log \left(\frac{J}{R_F} - 1 \right) \quad (1)$$

En première approximation et sous les réserves indiquées plus loin, le facteur de capacité k' qui caractérise la rétention d'un soluté en CPL est lié au R_F par la relation

$$R_F = \frac{1}{1 + k'} \quad (2)$$

La substitution de la valeur de R_F dans l'expression de R_M conduit à

$$R_M = \log k' \quad (3)$$

Cependant en CPL l'adsorbant est complètement mouillé par la phase mobile et le problème de la saturation ne se pose pas; en CCM cet état de complète saturation de toute la plaque est plus difficile et exige des précautions expérimentales délicates qui sont souvent oubliées. Il en résulte d'importantes variations de R_F . La différence de vitesse entre le front du solvant et le reste du solvant sur la couche a conduit à considérer que le R_F observé n'est pas le R_F vrai, mais que

$$R_{Fobs.} = \xi \cdot R_{Fvrai} \quad (4)$$

et Snyder a déterminé des valeurs de R_M à partir des valeurs de R_F observées³.

Disposant d'une importante quantité de données de rétention mesurées en CPL sur des hydrocarbures aromatiques élués à l'heptane^{4,5} ou calculées à partir de chromatogrammes de CPL publiés^{6,7}, nous avons étudié essentiellement la transposition CCM et CPL pour ces produits. Notons que les valeurs de Coq *et al.*² sont obtenues avec les mêmes particules de silice que celles utilisées pour nos plaques et que ces valeurs sont en bon accord avec celles que nous avons mesurées sur un appareil de chromatographie en phase liquide.

PARTIE EXPÉRIMENTALE ET RÉSULTATS

Nous avons utilisé les composés suivants: naphthalène, acénaphthène, anthracène, fluoranthène, pyrène, chrysène, pérylène.

Nous avons tracé sur la Fig. 1 le graphe $\log k' = f(R_M)$, analogue à celui publié par Soczewinski et Golkiewicz⁸. La droite obtenue ne passe pas par l'origine, ce qu'avaient signalé ces auteurs; sa pente est supérieure à 1 (1.13) et il est nécessaire d'utiliser la méthode des moindres carrés pour obtenir cette pente. En CCM les R_F sont déterminés par la valeur du rapport de la distance parcourue par le soluté à la distance parcourue par le solvant sur une couche initialement sèche, mais en équilibre avec la

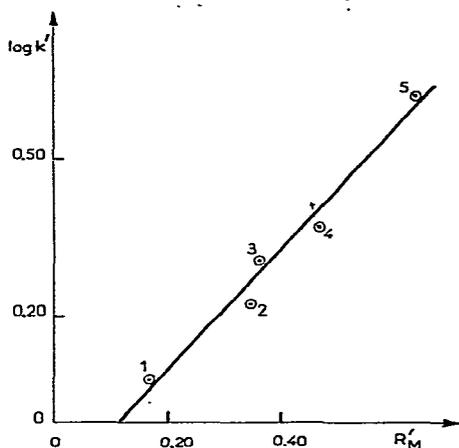


Fig. 1. Corrélation entre données de rétention pour les hydrocarbures aromatiques polynucléaires obtenues par chromatographie sur colonne ($\log k'$) et en couche mince (R'_M). 1 = naphthalène, 2 = acénaphène, 3 = anthracène, 4 = pyrène, 5 = chrysène.

vapeur de solvant sous une certaine pression partielle, plus ou moins inférieure à la pression de vapeur saturante, alors qu'en CPL la détermination des k' s'opère sur une couche préalablement imbibée par le solvant et en équilibre avec lui. Les conditions de saturation de l'adsorbant influent donc sur la transposition des données de CCM en CPL.

Il est donc souhaitable de "mouiller" d'une façon ou d'une autre l'adsorbant utilisé en CCM pour se rapprocher des conditions de la CPL. La technique d'"over-running" de Dallas⁹ consiste à faire monter le solvant sur la plaque jusqu'à l'extrémité de celle-ci et attendre qu'il y ait homogénéité de la transparence. Cette technique ne nous a pas permis d'obtenir des R_F très reproductibles.

On peut aussi faire monter le solvant le long de la plaque, la sortir de la chambre à développement, déposer rapidement un soluté puis effectuer le développement mais on constate alors que le front du solvant est difficile à repérer avec précision. On peut également, laisser la plaque s'évaporer pendant 2 à 3 min, le temps de déposer les solutés. En fait, le solvant s'évapore peu car l'heptane a une tension de vapeur assez faible à la température ambiante. Lorsqu'on met ensuite la plaque à développer on peut suivre aisément la montée du solvant car dans ces conditions le front est net. Cette technique est cependant "acrobatique" et difficilement reproductible.

Nous avons utilisé la méthode suivante qui nous a donné des résultats reproductibles. Dans le réservoir on dispose une plaque de silica gel que l'on laisse imprégner totalement puis la plaque à utiliser est déposée parallèlement, mais au-dessus du solvant, soutenue par un petit support de façon que le liquide vecteur ne puisse pas monter. On laisse le système se mettre en équilibre pendant une nuit, puis le dépôt des solutés se fait le plus rapidement possible et on effectue la chromatographie.

Le solvant monte plus vite que sur une couche sèche (400 sec au lieu de 460 sec pour une avance de 5 cm avec une plaque d'épaisseur 0.10 mm). Les valeurs de R_F observées sont plus faibles que celles observées sur couche sèche, comme on le voit sur les Tableaux I et II.

TABLEAU I

COMPARAISON ENTRE LES RÉTENTIONS D'HYDROCARBURES AROMATIQUES EN CCM SUR COUCHES SÈCHE ET PRÉSATURÉE

<i>Soluté</i>	<i>R_F sur couche sèche</i>	<i>R_F sur couche saturée</i>
Naphtalène	0.40	0.36
Anthracène	0.31	0.26
Chrysène	0.22	0.15

TABLEAU II

RÉTENTION DE CHLOROTRIAZÈNES EN CPL ET CCM

<i>CCM</i>			<i>CPL</i>	
<i>R_F[*]</i>	<i>R'_M[*]</i>	<i>R_F^{**}</i>	<i>k'</i>	<i>Log k'</i>
0.05	1.16	0.10	12.75	1.11
0.14	0.65	0.28	4.42	0.65
0.32	0.14	0.58	1.42	0.15
0.37	0.03	0.67	1.17	0.07
0.42	-0.08	0.78	0.83	-0.07

* Couche préalablement imprégnée.

** Couche simple.

La plaque ayant été saturée au préalable on ne peut utiliser l'éqn. 1 mais la relation dérivée de l'éqn. 4:

$$R'_M = \log \left(\frac{1}{\xi \cdot R_F} - 1 \right) \quad (5)$$

La choix de la valeur de ξ est important. Lorsque la plaque est complètement saturée Snyder¹⁰ recommande de prendre $\xi = 1.5$ mais la sortie de la plaque de l'atmosphère saturée pour y déposer le soluté provoque une certaine évaporation et nous avons pris $\xi = 1.3$. En traçant le graphe $\log k' = f(R'_M)$ pour $\xi = 1.3$ on obtient une bonne corrélation entre k' et R_F comme le montre le Tableau III et la Fig. 2. Si l'on utilise $\xi = 1.4$, on obtient une droite qui ne passe pas par l'origine mais dont l'ordonnée à l'origine est négative et égale à -0.05 .

TABLEAU III

RÉTENTION D'HYDROCARBURES AROMATIQUES EN CCM ET EN CPL

<i>Soluté</i>	<i>R_F</i>	<i>R'_M</i>	<i>Log k'</i>
Naphtalène	0.36	0.05	0.08
Acénaphène	0.27	0.26	0.25
Anthracène	0.26	0.29	0.31
Pyrène	0.23	0.37	0.38
Fluoranthène	0.20	0.45	0.49
Chrysène	0.15	0.62	0.64
Pérylène	0.14	0.65	0.71

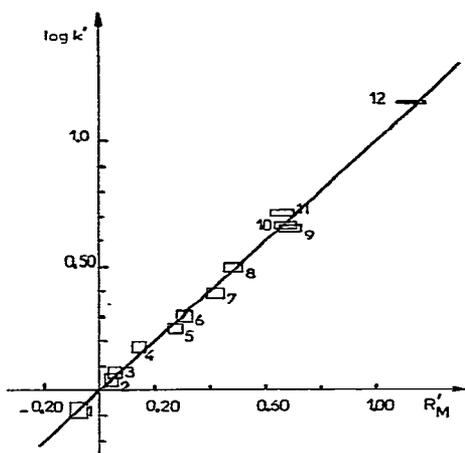


Fig. 2. Corrélation entre données de rétention obtenues pour des chlorotriazines (cf. Tableau II) et des hydrocarbures aromatiques (cf. Tableau III) par chromatographie sur colonne et en couche mince, sur silice. Les dimensions des rectangles sont égales aux erreurs de mesure. 1 = bis(2,3,5-trichloro) 1,3-phényl triazène, 2 = bis(2,3,4-trichloro) 1,3-phényl triazène, 3 = naphthalène, 4 = bis(2,4-dichloro) 1,3-phényl triazène, 5 = acénaphthène, 6 = anthracène, 7 = pyrène, 8 = fluoranthène, 9 = chrysène, 10 = bis(3,5-dichloro) phényl triazène, 11 = pérylène, 12 = bis(4-chloro) 1,3-phényl triazène.

Nous avons alors cherché à vérifier si la corrélation obtenue est valable pour d'autres solutés. Nous avons utilisé pour cela les triazènes étudiés ci-dessus (cf. Tableau II). Le tétrachlorure de carbone n'a pu être employé comme liquide vecteur en CPL car il n'est pas compatible avec l'emploi du détecteur UV dont nous disposons. L'emploi d'un mélange d'heptane et de dichlorométhane (80:20, v/v) malgré les difficultés liées à l'emploi des mélanges de solvants en CCM¹¹ nous a permis de rassembler les données de rétention du Tableau II.

On voit sur le Tableau II que les R_F sont plus faibles que ceux obtenus avec des plaques sèches. On peut surtout constater un excellent accord entre valeurs de R'_M et $\log k'$. L'erreur est la plus importante sur le triazène de R_F 0.05, mais il faut tenir compte du fait que les R_F sont déterminés avec une précision de 0.01 unité, au mieux. Une telle erreur conduit pour les faibles valeurs de R_F à une erreur sur R'_M beaucoup plus grande ($R'_M = 0.09$ pour $R_F = 0.05$) alors que la détermination de k' peut être beaucoup plus précise puisque l'on peut jouer sur la vitesse de déroulement du papier de l'enregistreur. L'erreur sur les R_F très faibles est donc trop grande pour que l'on puisse prévoir k' avec précision et l'utilisateur devra se limiter au domaine des R_F permettant une plus grande précision, R_F étant avantageusement supérieur à 0.10. On voit sur la Fig. 2 que la corrélation est excellente si l'on tient compte des erreurs de mesure propres aux deux méthodes. Le résultat est d'autant plus remarquable si l'on tient compte de ce qu'il est obtenu avec un mélange de solvants.

CONCLUSION

Dans la mesure où l'on prend des précautions suffisantes pour travailler avec une plaque présaturée ou pratiquement présaturée, on obtient une excellente corréla-

tion entre valeurs du facteur de capacité de la colonne en chromatographie sur colonne et R_F en chromatographie en couche mince, en utilisant l'éqn. 5 et une valeur du coefficient ξ comprise entre 1.3 et 1.5 suivant les conditions expérimentales.

Les précautions dont on doit entourer la réalisation des mesures faites en chromatographie en couche mince sont cependant sévères et réduisent sensiblement la simplicité et la rapidité qui sont généralement considérées comme les avantages de cette méthode. C'est pourquoi on ne cherchera en général à employer la chromatographie en couche mince que pour obtenir une idée approchée des systèmes chromatographiques convenables, sans chercher une corrélation exacte, difficile, voire illusoire à atteindre. Enfin la méthode est délicate d'emploi avec des mélanges de solvants de polarité nettement différente¹¹.

RÉSUMÉ

On montre qu'il est possible d'obtenir une corrélation acceptable, compte-tenu des erreurs de mesures courantes dans les deux méthodes, entre données de rétention observées en chromatographie en couche mince et sur colonne, lorsque l'on utilise le même système chromatographique. Il faut pour cela veiller à utiliser des plaques saturées.

Il convient cependant d'émettre des réserves lorsque la phase mobile est un mélange de solvants de polarités très différentes.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. Schlitt et F. Geiss, *J. Chromatogr.*, 67 (1972) 261.
- 2 B. Coq, J.-P. Nicolas, A. Lamotte et M. Porthault, *J. Chromatogr.*, 97 (1974) 137.
- 3 L. Snyder, *Principles of adsorption chromatography*, Marcel Dekker, New York, 1968, p. 366.
- 4 J. Loheac, M. Martin et G. Guiochon, *Analisis*, 3 (1973) 168.
- 5 M. Martin, J. Loheac et G. Guiochon, *Chromatographia*, 5 (1972) 35.
- 6 I. Halász, R. Endeke et J. Asshauer, *J. Chromatogr.*, 112 (1975) 37.
- 7 B. Coq, C. Gonnet et J.-L. Rocca, *J. Chromatogr.*, 106 (1975) 249.
- 8 E. Soczewiński et W. Gólkiewicz, *J. Chromatogr.*, 118 (1976) 91.
- 9 M. S. J. Dallas, *J. Chromatogr.*, 17 (1965) 267.
- 10 L. R. Snyder, *Principles of adsorption chromatography*, Marcel Dekker, New York, 1968, p. 365.
- 11 R. Munier et A.-M. Drapier, *C.R. Acad. Sci. France, C*, 279 (1974) 1023.