

CHROM. 11,317

## UTILISATION DES CRISTAUX LIQUIDES COMME PHASES STATIONNAIRES EN CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE

### II. ASPECT THÉORIQUE

J. F. BOCQUET et C. POMMIER

*Centre Scientifique et Polytechnique, Laboratoire de Chimie Physique, ERA CNRS 456, 93430 Villetaneuse (France)*

(Reçu le 26 juin 1978)

---

#### SUMMARY

*Use of liquid crystals as stationary phases in gas-liquid chromatography. II. Theoretical aspect*

The propagation of a plug of solute has been simulated in a gas chromatographic column containing a liquid crystal as stationary phase for various types of distribution isotherms. The experimental and simulated peak profiles are compared and the usefulness of such a chromatographic method for the phase diagram study of these systems is discussed.

---

#### INTRODUCTION

Dans un article précédent<sup>1</sup> nous avons mentionné le comportement d'un cristal liquide, le dihexyloxyazoxybenzène (DHAB), comme phase stationnaire en chromatographie gaz-liquide. Des profils de pic anormaux apparaissent lorsqu'une quantité suffisante de soluté (par exemple du décane) est injectée à une température un peu inférieure à la température de clarification ( $T_c$ ) du cristal liquide.

L'évolution des profils de pic en fonction de la quantité de soluté injectée et de la température nous a conduit aux hypothèses suivantes. À une température inférieure à  $T_c$ , pour de faibles quantités de soluté introduites dans la colonne, la rétention est gouvernée par un phénomène de partage du soluté entre la phase gazeuse et une solution liquide nématique. Pour des concentrations en soluté plus grandes, la structure de la phase ordonnée peut être détruite et la rétention intervient alors sur une phase liquide isotrope. L'isotherme de distribution du soluté présente donc deux parties distinctes selon la concentration en soluté, c'est-à-dire selon la nature de la phase stationnaire, ordonnée ou isotrope.

Nous rapportons ici les conséquences théoriques de ces hypothèses et les résultats de simulations du cheminement d'un pic dans une colonne chromatographique en fonction des différents types d'isothermes envisageables dans un système faisant

intervenir un cristal liquide. Les profils des pics simulés sont comparés à ceux des pics expérimentaux et on étudie l'interprétation de ces profils dans le but d'obtenir des informations sur le diagramme de phases du système cristal liquide-soluté.

#### LES DIFFÉRENTS TYPES D'ISOTHERMES POSSIBLES

Nous supposons que le diagramme de phases du système cristal liquide-soluté est du type de celui représenté sur la Fig. 1, c'est-à-dire que les transitions:

solution en phase nématique  $\rightleftharpoons$  solution en phase isotrope

sont du premier ordre. C'est en effet ce type de diagramme qui a été trouvé dans les quelques systèmes étudiés jusqu'à maintenant<sup>2,3</sup>. À une température  $T$  fixée, il peut exister deux phases liquides de concentrations  $C_N$  et  $C_I$  en équilibre avec une phase gazeuse de concentration  $C_g^0$  en soluté. Ces concentrations sont telles que l'on a égalité des potentiels chimiques du soluté dans les trois phases en équilibre.

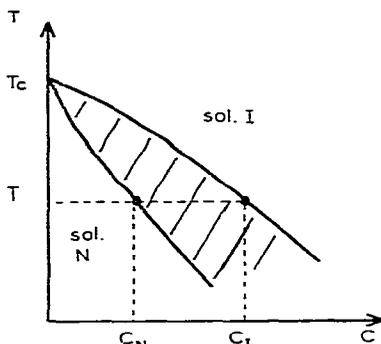


Fig. 1. Diagramme de phase d'un système cristal liquide-soluté.

On peut alors envisager pour des isothermes de distribution du type anti-Langmuir, cas le plus courant, trois formes de courbes possibles. Elles sont schématisées sur la Fig. 2.

Pour une isotherme de type a, on a aux limites du domaine biphasé:

$$k_I' = \left( \frac{\partial C_I}{\partial C_g} \right)_I < k_N' = \left( \frac{\partial C_I}{\partial C_g} \right)_N$$

Ceci implique qu'il existe des concentrations  $A$  et  $A'$  d'une part,  $B$  et  $B'$  d'autre part qui se déplacent dans la colonne à la même vitesse. Lors de l'élution d'un pic chromatographique, de fortes concentrations (supérieures à  $A'$ ) vont plus vite que des concentrations plus faibles (inférieures à  $B$ ). Il va donc apparaître un choc, c'est-à-dire une partie verticale sur le front avant du pic (Fig. 2a').

Pour une isotherme de type c ( $k_I' > k_N'$  aux limites du domaine biphasé), les fortes concentrations (supérieures à  $C_g^0$ ) vont toujours moins vite que les concentrations plus faibles mais il existe une discontinuité sur le profil de vitesse. On doit alors s'attendre à un profil d'élution tel celui représenté Fig. 2c'.

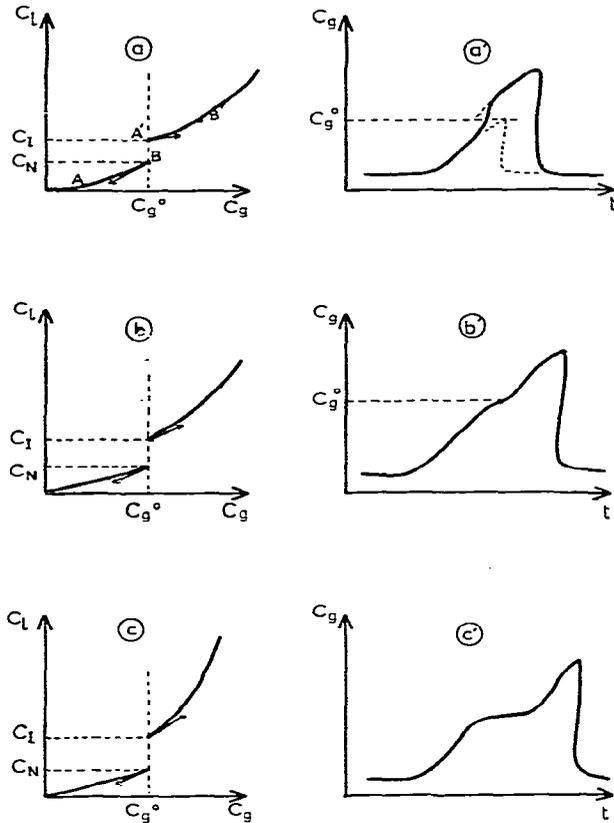


Fig. 2. Les différents types d'isothermes de distribution (a, b, c) et les profils des pics d'éluion correspondants (a', b', c').

Pour une isotherme de type b ( $k'_I = k'_N$  aux limites du domaine biphasé) il doit apparaître sur le profil avant du pic un point caractéristique dont la vitesse de déplacement dans la colonne est gouvernée par la valeur de  $k'_I = k'_N$  (Fig. 2b').

#### SIMULATIONS DE LA PROPAGATION DES PICS

Nous avons simulé, pour chacun des types d'isothermes ci-dessus, la progression d'un pic dans la colonne chromatographique.

Cette simulation est effectuée par ordinateur à partir d'un modèle de colonne dérivant de la théorie des plateaux. Les bilans sur chaque plateau sont effectués pas à pas en considérant d'abord l'équation de la partie "isotrope" de l'isotherme. Si sur un plateau le calcul fait apparaître une valeur de  $C_g$  inférieure à  $C_g^0$ , le calcul est repris avec l'équation de la partie "nématique" de l'isotherme.

Afin de limiter les temps de calcul, nous avons simulé le cheminement des pics chromatographiques sur des colonnes ayant jusqu'à 150 plateaux seulement. Pour mettre en évidence des déformations nettes des profils, il est alors nécessaire d'ajuster les paramètres caractérisant les isothermes.

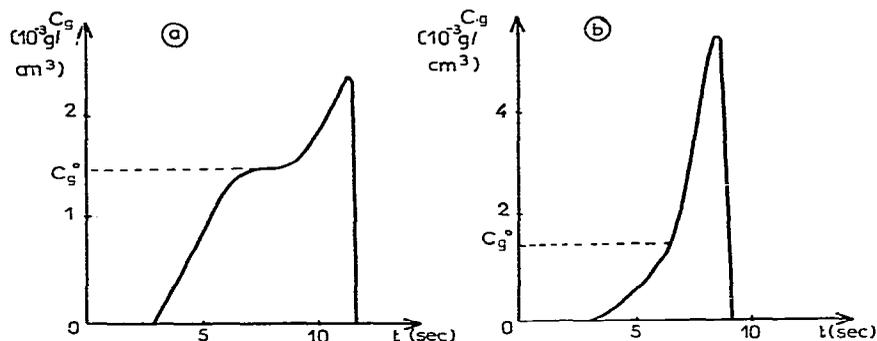


Fig. 3. Simulation d'élution sur une colonne de 100 plateaux: (a) pour une isotherme de type c, et (b) pour une isotherme de type b.

La Fig. 3a représente un profil calculé à partir d'une isotherme de type c dont chaque partie est de la forme

$$C_l = K_1 C_g + K_2 C_g^2 \quad (1)$$

La Fig. 3b est obtenue dans les mêmes conditions mais dans le cas d'une isotherme de type b, c'est-à-dire avec  $k'_1 = k'_N$  pour  $C_g = C_g^0$ .

Dans le cas d'isothermes de type a dont les deux parties sont représentées par des équations telles que (1), les déformations des profils observées dans nos conditions de calcul ont toujours été très faibles. Afin de mieux mettre en évidence les phénomènes, nous avons pris la partie nématique de l'isotherme ( $C_g < C_g^0$ ) sous la forme d'une équation de type (1) et la partie isotrope ( $C_g > C_g^0$ ) sous la forme

$$C_l = K'_0 + K'_1 C_g + K'_2 C_g^2 \quad (2)$$

Cette partie isotrope ne passe pas par l'origine mais elle est fictive pour  $C_g < C_g^0$ . De plus, les temps de rétention ne sont fonction que de  $k' = \partial C_l / \partial C_g$ . Dans ces conditions, le profil d'un pic obtenu sur une colonne de 100 plateaux est représenté Fig. 4a.

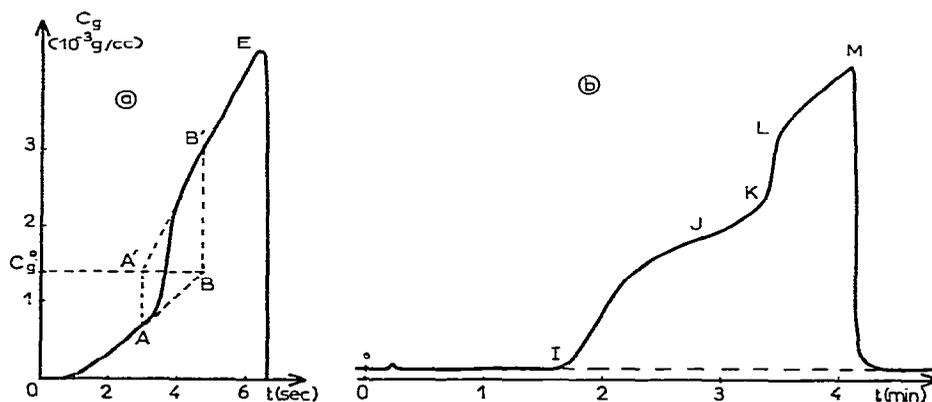


Fig. 4. (a) Simulation d'un pic d'élution à partir d'une isotherme de type a; (b) pic expérimental obtenu après injection de 10  $\mu$ l de décane sur une colonne de DHAB à 121.1°.

Nous retrouvons donc bien, en effectuant la simulation de la propagation du pic dans la colonne chromatographique, les résultats envisagés précédemment (Fig. 2).

#### COMPARAISON AVEC LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous avons étudié les profils des pics obtenus expérimentalement après injection d'un hydrocarbure (décane, nonane, *n*-butylbenzène) sur des cristaux liquides nématiques ou smectiques, DHAB ou diheptyloxyazoxybenzène (PHAB). Pour tous ces systèmes, les pics expérimentaux sont semblables à celui de la Fig. 2a', c'est-à-dire que les isothermes sont de type a. On peut noter que, dans le cas du PHAB, ces profils anormaux sont obtenus à des températures peu inférieures à la température de transition nématique-isotrope mais aussi à des températures peu inférieures à la transition smectique-nématique.

L'influence des quantités de soluté injectées sur les profils des pics expérimentaux est faible<sup>1</sup>, c'est-à-dire que dans nos conditions, l'effet de sorption reste peu important devant l'effet d'isotherme.

La Fig. 4b montrant le pic d'élution de 10  $\mu$ l de décane sur une colonne de 1 m de DHAB à 121.1° est représentative des profils expérimentaux obtenus. On remarque cependant entre ce profil et celui prévu par la simulation une différence nette dans la partie *J-K*. Ce phénomène peut *a priori* avoir plusieurs origines. Il peut être dû à un effet de "prétransition" analogue à celui observé dans les cristaux liquides purs: à des températures peu inférieures à la température de clarification  $T_c$ , l'ordre dans la phase nématique diminue progressivement lorsque  $T \rightarrow T_c$  avant de s'annuler brutalement à  $T = T_c$ . Ici la prétransition serait provoquée à température constante par l'augmentation de la concentration en soluté, mais ce phénomène n'est pas pris en compte dans la forme de l'isotherme utilisée pour la simulation. Cependant, la présence de cette partie *J-K* sur le pic expérimental peut aussi provenir d'effets purement chromatographiques résultant soit de la propagation de la discontinuité *K-L* soit du fait que certaines molécules de soluté peuvent être retenues en phase isotrope en tête de colonne et en phase nématique sur le reste du parcours, l'influence du gradient de pression dans la colonne étant alors très important. Dans ces conditions seules les parties *I-J* et *L-M* du pic expérimental seraient utilisables pour des mesures thermodynamiques.

D'autre part, il est clair que, dans les conditions de la Fig. 4b, le profil correspondant à la partie *A-B* de l'isotherme (Fig. 2a) ne peut être obtenu puisque une concentration de soluté en phase gazeuse comprise entre *A* et *B* ne peut pas voyager plus lentement que la concentration *A'*. Ceci est parfaitement mis en évidence sur le pic simulé (Fig. 4a). Enfin, une partie de la section *A'-B'* proche de *A'* échappe également à l'investigation. Ceci est dû au déplacement de la discontinuité *K-L* vers l'arrière du pic lors de son cheminement tout au long de la colonne afin de permettre la propagation plus rapide de la partie *I-J* (Fig. 4b). Ceci encore peut être vérifié par simulation et expérimentalement avec des colonnes de longueurs différentes.

Par ailleurs, à partir d'une isotherme de distribution telle que celle de la Fig. 2a, on peut concevoir, dans certaines conditions, un pic d'élution dont le profil arrière présente une "marche d'escalier". La Fig. 5b représente schématiquement la formation de cette marche à partir d'un profil de vitesse (Fig. 5a) dérivé de l'isotherme Fig. 2a et pour lequel les concentrations *A* et *A'* d'une part, *B* et *B'* d'autre part se

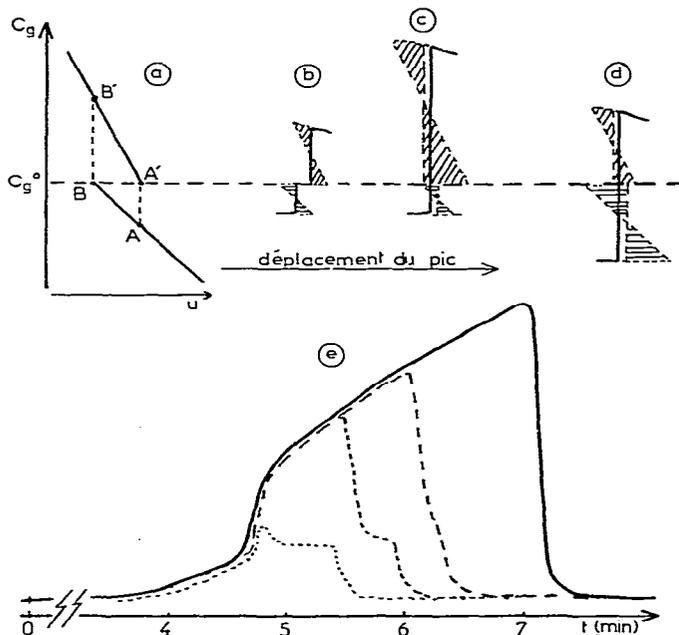


Fig. 5. Profils arrière des pics d'éluion. (a) Profil de vitesse dérivé d'une isotherme de type a; (b, c, d) formation du profil arrière dans différentes conditions; (e) pics expérimentaux de décane sur une colonne de DHAB à 121.1° sur un échelon à  $10.9 \cdot 10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup> de décane. Injection de 10  $\mu$ l (—), 5  $\mu$ l (— —), 3  $\mu$ l (— — —), 1  $\mu$ l (· · ·).

déplacent à la même vitesse. La simulation sur ordinateur nous a permis aussi de retrouver de tels profils arrière.

La Fig. 5e reproduit des pics expérimentaux obtenus après injection de décane dans une colonne contenant du DHAB à 121.1° balayée par un gaz vecteur hélium contenant  $10.9 \cdot 10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup> de décane. Nous avons effectivement constaté que, comme on peut l'imaginer sur les Fig. 5b et 5d, la formation de la "marche" sur le front arrière ne se produit que pour un échelon de décane de concentration suffisante dans le gaz vecteur, comprise entre celles des points A et B.

Dans ces conditions, on constate que, sur un échelon donné, les deux chocs arrière sont confondus si une trop grande quantité de soluté est injectée (Fig. 5c, e) et n'apparaissent distincts que lorsque la concentration maximale reste en dessous d'une certaine valeur. Pour des quantités injectées encore plus faibles, le choc supérieur qui se déplace à une vitesse plus grande que le choc inférieur se détruit par le haut (Fig. 5e).

## CONCLUSIONS

La comparaison des pics d'éluion expérimentaux et des résultats de simulation de propagation dans une colonne chromatographique d'un soluté ayant une isotherme de distribution discontinue confirme bien l'hypothèse que nous avons formulée<sup>1</sup>: le passage du pic peut, dans certaines conditions de concentration et de température, détruire réversiblement l'ordre d'un cristal liquide utilisé comme phase stationnaire

et des profils d'élution anormaux sont alors obtenus. Ces systèmes illustrent les schémas théoriques présentés par Valentin et Guiochon<sup>4</sup> sur la formation et la propagation de discontinuités stables ou partiellement stables en chromatographie à concentration finie. Ici nous observons la propagation d'une discontinuité sur le front avant du pic, et d'une ou de deux discontinuités sur le front arrière, toutes provoquées par un effet d'isotherme.

D'autre part, l'exploitation de ces profils anormaux doit permettre de déterminer le diagramme de phases du système soluté-solvant étudié (Fig. 1).

Pour cela, il est nécessaire de mesurer, à température donnée, la concentration  $C_g^0$  de la phase gazeuse en équilibre avec les deux solutions (nématique et isotrope): c'est la concentration à laquelle apparaît la "marche" sur le profil arrière du pic (Fig. 5). Les concentrations  $C_N$  et  $C_I$  correspondantes peuvent alors être déterminées par une méthode planimétrique<sup>5</sup>. Cependant, il est vraisemblable que les parties du profil du pic au voisinage du saut en  $C_g$  intègrent d'autres effets chromatographiques que l'effet d'isotherme et ne seront donc pas utilisables. De plus, comme nous l'avons vu, certaines parties de l'isotherme échappent à notre investigation.

Une autre technique chromatographique peut aussi être mise en œuvre, la méthode d'échelon-impulsion qui permet de mesurer le temps de rétention d'une quantité infiniment faible de soluté injectée dans une colonne contenant une concentration finie de ce même soluté. Des renseignements complémentaires pourront alors être obtenus en particulier au voisinage de la transition (parties  $A-B$  et  $A'-B'$  de l'isotherme). Il faut toutefois se rappeler que dans cette méthode, à cause de la décompression de la phase gazeuse, la pression partielle du soluté diminue de l'entrée à la sortie de la colonne. À température fixée, la transition solution isotrope-solution nématique se produit pour une valeur constante de la pression partielle en soluté. Dans certaines conditions, la phase stationnaire pourra alors être sous forme isotrope en tête de colonne et en phase nématique en queue. Pour obtenir des résultats expérimentaux exploitables il faudra donc utiliser des colonnes ayant des pertes de charges peu importantes.

Nous étudions actuellement l'application de ces méthodes chromatographiques et des considérations théoriques qui sont exposées ci-dessus à l'étude des diagrammes de phases de différents systèmes contenant un cristal liquide.

## RÉSUMÉ

La propagation du pic d'élution d'un soluté dans une colonne contenant un cristal liquide comme phase stationnaire a été simulée pour différents types d'isothermes de distribution envisageables dans ces systèmes. Les profils expérimentaux et simulés sont comparés et l'utilisation de cette méthode à l'étude des diagrammes de phases de ces systèmes est discutée.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. F. Bocquet et C. Pommier, *J. Chromatogr.*, 117 (1976) 315.
- 2 D. E. Martire, G. A. Oweimreen, S. G. Ryan et H. T. Peterson, *J. Chem. Phys.*, 64 (1976) 1456.
- 3 E. Molga et J. Stecki, *J. Chem. Thermodyn.*, 9 (1977) 79.
- 4 P. Valentin et G. Guiochon, *Separ. Sci.*, 10 (1975) 271.
- 5 J. F. K. Huber et R. G. Gerritse, *J. Chromatogr.*, 58 (1971) 137.