

CHROM. 11,219

## COMPARAISON D'ÉCHELLES DE CLASSEMENT DES PHASES STATIONNAIRES

ROLAND FELLOUS, ROBERT LUFT\* et JEAN-PIERRE RABINE

*Laboratoire de chimie organique, Institut Polytechnique Méditerranéen, Université de Nice, 28, Avenue de Valrose, F 06034 Nice Cedex (France)*

(Reçu le 23 mars 1978; manuscrit modifié reçu le 2 juin 1978)

---

### SUMMARY

#### *Comparison of stationary-phase classification scales*

Comparison of the stationary-phase classifications demonstrates their relation to the nature of the forces interacting between the solvent and the solute.

The  $\rho^*$  factor, which expresses the intensity of the chromatographic interaction, seems to be the most satisfactory basis for classification at present.

---

### INTRODUCTION

La plupart des méthodes de classement des phases stationnaires se limitent à des comparaisons de données de rétention obtenues à partir de séries variées de composés chimiques. Quels que soient les moyens de calcul utilisés, elles aboutissent toutes à des séquences appelées "échelles de polarité". En fait, dans le domaine chromatographique, il n'existe pas de définition de la "polarité", comme l'ont rappelé récemment Lowry *et al.*<sup>1</sup>, et par conséquent on ne connaît pas non plus de valeurs absolues de cette grandeur qui pourraient jouer le rôle de termes de référence.

C'est pourquoi il semble opportun de comparer entre-elles les différentes échelles, afin de dégager leurs similitudes ou leurs divergences. Contrairement aux apparences, une telle comparaison n'est pas toujours aisée. Déjà Bonastre et Grenier<sup>2</sup> ont attiré l'attention sur le fait qu'il n'est pas possible de lier la "polarité" à la seule phase stationnaire, mais qu'il faut considérer l'ensemble que constitue une colonne chromatographique (phase, support, taux d'imprégnation, etc.) sans oublier les facteurs aléatoires liés au vieillissement de celle-ci. Notons aussi les problèmes soulevés par les origines diverses des échantillons d'une phase donnée<sup>3</sup> qui entraînent des différences de propriétés se répercutant sensiblement sur leur comportement chromatographique.

Pour éviter ces écueils, nous avons regroupé les échelles existantes de façon à placer dans un même lot toutes celles issues d'une même série de données chromatographiques. Cet examen nous a montré que les classements différents sont basés

---

\* Personne à laquelle toute correspondance doit être adressée.

essentiellement sur deux séries de mesures, toutes deux effectuées par McReynolds. La première est consignée dans un ouvrage classique<sup>4</sup> et concerne la rétention à 120° d'un important lot de substances sur 72 phases stationnaires; elle a servi à l'établissement d'un certain nombre d'échelles. Parmi elles, celles qui contiennent au moins une cinquantaine de phases stationnaires sont celles de Anvaer *et al.*<sup>5</sup>, de Grenier<sup>6</sup>, ainsi que celles que nous proposons dans ce travail. La seconde série de mesures concerne les indices de rétention de dix solutés sur 226 phases stationnaires<sup>7</sup>; elle a été utilisée par Takács *et al.*<sup>8,9</sup>, par Wold et Andersson<sup>10</sup>, puis par Lowry *et al.*<sup>11</sup>.

## METHODES ET RÉSULTATS

### *Méthodes de détermination des échelles de classement*

La première échelle a été mise au point par Rohrschneider<sup>12</sup> qui relie au caractère plus ou moins polaire des phases stationnaires le logarithme du rapport des volumes de rétention d'un soluté polarisable à celui d'un alcane donné. Cette méthode est appliquée par Anvaer *et al.*<sup>5</sup>.

Pour sa part, Chovin<sup>13</sup> suggère d'utiliser le logarithme du rapport des volumes de rétention de deux alcanes homologues pour la comparaison des phases. En effet, la valeur de ce rapport traduit la volatilité relative de ces deux corps en fonction de la nature de la phase étudiée. A leur tour, Bonastre et Grenier<sup>2,14-16</sup> font aussi appel à la notion de volatilité relative mais retiennent le rapport des coefficients d'activité pour établir une classification des phases stationnaires.

En 1965, Rohrschneider<sup>17-19</sup> rappelle que les interactions soluté-solvant sont la résultante de plusieurs espèces de forces moléculaires qu'il est nécessaire de cerner convenablement. Pour caractériser une phase, il retient des critères acquis à l'aide de cinq solutés dont chacun est sensé caractériser plus particulièrement un type d'interaction moléculaire. Retenant cette idée, McReynolds<sup>7</sup> analyse le comportement de dix solutés; parmi eux il en sélectionne cinq: le benzène, le butanol-1, la pentanone-2, le nitropropane et la pyridine, pour établir des valeurs  $\Delta I = I_\varphi - I_{\text{squalane}}$ . Chaque phase  $\varphi$  sera caractérisée par la somme  $\Sigma \Delta I$  relative aux cinq solutés. Pour leur part, toujours à l'aide de cinq solutés, Takács *et al.*<sup>8</sup> établissent pour chaque phase une somme de cinq modules  $f_n$ , chacun satisfaisant l'expression  $f_n = I_\varphi / I_{\text{squalane}}$ . Dans un travail plus récent<sup>9</sup>, ces auteurs déterminent une "polarité relative"  $p_r = 20 \sum_{i=1}^5 (\Delta I / I_{\text{squalane}})_i$ .

La méthode préconisée par Wold et Andersson<sup>10</sup> correspond à une analyse factorielle de la matrice des données de McReynolds<sup>7</sup> qui permet de dégager trois paramètres principaux dont l'un caractériserait plus particulièrement la "polarité" des phases stationnaires. Procédant à une analyse légèrement différente, Lowry *et al.*<sup>11</sup> ramènent le système de McReynolds à deux "eigenvectors" dont l'un est sensé chiffrer la "polarité".

Pour notre part, nous avons montré récemment<sup>20</sup> l'intérêt que peut représenter  $\rho^*$ , le facteur de sensibilité de la rétention à l'effet polaire des substituants. Ce facteur constitue un outil acceptable pour une classification des phases stationnaires, car il est directement lié à l'intensité des interactions entre une classe de solutés donnée et chacune des phases stationnaires.

*Comparaison des échelles*

Il est évident que si deux échelles de classement sont équivalentes, il doit exister une relation simple entre ces échelles; leur confrontation permet donc d'évaluer leur degré de similitude. Chaque corrélation linéaire est caractérisée par deux critères statistiques de fiabilité, le coefficient de corrélation  $r$  et le test d'Exner  $\psi^{21}$ . La qualité de la relation obtenue sera d'autant meilleure que  $r$  sera proche de l'unité et  $\psi$  voisin de zéro.

Dans un premier temps nous avons comparé entre elles les échelles déterminées à partir des données relatives à 226 phases stationnaires<sup>7</sup> (Tableau I). Bien que les approches ayant conduit à ces différentes échelles soient variées, nous observons dans l'ensemble une concordance très satisfaisante entre les différents classements. Par conséquent, il est licite d'en retenir un seul qui peut se substituer à chacun des autres.

TABLEAU I

## CORRÉLATION D'ÉCHELLES DE CLASSEMENT

Les cinq nombres de chaque série signifient resp.: pente de la droite, ordonnée origine, coeff. corrélation, test d'Exner, nombre de phases.

	<i>Takács</i> <sup>8</sup>	<i>Takács</i> <sup>9</sup>	<i>Wold et Andersson</i> <sup>10</sup>	<i>Lowry</i> <sup>11</sup>
<i>Takács</i> <sup>9</sup>	28.980 — 143.51 0.998 0.06 34			
<i>Wold et Andersson</i> <sup>10</sup>	6484.8 —41656 0.988 0.16 30	217.29 —9355 0.991 0.13 31		
<i>Lowry</i> <sup>11</sup>	2.851 — 18.518 0.997 0.07 35	0.099 — 4.413 0.997 0.06 36	0.004 — 0.133 0.985 0.17 40	
<i>McReynolds</i> <sup>7</sup>	936.408 — 4636 0.998 0.06 35	32.357 0.210 0.999 0.02 36	0.144 1393.85 0.991 0.13 40	326.76 1441.8 0.998 0.06 45

Dans un second ensemble de comparaisons (Tableau II), nous avons tenté de rapprocher entre-elles les échelles basées sur l'autre série de mesures de McReynolds<sup>4</sup>. Nous n'avons obtenu qu'une seule corrélation satisfaisante:

$$\text{Échelle Grenier}^6 (\text{benzène}) = 1.121 \times \text{Échelle Anvaer}^5 (\text{benzène/hexane}) + 4.514$$

où  $r = 0.996$ ,  $\psi = 0.08$ , nombre de phases = 48.

TABLEAU II

## CORRÉLATION D'ÉCHELLES DE CLASSEMENT

Les cinq nombres signifient resp. pente de la droite, ordonnée à l'origine, coeff. de corrélation, test d'Exner, nombre de phases.

	<i>Anvaer</i> <sup>5</sup> , <i>Benzène/Hexane</i>	<i>Anvaer</i> <sup>5</sup> , <i>BuOAc/Octane</i>	<i>Grenier</i> <sup>6</sup> , <i>Alcanes</i>
<i>Anvaer</i> <sup>5</sup>	0.933		
<i>BuOAc/Octane</i>	5.294		
	0.919		
	0.41		
	48		
<i>Grenier</i> <sup>6</sup>	1.027	1.296	
<i>Alcanes</i>	18.308	2.630	
	0.675	0.861	
	0.82	0.54	
	47	47	
<i>Grenier</i> <sup>6</sup>	1.121	1.021	0.538
<i>Benzène</i>	4.514	7.474	17.769
	0.996	0.921	0.580
	0.08	0.40	0.93
	48	48	69

Ce résultat suggère que la nature du soluté (et par suite le(s) type(s) de forces dominant l'interaction soluté-solvant) exerce une influence sensible sur le classement observé. Pour le vérifier, nous avons procédé à la comparaison d'une série d'échelles  $\rho^*$  établies à l'aide de plusieurs familles de substances<sup>20</sup>. Nous avons obtenu des résultats satisfaisants pour les corrélations entre les échelles établies à partir des cétones (notées  $\rho^*$  cétones), des aldéhydes, des éthers et des esters (Tableau III). Pour ces quatre familles, les forces d'interaction sont du même type, ce qui implique des similitudes de comportement.

TABLEAU III

CORRÉLATION DES ÉCHELLES  $\rho^*$  (72 PHASES)

Les quatre nombres signifient resp. pente de la droite, ordonnée origine, coeff. corrélation, et test d'Exner

toutes les échelles  $\rho^*$  portant sur une série de 72 phases ont été établies à l'aide de données de rétention de McReynolds<sup>4</sup>

	$\rho^*$ éthers	$\rho^*$ cétones	$\rho^*$ esters
$\rho^*$ cétones	1.015		
	0.463		
	0.991		
	0.14		
$\rho^*$ esters	1.039	0.990	
	0.181	0.310	
	0.990	0.992	
	0.15	0.12	
$\rho^*$ aldéhydes	1.085	1.063	1.066
	1.377	1.044	0.834
	0.987	0.990	0.991
	0.16	0.14	0.13

Par contre, la comparaison des échelles  $\rho^*$  alcools ou  $\rho^*$  alcanes entre-elles et avec les échelles  $\rho^*$  précédentes fait apparaître une sensible diminution de la qualité des corrélations. Par conséquent, les classements basés sur les valeurs de  $\rho^*$  sont eux aussi sensibles à la nature du soluté. En effet, si dans les alcanes les forces dominantes sont des forces de dispersion de London, celles qui gouvernent les fonctions oxygénées sont du type dipole-dipole, des forces de liaison supplémentaires (liaisons hydrogène) s'ajoutant aux précédentes dans le cas des alcools.

En rapprochant les échelles  $\rho^*$  de celles établies par d'autres chercheurs, nous observons en particulier :

$$\text{Échelle } \rho^* \text{ alcools} = 0.113 \times \text{Échelle Anvaer}^5_{\text{BuOAc/octane}} - 24.754$$

$$r = 0.957 \quad \psi = 0.30 \quad 48 \text{ phases}$$

$$\text{Échelle } \rho^* \text{ esters} = 0.098 \times \text{Échelle Anvaer}^5_{\text{BuOAc/octane}} - 21.910$$

$$r = 0.960 \quad \psi = 0.29 \quad 48 \text{ phases}$$

$$\text{Échelle } \rho^* \text{ alcanes} = 0.089 \times \text{Échelle Anvaer}^5_{\text{BuOAc/octane}} - 22.770$$

$$r = 0.934 \quad \psi = 0.37 \quad 48 \text{ phases}$$

$$\text{Échelle } \rho^* \text{ alcanes} = 0.067 \times \text{Échelle Grenier}^6_{\text{alcanes}} - 22.87$$

$$r = 0.980 \quad \psi = 0.20 \quad 56 \text{ phases}$$

La tendance à la corrélation est acceptable pour les trois premières relations et bonne pour la quatrième. Cela n'a rien d'étonnant puisque dans ce dernier cas les solutés à partir desquels les deux échelles ont été établies sont de même nature.

En dernier lieu nous avons tenté de comparer nos échelles  $\rho^*$  à celle de McReynolds qui représente le mieux l'ensemble des échelles du Tableau I.

Les résultats auxquels nous avons abouti avec  $\rho^*$  alcane,  $\rho^*$  alcools et  $\rho^*$  esters (choisi pour représenter  $\rho^*$  cétone,  $\rho^*$  aldéhydes et  $\rho^*$  éthers) sont regroupés dans le Tableau IV. La relation obtenue entre l'échelle  $\rho^*$  alcanes et celle de McReynolds reflète la disparité de la nature des interactions sur lesquelles ces deux échelles sont basées. En effet, dans l'échelle  $\rho^*$  alcanes seules les forces de dispersion de London sont prises en compte tandis que l'échelle de McReynolds est fondée sur des forces d'interaction de plusieurs types.

Mise à part cette divergence, on constate que les échelles  $\rho^*$  basées sur des solutés oxygénés se corrélaient de façon très satisfaisante. Ces résultats dégagent clairement l'intérêt qu'il peut y avoir de retenir le facteur  $\rho^*$  pour l'établissement d'un classement des phases stationnaires. En outre,  $\rho^*$  traduit dans tous les cas l'intensité des interactions entre le soluté et le solvant chromatographique.

TABLEAU IV

COMPARAISON DES ÉCHELLES  $\rho^*$  AVEC CELLE DE McREYNOLDS<sup>7</sup>

Nous avons été amenés à éliminer du lot de phases examinées toutes celles qui correspondent à une silicone et aux Apiezon. En effet, ces solvants présentaient systématiquement un comportement aberrant. La comparaison porte sur 37 phases.

Familles	Pente de la droite	Ordonnée à l'origine	r	$\psi$
$\rho^*$ alcools	0.0032	-24.28	0.980	0.21
$\rho^*$ esters	0.0027	-21.47	0.972	0.24
$\rho^*$ alcanes	0.0025	-22.55	0.946	0.34

## CONCLUSION

Malgré la grande diversité des approches employées dans l'établissement des classements des phases stationnaires, la confrontation des échelles conduit à observer leurs similitudes.

La comparaison des classements des phases à l'intérieur des différentes échelles est toujours une fonction de la nature du ou des solutés utilisés pour leurs établissements. Elle montre cependant que, pour une série de solutés présentant des forces d'interactions de même nature dans le phénomène de rétention, ces classements ne diffèrent que par des points de détails. Aussi, Ettre<sup>22</sup> a-t-il suggéré d'établir des échelles basées sur la rétention de familles de solutés. C'est ce que nous avons réalisé dans le présent article où nous retenons les trois échelles  $\rho^*$  alcools,  $\rho^*$  esters et  $\rho^*$  alcanes, fondées sur des forces d'interactions ou des associations de forces d'interactions différentes entre-elles.

Pour une famille de solutés, le facteur  $\rho^*$  est aisément déterminé, à la limite à partir des données de rétention de deux substances. Il représente la sensibilité du soluté à l'effet d'interaction avec le solvant chromatographique. Par ailleurs,  $\rho^*$  possède un fondement thermodynamique<sup>23,24</sup> et sa variation avec l'inverse de la température est linéaire<sup>25,26</sup>, ce qui est avantageux pour des comparaisons.

Pour toutes ces raisons, il nous semble qu'à l'heure actuelle,  $\rho^*$  soit le facteur le plus satisfaisant pour l'étude de la classification des phases stationnaires.

Dans cet ordre d'idée nous nous devons de signaler que, dès 1965, Kováts<sup>27</sup> a proposé la caractérisation des phases stationnaires à l'aide d'un facteur de dispersion de rétention. Nous montrerons dans le prochain article que celle-ci peut être appréhendée à l'aide d'une grandeur liée à  $\rho^*$  par une relation linéaire.

## RÉSUMÉ

La comparaison des classements de phases stationnaires montre que ceux-ci sont fonction de la nature des forces d'interaction entre solvant et soluté.

Le facteur  $\rho^*$ , mesure de l'intensité de l'interaction chromatographique, semble être le facteur de classement le plus satisfaisant à l'heure actuelle.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 S. R. Lowry, H. B. Woodruff et T. L. Isenhour, *J. Chromatogr. Sci.*, 14 (1976) 131.
- 2 P. Grenier et J. Bonastre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 1292.
- 3 J. K. Haken, *J. Chromatogr. Sci.*, 9 (juin) (1971) 13A.
- 4 W. D. McReynolds, *Gas Chromatographic Retention Data*, Preston Technical Abstracts, Evanston, Ill., 1966.
- 5 B. I. Anvaer, O. A. Kancheeva et S. S. Temina, *Gazov. Khromatogr.*, 9 (1969) 47.
- 6 P. Grenier, *Thèse Sciences*, CNRS AO4251, Pau, 1970.
- 7 W. O. McReynolds, *J. Chromatogr. Sci.*, 8 (1970) 383.
- 8 Z. Szentirmay, G. Tarján et J. Takacs, *J. Chromatogr.*, 73 (1972) 11.
- 9 G. Tarján, Á. Kiss, G. Kocsis, S. Mészáros et J. Takács, *J. Chromatogr.*, 119 (1976) 327.
- 10 S. Wold et K. Andersson, *J. Chromatogr.*, 80 (1973) 43.
- 11 S. R. Lowry, G. L. Ritter, H. B. Woodruff et T. L. Isenhour, *J. Chromatogr. Sci.*, 14 (1976) 126.
- 12 L. Rohrschneider, *Z. Anal. Chem.*, 170 (1959) 256.
- 13 P. Chovin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 1800.
- 14 J. Bonastre et P. Grenier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 1395.

- 15 J. Bonastre et P. Grenier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 118.
- 16 P. Grenier et J. Bonastre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 1129.
- 17 L. Rohrschneider, *Z. Anal. Chem.*, 211 (1965) 18.
- 18 L. Rohrschneider, *J. Chromatogr.*, 17 (1965) 1.
- 19 L. Rohrschneider, *J. Chromatogr.*, 22 (1966) 6.
- 20 R. Fellous, R. Luft et J. P. Rabine, *J. Chromatogr.*, 160 (1978) 117.
- 21 O. Exner, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 31 (1966) 3222.
- 22 L. S. Ettre, *Chromatographia*, 7 (1974) 623.
- 23 B. L. Karger, Y. Elmeirik et R. L. Stern, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 1227.
- 24 M. Kremser, M. Jernejcic et L. Premru, *J. Chromatogr.*, 65 (1972) 129.
- 25 B. L. Karger, Y. Elmeirik et W. Andrade, *J. Chromatogr. Sci.*, 7 (1969) 209.
- 26 M. Kremser et L. Premru, *J. Chromatogr.*, 89 (1974) 131.
- 27 E. Kováts, *Advan. Chromatogr.*, 1 (1965) 229.