

Optimisation pentaparamétrique de la résolution en chromatographie phase gazeuse par la technique du diagramme à fenêtres

Cas du couplage de deux colonnes

J. M. FOUIGNON, C. DAVID, A. CROCQ^a et C. GENTY*

Conservatoire National des Arts et Métiers, Laboratoire Méthodes Physico-Chimiques d'Analyse, 292 Rue St. Martin, 75141 Paris Cedex 03 (France)

ABSTRACT

Pentaparametric optimization of resolution in gas chromatography. Case of two serially connected columns

The window diagram method is used to approach the optimization of both resolution and analysis time in gas phase chromatography with two serially coupled columns. The influence of five parameters is studied: temperatures of both columns, flow-rate, total column length and relative lengths.

A computer program allows, with few experimental results, to foresee the value to be set for each parameter in order to achieve the best separation. The experimental verifications carried out lead to results which are in good agreement with the values foreseen by the window diagram.

INTRODUCTION

Dès 1975 Laub et Purnell [1] décrivent l'optimisation d'un mélange de phases stationnaires par la technique du diagramme à fenêtre (DAF) et en 1978 [2], ils prennent en compte l'influence de la température d'une colonne. Smuts *et al.* [3], en 1980 couplent deux colonnes à température différente. En 1984, Purnell et Williams [4] publient une approche théorique permettant le couplage de colonnes capillaires, reprenant ainsi une idée ancienne due notamment à Hildebrand et Reilley [5], puis en 1985 [6] ils proposent le couplage de colonnes remplies. En 1987, Guiochon et Gutierrez [7] publient les résultats d'une étude concernant l'efficacité de colonnes capillaires couplées. Le grand nombre de publications sur l'optimisation du couplage de colonnes en chromatographie en phase gazeuse (CPG) montre l'intérêt d'obtenir des conditions opératoires qui soient les meilleures, ceci dans un but essentiellement économique.

Dans la plupart des cas les auteurs préconisent la sélectivité α , comme critère de réponse, Purnell et Williams [8] conseillant toutefois en 1985 de choisir le temps

^a Adresse actuelle: Compagnie Générale des Eaux, 52 Rue d'Anjou, 75008 Paris, France.

d'analyse. Lors du *16th International Symposium on Chromatography*, en 1986, un poster [9] montrant l'intérêt d'utiliser la résolution plutôt que la sélectivité pour critère de réponse à été présenté par notre laboratoire.

Dans cette optique, le présent article se propose de décrire la démarche suivie lors du développement d'un programme informatique, permettant d'optimiser la résolution (critère principal) et le temps d'analyse (critère secondaire) dans le cas du couplage de deux colonnes (capillaires ou remplies) en fonction des cinq paramètres suivants:

- (1) la température de la colonne A;
- (2) la température de la colonne B;
- (3) le débit;
- (4) la longueur totale des 2 colonnes;
- (5) la fraction de longueur de la colonne de tête.

Ce programme utilise soit des relations connues, parfois modifiées afin de prendre en compte plus finement l'influence de certains paramètres, soit des relations obtenues expérimentalement et qui s'appliquent correctement dans le domaine étudié. Plus particulièrement on met à profit une approche proposée par Ceulemans [10] définissant une efficacité de la colonne indépendante des composés. L'optimisation décrite comporte deux phases: la première consiste en l'acquisition de grandeurs caractéristiques des colonnes et des solutés, la seconde concerne la simulation proprement dite.

THÉORIE

Pour mener à bien l'optimisation multiparamétrique de la résolution R , on utilise la relation bien connue

$$R = \frac{1}{2} \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} \sqrt{\bar{n}_{\text{eff}}} \quad (1)$$

où \bar{n}_{eff} = nombre de plateaux effectifs moyen entre les deux solutés et α = sélectivité. Le calcul de R impose de déterminer α et n_{eff} pour toutes les valeurs pouvant être prises par les variables qui sont: les températures des colonnes de tête (T_a) et de queue (T_b), la fraction de longueur de la colonne de tête (l_t), le débit (F_c) et la longueur totale des deux colonnes (L_c).

Détermination de α

La sélectivité α s'exprime par le rapport des facteurs de capacité (k') de deux solutés

$$\alpha = \frac{k'_2}{k'_1} \quad (2)$$

avec $k'_2 \geq k'_1$. Pour déterminer α , on doit donc connaître les valeurs de k' quels que soient la température et le rapport des longueurs des deux colonnes.

Influence de la température sur le facteur de capacité k'

On utilise la relation

$$\ln (k'/T) = A/T + B \quad (3)$$

dans laquelle A et B sont des coefficients typiques d'un soluté et de la colonne utilisée. Ceux-ci sont calculés préalablement sur chaque colonne et pour chaque composé par des mesures effectuées au minimum à deux températures.

Influence du couplage de colonnes sur le facteur de capacité

Dans ce cas on détermine le facteur de capacité résultant d'un composé en utilisant la relation proposée par Purnell et Williams [6]

$$k' = \frac{Q k'_a + k'_b}{Q + 1} \quad (4)$$

où k'_a = facteur de capacité d'un soluté pour la colonne de tête A, k'_b = facteur de capacité du même soluté pour la colonne de queue B et Q = rapport des temps morts entre la colonne de tête et la colonne de queue

$$Q = t_{m_a}/t_{m_b} \quad (5)$$

Pour obtenir Q on doit calculer les temps morts sur chaque fraction de colonne. Pour cela on utilise l'approche développée par Purnell et Williams [6], que nous avons modifiée de manière à prendre en compte l'influence de la température [cf. annexe].

$$Q = \frac{\bar{R}_{F_b} \bar{V}_{m_a}^2 T_b^2 p_e^3 - p_j^3}{\bar{R}_{F_a} \bar{V}_{m_b}^2 T_a^2 p_j^3 - p_s^3} \quad (6)$$

Cette relation fait intervenir les caractéristiques physiques de chacune des colonnes comme le volume mort par unité de longueur (\bar{V}_{m_a} et \bar{V}_{m_b}) et la résistance au flux gazeux par unité de longueur (\bar{R}_{F_a} pour la température T_a et \bar{R}_{F_b} pour la température T_b), les pressions en tête (p_e), à la jonction (p_j) et à la sortie (p_s) des colonnes, ainsi que les températures des colonnes.

La procédure pour calculer ces différents facteurs lors de l'optimisation est décrite ci-après.

Détermination de \bar{V}_m

On détermine le volume mort d'une colonne (V_m) à partir de la relation de définition par des mesures de temps mort, de pression et de température pour un débit donné (Purnell et Williams [6]).

$$V_m = jF_c t_m \frac{T_c}{T_d} \quad (7)$$

où j = facteur de James et Martin, $j = 3/2[(p_e/p_s)^2 - 1]/[(p_e/p_s)^3 - 1]$; T_c = température de la colonne; et T_d = température du débitmètre. On définit \bar{V}_m , valeur de V_m par unité de longueur de colonne: $\bar{V}_m = V_m/L$, dont L = longueur de la colonne sous test.

Détermination de \bar{R}_F

La notion de résistance au passage d'un flux gazeux (R_F) a été introduite par Hildebrand et Reilley [5] puis reprise par Purnell et Williams [4] dans le cadre de l'optimisation. Sous sa forme d'origine et pour une colonne déterminée, R_F s'écrit

$$R_F = \frac{p_e^2 - p_s^2}{p_s u_s} \quad (8)$$

où u_s = vitesse du gaz vecteur à la sortie de la colonne.

On définit \bar{R}_F , valeur de R_F par unité de longueur de colonne: $\bar{R}_F = R_F/L$. Après réarrangement de éq. 8 et en tenant compte des relations $\bar{u} = L/t_m$ et $u_s = \bar{u}/j$ on obtient

$$t_m = \frac{2 L^2 \bar{R}_F}{3} \frac{p_e^3 - p_s^3}{(p_e^2 - p_s^2)^2} \quad (9)$$

Cette expression permet de calculer préalablement la valeur de \bar{R}_F , par régression linéaire, à partir de la connaissance des pressions d'entrée et de sortie d'une colonne ainsi que du temps mort, pour différents débits.

Influence de la température sur \bar{R}_F

R_F peut également s'écrire, dans le cas d'une colonne remplie

$$R_F = \frac{2 \varepsilon \eta L}{B_0} \quad (10)$$

où η = viscosité du gaz vecteur; ε = porosité du support; B_0 = perméabilité du support; et L = longueur de la colonne. Cette relation montre que R_F est directement proportionnel à la viscosité du gaz. En admettant que la porosité et la perméabilité du support soient indépendantes de la température, on peut calculer $\bar{R}_F(T)$ à l'aide de la relation

$$\bar{R}_F(T) = \bar{R}_F(T_x) \frac{\eta(T)}{\eta(T_x)} \quad (11)$$

où T_x = température de mesure de \bar{R}_F .

Entre [11] a comparé les différentes voies pour exprimer la variation de la viscosité de l'hélium en fonction de la température. Il retient $\eta = 0,3993T + 186,6$ pour un

domaine de température limité. Nous préférons, du fait de la non-linéarité de la viscosité en fonction de la température, utiliser des coefficients obtenus par un ajustement polynomial de degré deux, à partir des valeurs tabulées dans le Handbook of Chemistry and Physics [12].

Calcul de la pression intermédiaire p_j entre les deux colonnes

Celle-ci est obtenue à partir d'une équation proposée par Purnell et Williams [6] et modifiée de façon à prendre en compte la température (*cf.* annexe)

$$p_j^2 = p_s^2 + \frac{p_s F_c}{T_d} \frac{T_b \bar{R}_{F_b} L_b}{\bar{V}_{m_b}} \quad (12)$$

où F_c = débit volumique de gaz vecteur à la température du débitmètre pour la pression atmosphérique; L_b = longueur de la colonne de queue; et T_d = température du débitmètre.

Calcul de la pression d'entrée p_e en fonction des conditions opératoires et des caractéristiques physiques des deux colonnes couplées

En exprimant les relations de base de la chromatographie en fonction des cinq paramètres retenus: le débit de gaz vecteur imposé aux colonnes (F_c), la longueur totale des deux colonnes (L_c), la fraction de longueur de la colonne de tête (l_f) et les températures des deux colonnes (T_a et T_b) on obtient pour p_e la relation suivante (*cf.* annexe)

$$p_e^2 = p_s^2 + \frac{p_s F_c L_c}{T_d} \left[\frac{l_f T_a \bar{R}_{F_a}}{\bar{V}_{m_a}} + \frac{(1 - l_f) T_b \bar{R}_{F_b}}{\bar{V}_{m_b}} \right] \quad (13)$$

avec $l_f = L_a/L_c$ (L_a = longueur de la colonne de tête, L_c = longueur totale de deux colonnes).

Détermination de n_{eff}

Dans le cas de colonnes couplées, on utilise pour chaque soluté la relation

$$\frac{1}{n_{eff}} = \frac{c^2/n_{eff_a} + 1/n_{eff_b}}{(c + 1)^2} \quad (14)$$

avec $c = t'_{r_a}/t'_{r_b}$; où n_{eff} = efficacité globale, en nombre de plateaux effectifs; t'_{r_a} = temps de rétention réduit sur la colonne A; t'_{r_b} = temps de rétention réduit sur la colonne B; n_{eff_a} = efficacité sur la colonne A, en nombre de plateaux effectifs; et n_{eff_b} = efficacité sur la colonne B, en nombre de plateaux effectifs. Cette relation est semblable à celle proposée par Purnell et Williams [8] qui prenait en compte des efficacités théoriques. L'utilisation de plateaux effectifs permet de considérer des paramètres plus proches de la réalité physique. On calcule ainsi l'efficacité globale pour chaque soluté en fonction de l'efficacité sur chaque fraction de colonne. Malheureuse-

ment, n_{eff_a} et n_{eff_b} sont liés au soluté étudié et pour faire abstraction du facteur de capacité, donc du composé, nous avons opté pour l'approche proposée par Ceulemans [10].

Détermination de n_{eff_a} ou n_{eff_b}

L'observation de la quasi-linéarité de la largeur des pics, en fonction du temps de rétention, a conduit Ceulemans [10] à la notion de "plateaux théoriques à facteur de capacité infini" notée n_{inf} . Il définit alors

$$n_{\text{inf}} = 16[(t_r - t_c)/w]^2 \quad (15)$$

et

$$t_q = t_c - t_m \quad (16)$$

où t_r = temps de rétention; w = largeur à la base d'un pic; t_m = temps mort; et t_c = constante. Ce qui donne une relation directe entre n_{eff} et n_{inf}

$$n_{\text{eff}} = n_{\text{inf}} \frac{t_r'^2}{(t_r - t_q)^2} \quad (17)$$

n_{inf} et t_q qui sont caractéristiques de la colonne ayant été déterminés initialement, la simple mesure du temps de rétention permettra d'obtenir la valeur de n_{eff} pour chacun des solutés. t_q constitue une mesure de la décroissance de n_{eff} avec la diminution du temps de rétention. n_{inf} représente l'efficacité maximale que l'on obtiendrait pour un composé dont le temps de rétention tendrait vers l'infini.

Variation de n_{inf} et t_q avec la température

La formule précédente ne prend pas en compte la variation de l'efficacité avec la température. Nous nous sommes donc attachés à mettre en évidence l'influence de celle-ci sur n_{inf} et t_q (voir la Partie Expérimentale).

A partir des résultats, on constate que l'on commet une erreur faible en considérant constants n_{inf} et t_q pour des températures d'utilisation courantes des colonnes. Cependant, si l'on désire prendre en compte la faible variation de ces grandeurs, il sera toujours possible d'entrer les lois de variation dans l'ordinateur, et d'en tenir compte pour les calculs.

Variation de n_{inf} et t_q en fonction du débit

La notion de n_{inf} conduit à celle de h_{inf}

$$h_{\text{inf}} = L/n_{\text{inf}} \quad (18)$$

h_{inf} correspond à la hauteur d'un plateau effectif pour un soluté dont le facteur de capacité tend vers l'infini. Gaget et Serpinet [13] ont étudié les différentes formes possibles de l'expression de la hauteur équivalente à un plateau théorique (h) en

fonction du débit. Pour la suite, on a utilisé l'expression due à Brennan et Kemball [14] qui s'est révélée bien adaptée à notre approche d'optimisation

$$h_{\text{inf}} = A_h + \frac{B_h}{p_s u_s} + C_h p_s u_s + D_h j u_s \quad (19)$$

A_h , B_h , C_h , D_h étant des constantes. Cette expression permet de prendre en compte pression et débit en sortie de colonne. Les différents coefficients mathématiques sont déterminés au préalable à partir de mesures expérimentales et ne prétendent en aucun cas être les vrais coefficients de l'équation cinétique. Ils permettent d'obtenir par calcul la valeur de l'efficacité en tout point de notre domaine.

Comme $t_q = t_c - t_m$ (16), la variation de t_q en fonction du débit se ramène à suivre celle de t_m et de t_c . On a trouvé expérimentalement que t_c varie selon la relation suivante

$$t_c = A_c / p_s u_s + B_c \quad (20)$$

où A_c et B_c sont des constantes. Toutes ces relations montrent la complexité d'un système où l'interaction entre paramètres est la règle quasi générale. Pour illustrer ce fait on a représenté un synoptique, s'inspirant de celui de Bounine et Guiochon [15], montrant l'influence des variables sur le critère de réponse (Fig. 1).

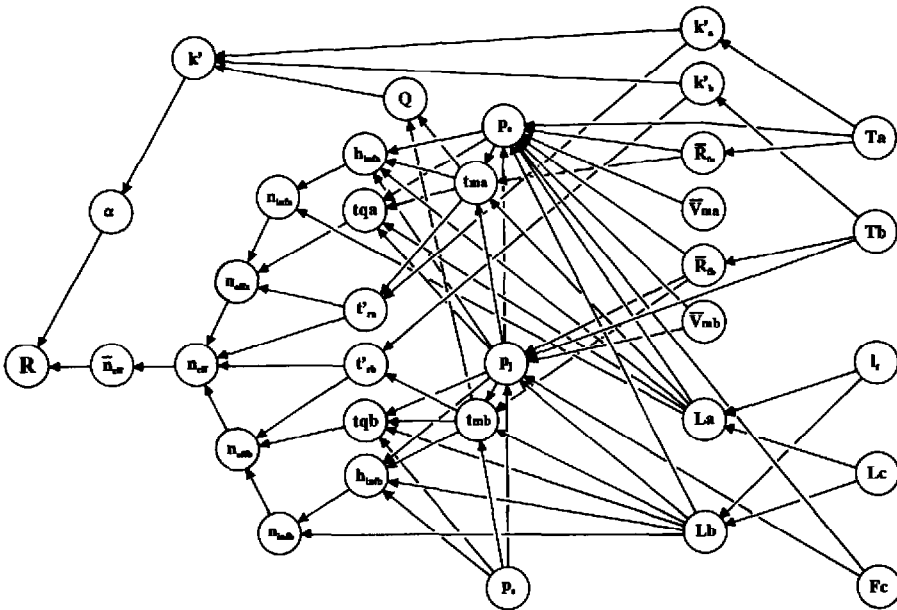


Fig. 1. Synoptique montrant l'influence des variables sur le critère de réponse cas d'une régulation de débit massique de gaz vecteur.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Chromatographe

L'étude est faite sur chromatographe DI 700 de Delsi Instrument (Argenteuil, France) sur lequel a été adaptée une deuxième enceinte thermostatée à 0,5°C près (Fig. 2). L'appareil est muni d'un injecteur pour colonnes remplies porté à 250°C; d'un système à deux fours, régulés indépendamment en température; d'un détecteur à ionisation de flamme porté à 250°C; d'un régulateur de débit massique et de son coffret de commande (RDM-280 et CRDM-280) de l'Air Liquide division Alphagaz, Paris, France); d'une mesure de pression par un manomètre électronique M2-500 de l'Air Liquide division Alphagaz, placé à l'entrée de l'injecteur. Le signal fourni par le détecteur est traité à l'aide d'un enregistreur intégrateur Enica 21 de Delsi Instrument.

Colonnes

On utilise des colonnes en acier inoxydable de 3 m × 3.2 mm O.D. remplies à 10% de phase Superox 20M (polyéthylène glycol) ou à 10% de phase OV-25 (25% de méthyl-75% phényl silicone) sur Chromosorb W HP 80-100 mesh. Les phases stationnaires étaient fournies préimprégnées et préconditionnées par la société Alltech France (Templeuve, France). Ces colonnes ont été remplies dans notre laboratoire à partir d'un même lot de tubes, ce qui nous garantit un diamètre identique pour chacune d'elles.

Gaz vecteur

On a choisi de l'hélium N55 de l'Air Liquide division Alphagaz, pour une plus grande stabilité des colonnes dans le temps.

Produits

On a réalisé un mélange de douze solutés comprenant du tridécano, tétradécano, pentadécano de l'hexanol-1, heptanol-1 et octanol-1 (Janssen Chimica, Pantin, France), nonanol-1, heptylbenzène et du cyclooctanol (Aldrich, Strasbourg, France), de l'hexylbenzène et de la méthyl 5-hexanone (Polyscience Corp., USA, distribué par Interchim, Paris, France) et de l'acétophénone (Prolabo, Paris, France) dans de l'heptane (Merck Clevenot, Nogent-sur-Marne, France).

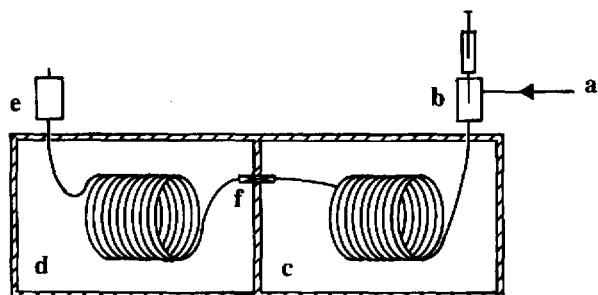


Fig. 2. Schéma du chromatographe. (a) Gaz vecteur; (b) injecteur; (c) four de la colonne A; (d) four de la colonne B; (e) détecteur; (f) jonction.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Influence de la température sur n_{inf} et t_q

On a étudié [16] sur les phases stationnaires Superox 20M et OV-25, la variation de n_{inf} et de t_q en fonction de la température (Fig. 3).

Pour cela, on a injecté des séries homologues d'alcane et d'alcools à différentes températures de colonne, tout en gardant le débit massique de gaz vecteur (He) à 30 ml/min. Pour chaque valeur de température, les valeurs de n_{inf} et t_q sont déterminées par régression linéaire à partir des points expérimentaux correspondant à la relation $w = f(t_r)$. On constate, pour des températures d'utilisation courantes des colonnes (par exemple entre 120 et 230°C pour la colonne OV-25), d'une part, que l'efficacité reste à peu près constante si l'on considère la répartition des points de mesure et, d'autre part, que l'incertitude sur le résultat final demeure faible puisque l'efficacité n'intervient dans la valeur de la résolution que par sa racine carrée. De même, t_q est constant sur la colonne Superox 20M, ou varie linéairement avec une très faible pente sur la colonne OV-25. D'autres essais effectués sur phases OV-101 et OV-210 ont confirmé ces résultats. Par ailleurs, la détermination de n_{inf} et t_q reste valable pour un grand nombre d'analyses à partir du moment où il n'y a pas de dégradation de la colonne, mais il est évident que celle ci évolue lentement en fonction du temps.

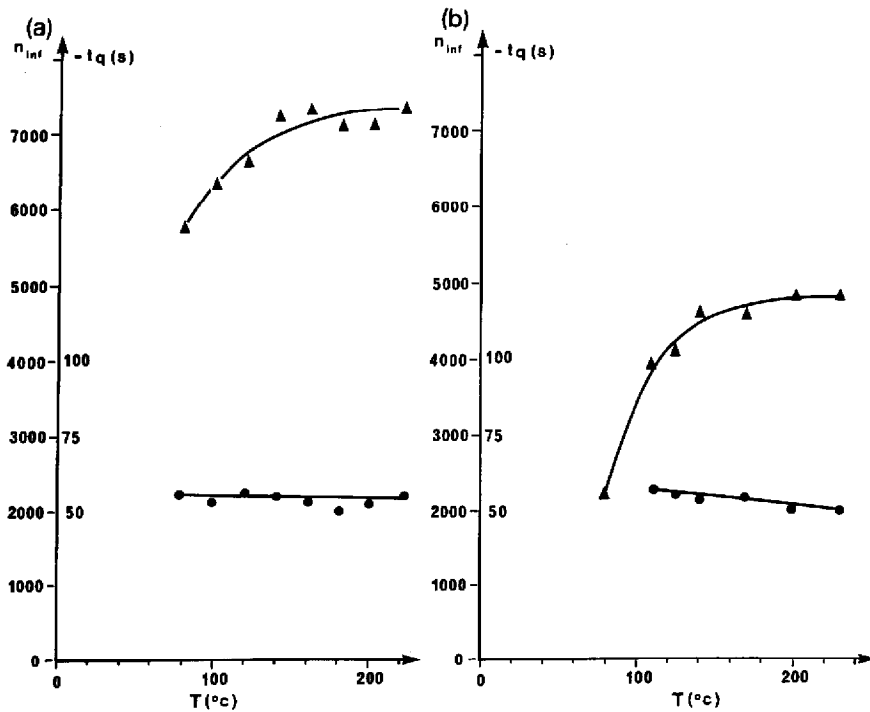


Fig. 3. Variations de n_{inf} et t_q en fonction de la température. (\blacktriangle) n_{inf} ; (\bullet) t_q . (a) Colonne Superox 20M de 3 m, taux d'imprégnation de 10% sur Chromosorb W HP 80-100 mesh; (b) colonne OV-25 de 3 m, taux d'imprégnation de 10% sur Chromosorb W HP 80-100 mesh. Débit d'hélium: 30 ml/min.

Mesures des grandeurs caractéristiques

On les acquiert pour une température de 140°C à partir des mesures de pressions p_e et p_s , de débits, de temps morts, de temps de rétention et de largeurs de pics. Pour cela on emploie des mélanges test d'alcane, d'alcools et de cétones, étudiés de manière à minimiser le nombre d'injections. On se sert du méthane pour connaître la valeur du temps mort.

Les valeurs de \bar{R}_{F_a} et \bar{R}_{F_b} sont obtenues à l'aide de la relation 9 et celles de \bar{V}_{m_a} et \bar{V}_{m_b} avec la relation 7. Les coefficients de h_{inf} et de t_c sont calculés par régression à partir des relations 19 et 20 et portés dans le Tableau I.

Les différents solutés du mélange à analyser sont injectés par famille à 140°C et à 200°C, sur chaque colonne, afin d'obtenir les valeurs des facteurs de capacité, présentées dans le Tableau II. Ces valeurs permettent de déterminer les coefficients A et B de l'équation 3.

Toutes ces grandeurs caractéristiques sont entrées dans le logiciel qui calcule point par point, avec un pas que l'on choisit, les valeurs de résolution pour tout le domaine expérimental.

Simulation sur ordinateur

Le DAF monoparamétrique de la résolution en fonction de la température montre que l'on n'atteint pas 1,5 de résolution pour chacune des deux colonnes, prise isolément. Par contre le DAF de simulation, réalisé avec les cinq variables, en plaçant la colonne OV-25 en tête, montre qu'il existe de nombreuses fenêtres intéressantes, pour lesquelles le critère principal $R \geq 1,5$ est satisfait. Parmi celles-ci, on a choisi celle qui correspond au temps d'analyse le plus court (critère secondaire). Les conditions opératoires déterminées par ordinateur sont: $F_c = 40$ ml/min, $L_c = 4,25$ m, $T_a = 171^\circ\text{C}$, $T_b = 144^\circ\text{C}$, $t_f = 0,655$, $R = 1,50$, temps d'analyse assimilé au temps de sortie du dernier pic. = 658 s.

On présente, dans le Tableau III, un exemple très simplifié de balayage systématique réalisé à l'aide du logiciel. Au départ, on doit indiquer les valeurs extrêmes pouvant être prises par les variables, ainsi que leur pas de variation.

TABLEAU I

CARACTERISTIQUES DES COLONNES: MESURES PRÉLIMINAIRES POUR RÉALISATION DU LOGICIEL DE SIMULATION

$F_c = 3-60$ ml/min, $L_c = 3$ m, $T_a = 140^\circ\text{C}$, $T_b = 140^\circ\text{C}$.

Caractéristiques	Colonne OV-25	Colonne Superox 20M
\bar{R}_p (Nsm ⁻⁴)	37,8	35,4
\bar{V}_m (cm ³ /m)	2,97	2,98
Coefficients de h_{inf}		
A_h	$1,51 \cdot 10^{-4}$	$1,21 \cdot 10^{-4}$
B_h	$3,72 \cdot 10^{-5}$	$2,96 \cdot 10^{-5}$
C_h	$7,63 \cdot 10^{-4}$	$9,04 \cdot 10^{-4}$
D_h	$1,53 \cdot 10^{-3}$	$2,40 \cdot 10^{-4}$
Coefficients de t_c		
A_c	-2,29	-2,58
B_c	-16,9	0,56

TABLEAU II

VALEURS EXPÉRIMENTALES DES FACTEURS DE CAPACITÉ OBTENUS SUR LES DEUX COLONNES, POUR DEUX TEMPÉRATURES: MESURES PRÉLIMINAIRES POUR RÉALISATION DU LOGICIEL DE SIMULATION

$F_c = 30$ ml/min, $L_c = 3$ m.

Soluté	No.	OV-25		Superox 20M	
		140°C	200°C	140°C	200°C
Tridécane	1	8,06	1,64	3,73	0,93
Tétradécane	2	13,32	2,39	5,91	1,31
Pentadécane	3	21,97	3,47	9,34	1,85
Hexanol-I	4	1,85	0,54	4,33	1,00
Heptanol-I	5	3,13	0,81	7,01	1,44
Octanol-I	6	5,26	1,20	11,29	2,07
Nonanol-I	7	8,78	1,76	18,08	2,95
Hexylbenzène	8	14,61	2,84	11,18	2,37
Heptylbenzène	9	24,02	4,12	17,63	3,34
Methyl 5-hexanone	10	1,71	0,51	1,90	0,58
Cyclooctanol	11	12,74	2,73	23,56	4,24
Acétophénone	12	11,01	2,37	19,21	3,76

TABLEAU III

EXEMPLE DE BALAYAGE POUR DÉTERMINATION DES FENÊTRES

Balayage en F_c : de 35 ml/min à 45 ml/min, sauts de 5 ml/min; balayage en L_c : de 4 m à 4,5 m, sauts de 0,25 m; balayage en T_a : de 168°C à 172°C, sauts de 2°C; balayage en T_b : de 140°C à 146°C, sauts de 2°C; balayage en l_f : de 0,600 à 0,700, sauts de 0,025; résolution minimale demandée: 1,4.

F_c (ml/min)	L_c (m)	T_a (°C)	T_b (°C)	l_f	α	R	Temps d'analyse (s)
35	4,00	168	146	0,625	1,259	1,46	667
35	4,25	168	146	0,625	1,258	1,49	729
35	4,25	170	144	0,650	1,085	1,51	724
35	4,25	172	142	0,675	1,083	1,46	699
35	4,25	172	146	0,650	1,084	1,49	682
35	4,50	168	142	0,650	1,080	1,47	837
35	4,50	168	146	0,625	1,258	1,52	793
35	4,50	170	144	0,650	1,084	1,57	787
35	4,50	172	142	0,675	1,084	1,52	760
35	4,50	172	146	0,650	1,084	1,54	741
40	4,25	170	144	0,650	1,084	1,47	674
40	4,25	172	142	0,675	1,085	1,46	651
40	4,50	168	142	0,650	1,081	1,47	780
40	4,50	168	146	0,625	1,257	1,45	739
40	4,50	170	144	0,650	1,083	1,51	734
40	4,50	172	142	0,675	1,083	1,50	708
40	4,50	172	146	0,650	1,082	1,49	691
45	4,50	168	142	0,650	1,081	1,45	733
45	4,50	170	144	0,650	1,082	1,46	689

Vérification expérimentale et commentaires

On réalise une vérification expérimentale en se plaçant dans les conditions indiquées par le DAF de simulation. Pour cela on coupe la colonne OV-25 à 2,78 m et la colonne Superox 20M à 1,47 m et on met bout à bout les deux fractions, à l'aide d'un raccord rempli de laine de verre silanisée, tout en respectant le sens du passage du gaz vecteur dans les colonnes. On compare les valeurs prévues par le programme à celles effectivement obtenues (Tableau IV).

On note une très bonne correspondance entre les valeurs de k' . Ces résultats montrent de toute évidence que l'approche proposée par Purnell [6] s'applique bien. Les valeurs d'efficacité mesurées sont systématiquement meilleures que celles calculées mais elles restent du même ordre de grandeur. Nous avons observé ce fait de manière quasi générale mais avec des écarts plus ou moins grands selon le cas. Ceux ci peuvent s'expliquer tout à la fois à partir de considérations expérimentales, comme la précision des mesures, la stabilité en température du chromatographe ou la régulation massique de gaz vecteur et de considérations théoriques telles que la forme retenue pour l'équation de la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT) ou l'influence des familles de composés sur la valeur de n_{inf} .

Pour ce qui est de la forme retenue pour la HEPT, on utilise une relation connue et admise permettant de prendre en compte pression et vitesse du gaz vecteur pour chacune des colonnes mises bout à bout. Cette relation, bien que simple mais correcte, s'avère suffisante au titre de l'optimisation.

Les coefficients B_h , C_h et D_h , varient sans nul doute avec la température, mais comme l'ont signalé en particulier Purnell [17], Harris et Habgood [18], il est très difficile de connaître précisément leur variation. Les essais expérimentaux que nous avons effectués pour estimer l'influence de la température sur ces coefficients ont été plutôt décevants, les variations observées étant, compte tenu des incertitudes de me-

TABLEAU IV

COMPARAISON DES VALEURS CALCULÉES PAR LE PROGRAMME DE SIMULATION ET DES VALEURS EXPÉRIMENTALES DE k' ET DE n_{eff}

$F_c = 40$ ml/min, $L_c = 4,25$ m, $T_a = 171^\circ\text{C}$, $T_b = 144^\circ\text{C}$, $t_f = 0,655$.

Soluté No.	k' calculé	k' obtenu	n_{eff} calculé	n_{eff} obtenu	Écarts ^a (%)
10	1,06	1,07	1640	1835	+ 12
4	1,57	1,57	2490	2600	+ 4,4
5	2,51	2,51	3465	3590	+ 3,6
1	3,34	3,34	3675	3850	+ 4,8
6	3,97	3,97	4345	4570	+ 5,2
2	5,18	5,17	4490	4820	+ 7,3
7	6,25	6,24	5030	5175	+ 2,9
8	6,79	6,78	5290	6110	+ 15
12	7,37	7,38	5415	6010	+ 11
3	8,01	7,98	5125	5440	+ 6,1
11	8,74	8,73	5580	5950	+ 6,6
9	10,48	10,48	5905	6965	+ 18

^a Écarts relatifs observés entre les efficacités obtenues et calculées.

TABLEAU V

COMPARAISON DES RÉSOLUTIONS CALCULÉES PAR LE PROGRAMME ET MESURÉES EXPÉRIMENTALEMENT

 $F_c = 40$ ml/min, $l_c = 4,25$ m, $l_t = 0,655$.

T_a (°C)	T_b (°C)	R calculée	R mesurée
171	142	1,14	1,14
171	144	1,50	1,49
171	146	1,23	1,33
171	148	0,87	0,90

sure, à la limite de la signification. C'est la raison pour laquelle on a considéré, en première approximation, que n_{inf} et t_q étaient indépendants de la température, mais la Figure 3 montre que ce n'est pas strictement le cas. Pour les efficacités obtenues, les variations observées mettent en évidence le fait que n_{inf} et t_q ne sont pas totalement indépendants des familles de composés; par exemple, on remarque que les écarts les moins importants se produisent pour les alcools et les plus importants pour les aromatiques.

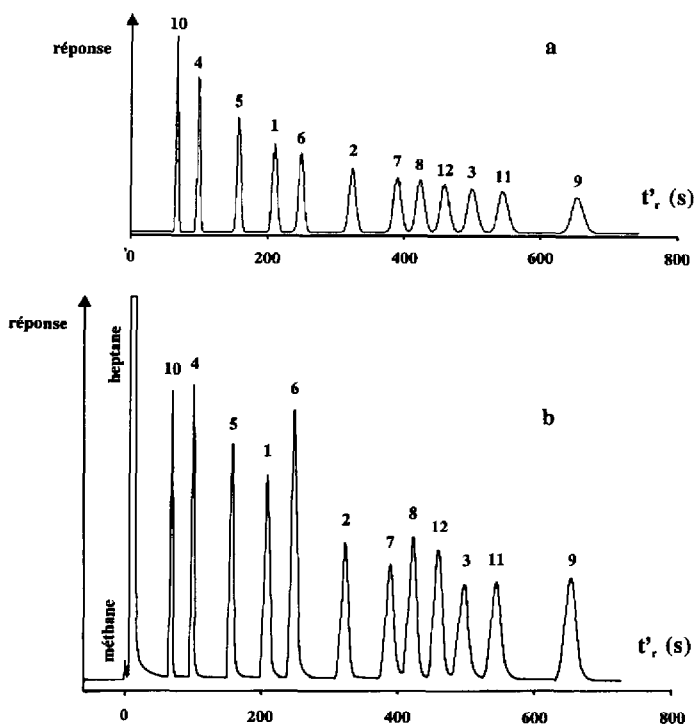


Fig. 4. Comparaison du chromatogramme simulé et obtenu pour la fenêtre. (a) Simulation; (b) chromatogramme obtenu. Pics: 1 = tridécane; 2 = tétradécane; 3 = pentadécane; 4 = hexanol-1; 5 = heptanol-1; 6 = octanol-1; 7 = nonanol-1; 8 = hexylbenzène; 9 = heptylbenzène; 10 = méthyl 5-hexanone; 11 = cyclooctanol; 12 = acétophénone.

Quoi qu'il en soit, l'approche développée ici nous donne globalement des résultats satisfaisants et meilleurs que si seule la sélectivité avait été retenue pour critère de réponse. En effet, la variation rapide de l'efficacité d'un couple soluté-colonne en fonction de la température pourrait entraîner parfois à des conclusions trompeuses, si on ne considérait que la sélectivité. Par exemple, à des valeurs fortes de α pourrait correspondre une résolution faible et inversement (voir Tableau III).

On vérifie l'existence de la fenêtre en fixant la température de la colonne OV-25 à 171°C et en faisant varier celle de la colonne Superox 20M de 142 à 148°C. On confirme bien la présence de la fenêtre et on remarque sa forme assez pointue (voir Tableau V) en fonction de la température de la colonne B. Ces résultats montrent l'importance du couplage à deux températures et notamment l'apport d'une optimisation pentaparamétrique (T_a, T_b, l_f, L_c, F_c) par rapport à une optimisation tétraparamétrique (T_c, l_f, L_c, F_c) où l_f est le paramètre principal.

Le logiciel étant muni d'un programme de simulation de chromatogrammes, on présente la comparaison entre la prévision et le résultat expérimental, au travers de la Figure 4, qui correspond aux valeurs du Tableau IV. On remarque la bonne concordance de l'allure des chromatogrammes.

CONCLUSION

L'approche d'optimisation à l'aide de cinq paramètres, par la technique du DAF, s'avère très efficace. Les variables les plus influentes sur la résolution sont T_a , T_b et l_f . L_c et F_c jouent principalement sur le temps d'analyse. Les essais ont été réalisés avec des colonnes remplies, mais l'optimisation peut s'appliquer avec encore plus de facilité à des colonnes capillaires, l'effet de compressibilité des gaz ayant un impact moindre.

REMERCIEMENTS

A. C. remercie l'Agence Nationale pour la Valorisation de la Recherche (ANVAR) pour le financement qui lui a permis de réaliser le dispositif expérimental. Les renseignements et les conditions d'obtention du logiciel peuvent être obtenus à l'adresse indiquée, auprès de J. M. F., auteur de ce programme.

ANNEXE

Flux gazeux dans deux colonnes couplées portées à 2 températures différentes

Prenons le cas d'un débit massique constant au travers de deux colonnes couplées uniformément remplies. Plaçons la colonne A, de longueur L_a en tête à la température T_a et la colonne B de longueur L_b en queue à la température T_b . La pression à l'entrée du système est p_e , à la jonction p_j et à la sortie p_s . Les débits volumiques à l'entrée et à la sortie de la colonne A respectivement F_{ae} et F_{as} et pour la colonne B, F_{be} et F_{bs} et les vitesses du gaz vecteur seront de même u_{ae} , u_{as} , u_{be} , u_{bs} .

Colonne A		Colonne B	
p_e		p_j	p_s
F_{ae}		F_{as} F_{be}	F_{bs}
u_{ae}		u_{as} u_{be}	u_{bs}
	T_a, L_a		T_b, L_b

Si nous mesurons le débit volumique (F_c) à la température ambiante (T_d), alors pour la colonne B

$$F_{bs} = F_c \frac{T_b}{T_d} \quad (\text{A1})$$

et

$$F_{bc} = F_{bs} \frac{p_s}{p_j} = F_c \frac{p_s}{p_j} \frac{T_b}{T_d} \quad (\text{A2})$$

pour la colonne A

$$F_{as} = F_{bc} \frac{T_a}{T_b} = F_{bs} \frac{p_s}{p_j} \frac{T_a}{T_b} \quad (\text{A3})$$

et

$$F_{ac} = F_{as} \frac{p_j}{p_c} = F_c \frac{p_s}{p_c} \frac{T_a}{T_d} \quad (\text{A4})$$

avec $F = \pi r^2 \varepsilon u$, où F = débit gazeux; ε = porosité; r = rayon interne de la colonne; et u = vitesse du gaz vecteur. On peut écrire pour la colonne B

$$\frac{p_s F_{bs}}{\pi} = p_s r_b^2 \varepsilon_b u_{bs} = p_j r_b^2 \varepsilon_b u_{bc} \quad (\text{A5})$$

et pour la colonne A

$$\frac{p_j F_{as}}{\pi} = p_j r_a^2 \varepsilon_a u_{as} = p_c r_a^2 \varepsilon_a u_{ac} \quad (\text{A6})$$

d'où l'on obtient

$$\frac{p_s F_{bs}}{\pi} = p_s r_b^2 \varepsilon_b u_{bs} = p_j r_b^2 \varepsilon_b u_{bc} = p_j r_a^2 \varepsilon_a u_{as} \frac{T_b}{T_a} = p_c r_a^2 \varepsilon_a u_{ac} \frac{T_b}{T_a} \quad (\text{A7})$$

Pression intermédiaire pour deux colonnes couplées à températures différentes

Le calcul de p_j revient à déterminer la pression en tête de la colonne B. On peut écrire à partir de $V_{mb} = \pi r_b^2 \varepsilon_b L_b$ et de l'équation A5

$$F_{bs} = u_{bs} \frac{V_{mb}}{L_b} \quad (\text{A8})$$

et à partir de l'équation 8

$$u_{bs} = \frac{p_j^2 - p_s^2}{p_s R_{F_b}} \quad (\text{A9})$$

d'où

$$F_{bs} = \frac{V_{m_b} p_j^2 - p_s^2}{L_b p_s R_{F_b}} \quad (\text{A10})$$

Après réarrangement on obtient

$$p_j^2 = p_s^2 + F_{bs} L_b p_s \frac{R_{F_b}}{V_{m_b}} \quad (\text{A11})$$

et en entrant le débit gazeux F_c , mesuré à la température ambiante T_d , on arrive à

$$p_j^2 = p_s^2 + F_c p_s \frac{T_b}{T_d} \frac{L_b R_{F_b}}{V_{m_b}} \quad (\text{A12})$$

ou

$$p_j^2 = p_s^2 + F_c p_s \frac{T_b}{T_d} \frac{L_b \bar{R}_{F_b}}{V_{m_b}} \quad (12)$$

Pression à l'entrée de deux colonnes couplées à températures différentes

Le calcul de p_e revient à déterminer la pression en tête de la colonne A. On peut écrire à partir de $V_{m_a} = \pi r_a^2 \varepsilon_a L_a$ et de l'équation A6

$$F_{as} = \frac{V_{m_a} p_e^2 - p_j^2}{L_a p_j R_{F_a}} \quad (\text{A13})$$

et à l'aide de l'équation A3

$$F_{bs} = \frac{T_b}{T_a} \frac{V_{m_a} p_e^2 - p_j^2}{L_a p_s R_{F_a}} \quad (\text{A14})$$

d'où à l'aide de l'équation A1

$$p_e^2 = p_j^2 + F_c p_s \frac{T_a}{T_d} \frac{L_a R_{F_a}}{V_{m_a}} \quad (\text{A15})$$

en éliminant p_j^2 à l'aide de la relation A12 et en réarrangeant l'équation on arrive finalement à

$$p_e^2 = p_s^2 + \frac{p_s F_c}{T_d} \left(\frac{T_a R_{F_a} L_a}{V_{m_a}} + \frac{T_b R_{F_b} L_b}{V_{m_b}} \right) \quad (\text{A16})$$

où T_d = température du débitmètre et F_c = débit de gaz vecteur, ou en faisant intervenir L_c et l_f et en utilisant \bar{V}_m et \bar{R}_F

$$p_c^2 = p_s^2 + \frac{p_s F_c L_c}{T_d} \left[\frac{l_f T_a \bar{R}_{F_a}}{\bar{V}_{m_a}} + \frac{(1 - l_f) T_b \bar{R}_{F_b}}{\bar{V}_{m_b}} \right] \quad (13)$$

Calcul du rapport des temps morts pour les deux colonnes

Pour la colonne A on aura

$$t_{m_a} = \frac{2 L_a R_{F_a}}{3} \frac{p_c^3 - p_j^3}{(p_c^2 - p_j^2)^2} \quad (A17)$$

de même pour la colonne B

$$t_{m_b} = \frac{2 L_b R_{F_b}}{3} \frac{p_j^3 - p_s^3}{(p_j^2 - p_s^2)^2} \quad (A18)$$

en faisant le rapport

$$Q = \frac{t_{m_a}}{t_{m_b}} = \frac{L_a R_{F_a}}{L_b R_{F_b}} \frac{(p_c^3 - p_j^3) (p_j^2 - p_s^2)^2}{(p_j^3 - p_s^3) (p_c^2 - p_j^2)^2} \quad (A19)$$

À partir des équations A12 et A15 on peut écrire

$$p_c^2 - p_j^2 = F_c p_s \frac{T_a}{T_d} \frac{L_a R_{F_a}}{\bar{V}_{m_a}} \quad (A20)$$

et

$$p_j^2 - p_s^2 = F_c p_s \frac{T_b}{T_d} \frac{L_b R_{F_b}}{\bar{V}_{m_b}} \quad (A21)$$

Après réarrangement on obtient

$$Q = \frac{L_b R_{F_b}}{L_a R_{F_a}} \frac{\bar{V}_{m_a}^2}{\bar{V}_{m_b}^2} \frac{T_b^2}{T_a^2} \frac{p_c^3 - p_j^3}{p_j^3 - p_s^3} \quad (A22)$$

et en fonction de \bar{R}_F et \bar{V}_m

$$Q = \frac{\bar{R}_{F_b}}{\bar{R}_{F_a}} \frac{\bar{V}_{m_a}^2}{\bar{V}_{m_b}^2} \frac{T_b^2}{T_a^2} \frac{p_c^3 - p_j^3}{p_j^3 - p_s^3} \quad (6)$$

RÉSUMÉ

La technique du diagramme à fenêtre permet de réaliser une approche de l'optimisation de la résolution et du temps d'analyse en chromatographie en phase gazeuse, dans le cas de deux colonnes couplées. L'influence des cinq paramètres suivants est étudiée: la température de chaque colonne, le débit, la longueur totale de colonne et la fraction de longueur de la colonne de tête. Un programme informatique permet, à partir d'un nombre réduit de données expérimentales, de prévoir la valeur à donner à chaque paramètre pour réaliser une séparation optimale. Les vérifications expérimentales conduisent à des résultats qui sont globalement en bon accord avec les valeurs prévues par le diagramme à fenêtre.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. J. Laub et J. H. Purnell, *J. Chromatogr.*, 112 (1975) 71.
- 2 R. J. Laub et J. H. Purnell, *J. Chromatogr.*, 161 (1978) 49.
- 3 T. W. Smuts, K. de Clerk, T. G. du Toit et T. S. Buys, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 3 (1980) 124.
- 4 J. H. Purnell et P. S. Williams, *J. Chromatogr.*, 292 (1984) 197.
- 5 G. P. Hildebrand et C. N. Reilley, *Anal. Chem.*, 36 (1) (1964) 47.
- 6 J. H. Purnell et P. S. Williams, *J. Chromatogr.*, 321 (1985) 249.
- 7 G. Guiochon et E. N. Gutierrez, *J. Chromatogr.*, 406 (1987) 3.
- 8 J. H. Purnell et P. S. Williams, *J. Chromatogr.*, 325 (1985) 1.
- 9 J. M. Fournion, C. David et C. Genty, *16th International Symposium on Chromatography, Abstracts, GAMS, Paris, 1986*, p. 112.
- 10 J. Ceulemans, *J. Chromatogr. Sci.*, 22 (1984) 296.
- 11 L. S. Ettre, *Chromatographia*, 18 (5) (1984) 243.
- 12 R. C. Weast et M. J. Astle (Rédacteurs), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 61st ed., 1981.
- 13 C. Gaget et J. Serpinet, *Analisis*, 14 (2) (1986) 55.
- 14 R. Brennan et G. Kemball, *J. Inst. Pet.*, 44 (1958) 14.
- 15 J. P. Bounine et G. Guiochon, *Analisis*, 12 (4) (1984) 175.
- 16 A. Crocq, *Mémoire Ingénieur*, Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris, 1989.
- 17 J. H. Purnell, *Gas Chromatography*, Wiley, New York, 1962, p. 194.
- 18 W. E. Harris et H. W. Habgood, *Programmed Temperature Gas Chromatography*, Wiley, New York, 1966, p. 44.