

R. Guiraud ¹
V. Castro ¹
B. Gilot ¹

Chromatographie en phase gazeuse : la notion de polarité

On parle très souvent de la polarité des phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse : est-ce une notion utile à enseigner ? Quel est exactement son intérêt ?

Comme le constate A. Prevost (1), le terme « polarité » n'est pas mieux choisi que le terme « chromatographie », mais il est tout aussi irremplaçable. Le but de l'article est de situer pratiquement le profit que l'on peut retirer de cette notion.

Introduction

Si l'on suppose l'équilibre atteint dans la colonne, la loi de Henry suivie et le titre molaire du soluté faible dans la phase stationnaire, on peut démontrer la formule simplifiée (2) :

$$V_g = \frac{273 R}{M_F \gamma_{\infty A} P_A^0}$$

- V_g est le volume de rétention spécifique ramené à 0 °C.
- M_F est la masse molaire de la phase stationnaire.
- $\gamma_{\infty A}$ est le coefficient d'activité à dilution infinie du soluté dans la phase stationnaire.
- P_A^0 est la tension de vapeur du soluté.

Cette formule est intéressante car le dénominateur fait apparaître trois termes : le premier terme ne dépend que de la phase stationnaire, le dernier ne dépend que du soluté, et $\gamma_{\infty A}$ représente un terme d'interaction.

On peut expliciter $\gamma_{\infty A}$ de façon simplifiée par la formule (3) :

$$\ln \gamma_{\infty A} = k (W_{AA} + W_{FF} - 2 W_{AF})$$

La polarité

a. Classement et choix des phases stationnaires

On recherche donc, selon les solutés à séparer, des phases stationnaires donnant de fortes interactions. Pour le comportement de ces dernières, on est amené à faire un classement par « polarité » de l'ensemble des phases en utilisant des solutés de référence. On dira donc de façon courante : « Pour séparer un composé non polaire et un composé polarisable de tension de vapeur voisine on utilisera une phase « polaire ». Si la séparation est insuffisante on recherchera une phase « plus polaire ». Si on commande pour un laboratoire des phases stationnaires on choisira toute une gamme de polarités ».

Les premières classifications proposées utilisent deux solutés de référence. Pour caractériser la polarité on utilise les volumes de rétention réduits des deux solutés choisis :

- Non polaire-polarisable : butane-butadiène, Rohrschneider (4);
- Non polaire-polarisable : *n* heptane-toluène, Schupp (5);
- Non polaire-polaire : alcane-méthanol, Hueber (6);
- Non polaires : alcanes successifs, Chovin et Lebbe (7).

où les W représentent les énergies d'interaction entre les molécules du soluté (A) et de la phase stationnaire (F). Si le dernier terme est important, $\ln \gamma_{\infty}$ est négatif et le volume de rétention est grand.

Sur une phase stationnaire donnée, pour obtenir une bonne séparation de deux solutés A et B, on doit avoir un rapport de volumes de rétention spécifique assez différent de 1 :

$$\alpha = \frac{V_{gA}}{V_{gB}}$$

$$\ln \alpha = \ln \frac{P_B^0}{P_A^0} + k \{W_{BB} - W_{AA} - 2(W_{BF} - W_{AF})\}$$

Si l'on veut donc séparer deux solutés de structure voisine ($P_A^0 \neq P_B^0$) on ne peut jouer, pour choisir cette phase stationnaire, que sur les termes W_{BF} et W_{AF} qui doivent être les plus différents possible. Il faut rechercher les fortes interactions, sinon les deux derniers termes sont négligeables.

Il est évident que deux solutés de référence ne suffisent pas à représenter l'ensemble des interactions. Des classements plus complexes ont été proposés.

I. Brown (8) utilise la distinction entre phases polaires donneur ou accepteur d'électrons, les solutés de référence sont le trichloro-1,1,2 éthane, le dioxanne et le *n*-décane. Une représentation triangulaire permet de situer chaque phase stationnaire.

Rohrschneider (9) et McReynolds (10) utilisent un plus grand nombre de solutés de référence (benzène, *n*-butanol, pentanone-2, nitro-1 propane, pyridine, méthyl-2 pentanol-2, iodo-1 butane. Il s'agit cette fois non d'une classification mais d'une méthode de prévision des volumes de rétention. Les prévisions peuvent être très bonnes mais exigent un très grand nombre de déterminations expérimentales. (On lira avec intérêt les articles de ces deux derniers auteurs). Comme l'ont fait remarquer W. R. Supina et L. P. Rose (11) l'utilisation de la méthode reste très limitée malgré la publication des constantes nécessaires aux calculs pour un grand nombre de phases stationnaires.

¹ Laboratoire de chimie physique appliquée, Institut du Génie Chimique, Chemin de la Loge, 31078 Toulouse Cedex.

b. Caractérisation de la nature d'une phase stationnaire

Le volume de rétention réduit limite d'un soluté sur une colonne dépend à la fois de la masse de phase stationnaire et de sa nature. Toutes les fois que l'on voudra distinguer ces deux paramètres, la polarité pourra intervenir comme caractéristique de la nature de la phase. Le fait de mal représenter l'ensemble des interactions soluté-solvant ne constitue plus un handicap. Le choix de la méthode de détermination est alors seulement dicté par sa généralité et sa mise en œuvre facile. La méthode de P. Chovin et J. Lebbe (12) semble la plus adaptée*.

On utilisera la polarité toutes les fois que l'on voudra caractériser l'état de la phase stationnaire.

● A la mise en régime d'une colonne.

Immédiatement après confection, après l'évaporation du solvant, il est recommandé (13) de « conditionner » la colonne. Pendant cette

période on peut observer une évolution de la polarité qui tend vers une valeur constante lorsque la colonne est prête à être utilisée.

● Lorsqu'on met en place une colonne neuve (voir exemple 1 ci-dessous) on peut chercher à savoir si la phase stationnaire est bien répartie sur le support. Pour s'en rendre compte il suffit de comparer la polarité mesurée à celle indiquée dans la bibliographie pour la phase stationnaire. On se rend compte alors aisément si un processus d'adsorption vient perturber les phénomènes de dissolution. Cet usage est particulièrement intéressant pour tester les colonnes capillaires.

● Lorsqu'une colonne est ancienne (exemple 2), il est intéressant de savoir si la variation de ses propriétés avec le temps, provient d'une élimination partielle de la phase stationnaire ou de la rétention dans la colonne de dérivés lourds. Cette question est particulièrement importante en chromatographie automatique. En effet, dans le premier cas il suffit de changer la base de temps pour corriger le défaut, dans le second aucune correction n'est possible.

Applications

Exemple 1 (Tiré de la référence 14)

Une analyse sur une colonne de squalane, à 45 °C, de différents hydrocarbures, a permis de déterminer des volumes de rétention réduits relatifs au *n*-hexane :

| | α | | α |
|-------------------|----------|----------------------|----------|
| Isopentane | 0,27 | Trans-pentène-2 | 0,37 |
| Isoprène | 0,34 | Diméthyl-2, 3 butane | 0,71 |
| <i>n</i> -pentane | 0,36 | Méthyl-2 pentane | 0,73 |

Question : A-t-on le droit de penser que le support de la phase stationnaire, du chromosorb W, ne donne aucune interaction ?

Réponse : La polarité doit être nulle : dans ces conditions on peut calculer par la formule donnée en (12), pour le *n*-pentane, le terme $\log \frac{V'_{Z+1}}{V'_Z}$; on le trouve égal à 0,440.

On en déduit le volume de rétention réduit relatif au *n*-hexane correspondant au *n*-pentane $\alpha = 0,363$.

Ce résultat montre que les interactions avec le support sont négligeables.

* La polarité *P* se calcule par la formule :

$$P = m + n \log \frac{V'_{Z+1}}{V'_Z}$$

où V'_{Z+1} et V'_Z sont les volumes de rétention réduits de deux alcanes linéaires successifs de *Z* + 1 et *Z* atomes de carbone. *m* et *n* sont des constantes, indiquées par les auteurs, qui dépendent de la température.

Nous donnerons leurs valeurs aux deux températures utilisées dans les exercices :

| Température | 45 °C | 100 °C |
|-------------|---------|---------|
| <i>m</i> | 3,616 | 3,062 |
| <i>n</i> | — 8,211 | — 9,366 |

Exemple 2 (Tiré de la référence 15)

La colonne d'un chromatographe automatique a fonctionné pendant une longue période. On remarque une modification des distances de rétention.

Les conditions opératoires étaient les suivantes :

Colonne : Squalane à 15 % sur chromosorb W (HMDS), pression d'entrée : 3,5 bars; température de colonne : 100 °C.

| Temps de marche (heure) | Distances de rétention <i>d</i> (cm) | | |
|-------------------------|--------------------------------------|--|--|
| | <i>d</i> ₁ Méthane | <i>d</i> ₆ <i>n</i> hexane | <i>d</i> ₈ <i>n</i> octane |
| 1 500 | 2,80 | 10,6 | 38,1 |
| 3 000 | 2,70 | 9,3 | 32,1 |
| 4 000 | 2,65 | 9,0 | 30,1 |

On a constaté en outre que la perte de charge dans la colonne avait diminué au cours du temps.

| Temps de marche (heure) | Débit <i>D</i> (cm ³ . min ⁻¹) |
|-------------------------|---|
| 1 500 | 42,5 |
| 3 000 | 44,0 |
| 4 000 | 45,0 |

Question : On demande :

- si la variation du temps de rétention ne provient que de la variation de débit,
- si l'on a eu modification de la polarité de la colonne par fixation de dérivés lourds,
- ou si l'on a eu entraînement de la phase stationnaire (tension de vapeur non nulle).

Réponse : C'est l'intérêt de l'utilisation des volumes de rétention réduits V'_R (ici on ne peut calculer que des valeurs qui leur sont proportionnelles).

Ainsi :

$$V'_6 = k \{d_6 \cdot D - d_1 \cdot D\}$$

on voit que V'_6 varie.

La valeur de la polarité selon Chovin et Lebbe est calculée à partir

de $\log \frac{V'_8}{V'_6}$. On trouve les valeurs 0,656 — 0,649 — 0,637 pour ce logarithme. La polarité a donc varié.

On peut calculer $\log \frac{V'_8}{V'_6}$ à partir d'une polarité 0. En effet :

$$\log \frac{V'}{V'_6} = 2 \log \frac{V'_7}{V'_6} \text{ (d'après } \log V'_2 = aZ + b \text{)}$$

Conclusion

Nous pensons avoir situé l'intérêt principal de l'utilisation de la polarité. En travaux pratiques sa détermination est très profitable : toute détermination d'indice de Kovats (16) permet de l'obtenir sans travail supplémentaire. La valeur du volume mort peut en même temps être évaluée par la méthode de H. L. Hansen et K. Andresen (17). Des déterminations systématiques de la polarité montrent aux élèves que des mesures sans précaution (température

et

$$\log \frac{V'_7}{V'_6} = -\frac{m}{n} 0,3269$$

ou débit mal fixés) entraînent des erreurs sur les volumes de rétention réduits puisque la polarité ne dépend pas des alcanes choisis. Cela incite les étudiants à un bon contrôle de ces facteurs.

Nous pensons donc que l'étude de la polarité a une valeur pédagogique certaine mais il est important de bien préciser son véritable objet.

Bibliographie

- (1) F. Tranchant, « Manuel de chromatographie en phase gazeuse », Masson, 1982, p. 138.
- (2) P. Chovin, ITERG, Journées d'information, 1968, Méthodes instrumentales d'analyse.
- (3) Littlewood, Chromatography, principles, techniques and applications, Academic Press, 1970.
- (4) L. Rohrschneider, *Z. Anal. Chem.*, 1959, 170, 256.
- (5) O. Z. Schupp, « Gas chromatography », Interscience Publishers, N.Y., 1968.
- (6) Huebner, *Anal. Chem.*, 1962, 34 (4), 488.
- (7) P. Chovin et J. Lebbe, *C.R. Acad. Sci.*, 1958, 247, 596.
- (8) I. Brown, *J. Chromatog.*, 1963, 10, 284.
- (9) L. Rohrschneider, *J. Chromatog.*, 1966, 22, 6.
- (10) W. O. Mac Reynolds, *J. Chromatog. Science*, 1970, 8, 685.
- (11) W. R. Supina et L. P. Rose, *J. Chromatog. Science*, 1970, 8, 214.
- (12) P. Chovin et J. Lebbe, « Séparation immédiate et chromatographie », GAMS (Paris), 1961, p. 90.
- (13) J. Tranchant, « Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse » (Masson éd.), 1982, p. 160.
- (14) H. Khan Malek, « Séparation immédiate et chromatographie », GAMS (Paris), 1961, p. 141.
- (15) Goma, Thèse I.N.S.A., Toulouse, 1968.
- (16) E. Kovats, *Helvetica Chimica Acta*, 1958, XLI n° 206, 1915.
- (17) H. L. Hansen et K. Andresen, *J. Chromatog.*, 1968, 34, 246.

**POUR MIEUX VOUS SERVIR...
POUR RÉDUIRE VOS DÉLAIS...**

interchim

Spécialiste du produit fin

X 2 son STOCK

PLUS DE 8 000 PRODUITS FINIS

dont 4 000 FLUKA

sont maintenant **DISPONIBLES SUR STOCK**

Prix et disponibilité sur simple appel téléphonique. Expédition sous 24 h

interchim

MONTLUÇON

PARIS

LA LOUE - B.P. N° 15 - 03103

Tél. (70) 29.47.33 (+) — Téléx : 890 343 F INCHIM

33, rue des Cordelières 75013

Tél. (1) 707.99.72