

# THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
" HOUARI BOUMEDIENE " D'ALGER



POUR L'OBTENTION DU

10<sup>0</sup> p. p. H. 03

GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Amokrane AIDER**

ETUDE DES MECANISMES DE RETENTION  
ET DES INTERACTIONS AU NIVEAU DES  
INTERFACES EN CHROMATOGRAPHIE EN  
PHASE GAZEUSE.

CAS D'UN POLYMERE POREUX RECOUVERT  
D'UN LIQUIDE APOLAIRE.

Soutenue le 09 janvier 1986 devant la Commission d'examen

MM. B.Y. MEKLATI .....	Président
A. AIT KACI .....	} Examineurs
R. BELABBES .....	
S.E. CHITOUR , .....	
S. DJADOUN .....	
B. DEVALLEZ .....	} Rapporteurs
M.H. GUERMOUCHE .....	

005/1/83

A la mémoire de mon père

à ma mère

à ma femme et mes enfants

à tous ceux qui me sont chers.

## R E M E R C I E M E N T S

Le travail qui fait l'objet de cette thèse, a été effectué à l'Institut de Chimie de l'U.S.T.H.B. d'Alger et au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de L'Université de NICE, sous la direction de Messieurs les Professeurs B.DEVALLEZ et M.H.GUERMOUCHE.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur B.DEVALLEZ, Professeur à l'Université de NICE pour tous les conseils, les encouragements, l'amitié qui ont été pour moi une aide précieuse durant les dix années de travail.

J'exprime également ma profonde reconnaissance à Monsieur M.H. GUERMOUCHE, Professeur à l'U.S.T.H.B. , qui m'a initié à la technique de chromatographie et qui n'a cessé de m'aider par ses conseils , ses encouragements et son amitié.

Je prie la Direction du Laboratoire central de SONATRACH (DLCH) de BOUMERDES, en particulier l'équipe du Laboratoire de chromatographie d'accepter mes remerciements pour l'aide matérielle dont elle m'a fait bénéficier.

J'exprime mes plus vifs remerciements à B.Y.MEKLATI, Professeur à l'U.S.T.H.B., pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.

Je remercie sincèrement Monsieur A.AIT KACI, Professeur à l'U.S.T.H.B., pour avoir bien voulu accepter d'être membre de jury.

Je tiens tout spécialement à remercier Monsieur R.BELABBES, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique qui a bien voulu accepter de participer au jury.

Il m'est agréable de remercier très vivement Monsieur le Professeur S.E.CHITOUR, Directeur de l'Ecole Nationale Polytechnique pour sa participation au jury.

Je remercie également sincèrement Monsieur S.DJADOUN, Professeur à l'U.S.T.H.B., pour avoir bien voulu accepter d'être membre du jury.

Monsieur J.GUION, Professeur à l'Université de NICE, m'a accueilli dans son Laboratoire , je le remercie vivement.

Je remercie J.M.VERGNAUD, Professeur à l'UER de Saint Etienne. pour l'aide qu'il m'a apportée et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je remercie Messieurs les Professeurs O.DAMERDJI , Z.SEKKAL et A.TAZAIRT pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Mes remerciements vont enfin à Monsieur M.BOUMAIEL, enseignant à l'I.N.I.L. pour l'aide qu'il m'a apportée.

T A B L E   D E S   M A T I E R E S



NOTATION

INTRODUCTION GENERALE

PREMIERE PARTIE : PRINCIPE GENERAL DES METHODES

UTILISEES ET THEORIE DE LA RETENTION EN CHROMATOGRAPHIE  
ISOTHERME.

I.1. INTRODUCTION

I.2. GENERALITES

I.2.1. Supports et Phases en chromatographie de  
partage

I.2.2. Adsorbants de chromatographie d'adsorption

I.2.3. Méthode du B.E.T. : principe général

1.2.4. Propagation du gaz vecteur en chromatographie  
de partage.

1.2.4.1. Hypothèses simplificatrices

1.2.4.2. Théorie de la propagation du gaz  
vecteur

1.2.5. Propagation du soluté

1.2.5.1. Hypothèses simplificatrices

1.2.6. Propagation du gaz vecteur et du soluté en  
chromatographie d'adsorption

1.2.7. Efficacité et résolution des colonnes  
chromatographiques

## DEUXIEME PARTIE : CONDITIONS EXPERIMENTALES

- II.1. Appareil chromatographique
- II.2. Colonnes
- II.3. Matériaux
- II.4. phases d'imprégnation
- II.5. Imprégnation des supports
- II.6. Masse de phase stationnaire
- II.7. Gaz vecteur
- II.8. Solutés
  - II.8.1. Apolaires
  - II.8.2. Polaires
- II.9. Intervalle de température
- II.10. Injections
- II.11 Mesures
  - II.11.1. Grandeurs de rétention
  - II.11.2 H.E.P.T. ( $\bar{H}$ )
  - II.11.3 Facteur de résolution
  - II.11.4. Surfaces Spécifiques

## TROISIEME PARTIE : VARIATION DES VOLUMES DE RETENTION AVEC LE TAUX D'IMPREGNATION

III.1. Courbes représentatives  $V_R/W_S = f(W_L/W_S)$

III.2. Graphes  $V_R/W_L = f(W_S/W_L)$

## QUATRIEME PARTIE : MECANISME DE RETENTION STRUCTURE DE L'ADOSORBANT ET MODELE D'IMPREGNATION PAR UNE PHASE LIQUIDE

IV.1. Interprétation des graphes  $V_R/W_L = f(W_S/W_L)$  :  
modèle d'imprégnation

IV.2. Détermination des enthalpies relatives  
aux différents interfaces

CINQUIEME PARTIE : RELATION ENTRE L'EFFICACITE DES  
COLONNES ET LE MODELE PROPOSE -  
RESOLUTION

V.1. Interprétation des courbes H.E.P.T. ( $\bar{H}$ ) en fonction de la vitesse moyenne  $\bar{U}$  du gaz vecteur

V.2. Résolution

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

## NOTATION

- $A$  : constante  
 $A_L$  : Aire de la phase liquide  
 $A_{LV}$  : Aire de l'interface séparant la couche monomoléculaire de squalane recouvrant le support solide et le volume de squalane recouvrant cette monocouche  
 $A_s^0$  : Aire du support solide adsorbant non recouvert  
 $c$  : Facteur dépendant de la forme des grains  
 $c_{g(x)}^c, c_{l(x)}$  : Concentrations en soluté par unité de volume de phase stationnaire en phases gazeuse et liquide  
 $c_s, c_g$  : Concentrations de l'adsorbat en phases solide et gazeuse  
 $C$  : Constante liée à la chaleur d'adsorption  
 $d_p$  : Diamètre moyen des grains  
 $d_f$  : Epaisseur du film liquide  
 $d_R$  : Distance de rétention corrigée du soluté  
 $D$  : Débit du gaz vecteur  
 $D_g, D_l$  : Coefficients de diffusion du soluté dans le gaz vecteur et dans la phase stationnaire  
 $E$  : Tension aux bornes du pont de Wheatstone  
 $G_s$  : Masse de soluté dans l'unité de colonne  
 $j$  : Coefficient de perte de charge  
 $k$  : Porosité de la colonne  
 $k'$  : Facteur de capacité de la colonne  
 $k_d^{\pm}$  : Constante de vitesse de désorption  
 $K'$  : Constante d'adsorption à l'interface qui sépare la couche monomoléculaire de squalane du volume de squalane recouvrant cette monocouche

- $K_A$  : Constante d'adsorption de l'adsorbat à l'interface gaz hélium - couche monomoléculaire de squalane
- $K_L$  : Coefficient de partage du soluté entre le squalane et l'hélium
- $K'_L$  : Rapport de  $K_L$  sur la masse volumique du squalane
- $K_S$  : Constante d'adsorption à l'interface gaz-solide
- $L$  : Longueur de la colonne
- $m$  : Masse de phase stationnaire dans la colonne
- $M_L$  : Masse moléculaire du squalane
- $n_g, n_l$  : Concentrations moyennes du soluté en phases gazeuse et liquide
- $n'_g, n'_l$  : Concentrations moyennes du solvant en phases gazeuse et liquide
- $N_g, N_l$  : Fractions molaires du soluté en phases gazeuse et liquide
- $N^{\circ}_g$  : Nombres de moles de gaz vecteur dans la colonne sous  $P = 1 \text{ atm}$
- $\mathcal{N}$  : Nombre d'Avogadro
- $P$  : Pression d'équilibre de l'azote
- $P_e$  : Pression d'entrée du gaz vecteur
- $P_o$  : Tension de vapeur saturante de l'azote à la température  $T$
- $P_s$  : Pression de sortie du gaz vecteur
- $q$  : Facteur caractérisant la géométrie du liquide
- $R$  : Constante des gaz parfaits
- $R_{A-B}$  : Facteur de résolution pour deux solutés A et B
- $R_f$  : Facteur de rétention
- $S_L$  : Surface occupée par une molécule de squalane

$t_g$	:	Temps de rétention du gaz vecteur
$t_R$	:	Temps de rétention corrigé du soluté
$T$	:	Température de l'expérience
$\bar{U}$	:	Vitesse linéaire du gaz vecteur
$\bar{U}_C$	:	Vitesse linéaire de la concentration C
$\bar{U}_e$	:	Vitesse linéaire du gaz vecteur à l'entrée de la colonne
$\bar{U}_s$	:	Vitesse linéaire du gaz vecteur à la sortie de la colonne
$\bar{U}_x$	:	Vitesse linéaire du gaz vecteur à l'abscisse x
$v_a$	:	Volume de la couche adsorbée
$v$	:	Volume d'azote adsorbé à la pression P
$v_g$	:	Volume de gaz vecteur dans la colonne
$v_L$	:	Volume de squalane dans la colonne
$v_N$	:	Volume de rétention absolu du soluté
$v_R$	:	Volume de rétention corrigé du soluté
$v_R^\circ$	:	Volume de rétention corrigé de l'adsorbat quand le support solide n'est pas recouvert
$v_S$	:	Volume de rétention spécifique du soluté
$w_L$	:	Masse totale de squalane
$w_{Lm}$	:	Masse de la couche monomoléculaire
$w_{Lv}$	:	Masse de squalane recouvrant la monocouche
$w_s$	:	Masse du support solide
$\gamma_g$	:	Facteur de tortuosité
$\gamma_L$	:	coefficient d'activité du soluté
$\Delta G_v$	:	Enthalpie libre de vaporisation du soluté

- $\Delta G_d^0$  : Enthalpie libre standard de désorption du soluté  
 $\Delta G_v^0$  : enthalpie libre standard de vaporisation du soluté  
 $\Delta H$  : Enthalpie molaire de vaporisation (supposée constante avec T)  
 $\Delta H_A$  : Enthalpie du soluté à l'interface gaz couche monomoléculaire du squalane  
 $\Delta H_L$  : Enthalpie du soluté à l'interface gaz-liquide  
 $\Delta H_{LV}$  : Enthalpie du soluté à l'interface couche monomoléculaire de squalane - Volume de squalane recouvrant la monocouche  
 $\Delta H_S$  : Enthalpie à l'interface gaz-solide  
 $\Delta V$  : Apport de gaz vecteur dans la phase mobile  
 $\Delta x$  : Déplacement du pic  
 $\epsilon$  : Porosité des grains  
 $\eta$  : Viscosité dynamique du gaz vecteur  
 $\chi$  : Perméabilité de la colonne  
 $\lambda$  : Facteur caractérisant l'hétérogénéité de remplissage  
 $\mu_g$  : Potentiel chimique du soluté en phase gazeuse  
 $\mu^0_g$  : Potentiel chimique standard du soluté  
 $\mu_l$  : Potentiel chimique du soluté en phase liquide  
 $\mu_i$  : Potentiel chimique propre du soluté  
 $\omega$  : Largeur du pic à la base  
 $\omega/2$  : Largeur du pic à mi-hauteur  
 $\rho_L$  : Masse volumique du squalane  
 $\sigma_i$  : Variances correspondant aux différents facteurs d'élargissement des pics

- $\sigma_L$  : Aire de la phase liquide par gramme de support solide
- $\sigma_S^0$  : Surface spécifique du support solide non recouvert
- $\tau$  : Taux d'imprégnation du support d'adsorbant (pourcentage massique en squalane)

INTRODUCTION GENERALE

=====

En 1951, Cremer et Prior [1] réalisent une chromatographie gaz-solide et, une année plus tard, James et Martin proposent une chromatographie gaz-liquide qui, par la suite, s'est avérée bien adaptée à l'analyse de mélanges complexes.

La chromatographie en phase gazeuse est d'abord une technique analytique. Cependant, compte tenu des phénomènes particuliers dont elle est le siège, elle est de plus en plus utilisée à des fins non analytiques, en particulier pour des études physico-chimiques.

Lors d'une analyse de mélange de produits, il est important de chercher à connaître les facteurs qui influencent le plus la séparation. C'est sur l'étude de ces facteurs que porte le présent travail.

En chromatographie d'adsorption, dans laquelle la phase stationnaire est un solide, on observe une trainée des pics, caractéristique d'une désorption lente du soluté et un élargissement des pics. Ceci altère la séparation des produits étudiés.

Par contre, en chromatographie de partage, la phase stationnaire est un liquide déposé sur un support inerte, la forme des pics est en principe symétrique, mais la volatilité et l'instabilité des phases liquides utilisées, rendent impossibles les analyses à températures élevées.

Afin de réduire la trainée des pics et de les rendre plus étroits, il est possible de déposer sur un support de chromatographie d'adsorption un film liquide utilisé en chromatographie de partage.

Certains auteurs [2,3] en étudiant la résolution de mélanges d'hydrocarbures ont signalé qu'une faible imprégnation de squalane de 0,5 à 1,5 %, sur du noir de carbone diminuait le temps de rétention et réduisait la trainée des pics. Ce phénomène est certainement dû à la modification de la surface géométrique et chimique de l'adsorbant. Dès lors, il s'avère intéressant d'essayer de comprendre les causes d'un tel phénomène afin, par exemple, de préparer des matériaux les plus homogènes possibles [4].

Peu de travaux, en effet, concernent l'influence de l'imprégnation d'adsorbants solides par un liquide sur leurs propriétés chromatographiques.

L'imprégnation progressive de solides poreux à faible surface spécifique a été seulement étudiée qualitativement et du seul point de vue de la rétention [5,6,7]. Cependant, aucune étude systématique n'a été réalisée à ce jour sur des polymères poreux à grande surface spécifique.

Pour combler cette lacune, nous avons pensé réaliser une telle étude sur un adsorbant microporeux et peu étudié, pour mieux comprendre les facteurs qui déterminent sa capacité d'adsorption.

Notre choix s'est porté sur un polymère utilisé récemment en chromatographie d'adsorption [8] notamment pour la séparation de gaz légers. Ce polymère de surface

spécifique élevée (  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  ) est connu sous le nom de chromosorb 102 . C'est un copolymère de styrène et du divinylbenzène. Nous l'avons imprégné progressivement à l'aide d'une phase liquide apolaire : le squalane (alcane en  $\text{C}_{30}$  ).

Il a été montré que des solides recouverts de liquide étaient le siège d'une chromatographie complexe. Martin [9] [10] le premier a pu décrire ce phénomène par une relation dans laquelle il avait en plus du coefficient de partage relatif à la dissolution, introduit un terme supplémentaire tenant compte de l'interaction du soluté à l'interface liquide-gaz.

Nous avons voulu voir, si à partir des mesures de volume de rétention, on ne pouvait pas déduire des renseignements sur les constantes d'interaction au niveau des différents interfaces et, si la chromatographie pouvait constituer une méthode puissante pour mener à bien de telles investigations.

D'autre part, nous avons voulu voir également si des mesures de hauteur équivalente à un plateau théorique (H.E.P.T.) ne complétaient pas celles des volumes de rétention ; ceci dans un but de mieux comprendre les mécanismes de rétention.

En outre, à l'aide d'une méthode chromatographique standard et simple, on a voulu étudier les surfaces des solides et en particulier celles des polymères organiques poreux. A cette fin, nous avons d'abord utilisé la méthode

du B.E.T. pour la détermination des surfaces spécifiques.

les solutés que nous avons employés sont des hydrocarbures légers apolaires ou peu polaires  $C_1$  et  $C_4$  ainsi que des composés polaires (alcools, esters, nitriles..)  
A titre de comparaison, nous avons testé ces composés sur un support inerte : le chromosorb P, imprégné de différents taux de squalane.

Berezkin [11] et Serpinet [12] ont essayé d'interpréter qualitativement la répartition d'un liquide sur un support solide, en se basant sur le modèle de Giddings [13] dans lequel la phase stationnaire est partagée entre un film et un condensat capillaire.

D'autre part, Naito et collaborateurs ont pu développer une relation quantitative sur les effets de l'adsorption en chromatographie gaz-liquide.

Ces études sont cependant incomplètes car elles ne comportent pas de renseignements sur les relations possibles entre les surfaces spécifiques et les différents taux d'imprégnation.

En outre, les solides utilisés ont des surfaces spécifiques relativement faibles ( $8\text{m}^2/\text{g}$  et  $51,6\text{ m}^2/\text{g}$ )

Dans ce travail, compte tenu de la structure géométrique relativement homogène de notre adsorbant [14,15], nous développons une méthode affinée qui permet de préciser pratiquement au niveau moléculaire (monocouche, adsorption massive ....) l'état physique dans lequel se trouve la substance adsorbée. En outre, elle apporte des données quantitatives sur les mécanismes de rétention

chromatographique.

Le plan de l'étude que nous avons adopté est le suivant :

- Nous rappelons d'abord les termes et définitions nécessaires à la compréhension du texte.
- Ensuite, à partir des résultats expérimentaux et de leur interprétation nous déduisons les différentes constantes physico-chimiques et les enthalpies dues aux interfaces.
- Dans une autre partie, nous interprétons les facteurs de diffusion de l'équation de VAN DEEMTER à la lumière de nos résultats.
- Enfin, comme application, on étudie la résolution pour le couple cis et transbutènes.

I

PREMIERE PARTIE

=====

PRINCIPE GENERAL

-----

DES METHODES UTILISEES

-----

ET THEORIE DE LA RETENTION EN

-----

CHROMATOGRAPHIE ISOTHERME

-----

I . 1 .      INTRODUCTION

C'est le botaniste Tswett [16] qui le premier sépare sur un adsorbant, les pigments colorés de plantes en solution. Il appelle sa méthode "Chromatographie". Mais, il a fallu attendre les travaux de James et Martin [17] pour voir cette technique prendre un développement considérable, tant du point de vue analytique que du point de vue théorique.

En raison de son vaste domaine d'application, nous empruntons la définition de cette méthode donnée très généralement par A.I.M. Keulemans [18] :

" La Chromatographie est une méthode physique de séparation, dans laquelle les composés que l'on désire séparer, sont distribués entre deux phases, l'une de ces phases constituant une couche stationnaire de grande surface, l'autre étant un fluide qui circule à travers la couche stationnaire."

Le fluide utilisé peut être soit un gaz, une vapeur ou un liquide.

La phase stationnaire peut être ;

- soit un support adsorbant
- soit un liquide imprégnant un support solide inerte.

Dans le cas où le fluide qui circule au travers de la colonne est un gaz, nous définissons deux modes de

chromatographie suivant la nature de la phase stationnaire utilisée.

Nous distinguerons :

- la chromatographie gaz-solide s'il s'agit d'un fluide gazeux et d'une phase stationnaire constituée d'un support solide adsorbant.
- la chromatographie gaz-liquide (ou de partage) s'il s'agit d'un fluide gazeux imprégné sur un support solide relativement inerte.

La phase fluide gazeuse constitue la phase mobile.

Ces deux modes de chromatographie sont utilisés suivant les cas, soit à la séparation de mélanges volatils soit à l'étude des phénomènes se produisant à la surface des solides ou dans les solutions.

D'autres travaux se sont développés pour faire bénéficier à la chromatographie d'adsorption, les avantages de la chromatographie de partage, en particulier par le dépôt d'un faible film de liquide sur l'adsorbant à grande surface spécifique.

L'imprégnation d'un tel adsorbant par un liquide donne lieu à un phénomène chromatographique complexe dont il sera fait mention dans ce travail.

## I . 2 . GENERALITES

Les composés (solutés) que l'on désire analyser ou étudier en chromatographie en phase gazeuse, sont transportés par le fluide gazeux ou gaz vecteur à travers la colonne.

Ces solutés se répartissent différemment entre la phase fixe et la phase mobile et migrent ainsi en une suite d'équilibres de dissolution ou d'adsorption.

Chaque soluté est caractérisé par un coefficient (coefficient de partage du soluté entre les deux phases) et défini à l'équilibre par la valeur du rapport.

$$K_L = \frac{\text{Quantité de soluté par unité de volume de phase stationnaire}}{\text{Quantité de soluté par unité de volume de phase mobile}} \quad (1)$$

Les éléments constitutifs d'un chromatographe sont représentés par la figure 1.

Ils comprennent :

- A. Une réserve de gaz sous pression équipée d'un manomètre
- B. Un système d'injection
- C. Une colonne de chromatographie avec un débitmètre à la sortie de la colonne
- D. Un système de détection
- E. Un enregistreur

La partie essentielle du chromatographe est la colonne qui se trouve dans le four (fig.2).

La détection peut se faire à l'aide de plusieurs types de détecteurs.

On peut citer parmi les plus importants :

- Détecteur à conductibilité thermique ou catharomètre
- Détecteur à ionisation de flamme
- détecteur à capture d'électrons

Parmi les détecteurs d'usage moins fréquent on peut mentionner les détecteurs à ultra-sons, à radioactivité et à photométrie de flamme.

Compte tenu du rôle important que joue le détecteur dans le chromatographe, nous allons décrire brièvement celui que nous avons utilisé dans ce travail : le catharomètre.

Un fil fin disposé suivant l'axe d'un cylindre est chauffé électriquement avec une énergie constante. Toute variation de la conductivité thermique de l'atmosphère gazeuse qui entoure le fil provoque une variation de résistance.

Si ce fil constitue l'une des branches du pont de Wheaststone, préalablement équilibré, une variation dans la composition de l'atmosphère gazeuse provoque un déséquilibre et il apparaîtra une tension  $V_A - V_B = E$

En fait, le montage est un montage différentiel comportant deux cellules identiques dans chacune des branches. Tandis que dans l'une de ces cellules circule le gaz vecteur pur, dans l'autre circule le mélange gaz

vecteur plus gaz à détecter qui provoque le déséquilibre du pont (fig. 3).

- Le système d'injection pour les gaz est une vanne à quatre voies représentée par la figure 4. Son fonctionnement peut-être décrit de la façon suivante :

En position OFF, le gaz vecteur passe par une boucle et ressort pour pénétrer seul dans la colonne. Pendant ce temps la boucle d'échantillon reliée à la bouteille d'échantillon gazeux munie d'un manomètre détenteur et d'une vanne de contrôle de débit est remplie de soluté.

En position IN, la gaz vecteur est mis en contact de l'échantillon et le pousse dans la colonne.

Pour les liquides l'injection se fait à l'aide d'une seringue.

Lorsque le gaz vecteur balai la cellule de détection l'enregistreur décrit une ligne continue appelée "ligne de base". Si on injecte un soluté à l'état de vapeur à l'entrée de la colonne, le gaz vecteur va le véhiculer à travers la colonne et l'apparition du soluté dans le gaz vecteur se traduit par un pic sur l'enregistreur

Le tracé de la ligne de base et du soluté s'appelle le chromatogramme

Ce pic est caractérisé par sa hauteur et sa largeur à mi-hauteur. Sur la ligne de base, le point d'injection est pris comme origine. Le temps qui s'écoule entre le moment où s'effectue l'injection et le sommet du pic caractérisant le soluté s'appelle le temps de

rétenction brut. Suivant l'unité choisie on peut aussi définir une distance de rétenction brute ou un volume de rétenction brut égal au produit du temps de rétenction par le débit du gaz vecteur.

La figure 5, montre un type de chromatogramme. en fait, on utilise les grandeurs de rétenction corrigées.

- temps de rétenction corrigé :

$$t_R = \text{temps de rétenction brut} - \text{temps de rétenction de l'air} \quad (2)$$

- Volume de rétenction corrigé :

$$V_R = \text{volume de rétenction brut} - \text{volume de rétenction de l'air} \quad (3)$$

Pour tenir compte de la perte de charge le long de la colonne on applique aux grandeurs de rétenction corrigées, le coefficient de perte de charge de James et Martin.

$$j = \frac{3(P_e/P_s)^2 - 1}{2} \cdot \frac{1}{((P_e/P_s)^3 - 1)} \quad (4)$$

On définit le volume de rétenction absolu  $V_N$  par la relation :

$$V_N = j V_R \quad (5)$$

Littlewood [19] a relié le volume de rétenction absolu au volume de rétenction spécifique  $V_s$ .

$$V_s = V_N 273/mT \quad (6)$$

Le volume de rétention spécifique  $V_g$  varie avec la température suivant la loi de Dalton et Henry.

$$\log V_g = \Delta H/2,3 RT + cte \quad (7)$$

Selon l'analyse que l'on désire effectuer il est nécessaire de faire un choix du gaz vecteur. Les gaz les plus utilisés sont : l'hydrogène, l'azote, le méthane, l'argon et doivent être d'une grande pureté.

- colonnes : les différents types de colonnes utilisées en chromatographie en phase gazeuse sont des tubes de longueur comprises entre 0,5 et 6 m.

Leur diamètre intérieur varie de 2 à 6 mm.

Les colonnes les plus longues sont des colonnes capillaires dont la longueur peut atteindre 100 m. Leur diamètre intérieur est de quelques dizaines de millimètres et recouvert d'un film de solvant.

Le tube des colonnes est soit en métal (acier inoxydable, monel...) soit en verre, soit en matière plastique [20].

### I.2.1. Supports et phases en chromatographie de partage

Le support de chromatographie de partage se présente sous forme de grains poreux inertes qu'on imprègne à l'aide d'un solvant approprié. Les grains doivent être homogènes, stables du point de vue thermique et de dimensions bien définies.

Le support doit posséder des macropores qui communiquent

par de larges ouvertures. D'autre part on exige du support une inertie chimique vis à vis des solutés injectés. Ceci n'est cependant pas toujours vrai et, dans certains cas on observe des adsorptions parasites. Les supports les plus utilisés sont des terres de diatomées dont le squelette est constitué essentiellement de silice hydratée amorphe [21,22,23,24,]. Ils sont commercialisés sous le nom de Celite, Sil-O-Cel, Sterchamol ou Chromosorb.

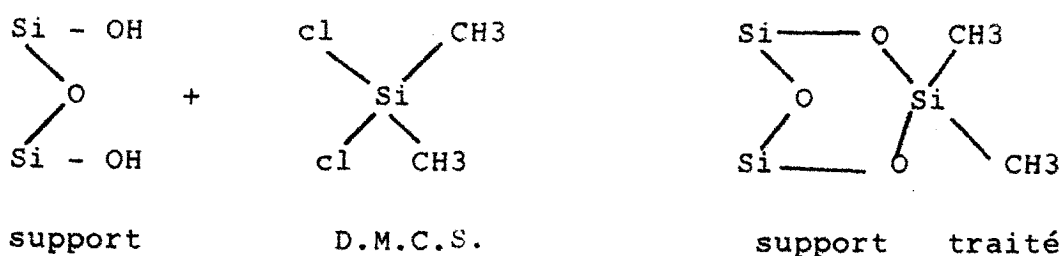
Parmi les supports moins poreux on peut citer les microbilles de verre et le téflon en poudre.

Dans la série des chromosorbs signalons suivant leurs spécifications les chromosorbs P,W,G,A.

- Chromosorbs P.A.W.D.M.C.S. Dimbat et collaborateurs [25] utilisent après Martin, le Chromosorb P préparé à partir de la brique C.22 Sil-O-Cel de la société Johns Manville. Ce support est à base de diatomites calcinées au dessus de 900° c.

Afin d'éviter des effets catalytiques, on le lave aux acides et on le traite par le diméthyl-chlorosilane (D.M.C.S.), réactif silylant qui sert à bloquer les sites actifs OH de la surface du support, responsable pour une part des trainées.

La réaction s'écrit :



Le tableau 1 indique ses caractéristiques physiques :

Tableau 1 : caractéristiques physiques du chromosorb P

: Surface spécifique ( $m^2/g$ ):	4
: Couleur :	rose
: température de traitement :	1 300 - 1 400°C
: surface ( $m^2$ ) :	1,88
: PH :	6,5

Le choix du liquide stationnaire est important car il conditionne le succès de la séparation. Il doit satisfaire à un certain nombre de conditions en particulier posséder une bonne résistance thermique et une faible tension de vapeur aux températures d'utilisation. Il doit être également un bon solvant des composés à analyser mais ne pas réagir avec eux.

Les interactions ~~solutés-solvant~~ dépendent de la polarité. Des classifications de phases ont été proposées par Rohrschneider [26] Chovin [27] et Brown [28].

Dans ces classifications, on a attribué la polarité zéro au squalane et la polarité la plus forte 100, à la  $\beta$ -oxydipropionitrile. On peut citer également comme

phases liquides : les graisses Apiezon, les huiles et les graisses de silicone (SE 30, DC 200 ).

- Squalane : c'est un liquide apolaire d'imprégnation bien adapté à l'étude de nombreux composés en particulier pour les hydrocarbures de la série allant de  $C_1$  à  $C_{13}$ . Malheureusement sa température limite de  $150^{\circ}C$  restreint son champ d'application. Sa formule brute est  $C_{30}H_{62}$  et sa formule développée 2,6,10,15,19, 23, hexaméthyl-tétracosane.

#### 1.2.2. Adsorbants en chromatographie d'adsorption

la chromatographie en phase gazeuse utilise depuis quelques années de nouveaux types d'adsorbants : les polymères synthétiques organiques.

Les premiers adsorbants étudiés sont le charbon actif [29,30,31], le gel de silice [32,33] et les tamis moléculaires [34]. Kiselev [35,36,37] propose une classification des molécules et des adsorbants suivant le caractère des interactions moléculaires.

Les récents adsorbants sont des solides poreux, à grande surface spécifique, qui adsorbent une grande variété de gaz.

Il s'agit essentiellement de copolymères ; ils sont connus sous le nom de Chromosorbs ou de Porapak.

De tels polymères permettent une bonne résolution de mélanges d'hydrocarbures, d'alcools ou de cétones.

Il est généralement admis dans la littérature que ces types d'adsorbants sont chimiquement homogènes et

présentent une surface géométrique relativement uniforme. Leur mode de polymérisation peut influencer l'élution de l'échantillon par l'introduction d'impuretés. Ces polymères sont obtenus par polymérisation du styrène et du divinylbenzène ou d'éthyldivinylbenzène [38,39,40].

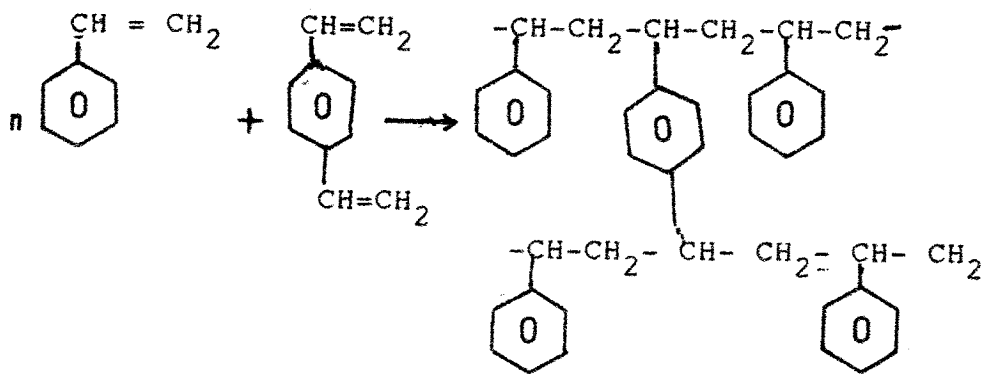
Leurs surfaces spécifiques peuvent atteindre 600m<sup>2</sup>/g. le tableau 2 en donne les caractéristiques physiques.

Tableau 2. Caractéristiques physiques des chromosorbs: 102, 101 et 103.

Caractéristiques physiques	Chromosorbs		
	102	101	103
Surface spécifique	300-400	30- 40	15 - 25
diamètre moyen des pores (A)	85	3 500	3 500
affinité pour l'eau	hydrophobe	hydrophobe	hydrophobe
couleur	blanche	blanche	blanche
température d'utilisation °C	250	300	250
composition du monomère	Sty-DVB*	sty-D.V.B:	a base de polystyrene

\* StyD.V.B: Styrène -  
Divinylbezéne

- Chromosorb 102 : C'est un copolymère du styrène et du divinylbenzène. La polymérisation s'effectue en suspension. En présence de divinylbenzène, le styrène réagit suivant la réaction :



La structure du copolymère obtenu est tridimensionnelle à grande surface spécifique.

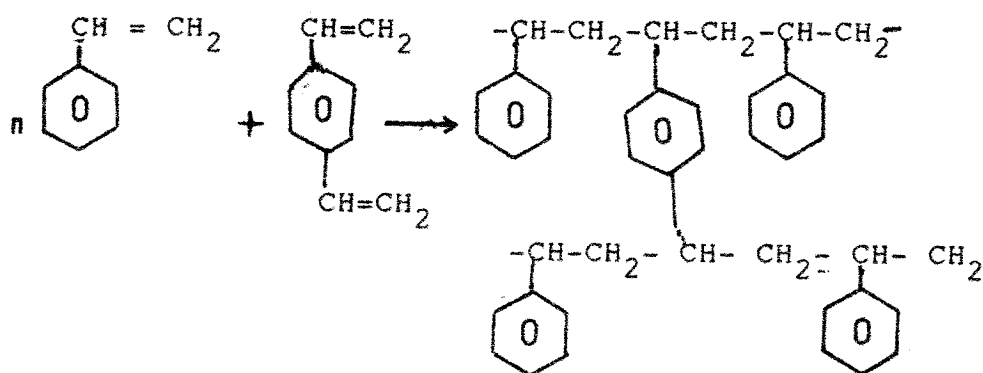
Nous avons reporté dans le tableau 3 les différentes propriétés physiques de polymères poreux appartenant à une autre série que le chromosorb 102, la série des Porapak.

Tableau 3 : Propriétés physiques des porapak

Caractéristiques physiques	PORAPAKS			
	Q	R	S	T
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	634	547	536	306
Diamètre moyen des pores (Å <sup>0</sup> )	74,8	75,6	76	91,4
température d'utilisation °C	250	250	300	200
Volume des micropores (cm <sup>3</sup> /g)	1,185	1,035	1,017	0,701

### I.2.3. Méthode du B.E.T. : Principe général

On fait adsorber par un certain poids de solide, une certaine quantité d'azote en faisant varier la pression de l'azote. On fait ensuite désorber pour le même échantillon l'azote adsorbé. Ces expériences permettent de tracer des courbes de volume adsorbé en fonction de la



La structure du copolymère obtenu est tridimensionnelle à grande surface spécifique.

Nous avons reporté dans le tableau 3 les différentes propriétés physiques de polymères poreux appartenant à une autre série que le chromosorb 102, la série des Porapaks.

Tableau 3 : Propriétés physiques des porapaks

Caractéristiques physiques	PORAPAKS			
	Q	R	S	T
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	634	547	536	306
Diamètre moyen des pores (Å)	74,8	75,6	76	91,4
température d'utilisation °C	250	250	300	200
Volume des micropores (cm <sup>3</sup> /g)	1,185	1,035	1,017	0,701

### I.2.3. Méthode du B.E.T. : Principe général

On fait adsorber par un certain poids de solide, une certaine quantité d'azote en faisant varier la pression de l'azote. On fait ensuite désorber pour le même échantillon l'azote adsorbé. Ces expériences permettent de tracer des courbes de volume adsorbé en fonction de la

pression, et l'exploitation permet le calcul de l'aire spécifique du solide;

Le phénomène de l'adsorption est connu depuis fort longtemps.

Dès 1773, C.W. Scheele remarque que le charbon peut retenir certains gaz et en 1814 J.T. de Saussure [41] fait les premières mesures d'adsorption, utilisant différents gaz et matériaux poreux;

Toutefois, ce n'est que depuis 1939, avec Brunauer, Emmett, et Teller [42] que sont effectués, par adsorption, des mesures de surface des solides.

Dans cette méthode, la quantité de gaz adsorbé est déterminée par la mesure de la variation de concentration de ce gaz dans un courant gazeux de composition connue.

Le gaz utilisé pour la mesure est l'azote, tandis que l'hydrogène sert de gaz vecteur. Ce mélange de gaz qui est contrôlé par une cellule de conductivité thermique passe sur l'échantillon mais ne modifie pas l'équilibre du pont du détecteur. Par contre, si l'on refroidit l'échantillon par de l'azote liquide, la composition du courant gazeux dans le pont change, ce qui se traduit par un pic d'adsorption sur le sorptogramme. Une fois l'équilibre atteint, on réchauffe l'échantillon en le retirant du piège à l'azote liquide. On obtient ainsi un pic de désorption.

En pratique, on étalonne l'aire du pic en faisant varier la concentration d'azote dans le courant gazeux par addition d'un volume connu d'azote ; ceci se traduit par un pic étalon.

Les aires des pics étalon et d'adsorption sont mesurées à l'aide d'un planimètre dont la précision est égale à  $\pm 5\%$ .

Pour le calcul de la surface spécifique, nous utilisons l'équation du B.E.T. qui décrit de façon satisfaisante le comportement des isothermes:

$$P/V(P_0 - P) = (1/CV_m) + (C-1)P/CV_mP_0 \quad (8)$$

En portant  $P/V(P_0 - p)$  en fonction de  $P/P_0$  à partir des résultats expérimentaux, nous obtenons une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente nous permettent de calculer la surface spécifique.

$$\text{en posant } \alpha = (C - 1) / CV_m \text{ et } \beta = 1 / CV_m \quad (9)$$

nous pouvons tirer la valeur de  $V_m$ .

$$V_m = 1 / (\alpha + \beta) \quad (10)$$

Si l'on prend l'azote comme adsorbat et dont la molécule occupe une surface de  $16,3 \text{ \AA}^2$ , le volume de la couche monomoléculaire  $V_m$  et la surface spécifique sont reliés par l'équation

$$S_{m^2/g} = 4,39 V_m/m \quad (11)$$

4,39 : coefficient dépendant de l'adsorbat;

#### I.2.4. Propagation du gaz vecteur en chromatographie de partage.

La chromatographie isotherme suppose qu'en tout point de la colonne, la température est uniforme : suivant le mode de chromatographie envisagé la nature de l'isotherme de distribution influe sur la forme des pics.

La propagation du gaz vecteur le long de la colonne nécessite un gradient de pression. On affiche à l'entrée de la colonne une pression supérieure à la pression de sortie voisine de une atmosphère. Le calcul ne peut être mené de façon satisfaisant que si l'on émet les hypothèses simplificatrices suivantes :

##### I.2.4.1. hypothèses simplificatrices

On suppose que :

- la propagation du vecteur a lieu de façon unidirectionnelle et est considérée comme phénomène macroscopique.

- le régime de l'écoulement est laminaire et la valeur  $U_x$  de la vitesse linéaire du gaz vecteur obéit à la relation de Darcy [43].

$$U_x = -(\kappa / \eta) dP/dx \quad (12)$$

- le gaz vecteur est supposé parfait. En tenant compte du fait que la section de la colonne est constante on peut écrire :

$$P_x \bar{u}_x = P_s \bar{U}_s = P_e \bar{U}_e \quad (13)$$

- le gaz vecteur ne forme pas de solution avec le solvant. La perméabilité de la colonne est proportionnelle au carré du diamètre moyen des grains de matériaux constitutifs du support et elle est fonction de la porosité externe [44,45,46,47].

$$k = cf(\epsilon) d_p^2 \quad (14)$$

#### 1.2.4.2. Théorie de la propagation du gaz vecteur

La valeur de la pression  $p_x$  du gaz vecteur à l'abscisse relative  $\frac{x}{L}$  peut être déduite des équations (12) (13).

$$p_x = [ p_e^2 - (x/L) (p_e^2 - p_s^2) ]^{1/2} \quad (15)$$

A l'abscisse  $x$  et au temps  $t$ , la vitesse linéaire au gaz vecteur est :

$$U_x = dx / dt \quad (16)$$

l'intégration de l'équation (16) permet de calculer le temps de séjour d'une molécule de gaz vecteur dans la colonne.

$$\int_0^t dt = \int_0^L dx / U_x \quad (17)$$

$$t_g = (4\eta L^2 / 3K) (p_e^3 - p_s^3) / (p_e^2 - p_s^2)^2 \quad (18)$$

Le temps de séjour du gaz vecteur dans la colonne est proportionnel au coefficient de viscosité du gaz, et inversement proportionnel à la perméabilité de la colonne.

La pression du gaz étant fixée à l'entrée et à la sortie de la colonne, le temps  $t_g$  est proportionnel au carré de la colonne.

Pour une colonne et un gaz vecteur déterminés,  $t_g$  varie avec  $P_e$  selon la relation (18).

### 1.2.5. Propagation du soluté

Nous savons que le soluté est distribué entre la phase stationnaire liquide et la phase mobile gazeuse. La relation donnant le temps de séjour du soluté dans la colonne ou temps de rétention peut être établie en formulant des hypothèses simplificatrices.

#### 1.2.5.1. Hypothèses simplificatrices

- L'équilibre thermodynamique de l'interaction soluté -solvant est atteint;
- La solution est infiniment diluée et la concentration du soluté dans la phase gazeuse est faible. Les solutions obéissent à la loi de Henry.
- La vapeur de soluté se comporte comme un gaz parfait.
- La tension de vapeur du soluté varie très peu avec la pression extérieure.

Il existe en tout point de la colonne une probabilité notée ( $R_f$ ) de trouver la molécule de soluté dans la phase gazeuse. La probabilité complémentaire ( $1 - R_f$ )

représentera donc la probabilité de trouver cette molécule dans la solution. Il est évident que les concentrations locales du soluté varient le long de la colonne dans les deux phases, mais conservent leur rapport constant. Cela se traduit par la relation suivante : pour des concentrations en soluté ramenés à l'unité de volume de phase liquide et à l'abscisse  $x$ .

$$1 - R_f(x) / R_f(x) = C_l(x) / C_g(x) \quad (19)$$

D'autre part, on sait que le coefficient de partage  $K_L$  s'exprime par le rapport suivant :

$$K_L = C_l(x) / c_g(x) \quad (20)$$

Si l'on considère les volumes occupés par la phase liquide et la phase gazeuse dans la colonne, la relation devient :

$$(1 - R_f) / R_f = K_L V_l / V_g \quad (21)$$

D'autre part, compte tenu du fait que le temps de séjour du soluté dans une phase est proportionnel à la probabilité de présence dans cette phase, on peut écrire :

$$(t_R - t_g) / t_g = (1 - R_f) / R_f = K V_L / V_g \quad (22)$$

En outre, on peut exprimer le coefficient de partage en fonction des fractions molaires du soluté respectivement dans la phase liquide et la phase gazeuse suivant la relation :

$$K_L = N_1 (n_1 + n_1') / N_g (n_g + n_g') \quad (23)$$

La solution étant supposée infiniment diluée et la concentration du soluté faible dans la phase gazeuse, le coefficient de partage devient alors :

$$K_L = N_1 n_1' / N_g n_g' \quad (24)$$

En vertu de l'hypothèse selon laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint pour le couple soluté - solvant, nous pouvons écrire l'égalité des potentiels chimiques du soluté dans les deux phases gazeuse et liquide.

Le potentiel chimique dans la phase liquide s'écrit :

$$\mu_1 = \mu_1' + RT \log \chi_L N_L \quad (25)$$

$\chi_L \rightarrow 1$  quand  $N_L \rightarrow 1$ . Dans ce cas  $\mu_1'$  n'est autre que l'enthalpie libre standard  $G_L^0$  du soluté pur dans les conditions de pression et de température.

De même le potentiel chimique du soluté en phase gazeuse s'exprime à l'aide de la relation :

$$\mu_g = \mu_g^0 + RT \log P_i \quad (26)$$

Dans la relation (26) la phase gazeuse est supposée parfaite et idéale;

$\mu_g^0$  est le potentiel chimique standard du soluté en phase gazeuse à la température  $T$

L'égalité des potentiels chimiques conduit à la différence des enthalpies libres du soluté en phase gazeuse et en phase liquide. C'est donc une enthalpie libre de vaporisation

$\Delta G_V$  dans les conditions de température  $T$  et de pression  $P$ .

$$\Delta G_V = R T \log (N_1 \gamma_1 / N_g) \quad (27)$$

Cette relation peut encore s'écrire :

$$N_1 / N_g = (1/\gamma_1) \exp (\Delta G_V / R T) \quad (28)$$

L'équation (28) reportée dans celle de (24) donne une nouvelle expression du coefficient de partage  $K_L$ .

$$K_L = (n'_1 / n'_g \gamma_L) \exp (\Delta G_V / R T) \quad (29)$$

soit en tenant compte de (22)

$$(t_R - t_g) / t_g = K_L V_L = (v_1 n'_1 / v_g n'_g) \exp (\Delta G_V / R T) \quad (30)$$

Les produits  $v_1 n'_1$  représentent les nombres de moles de solvant et de gaz vecteur situés dans la colonne.

Nous les noterons respectivement  $N_1$  et  $N_g$ .

Nous pouvons donc écrire :

$$(t_R - t_g) / t_g = (1 - R_f) / R_f = (N_1 / N_g \gamma_L) \exp (\Delta G_V / R T) \quad (31)$$

Le gaz vecteur étant assimilé à un gaz parfait on peut écrire

$$N_g = N_g^0 P \quad (32)$$

D'autre part, si on considère la solution comme idéale c'est à dire une solution dont le coefficient d'activité est égal à 1, le temps de rétention corrigé pourra être relié à l'enthalpie libre standard de vaporisation par la relation :

$$t_R - t_g = (t_{g,n_1}) / N_g^0 \exp (\Delta G_V^0 / R T) \quad (33)$$

### 1.2.6. Propagation du gaz vecteur et du soluté en chromatographie d'adsorption

En chromatographie d'adsorption le temps de séjour du gaz vecteur est déterminé suivant les mêmes lois et hypothèses émises pour la chromatographie de partage.

L'expression du temps de rétention du gaz vecteur sera donc exprimée à l'aide de la relation (18).

En effet, le gaz vecteur n'est ni soluble dans la phase gazeuse ni adsorbé à la surface du solide.

Pour la propagation du soluté, Keulemans propose la relation suivante :

$$\Delta x / \Delta V = 1 / (v_g + (G_s C_s / C_g)) \quad (34)$$

le coefficient d'adsorption  $K_s = C_s / C_g$  est relié à la chaleur d'adsorption du gaz par la relation suivante proposée par Janak [48].

$$K_s = A \exp (\Delta H_s / RT) \quad (35)$$

Si la constante d'adsorption est constante l'isotherme est linéaire et si cette valeur varie, l'isotherme est non linéaire (fig. 6)

Un certain nombre de travaux concernant la linéarité et la non linéarité des isothermes sont donnés par plusieurs auteurs [49,50,51,52,53,54,55].

l'asymétrie d'un pic est due à l'écart entre l'isotherme d'adsorption et l'isotherme linéaire de Henry.

Dans une tranche élémentaire de colonne, la distribution du soluté entre la phase gazeuse et l'adsorbant, peut être représentée par l'équation différentielle suivante [56,57]

$$-\bar{U}v_g (\partial C / \partial x)_t = v_g (\partial C / \partial t)_x = v_a (\partial c_a / \partial t)_x \quad (36)$$

L'équation (35) peut se mettre sous la forme :

$$\bar{U} v_g / (\partial x / \partial t)_C = v_g + v_a (\partial c_a / \partial C)_x \quad (37)$$

$\left( \frac{\partial x}{\partial t} \right)_C$  est la vitesse linéaire  $U_C$  du déplacement dans la colonne de la concentration  $C$ .

$v_a (\partial c_a / \partial C)_a$  : est la pente de l'isotherme d'adsorption au point correspondant à la concentration  $C$  puisque dans ce cas

$$(\partial c_a / \partial C)_x = (\partial c_a / \partial C) \quad (38)$$

D'autre part  $v_a d c = m d a$  c'est à dire la variation correspondante de la quantité adsorbée  $a$  et  $m$  représente la masse d'adsorbant contenue dans la colonne.

En tenant compte des équations (37) et (38) on déduit :

$$d a / d C = (V_g \bar{U} - v_g \bar{U}_C) / m \bar{U}_C = v_g \bar{U} / m \bar{U}_C - 1 = (v_g / m t_0) (t_r - t_g) = (D / m) (t_r - t_g) = v_R / m \quad (39)$$

Dans le cas où l'équilibre thermodynamique est atteint en tout point

de la colonne et si l'isotherme d'adsorption est linéaire, nous pouvons exprimer la constante de Henry :

$$K_s = dC_a/dC = V_R/m \quad (40)$$

Dans ce cas, Greene et Pust [58] ont montré qu'on peut atteindre par chromatographie les enthalpies d'adsorption. L'enthalpie libre  $\Delta G$  à la température T et à la pression P lors de l'adsorption a pu être reliée au volume de rétention  $V_N$  par la relation :

$$PV_N/RT = \exp (\Delta G / RT) \quad (41)$$

$$\text{où } V_N = (273 j/T) (V_R - V_g) = (273 j.D/T) (V_R - V_g) \quad (42)$$

En portant l'équation (42) dans celle de (41) et en ramenant l'enthalpie libre à l'état standard, on obtient :

$$t_R - t_g = t_g \exp (\Delta G^{\circ}_d \cdot RT^2) / (RT \cdot 273 V_g j) \quad (43)$$

### I.2.7. Efficacité et Résolution des colonnes chromatographiques

- Hauteur équivalent à un plateau théorique : HEPT( $\bar{H}$ )

Les facteurs responsables de l'élargissement des pics, en chromatographie en phase gazeuse sont dus aux phénomènes de diffusion du soluté lors de son séjour dans la colonne. La répartition du soluté au bout d'un temps t, dans ces phénomènes, est gaussienne.

En première approximation, on peut considérer que les variances correspondant aux différents facteurs d'élargissement sont :

additives [59].

Dans le cas d'une chromatographie d'adsorption :

$\sigma^2(A) = 2 \lambda d_p L$  (44) à ce terme caractérise la non uniformité de l'écoulement gazeux dans le milieu poreux ;

$\sigma^2(B) = 2 \gamma_L D_g L / \bar{U}$  (45) représente la contribution de la diffusion longitudinale du soluté dans la phase mobile gazeuse.

$\sigma^2(C)$  correspond aux résistances aux transferts de masse qui limitent la vitesse de transfert des molécules de la phase stationnaire à la phase mobile et inversement.

Ce terme se décompose en fait en deux termes  $\sigma^2(C_s)$  et  $\sigma^2(C_g)$

Le premier correspond à la cinétique de desorption;

$$\sigma^2(C_s) = (2k' / (1 + k')^2) L\bar{U} / kd \quad (46)$$

et le second terme mesure la contribution à l'élargissement provenant de la diffusion latérale dans le gaz qui stagne à l'intérieur des pores.

Pour les particules solides approximativement sphériques, on peut écrire : [60]

$$\sigma^2(C_g) = (k'^2 d_p^2 U j) / 100 D_g (1 + k')^2 \quad (47)$$

La contribution globale aux causes d'élargissement des pics est donnée par la relation de Van Deemter :

$$\bar{H} = A + (B / \bar{U}) + C \bar{U} = L/n \quad (48)$$

Le nombre de plateaux théoriques  $n$  est donné par la relation suivante :

$$n = 5,54 (d_r / (\omega/2))^2 \quad (49)$$

- résolution : on caractérise le degré de séparation de deux pics correspondant à deux solutés donnés par la résolution  $R$  exprimée par les relations :

$$R_{A-B} = 2/(\omega_{(b)} - \omega_{(A)}) (d_{R(B)} - d_{R(A)}) ; F_{A-B} = (d_{R(B)} - d_{R(A)})^2 / (\omega_{(B)}^2 - \omega_{(A)}^2) \quad (50)$$

Dans le cas où  $\omega(A) = \omega(B)$ ,  $R$  devient :

$$R = (d_{R(b)} - d_{R(A)}) / \omega \quad (51)$$

Pour  $R > 1,5$  et  $F > 2,25$  la séparation est totale.

une résolution de 1,0 est pratiquement nécessaire pour obtenir de bons résultats quantitatifs. Elle ne s'accompagne pas d'un retour à la ligne de base du chromatogramme entre les deux pics.

Tableau 4 :

Masses de supports solide dans différentes colonnes

% de phase liquide	Masse de phase stationnaire en grammes	
	Chromosorb 102	Chromosorb P
0	2,56	-
0,5	2,496	-
1	2,559	-
1,5	3,316	-
2	3,226	-
5	2,550	4,10
10	2,520	4,15
13	2,641	-
15	2,760	3,79
17	3,25	-
20	2,940	4,02
30	3,140	4,45

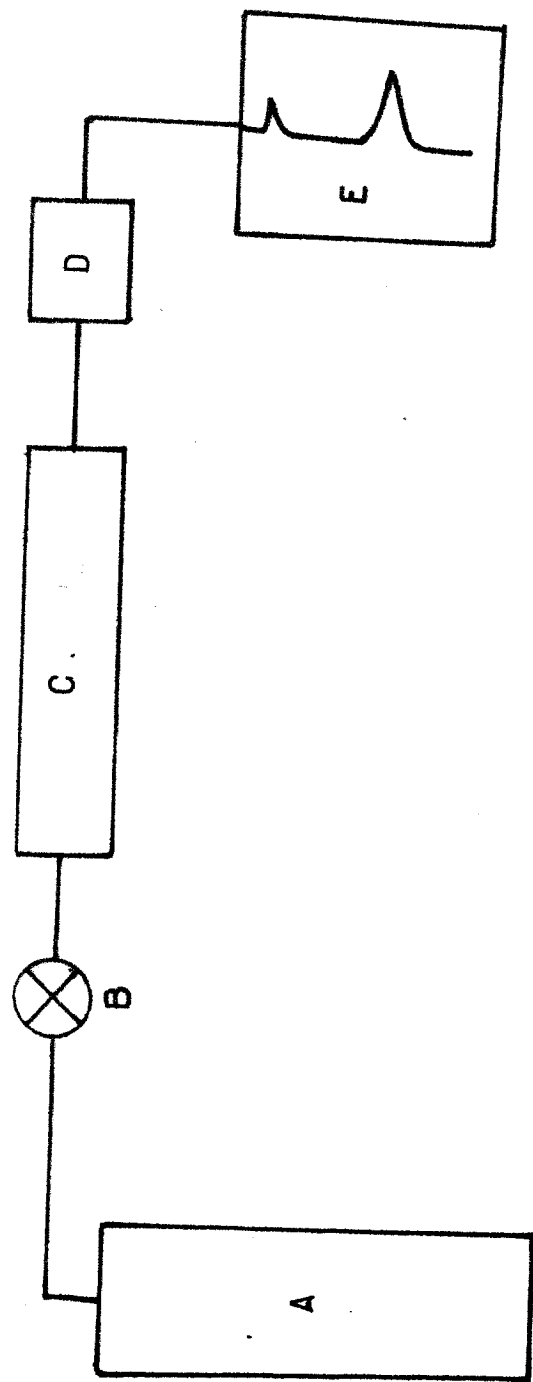


Figure 1 : schéma de principe d'un chromatographe. A: réserve de gaz  
B: Injecteur - C: Colonne - D: Détecteur - E: enregistreur

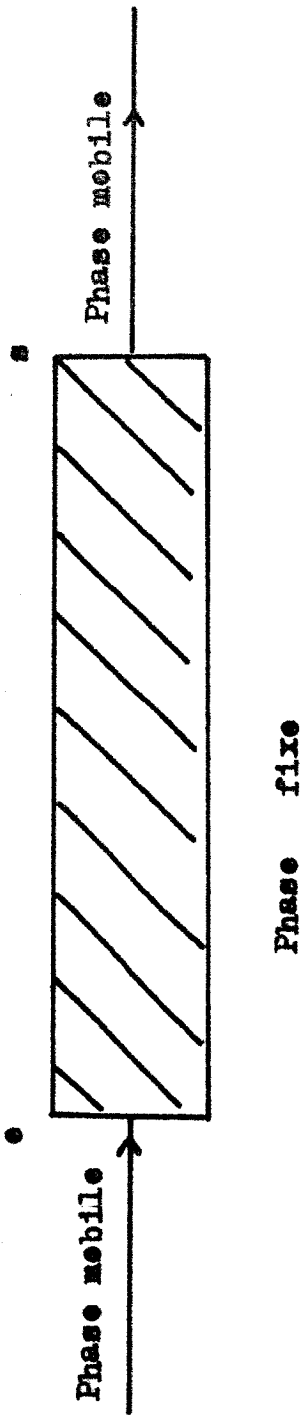


Figure 2 : Colonne chromatographique :

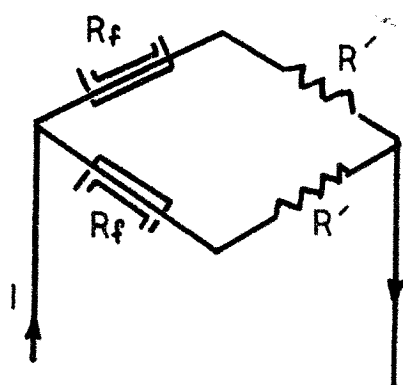


Figure 3 : Détecteur à conductibilité thermique

$I$ : Courant d'alimentation -  $R_f$  : Résistance du fil à sa température moyenne  $t_f$      $R'$  Résistance du fil

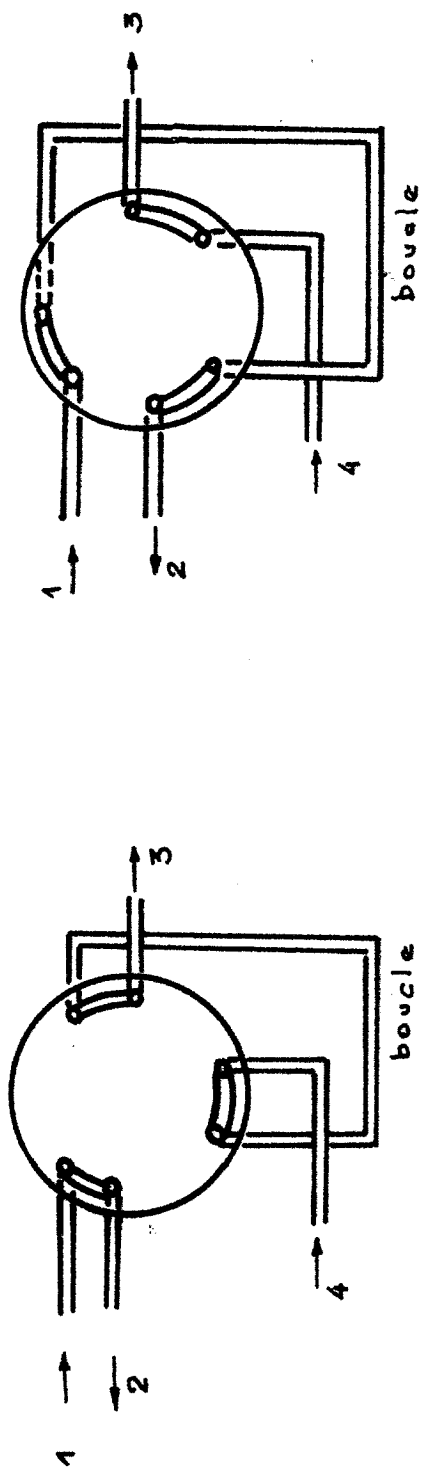


Figure 4 : Schéma d'une vanne à gaz. 1. Entrée du gaz vecteur -

2. Vers la colonne - 3. Sortie de l'échantillon -

4. Entrée de l'échantillon

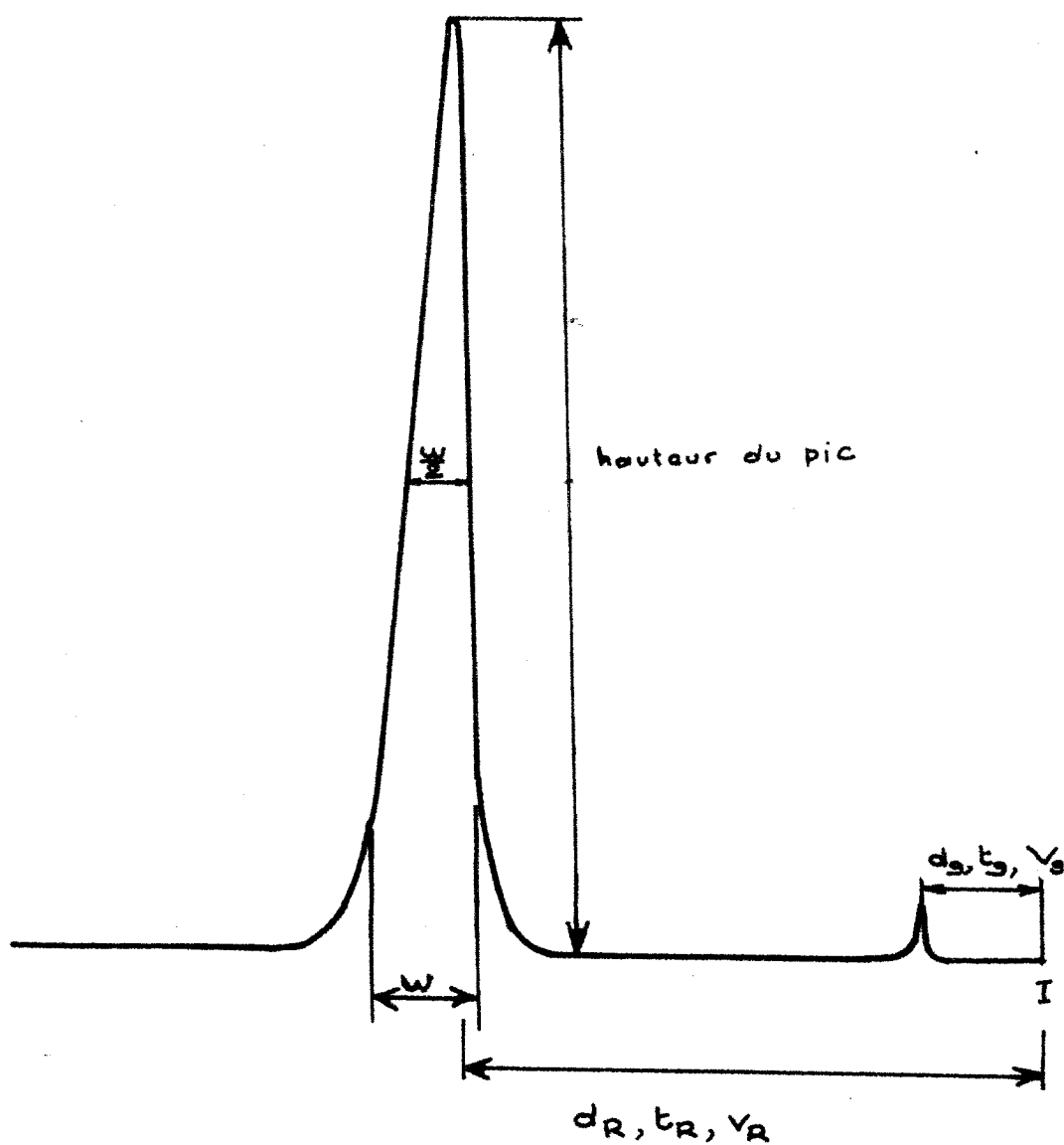


Figure 5 : Chromatogramme et conventions utilisées :

$d_R$  : Distance de rétention corrigée du soluté  
 $t_R$  : Temps de rétention corrigé du soluté -  $V_R$  : Volume de rétention corrigé du soluté -  $t_g$  : Temps de rétention du gaz vecteur -  $I$  : Point d'injection -  $W$  : Largeur du pic -  $W/2$  : Largeur à mi-hauteur du pic

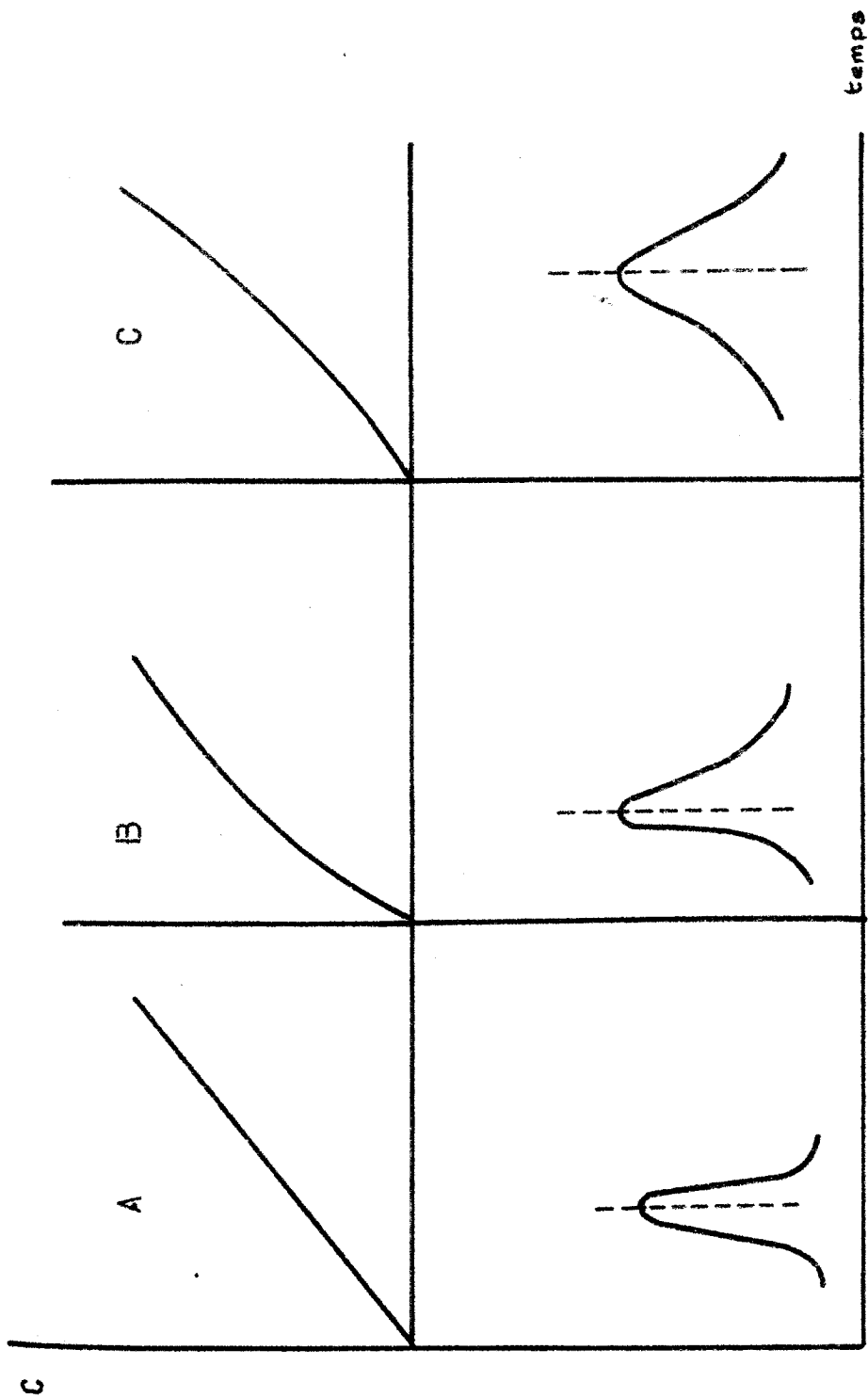


Figure 6 : Influence de la nature de l'isotherme de distribution sur la forme des pics - C : Concentration du soluté dans la phase stationnaire - Nature de l'isotherme  
 Forme du pic résultant.

I I

DEUXIEME PARTIE  
=====

CONDITIONS EXPERIMENTALES  
=====

Dans cette partie nous présentons l'appareillage, le dispositif de séparation, les conditions opératoires et les accessoires qui nous ont permis d'effectuer l'ensemble de nos expériences.

Suivant les paramètres que l'on désire atteindre on peut distinguer celles destinées à la détermination;

- des volumes de rétention
- des HEPT ( $\bar{H}$ )
- des surfaces spécifiques
- et du facteur de résolution

### II.1. Appareil chromatographique

Pour la mesure des volumes de rétention, nous employons un chromatographe Hewlett Packard type 5730 A équipé d'un catharomètre, d'une vanne pour l'injection des gaz, d'un débitmètre à bulle de savon.

Nous lui avons adapté un manomètre destiné à mesurer les pressions du gaz vecteur à l'entrée de la colonne.

Les conditions opératoires seront décrites pour chaque type d'expérience. Le chromatographe a fonctionné avec une température du détecteur de 220°C et avec une température de l'injecteur de 200°C.

### II.2. Colonnes

Nous avons utilisé douze colonnes pour étudier les variations du volume de rétention en fonction du taux d'impré-

gnation pour le support poreux solide et cinq colonnes pour le support inerte à titre de comparaison.

Ces colonnes sont toutes en acier inoxydable et mesurent chacune 1,83m de longueur pour un diamètre interne de 1,9 mm.

Une fois remplies nous les traitons durant vingt quatre heures sous courant d'hélium à une température déterminée, ceci afin d'éliminer les impuretés parasites.

### II.3. Matériaux

Nous avons utilisé deux types de matériaux. Un polymère microporeux : le chromosorb 102 (Johns-manville) et dont les caractéristiques physiques sont les suivantes :

- granulométrie 60 - 80 mesh
- Surface spécifique : 300 - 400 m<sup>2</sup>/g
- Masse volumique : 2,15

Le second matériau est un support inerte : le chromosorb P A.W.D.M.C.S. (Johns - Manville) et possédant les propriétés suivantes :

- Granulométrie 60-80 mesh
- Surface spécifique : 2 m<sup>2</sup>/g
- Densité : 2,3

### II.4. Phase d'imprégnation

Le squalane (Touzart et Matignon) avec une pureté de 99,7 %.

et une densité de 0,81.

#### II.5. Imprégnation des supports

Les supports sont mis en contact avec une solution de la phase stationnaire dans du chloroforme très pur. L'évaporation du solvant se fait à une température inférieure à celle de la phase liquide.

Les pourcentages d'imprégnation en squalane exprimés en poids sont pour le chromosorb 102 :

0 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 5 ; 10 ; 13 ; 15 ; 17 ; 20 ; 25 et 30

et pour le chromosorb P de : 5 ; 10 ; 15 ; 20 et 30

#### II.6. Masse de phase stationnaire

Elle est variable suivant la colonne utilisée.

Ces masses sont pesées avec précision et indiquées dans le tableau 4;

#### II.7. Gaz vecteur : Helium

#### II.8. Solutés

##### II.8.1. Apolaires

Nous avons utilisé les hydrocarbures légers : alcanes et alcènes suivants : Méthane, Ethane, Propane, Propylène, Butane, Isobutane, Butène -1, Butène-cis, Butène-trans, Butadiène, Isobutène.

Ils sont fournis dans des bouteilles de 100 litres et sont d'une pureté supérieure à 99,5 % (air liquide).

### II.8.2. Polaires

Les autres solutés utilisés comportent diverses fonctions organiques. Ces sont des solutés polaires.

Il s'agit de : Ethylbutyrate, Ethylacetate, Chloroforme, Ethanol, Méthanol, Propanol-1, Isopropanol, Propanol-2, Dichlorométhane, Acétonitrile.

### II.9. Intervalle de température

Les températures sont modifiées par paliers de 10°C et sont comprises entre 40 et 100°C. pour les solutés apolaires et une seule température pour les solutés polaires : 100°C.

### II.10. Injections

Nous injectons à l'aide d'une vanne à gaz pour les solutés gazeux par fraction de 0,5 cm<sup>3</sup> et à l'aide d'une seringue pour les solutés liquides.

### II.11. Mesures

#### II.11.1. Grandeurs de rétention

Afin d'éviter d'éventuelles erreurs dans la détermination des volumes de rétention, nous avons effectué trois injections pour chaque soluté. La reproductibilité des pics étant ainsi vérifiée, on prend une valeur moyenne de la mesure. On s'assure également que la quantité injectée est la même en observant la hauteur des pics. Le débit du gaz vecteur est de 30 ml/mn.

### II.11.2. HEPT (H)

Pour les expériences concernant la HEPT, nous avons utilisé les mêmes colonnes que celles qui ont servi à la détermination des volumes de rétention précédents. Pour la mesure des largeurs à mi-hauteur des pics, nous avons utilisé une loupe.

D'autre part, nous avons fait varier le débit du gaz vecteur. Les débits mesurés et exprimés en  $\text{cm}^3/\text{mn}$  sont les suivants : 10 ; 13; 15; 17; 20,23;25,27;30;35 et 40. Enfin, nous avons noté pour chaque débit, la pression à l'entrée de la colonne. Les solutés sur lesquels ont porté ces expériences sont le : cis et le transbutène pour les températures de 50, 70 et 90 °C;

### II.11.3. Facteur de résolution

Nous avons utilisé des colonnes en cuivre avec des taux d'imprégnation en squalane de : 0; 0,5 ;1 ; 1,5; 5; 10 et 15. %.

- échantillons : cis et transbutène
- débit du gaz vecteur : 44ml/mn
- longueur de la colonne : 2 m
- diamètre : interne : 4mm externe : 6 mm

### II.11.4. Surfaces spécifiques

L'appareil utilisé est un sorptomètre Perkin. Elmer Type 212 D. La méthode consiste à prélever et peser trois échantillons sur chaque support avec un taux d'imprégnation

déterminé. A l'aide d'un planimètre on effectue au moins trois mesures sur les pics d'adsorption pour chaque échantillon.

Tableau 5 : Valeurs des surfaces spécifiques pour différents taux d'imprégnation

% squalane en (en masse)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30
surface spécifique ( $m^2/g$ )	300	272	248	225	208	195	183	171	160	149	139	130	122	115	108	100	60	10

I I I

TROISIEME PARTIE

VARIATION DES VOLUMES DE RETENTION

AVEC

LE TAUX D'IMPREGNATION

### III.1. Courbes représentatives $V_R/W_S = f (W_L/W_S)$

A partir des expériences mentionnées dans la partie précédente, nous avons mesuré les volumes de rétention pour chacun des solutés injectés, et, nous les avons corrigés par ceux du gaz vecteur.

On introduit la substance à l'état gazeux à l'entrée de la colonne.

Cette substance est plus ou moins retenue et entraînée à travers la colonne par le gaz vecteur;

Dans le cas le plus général, la substance se comporte comme un adsorbant et un soluté. En effet, la colonne est le siège d'un phénomène d'adsorption à la surface du chromosorb et du squalane, et aussi d'un phénomène de dissolution au sein du squalane.

Le volume de rétention  $V_R$  est alors une grandeur additive [61,62].

Pour un support inerte tel que le chromosorb P, le volume de rétention s'exprime par la relation :

$$V_R = K_L V_L + K_A A_L \quad (52)$$

En tenant compte de l'adsorption à l'interface support solide- liquide stationnaire possible avec les adsorbants à surfaces spécifiques non négligeables, Conder [63] puis Komaita [64] ajoutent un troisième terme à l'équation (52) . Suivant leur notation nous pouvons écrire :

$$V_R = K_L V_L + K_A A_L + K_S A_S \quad (53)$$

ou encore en utilisant le volume de rétention par unité de masse de support.

$$V_R/W_S = K'_L W_L/W_S + K_A \sigma_L + K_S \sigma_S \quad (54)$$

Le tracé des courbes  $V_R/W_S = f(W_L/W_S)$  pour tous les solutés polaires et apolaires, donne un résultat remarquable.

En effet, quel que soit le soluté injecté et la température utilisée, ces courbes présentent un minimum qui ont une abscisse commune correspondant à un taux d'imprégnation de 13 % de squalane (fig.7 et 8) pour les apolaires à deux températures différentes et fig.9 pour les polaires à 100 C°.

Pour de faibles taux d'imprégnation, on observe une décroissance rapide des volumes de rétention caractéristique d'une diminution importante de l'adsorption et concrétisée par une réduction de la trainée des pics fig. 10-11

Au delà du minimum,, la croissance du volume de rétention indique que le phénomène de partage est prédominant [65] [66].

Une croissance analogue se rencontre en effet avec un support très peu adsorbant le chromosorb P. fig 12 et 13

Pour le chromosorb P,  $V_R/W_S$  varie linéairement dans tout le domaine d'imprégnation fig.14

### III. 3. Graphes $V_R/W_L = f(W_S/W_L)$

Parallèlement, le tracé des graphes

$V_R/W_L = f(W_S/W_L)$  fait apparaitre pour chaque adsorbat, quatre segments de droite, à ordonnée négative. Les trois points de rupture de pente ont même abscisse, quelque soient l'adsorbat

et la température : fig(15 à 18)

On note seulement que les valeurs des pentes des différentes droites sont plus élevées lorsque le soluté est polaire, ce qui est conforme aux valeurs plus grandes des constantes d'adsorption [67]. Le premier segment correspondrait à l'imprégnation d'une zone très adsorbante par une couche monomoléculaire de squalane, le second à l'imprégnation d'une zone moins adsorbante.

A la deuxième rupture de pente, le polymère serait entièrement recouvert par une couche monomoléculaire et elle correspond au minimum de la courbe représentative de la fonction  $V_R/W_S = f (W_L/W_S)$ .

En deçà de cette rupture de pente, le phénomène de partage interviendrait au sein des couches de squalane se superposant à la couche monomoléculaire (zones 3 et 4).

Figure 7 : Variation de la fonction  $V_R/W_S = f(W_L/W_S)$  pour les solutés apolaires 1. Transbutène - 2.:Butadiène - 3: butane - 4 : Ethane Température 70°C : support: chromosorb 102

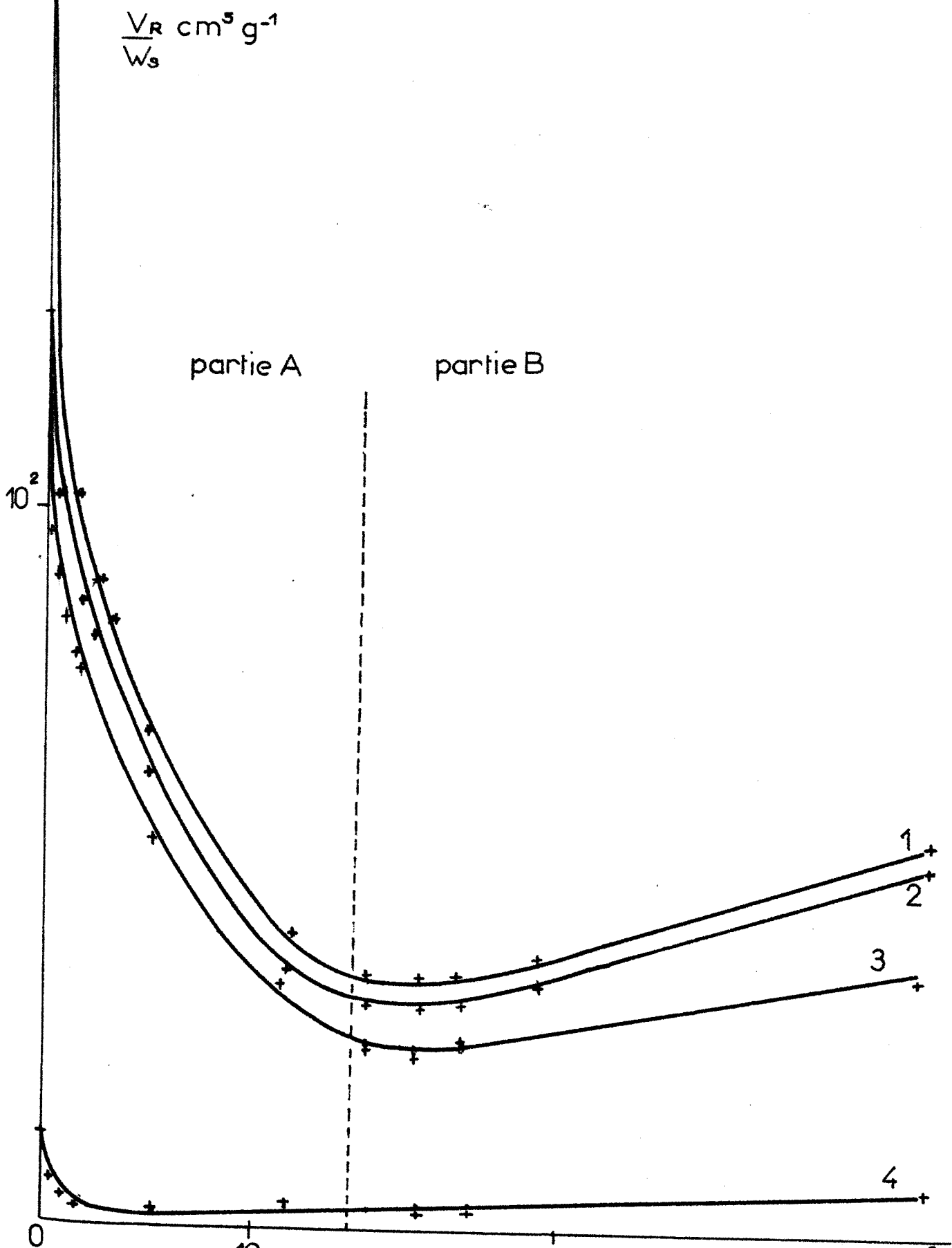


Figure 8 : Variation de la fonction  $V_R/W_S=f(W_L/W_S)$  pour les solutés apolaires : 1: Cisbutène - 2: Isobutane - 3 : Propylène - 4: Propane - Température 90°C : support chromosorb 102

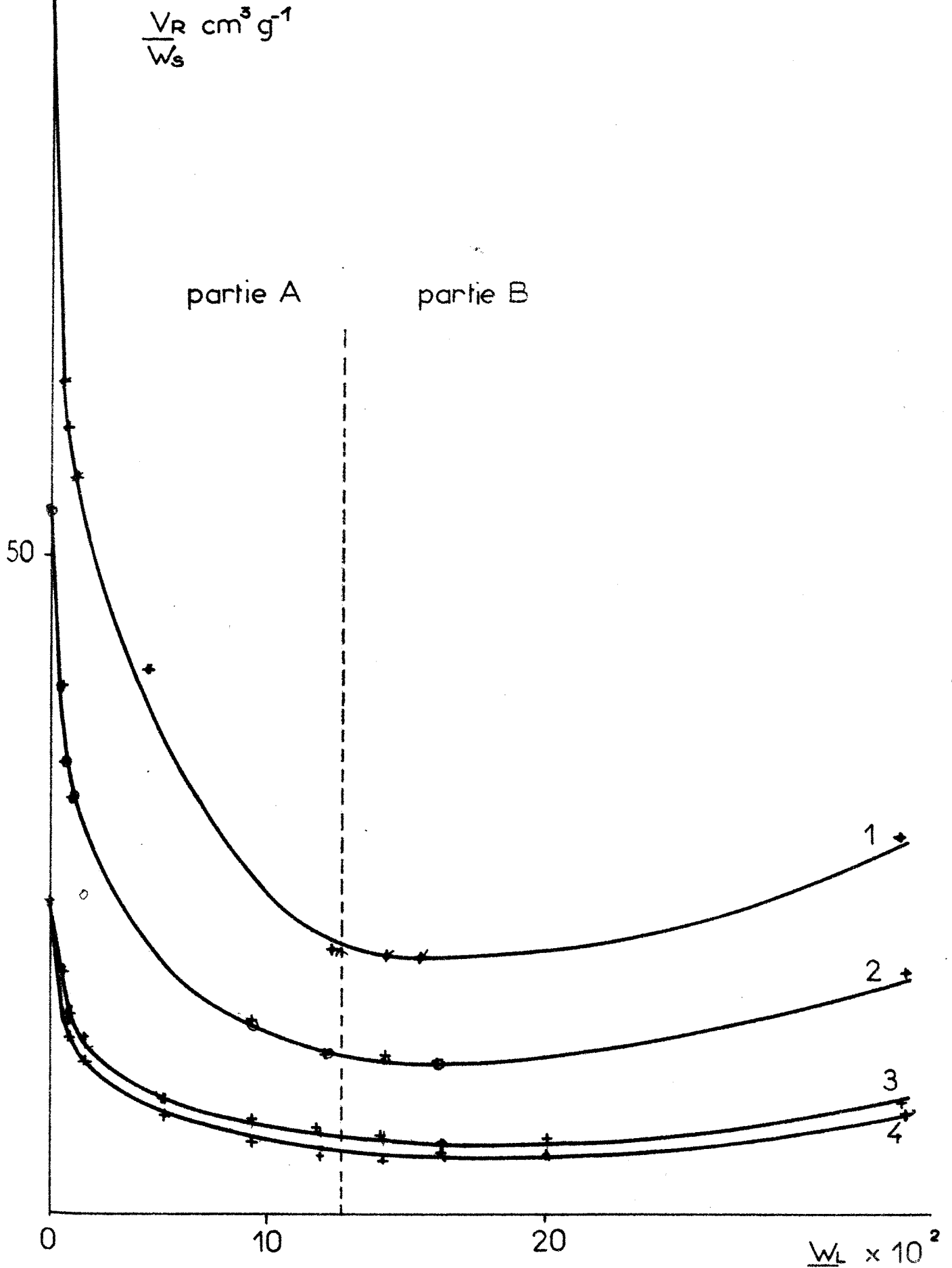


Figure 9 : Variation de la fonction  $\frac{V_R}{W_S} = f\left(\frac{W_L}{W_S}\right)$  pour les solutés polaires. 1 : Ethylacétate - 2 : Propanol - 3 : Isopropanol - 4 : Ethanol. Température 100°C : support: chormosorb 102

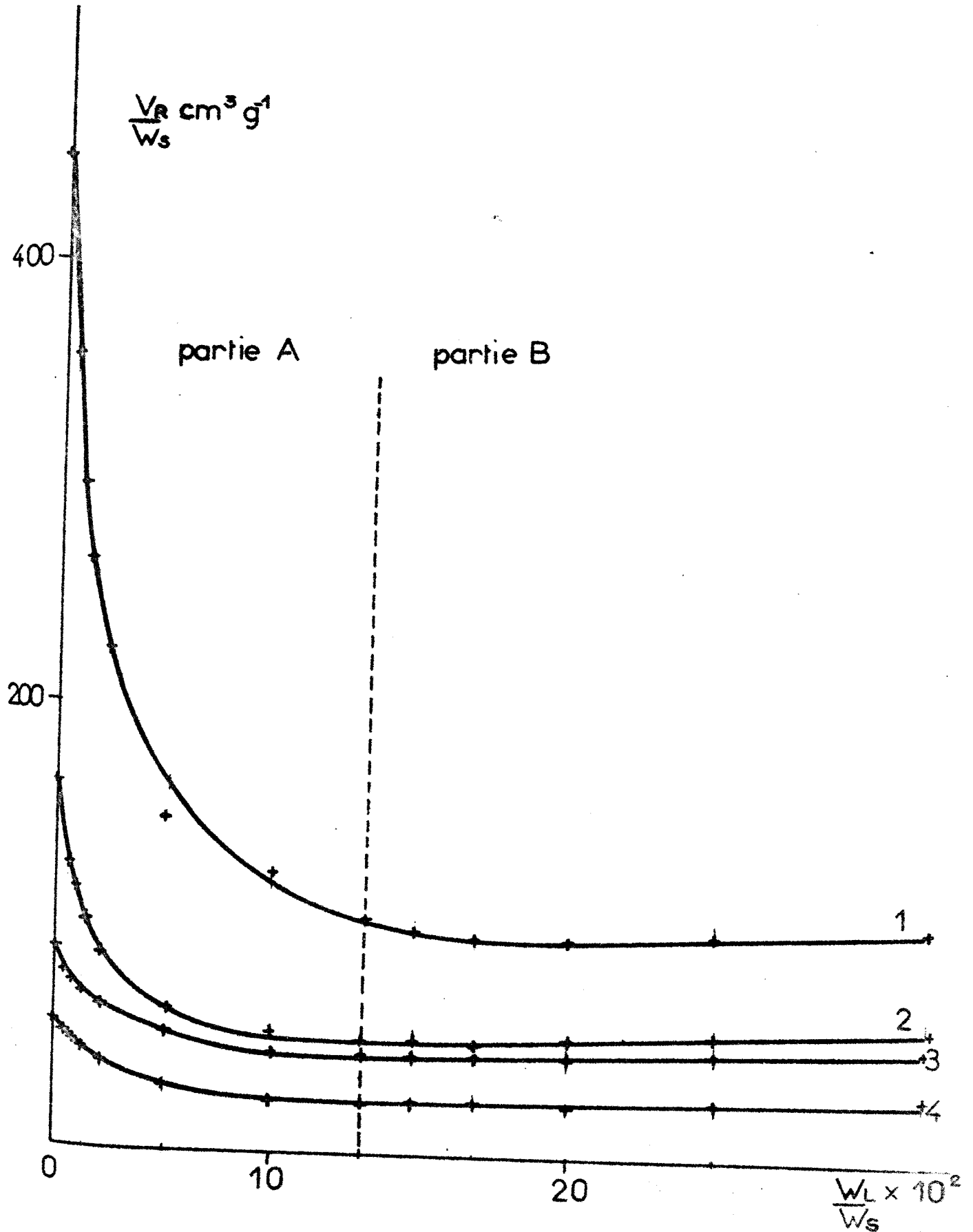


Figure 10 : Allure du pic du Cisbutène à a) 0% en squalane  
Température 70°C - débit du gaz vecteur : 30CC/mn

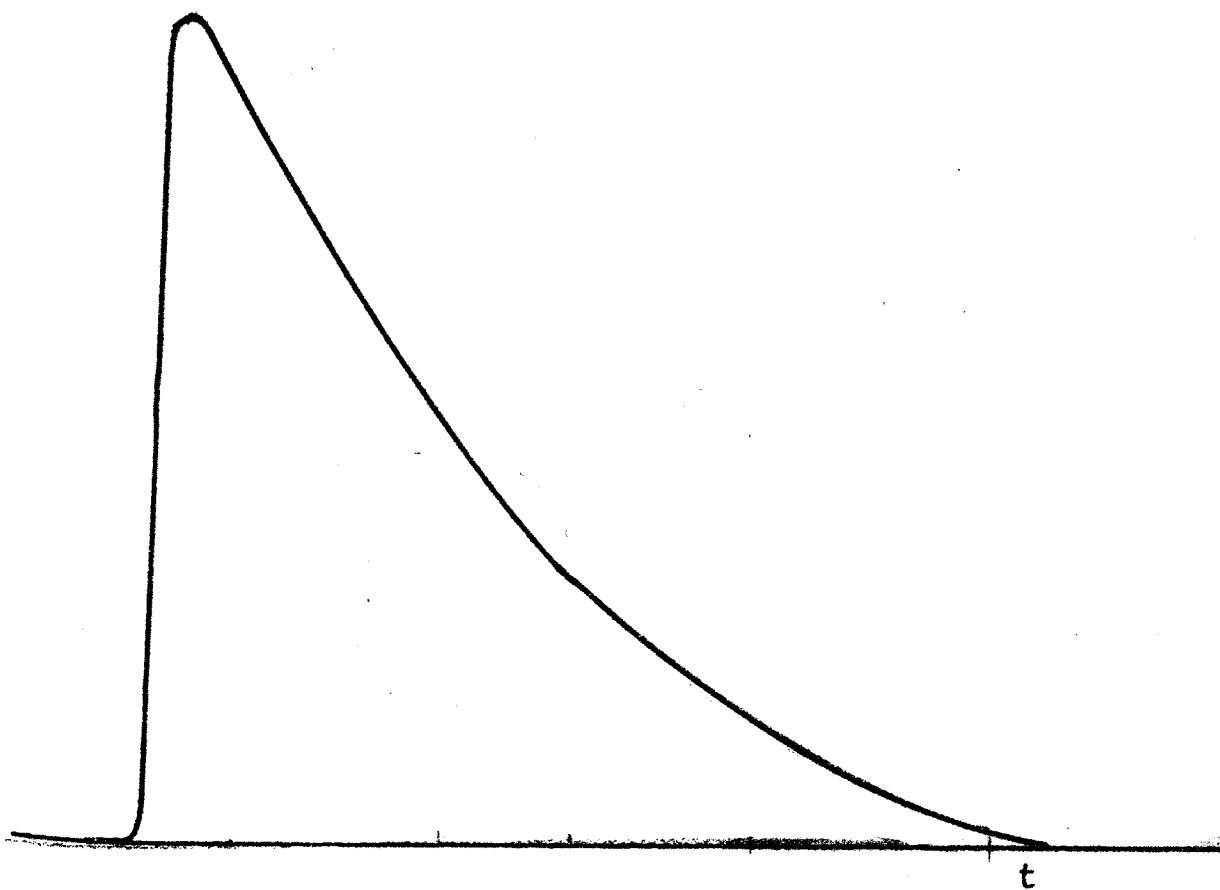


figure 11 Allure du pic du Cisbutène à 0,5% en squalane  
70°C débit du gaz vecteur 30 CC/mn

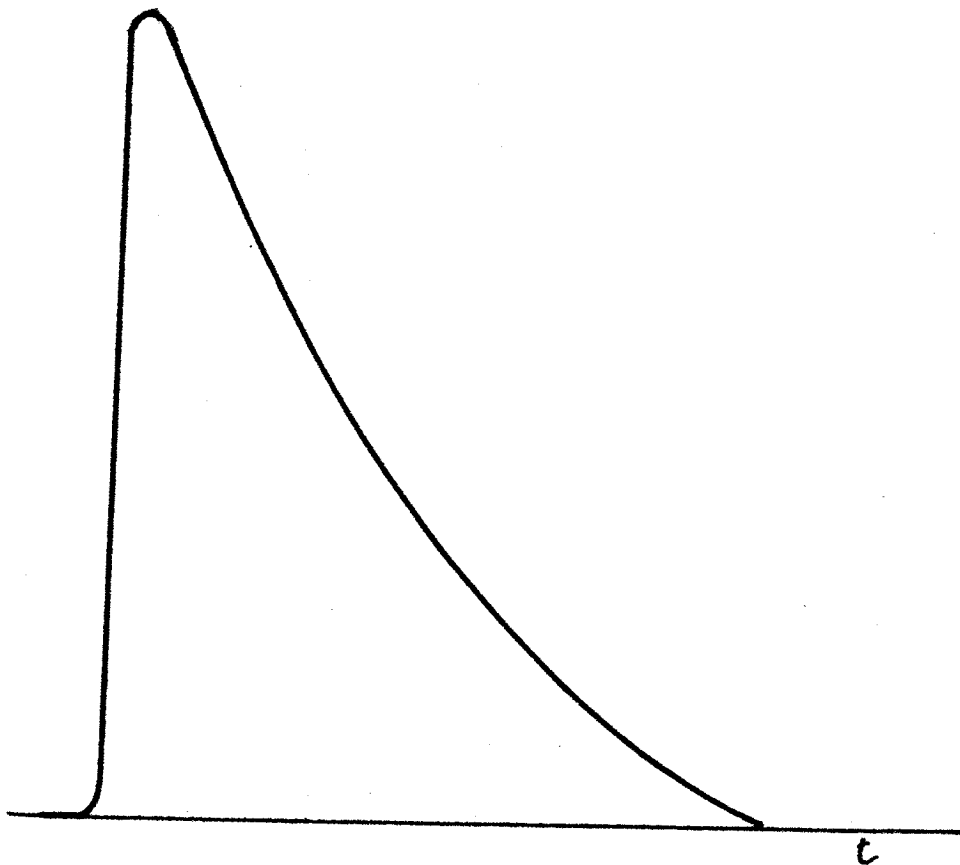


Figure 12 : Variation de la fonction  $V_R/W_S = f(W_L/W_S)$  sur le chromosorb P pour les solutés polaires:

- 1 : Méthanol - 2 : Ethanol - 3 : Isopropanol -  
 4 : Dichlorométhane - 5 : Acétonitrile - 6 : Acétone  
 7 : Propanol - 8 : Chloroforme - 9 : Ethylacétate  
 10 : Ethylbutyrate . Température 100°C.

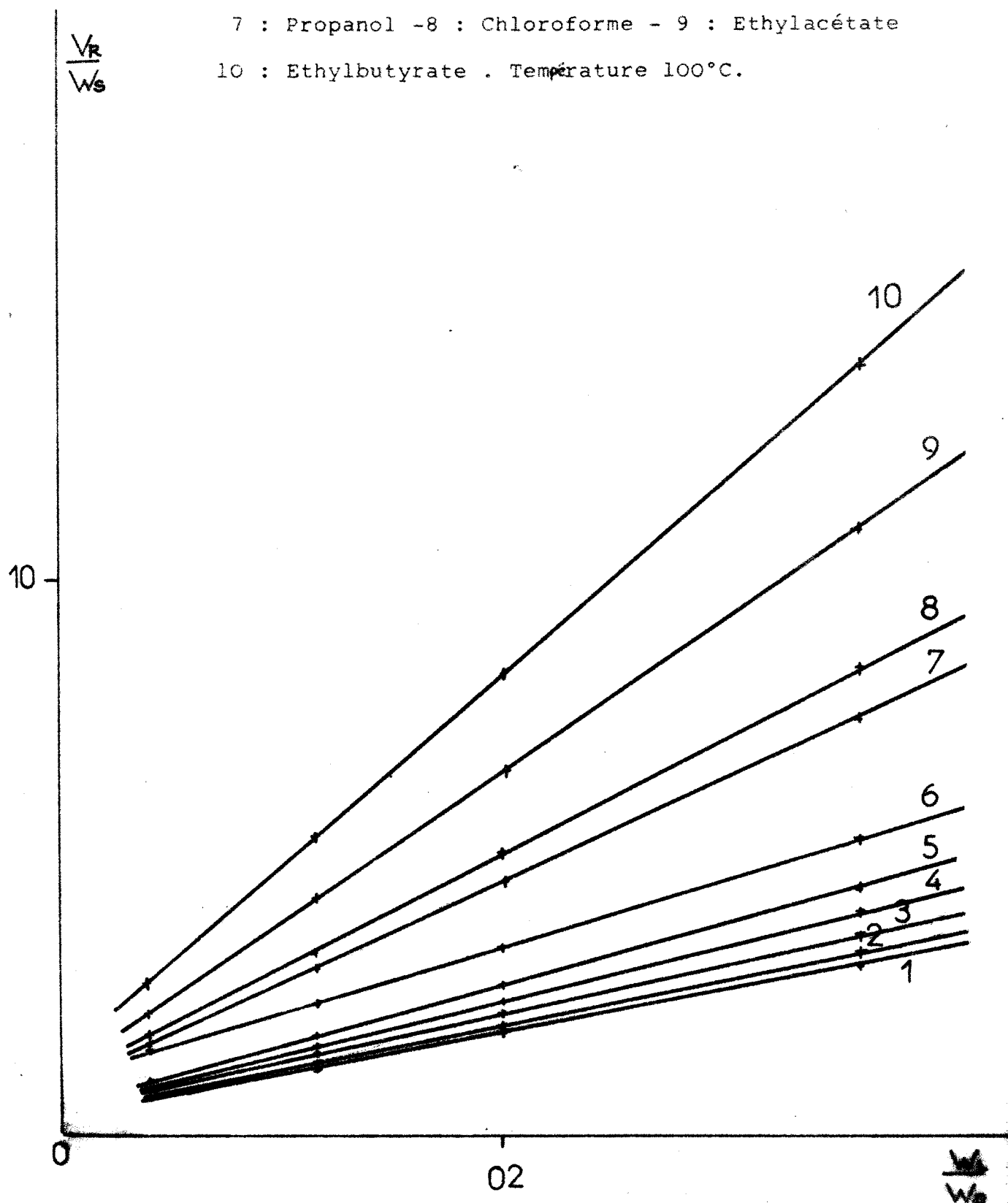


Figure 13 : Variation de la fonction  $\text{Log}V_R$  avec le pourcentage massique de squalane sur le :

Chromosorb 102 : 1 : Ethylbutyrate 2: Dichlorométhane

3 : Acétonitrile - 4 : n Butane - 5 : Propane.

Chromosorb P : 1': Dichlorométhane - 2': Propane

3' : Ethane . Température  $100^\circ\text{C}$ .

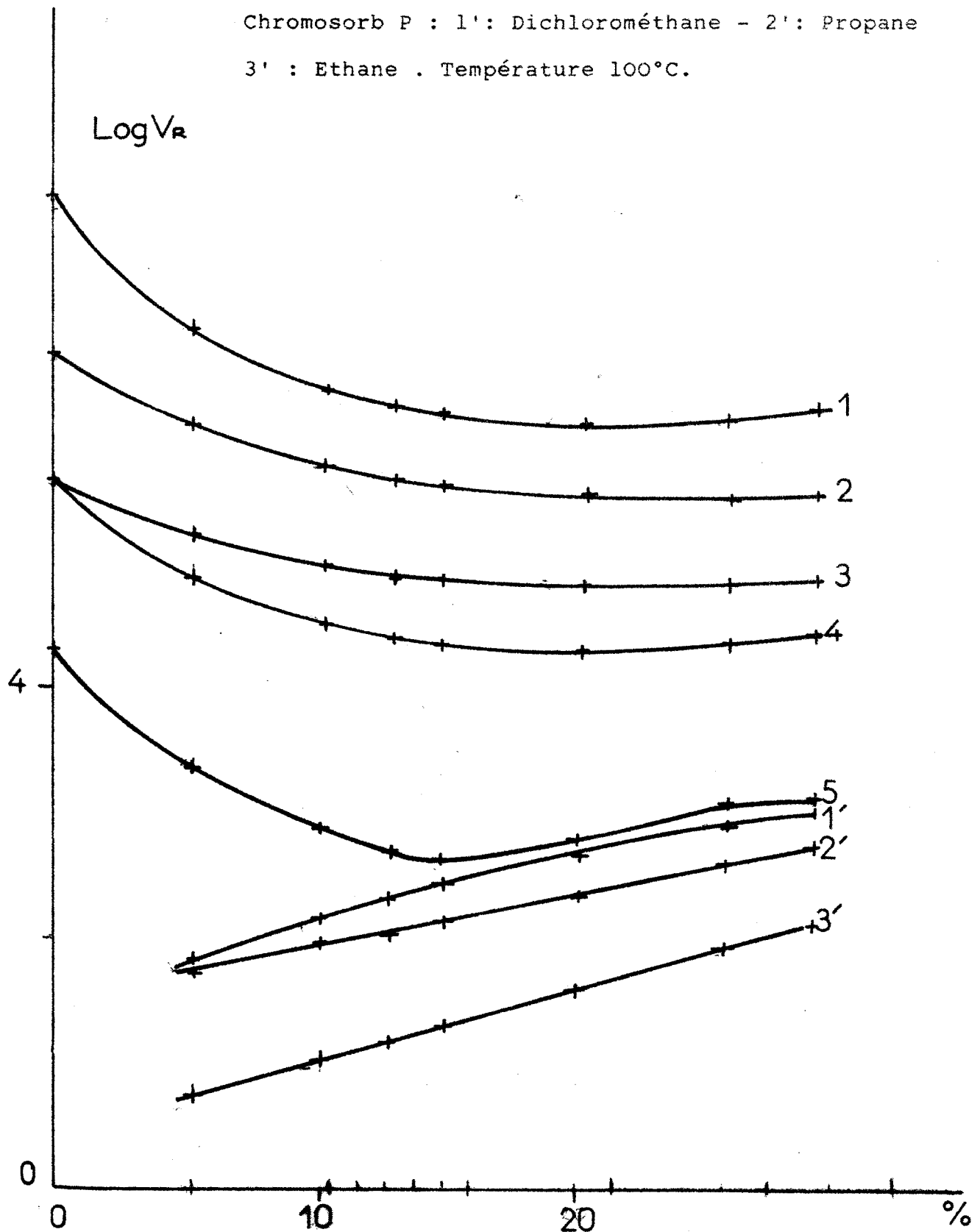


Figure 14 : Variation de la fonction  $V_R/W_S = f(W_L/W_S)$  pour les solutés apolaires : 1: Cisbutène - 2 : Transbutène  
 3 : n-Butène - 4 : Butène -1 - 5: isobutane -  
 6 : Propane . Température 70°C : support:chromosorb P

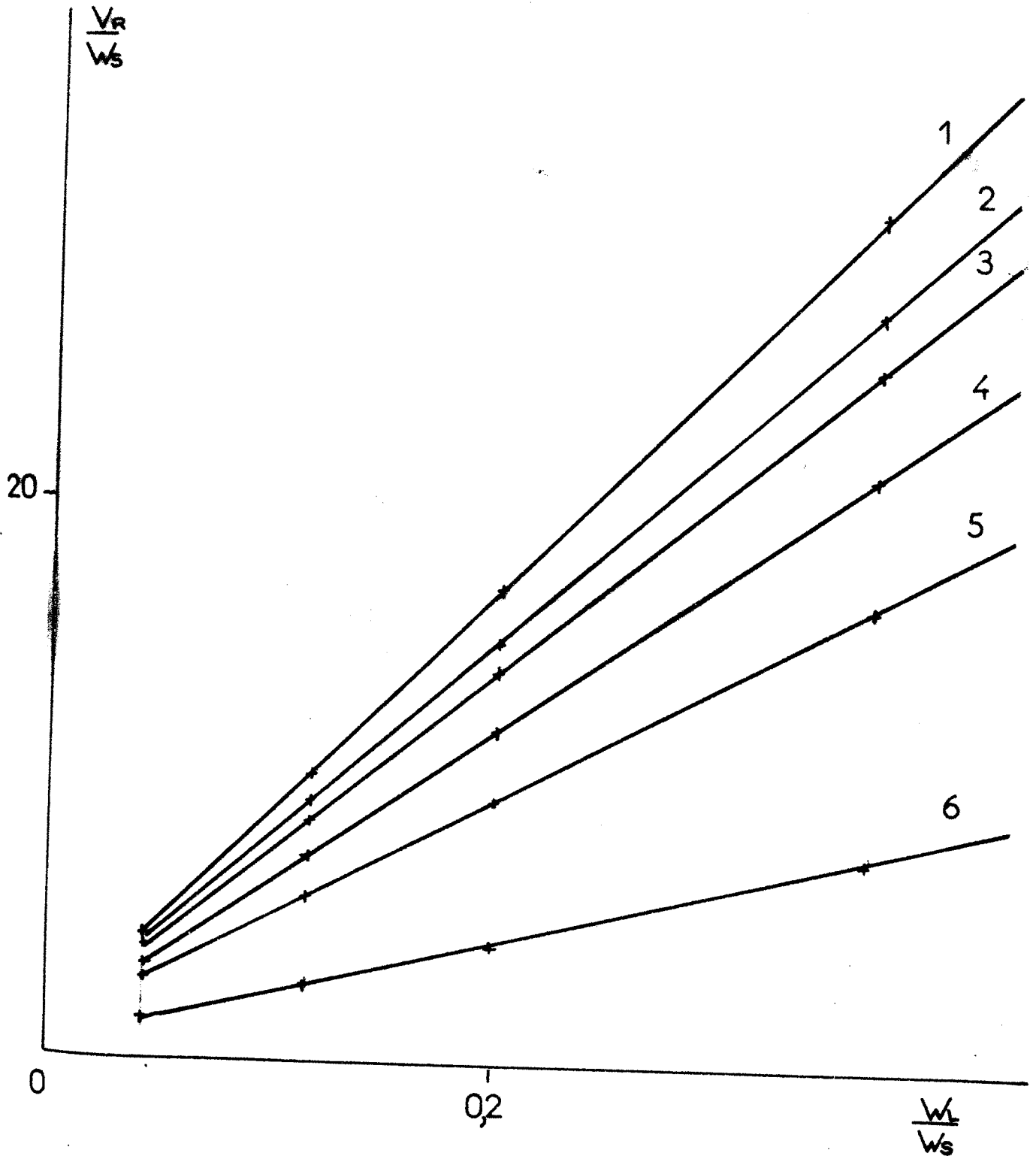


Figure 15a : Variation du graphe  $V_R/W_L = f(W_S/W_L)$  pour les solutés apolaires: 1 : **butadiène** - 2 : Butène -1 -  
 3 : Isobutène - 4 : Isobutane - 5: Propane.  
 Température 50°C. support : chromosorb I02

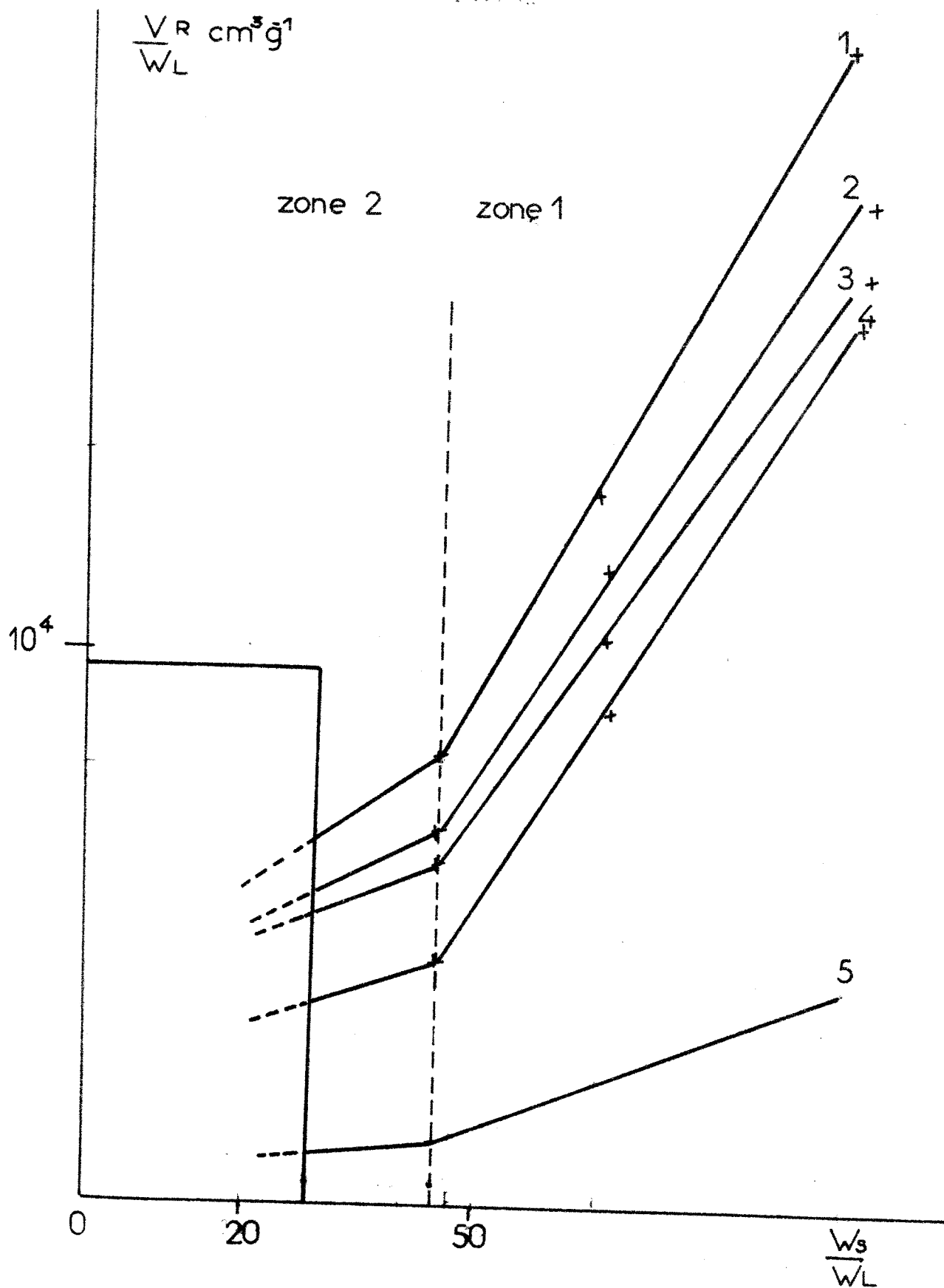


figure 15b

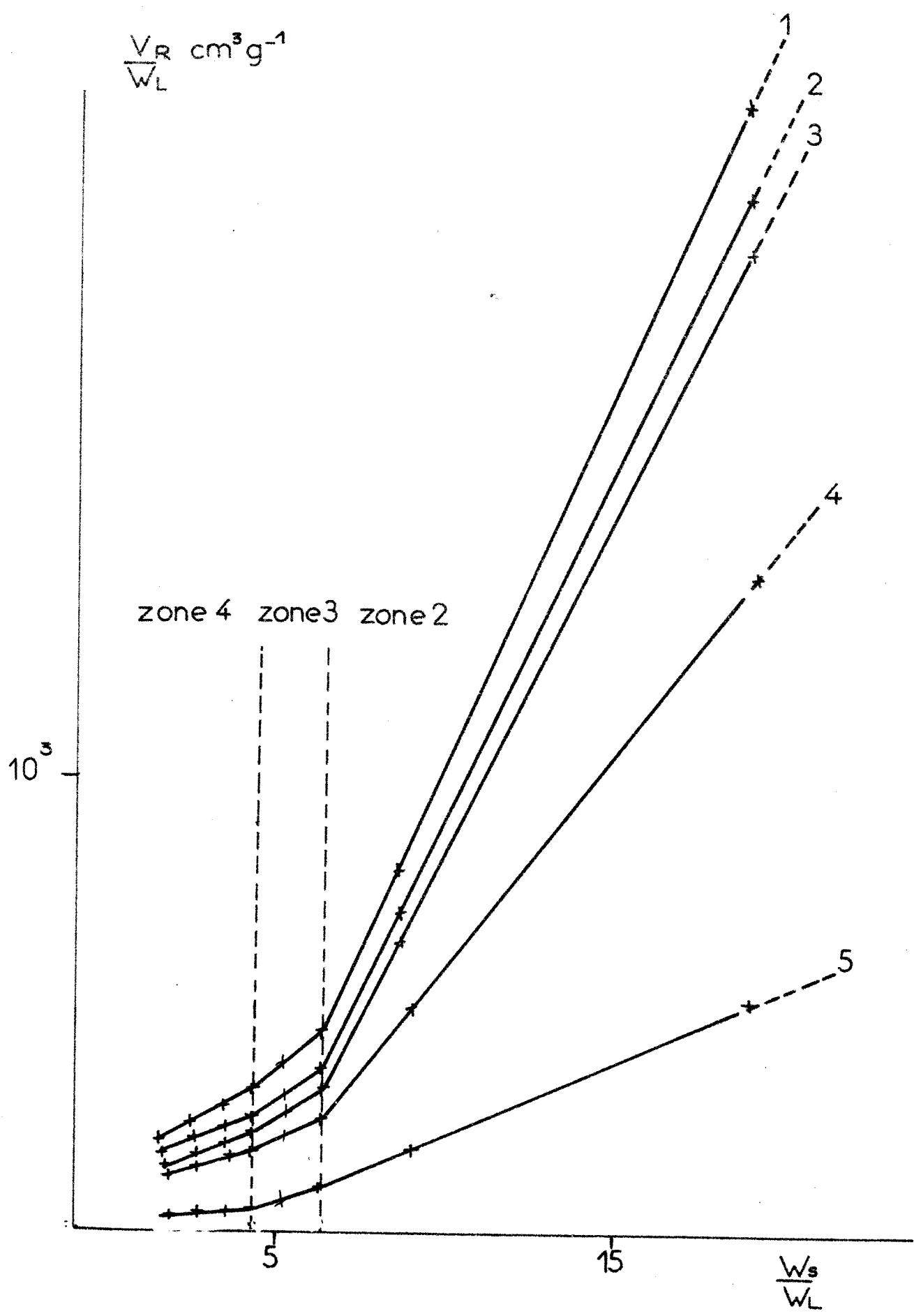


Figure 16a: Variation du graphe  $V_R/W_L = f(W_S/W_L)$  pour les solutés apolaires : 1 : transbutène - 2 : Butadiène - 3 : Butène - 4 : Butane - 5: Propène - 6 Ethane. Température 70°C support:chromosorb 102

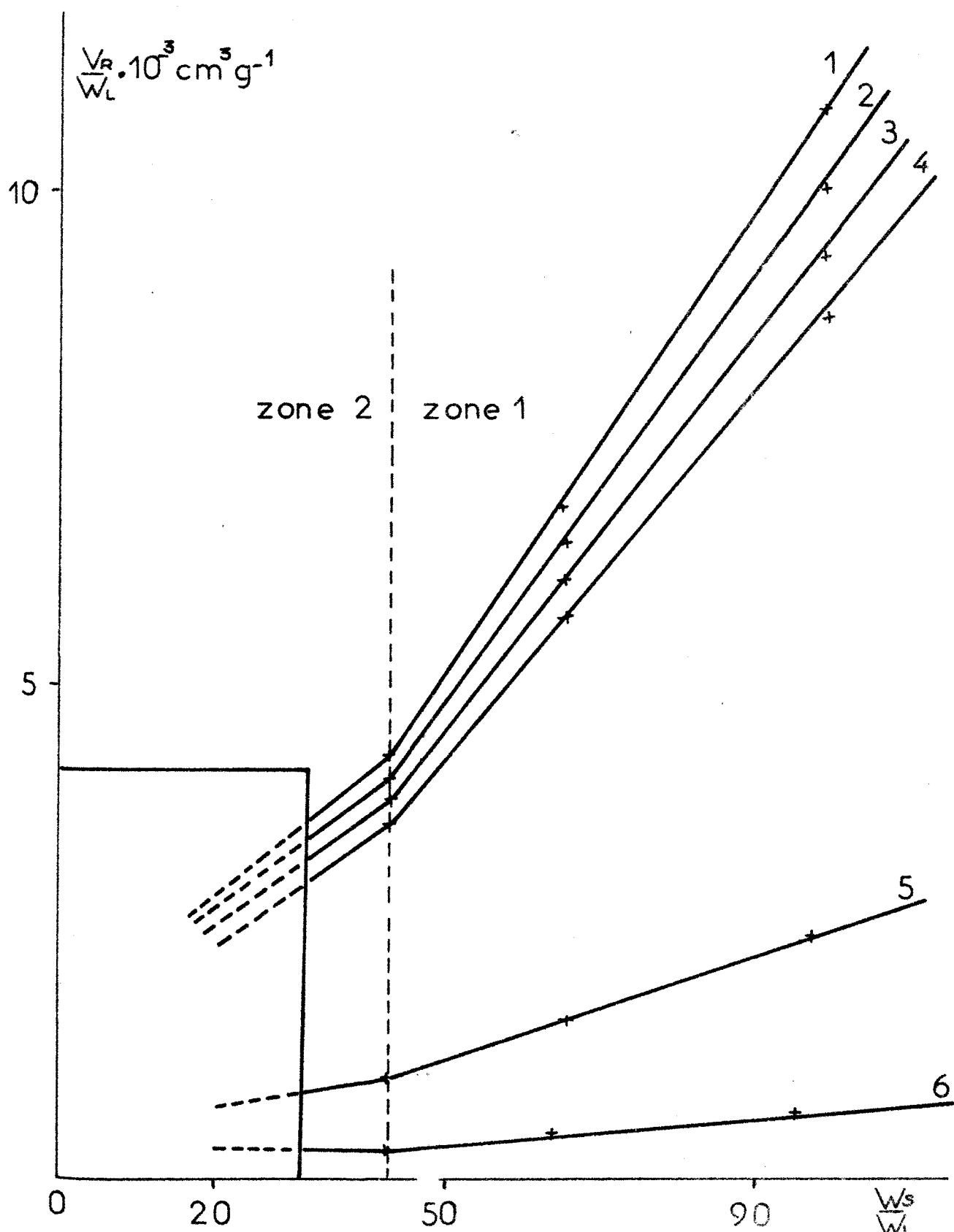


figure 16b

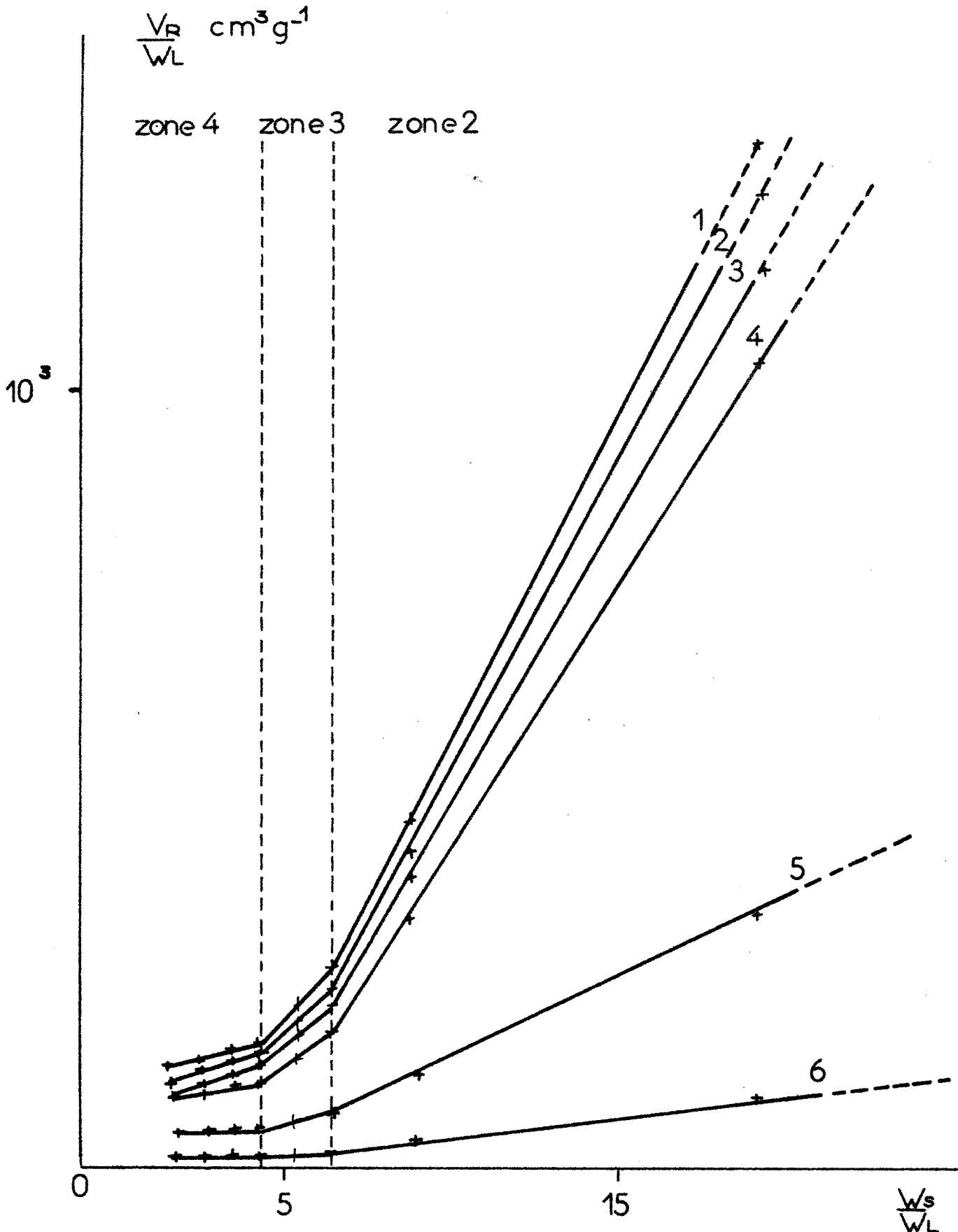


Figure 170 : Variation du graphe  $V_R/W_1 = f(W_S/W_L)$  pour les solutés apolaires. 1: Butadiène - 2: Butène -1 - 3: Isobutène  
4: Isobutane - 5: Propane - 6: Ethane - Température 90°C support:chromosorb 102

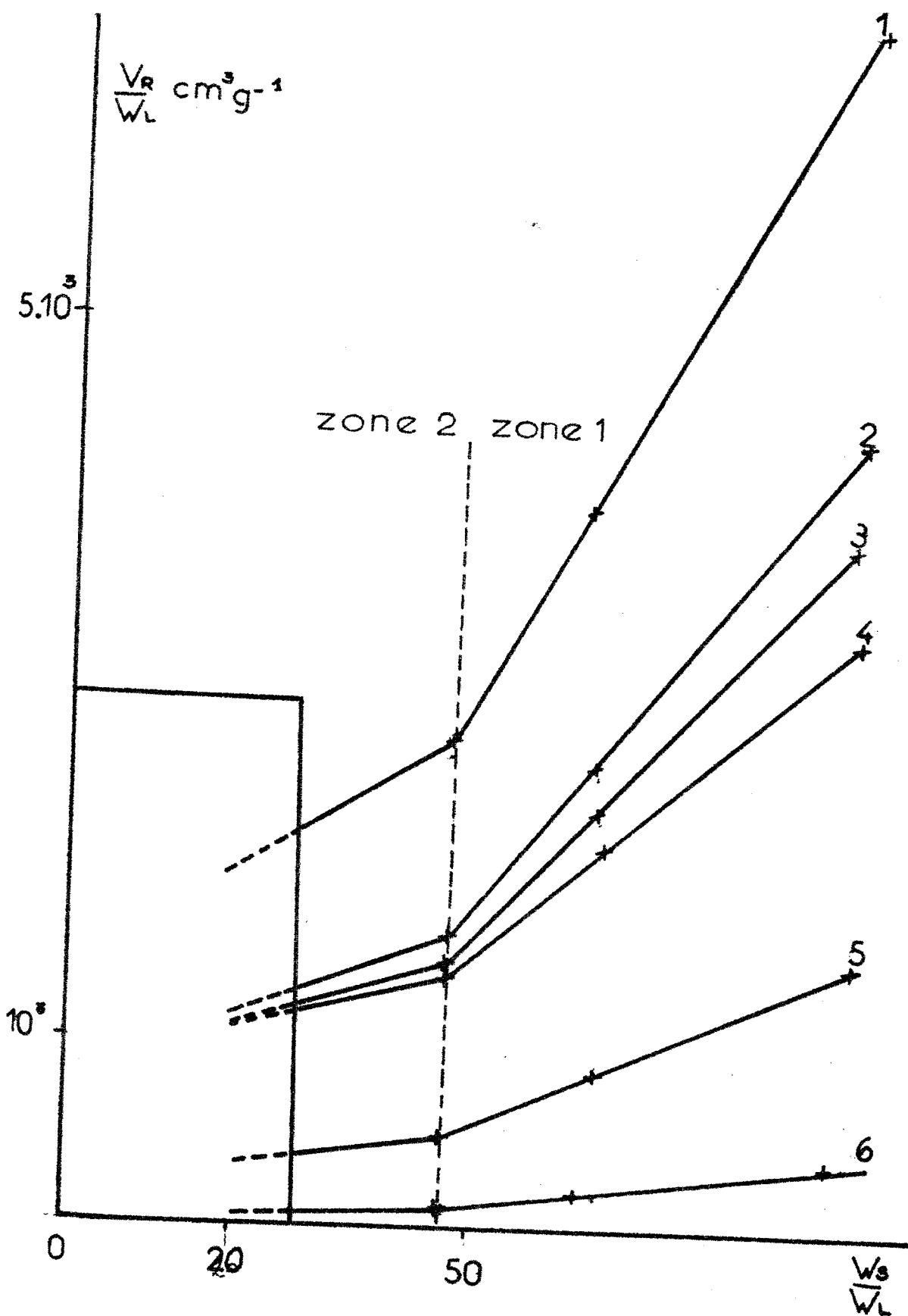


figure 17b.

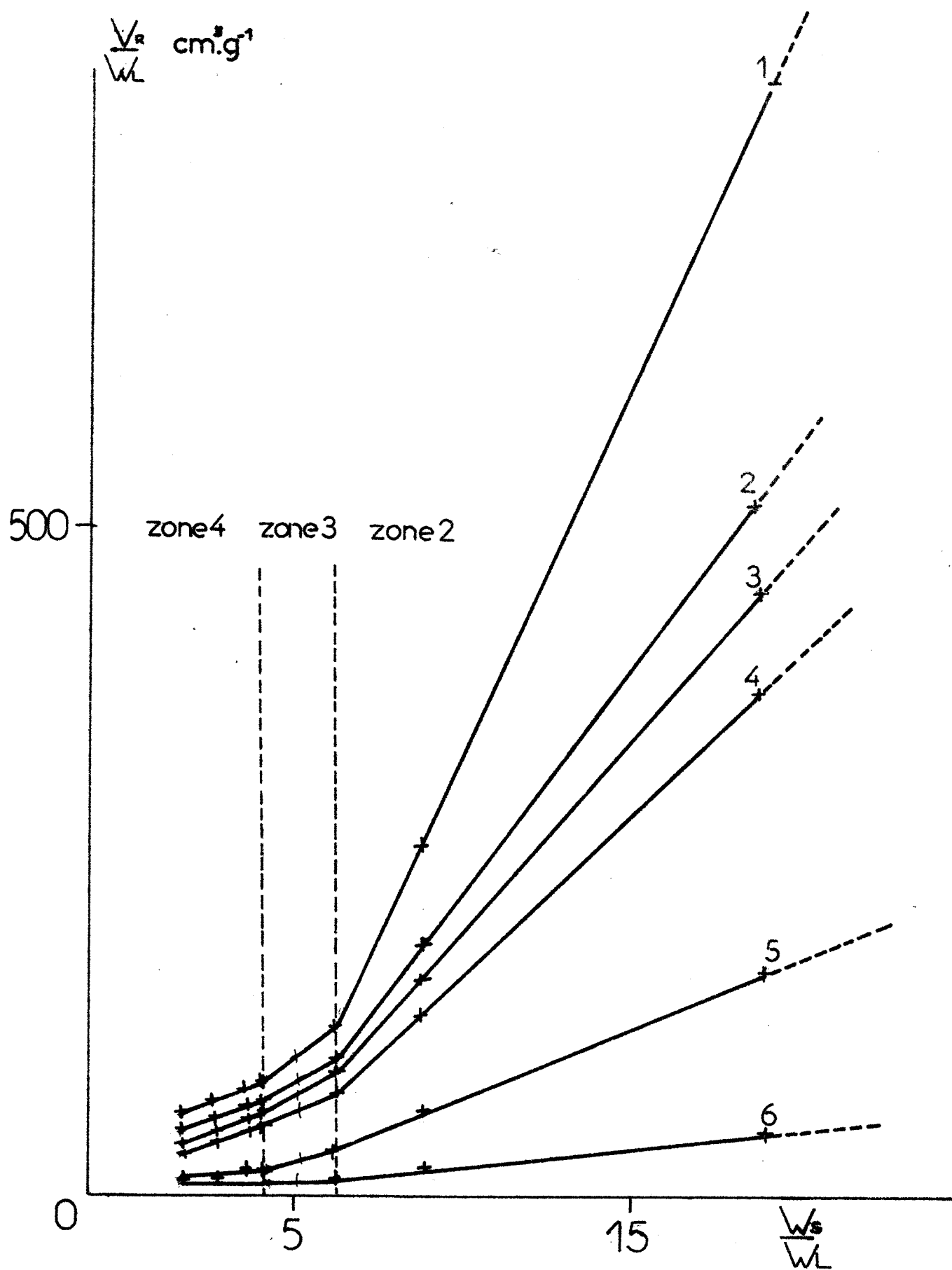


Figure 180:

Variation du graphe  $V_R/W_L = f(W_S/W_L)$  pour les solutés polaires : 1: Ethylacetate - 2: Chloroforme - 3: Isopropanol - 4: Acétonitrile - 5: Ethanol  
 Température 100°C. : support:chromosorb 102

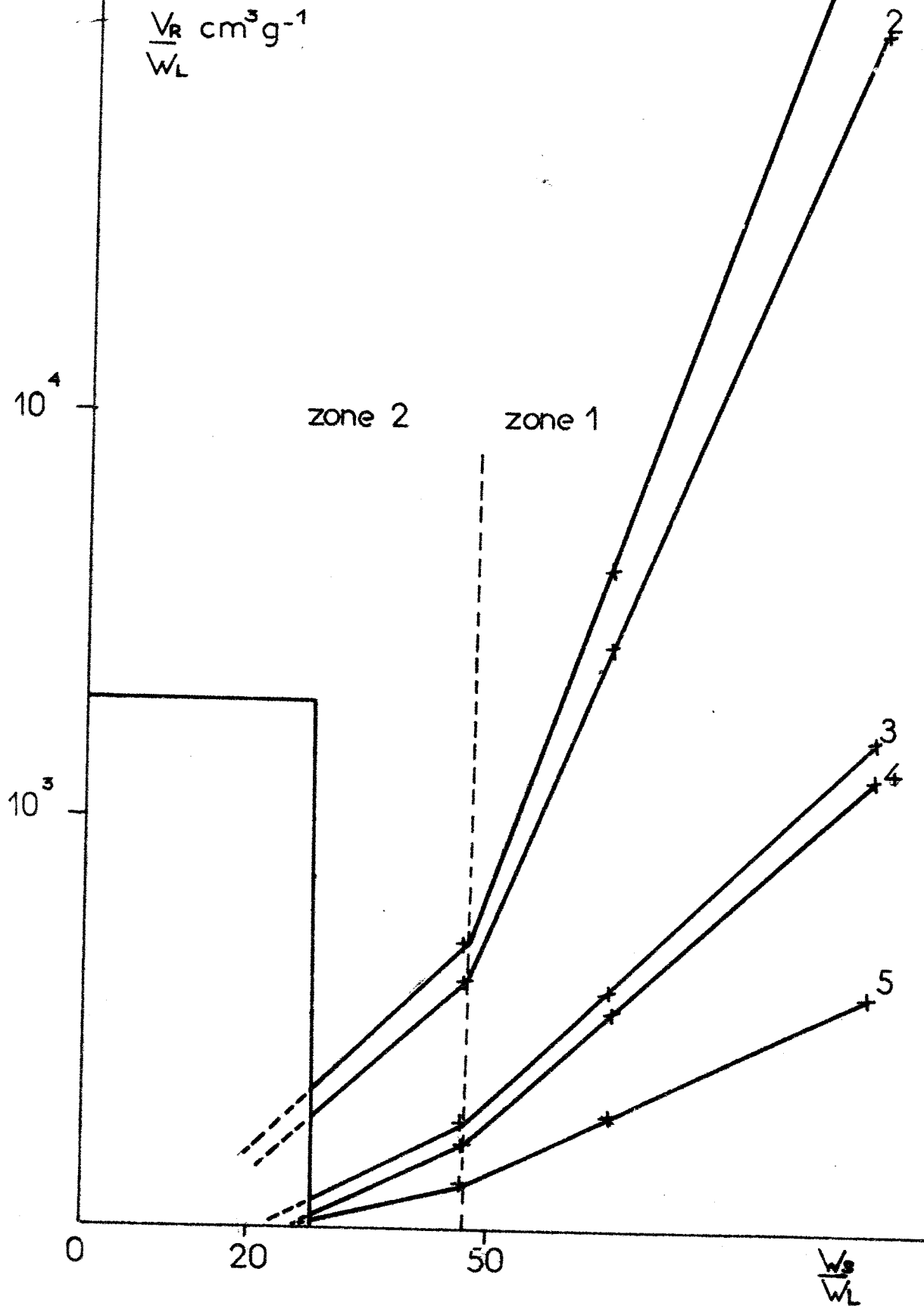
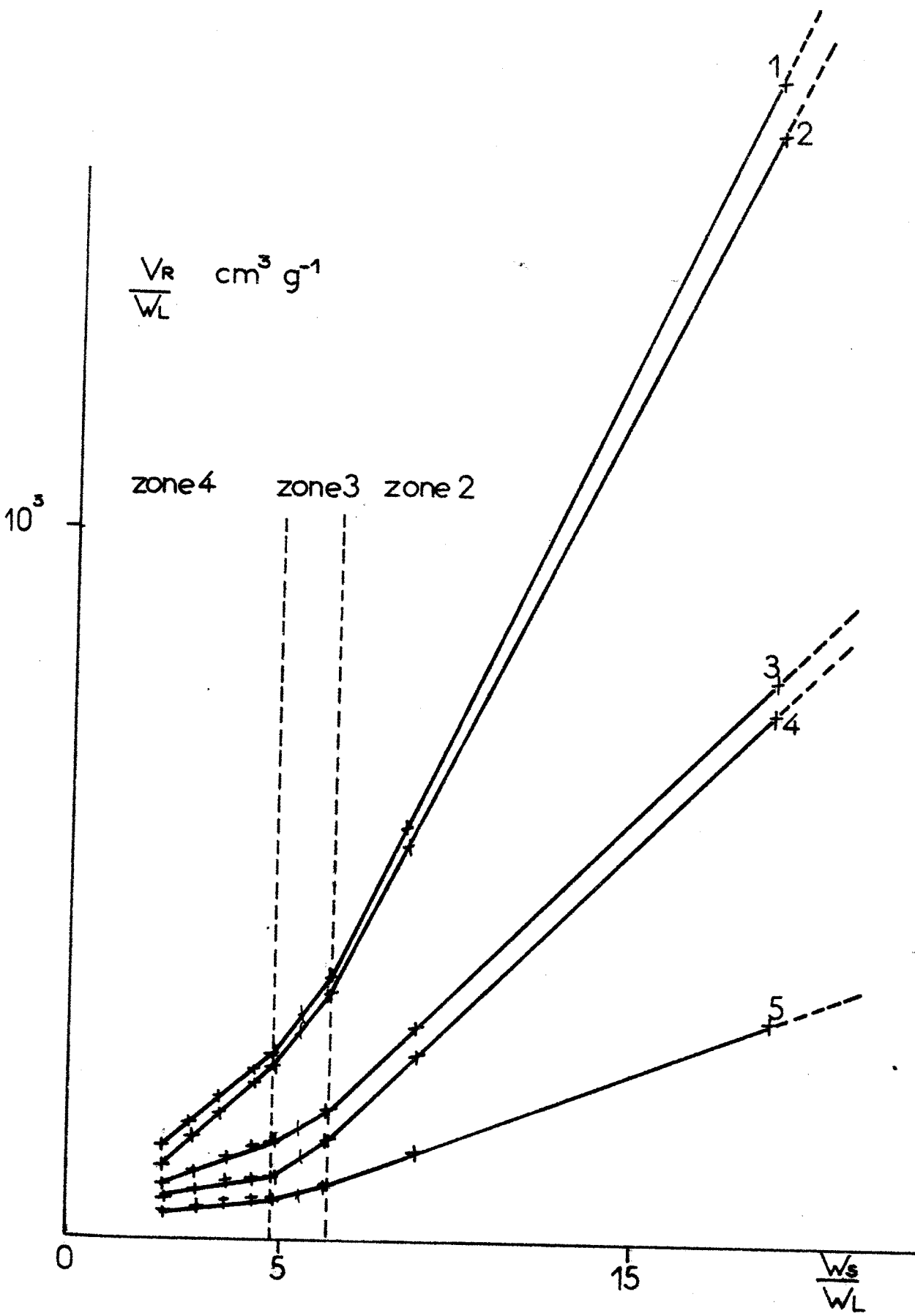


figure 18b



I V

QUATRIEME PARTIE  
=====MECANISME DE RETENTION, STRUCTURE  
=====DE L'ADSORBANT, ET MODELE  
=====D'IMPREGNATION PAR UNE PHASE  
=====LIQUIDE  
=====

IV.1. Interprétation des graphes  $V_R/W_L = f(W_S/W_L)$  et modèle d'imprégnation

L'étude des graphes  $V_R/W_S = f(W_L/W_S)$  permettra d'élaborer différents modèles de répartition de la phase liquide sur le support adsorbant ainsi que le coefficient de partage du soluté considéré entre l'hélium et le squalane.

A partir des observations précédentes, on est amené à définir quatre zones d'imprégnation;

zone 1 :  $0 < W_L/W_S < 0,021$

On peut considérer que le squalane imprègne partiellement la surface du solide selon une couche monomoléculaire.

Les molécules d'adsorbant sont retenues soit par le solide soit par la couche monomoléculaire, et le volume de rétention s'écrit :

$$V_R = K_S(A_S^0 - A_L^0) + K_A A_L \quad (55)$$

ou encore en ramenant à l'unité de masse de phase liquide :

$$V_R/W_L = (K_A - K_S) (W_S^0/M_L) + K_S \sigma_S^0 (W_S/W_L) \quad (56)$$

$$\text{étant donné que } A_L = W_L W_S^0/M_L \text{ et } A_S^0/W_S = \sigma_S^0 \quad (57)$$

Cette relation linéaire entre  $V_R/W_L$  et  $W_S/W_L$  permet de calculer  $K_A - K_S$  et  $K_S \sigma_S^0$  à partir respectivement de l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite représentative.

On doit s'attendre à ce que la valeur calculée  $K_S \sigma_S^0$  soit égale à la valeur mesurée de  $V_R^0/W_S$  qui est le volume de

rétenction spécifique de chaque adsorbat pour une imprégnation nulle.

Les tableaux 6 et 7 montrent un bon accord entre ces valeurs, compte tenu des erreurs expérimentales pour les solutés apolaires et polaires.

Zone 2 :  $0,021 < W_L/W_S < 0,15$

Quand  $W_L/W_S$  a atteint la valeur 0,021, la masse de squalane est posée égale à  $W_L$ . Au delà de cette valeur, la couche monomoléculaire progresse à la surface du solide mais on peut envisager que parallèlement, des gouttelettes de squalane se fixent sur la couche monomoléculaire déjà existante; La substance introduite dans la colonne est alors adsorbée comme précédemment ou dissoute au sein du squalane apparaissant sous forme de couche multiple.

On écrit la relation suivante :

$$V_R = K_S (A_S^0 - A_L) + K_A (A_L - A_{LV}) + K' A_{LV} + K'_L W_{LV} \quad (58)$$

avec  $K'_L = K_L/\rho_L$  où  $K_L$  est le coefficient de partage du soluté entre la phase liquide stationnaire et la phase gazeuse mobile. Pour un couple particulier support solide - phase liquide, soit dans la cas présent chromosorb 102-squalane, on peut s'attendre à ce que le rapport  $A_{LV}/W_{LV}$  soit constant et égal à une valeur donnée  $\alpha$ . D'autre part, il est raisonnable de supposer que, pour  $W_L > W_{L1}$  existe un facteur de proportionnalité entre la masse de squalane  $W_{LV}$  qui recouvre la couche monomoléculaire et la masse additionnelle de squalane  $W_{L2}$  en contact avec le solide:  $W_{LV}/W_{L2} = \beta$ .

On en déduit :

$$V_R = K_S A_S \dot{O} + (K_A - K_S) (S_L \mathcal{N}^{P} W_L / M_L) + [(K' - K_A) \alpha + K'_L] \beta W_{L2} \quad (59)$$

or la masse totale de squalane  $W_L$  est telle que :

$$W_L = W_{L1} + W_{L2} + \beta W_{L2} \quad (60)$$

En posant :

$$\gamma = K'_L + \alpha(K' - K_A) \quad (61)$$

Il s'ensuit que :

$$V_R / W_L = (K_A - K_S) (S_L \mathcal{N}^{P} / M_L) + \gamma \beta / (1 + \beta) + [K_S \sigma_S^O - (\gamma \beta / (1 + \beta)) (W_{L1} / W_S)] (W_S / W_L) \quad (62)$$

où  $W_{L1} / W_S$  représente l'abscisse du premier point de rupture de pente.

Cette relation est bien linéaire par rapport à  $W_S / W_L$ .

D'autre part, dans cette zone d'imprégnation on a pu constater que la courbe  $V_R / W_S = h(W_L / W_S)$ , calculée à partir des valeurs paramétriques trouvées, coïncidait pratiquement avec la courbe expérimentale  $V_R / W_S = g(W_L / W_S)$

Zone 3  $0,15 < W_L / W_S < 0,205$

Dans cette région, l'adsorption gaz-solide disparaît, mais les molécules d'adsorbat restent retenues à la surface de la couche monomoléculaire de squalane qui est en contact avec le gaz inerte remplissant la colonne, l'hélium en l'occurrence (constante  $K_A$ ) ou à la surface de la partie de la monocouche en contact avec le squalane qui l'imprégne

Les différentes contributions au volume de rétention se traduisent par l'équation :

$$V_R = K_A (A_L - A_{LV}) + K' A_{LV} + K'_L W_{LV} \quad (63)$$

d'où on déduit :

$$V_R/W_L = \gamma + |K_A \sigma_L - \gamma (W_{Lm}/W_S)| (W_S/W_L) \quad (64)$$

où  $W_{Lm} = W_{L1} + W_{L2}$  représente la masse totale de la couche monomoléculaire;

zone 4  $0,21 < W_L/W_S$

Quand  $W_L/W_S$  atteint la valeur 0,205 (taux d'imprégnation: 17 %) la monocouche de squalane est totalement recouverte ; les deux phénomènes qui subsistent sont la dissolution dans le solvant (constante  $K_L$ ) et l'adsorption sur la monocouche au sein du squalane (constante  $K'$ )

On peut écrire :

$$V_R = K' A_L + K'_L W_{LV} \quad \text{soit} \quad (65)$$

$$V_R/W_L = K'_L + | (K' (S_L \rho / M)_L - K'_L) (W_{Lm}/W_S) | (W_S/W_L) \quad (66)$$

Par la méthode des moindres carrés, il est possible de déterminer la pente de chaque droite et son ordonnée à l'origine.

On peut donc obtenir huit équations indépendantes : Les modèles proposés font intervenir sept paramètres à déterminer :  $K_S, K_A, K', K'_L$

$\alpha, \beta, W_{Lm}$

Excepté  $K'_L$  qui est égal à l'ordonnée à l'origine de la quatrième droite, les six autres paramètres sont calculables de deux façons différentes. Pour chaque paramètre, les deux valeurs obtenues coïncident à 10 % près au maximum. Un tel résultat prouve la cohérence de la méthode (68).

Les tableaux 8 et 9 rassemblent les valeurs des constantes d'adsorption et de partage des solutés apolaires et polaires pour le chromosorb 102 et le tableau 10 donne les valeurs de la constante de partage pour le chromosorb P.

On constate que les valeurs des constantes de partage pour le chromosorb 102 et le chromosorb P sont voisines ce qui justifie l'hypothèse selon laquelle au delà de 13% d'imprégnation pour le chromosorb 102 le phénomène de partage prédomine.

Le rapport  $K_S/K_A$  reste compris entre 2,3 et 4 et le rapport  $K_A/K'$  entre 1,7 et 2,6 pour les différents adsorbats.

Les composés insaturés sont les plus adsorbés par la surface aromatique du copolymère et si on considère une adsorption croissante, l'ordre est le suivant : propène, isobutène, butène -1, butadiène, trans et cis butène.

Dans le tableau 7, on constate que les valeurs des paramètres  $\beta$  et  $W_{Lm}/W_S$  sont pratiquement constantes, comme attendu.

La masse globale de la couche monomoléculaire est de 0,082 g par gramme de support solide, ce qui correspondrait à une surface solide recouverte égale à  $230 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  compte tenu de la surface occupée par une molécule de squalane [69].

Les mesures de surface spécifique par la méthode du B.E.T. donnent,

pour une imprégnation nulle une surface de  $300\text{m}^2/\text{g}$ .

Cette aire ne correspond pas exactement à celle occupée par la monocouche de liquide, conformément aux conclusions de Urone, Parcher et Serpinet [70].

Pour  $W_L = W_{L1}$  soit  $\tau = 2\%$ , la surface spécifique mesurée diminue de  $17\%$ , cette diminution rapide résulte du remplissage des pores fins par le squalane.

L'imprégnation maximale du support se produit dès que  $W_L/W_S = 0,15$  ( $\tau = 13\%$ )

On peut considérer alors que environ  $80\%$  du squalane se dépose essentiellement dans les pores fins et  $20\%$  sur le reste de la surface [71,72].

Quand  $W_L/W_S$  atteint la valeur  $0,205$  ( $\tau = 17\%$ ), la surface spécifique résiduelle est de  $69\text{m}^2$  d'après les mesures de B.E.T. et de  $60\text{m}^2$  d'après le modèle proposé ; l'accord est satisfaisant. On constate de plus que la surface maximale occupée par la monocouche de squalane ne représente que  $72\%$  de la surface totale du solide déterminée par la méthode du B.E.T. Il est probable que le squalane ne remplisse pas les pores les plus fins du chromosorb (diamètre moyen des pores  $85\text{\AA}$ ) et que le réseau de gouttelettes de liquide n'imprègne pas totalement la surface du solide, laissant des interstices dont les dimensions empêchent la fixation des molécules d'hydrocarbures, mais permettent celles de molécules d'azote utilisées dans la méthode du B.E.T.

#### IV.2. Détermination des enthalpies relatives aux différents interfaces

Nous avons pu effectuer des mesures de volume de rétention et des calculs de constantes physico-chimiques grâce à l'hypothèse suivant laquelle l'équilibre thermodynamique du soluté est atteint en chaque point de la colonne. Dès lors, on peut à l'aide de l'équation (34) atteindre les valeurs des enthalpies dues aux interactions au niveau des interfaces.

Notre étude a porté sur les hydrocarbures légers;

On détermine les enthalpies d'adsorption et de partage à l'aide de méthodes différentes à partir des pentes des graphes  $\text{Log } K = f(1/T)$  et des graphes  $\text{Log } K = f(T)$ . fig (19 à 22)

Les résultats sont résumés dans le tableau 12.

On constate que globalement les enthalpies  $\Delta H_S$  et  $\Delta H_A$  sont voisines malgré des constantes différentes, alors que les enthalpies  $\Delta H_{LV}$  sont légèrement plus élevées.

Ceci est vraisemblablement dû au fait que pour atteindre l'interface masse de liquide et couche monomoléculaire, les molécules des différents solutés ont des parcours plus longs que ceux qui leur sont nécessaires pour atteindre les autres interfaces.

Volumes de rétention mesurés et calculés à partir des graphes  $V_R/W_S = f(W_L/W_S)$  pour un taux d'imprégnation nul pour les solutés apolaires à 50, 70, et 90 °C

	$V_R^0 / W_S \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$			$K_{S,S}^0 \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$		
	50	70	90	50	70	90
Température °C	50	70	90	50	70	90
Solutés						
Transbutène	415,62	174	95	327	130	63
Cisbutène	387,8	177	93	358	133	71
Butène - 1	307,42	138	68	255	110	52
Isobutène	277,34	-	64,45	246	-	51
Butadiène	355,62	132	85	285	117	61,50
Butane	340	124	65	240	98	51
Isobutane	238	98	54	233	93	39
Propane	68,30	36	23	56	26	16,50
Propylène	87,47	36	24	70	29	19,50
Ethane	15,50	8	6,20	12,80	7,50	5,13
Ethylène	12,04	6,7	5	11,46	6	4

Tableau 7 :

Volumes de rétention mesurés et calculés à partir du graphe  $V_R / W_S = f (W_L / W_S)$  pour un taux d'imprégnation nul pour les solutés polaires à 100°C

	$V_R^0 / W_S$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$K_S \phi_S^0$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
Température °C	100	100
Solutés		
Ethylbutyrate	440	315
Ethylacétate	243	206
Chloroforme	166	168
Propanol - 1	97	72,9
Isopropanol	64	69,9
Propanol - 2	49	50,58
Dichloromethane	83	64,8
Acetonitrile	67,5	57,18
Ethanol	30	33
Methanol	10	11,30

Tableau 8 : Constantes d'adsorption  $K_S, K_A, K'$  et de partage

$K'_L$  pour les solutés apolaires à 50, 70 et 90 °C.  
(chromosorb 102)

Température °C	$K_S \times 10^6$ (cm)			$K_A \times 10^6$ (cm)			$K' \times 10^6$ (cm)			$K'_L$ (cm <sup>3</sup> -g <sup>-1</sup> -l)		
	50	70	90	50	70	90	50	70	90	50	70	90
Solutés												
Cisbutène	119	44	23,60	35	18,50	10,50	17,63	8,10	4,60	192,50	125	64
Transbutène	109	42,50	21	32	16,50	8,80	16,46	7,60	4,80	181,50	110	58
Butène - 1	85	36,60	17,30	26	14	6	16	7,90	3,20	110,50	63	34,50
Isobutène	82	35	17	24	16,20	6,70	15,60	5,60	3,80	79	47	39
Butadiène	95	39	20,50	30	10,30	7	14,24	9,40	3,66	150,60	79	40
Butane	80	32,60	17	22	10,40	6,50	8,80	5,61	3,73	159	72	37,30
Isobutane	70	22	13	16,20	9,10	5	5,66	4,49	3,26	137	60	24
Propane	19	8,60	5	7	3,70	2,90	3,80	1,40	1,98	66,7	44	8
Propylène	23	9,70	6,50	8	4,10	3,30	4,34	1,60	2,20	69	51	10,70
Ethane	4,30	2,50	1,71	1,36	1,10	0,70	0,76	0,55	0,35	13	7,20	5,70
Ethylène	3,80	2	1,33	1,20	1	0,60	0,74	0,52	0,28	11	6,50	5,35

Tableau 9 : Constantes d'adsorption  $K_s, k_A, K'$  et de partage  $K'_L$  pour les solutés polaires à 100°C (chromosorb 102)

Température °C	$K_s \times 10^6$ (cm)	$K_A \times 10^6$ (cm)	$K' \times 10^6$ (cm)	$K'_L$ (cm <sup>3</sup> . g <sup>-1</sup> )
	100	100	100	100
Solutés				
Ethylbutyrate	105	32,40	22,50	22,50
Ethylacétate	68,70	29,40	19,4	10
Chloroforme	56	23,70	18	10
Propanol - 1	24,30	14	8	52
Iso propanol	23,30	12,74	7	45
Propanol - 2	16,86	8,09	7	7,50
Ethanol	11	6,16	5,38	3
Méthanol	3,77	1,50	0,50	0
Dichlorométhane	21,60	11,44	6	15
Acetonitrile	19,06	10,30	8,25	10

Tableau 10 : Constantes de partage  $K'_L$  pour les solutés polaires et apolaires obtenues sur du chromosorb 102 . Température 100 °C.

Solutés	$K'_L \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
Acétone	13
Acétonitrile	12
Ethylacétate	25
Ethylbutyrate	37
$\text{CH}_2\text{CL}_2$	10
$\text{CH CL}_3$	13
Ethane	7
Ethylène	4
Propane	17
Propylène	16
n. Butane	36
Isobutane	25
Butène - 1	35
Transbutène - 2	48
Cis-Butène - 2	60
Butadiène	44

Tableau 11 : Paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $W_{Lm}/W_S$  pour les solutés apolaires

Solutés	$\alpha \times 10^{-6}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\beta$	$W_{Lm}/W_S$
Ethane	20	1,0	0,084
Ethylène	19,5	1,1	0,083
Propane	18,5	1,1	0,080
Propylène	20	1,0	0,085
Butane	20	1,0	0,084
Isobutane	19,5	1,1	0,083
Butène - 1	19,5	1,1	0,083
Isobutène	19,5	1,0	0,084
Butadiène	20	1,0	0,084
Cisbutène	19	1,1	0,082
Transbutène	20	1,0	0,0084

Tableau 12 : Paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $W_{Lm} / W_s$  pour les solutés polaires

Solutés	$\alpha \times 10^6$ (cm. G <sup>-1</sup> )	$\beta$	$W_{Lm} / W_s$
Ethylacétate	18,50	1,1	0,082
Ethylbutyrate	19	1,1	0,082
Chloroforme	19,5	1,1	0,081
Propanol 1	20	1,1	0,081
Isopropanol	19	1,1	0,082
Propanol - 2	19	1,1	0,080
Dichlorométhane	18	1,1	0,080
Acétonitrile	19,5	1,1	0,080
Ethanol	19	1,1	0,083
Méthanol	20	1,1	0,080

Tableau 13 : Enthalpies des différents interfaces à 340°K

calculées d'après les graphes :

1.  $\text{Log } K = f(1/T)$

2.  $\log K = f(T)$

	$ \Delta H_s $ (Kcal mol <sup>-1</sup> )		$ \Delta H_A $ (Kcal mol <sup>-1</sup> )		$ \Delta H_{LV} $ (Kcal mol <sup>-1</sup> )		$ \Delta H_L $ (Kcal mol <sup>-1</sup> )	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Cisbutène	6,6	6,4	6,4	7,0	7,0	7,4	2,2	2,2
Transbutène	6,5	6,4	6,4	7,0	7,0	7,2	2,2	2,1
Butadiène	6,4	6,3	6,4	7,0	7,0	7,2	2,2	2,1
Butène - 1	6,4	6,3	6,4	7,0	7,0	7,2	2,2	2,1
Isobutène	6,4	6,3	6,4	6,9	6,8	7,2	2,2	2,1
Butane	6,4	6,4	6,4	6,9	6,8	7,2	2,3	2,1
Isobutane	6,4	6,3	6,4	6,9	6,7	7,1	2,3	2,1
Propylène	6,4	6,4	6,4	6,8	6,8	7,0	1,2	1,1
Propane	6,4	6,3	6,4	6,8	6,7	7,0	1,2	1,1
Ethane	6,3	6,3	6,4	6,8	6,6	7,1	1,2	1,1
Ethylène	6,1	-	6,4	6,8	6,6	7,1	1,2	1,1

Figure 19 : Variation des fonctions  $\text{Log}K_S$ ,  $\text{Log}K_A$ ,  $\text{log}K'$  avec l'inverse de la température ( $1/T$ ) sur du chromosorb 102

$\text{Log} K_S = f(1/T)$  : 1: Cisbutène - 2: Butadiène

3: Butène - 4: Isobutène - 5: Isobutane

$-\text{Log} K_A = f(1/T)$  : 1': Cisbutène - 6: Transbutène -

7: butane -

$-\text{Log} K' = f(1/T)$  : 1''/ Cisbutène - 4': Isobutène

8: Propylène

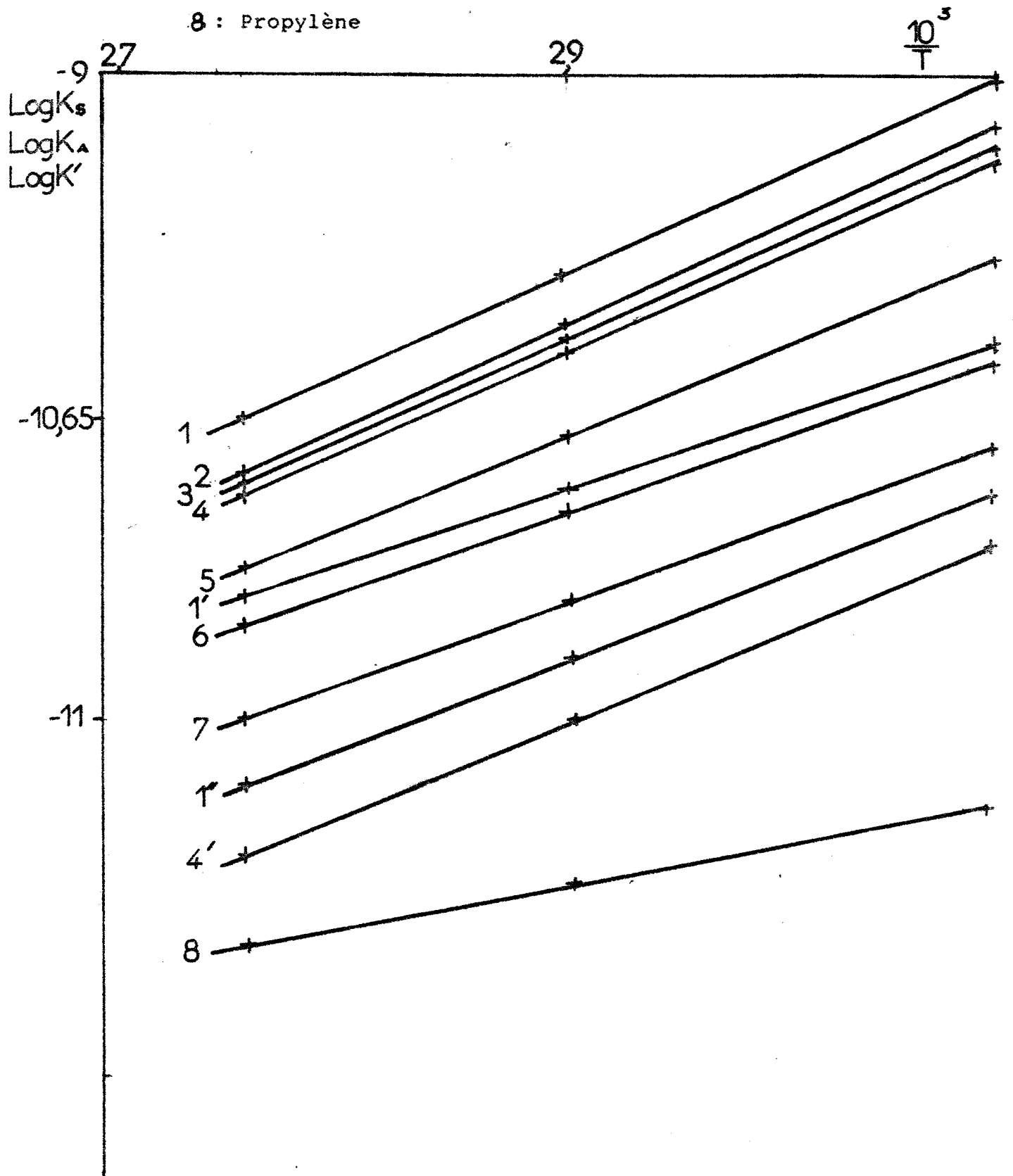


figure 20 : Variation de la fonction  $K'_1 = f(1/T)$  : 1: Butane  
 2: Butadiène - 3: Isobutane - 4: Propylène  
 5: Ethane : support :chromosorb 102

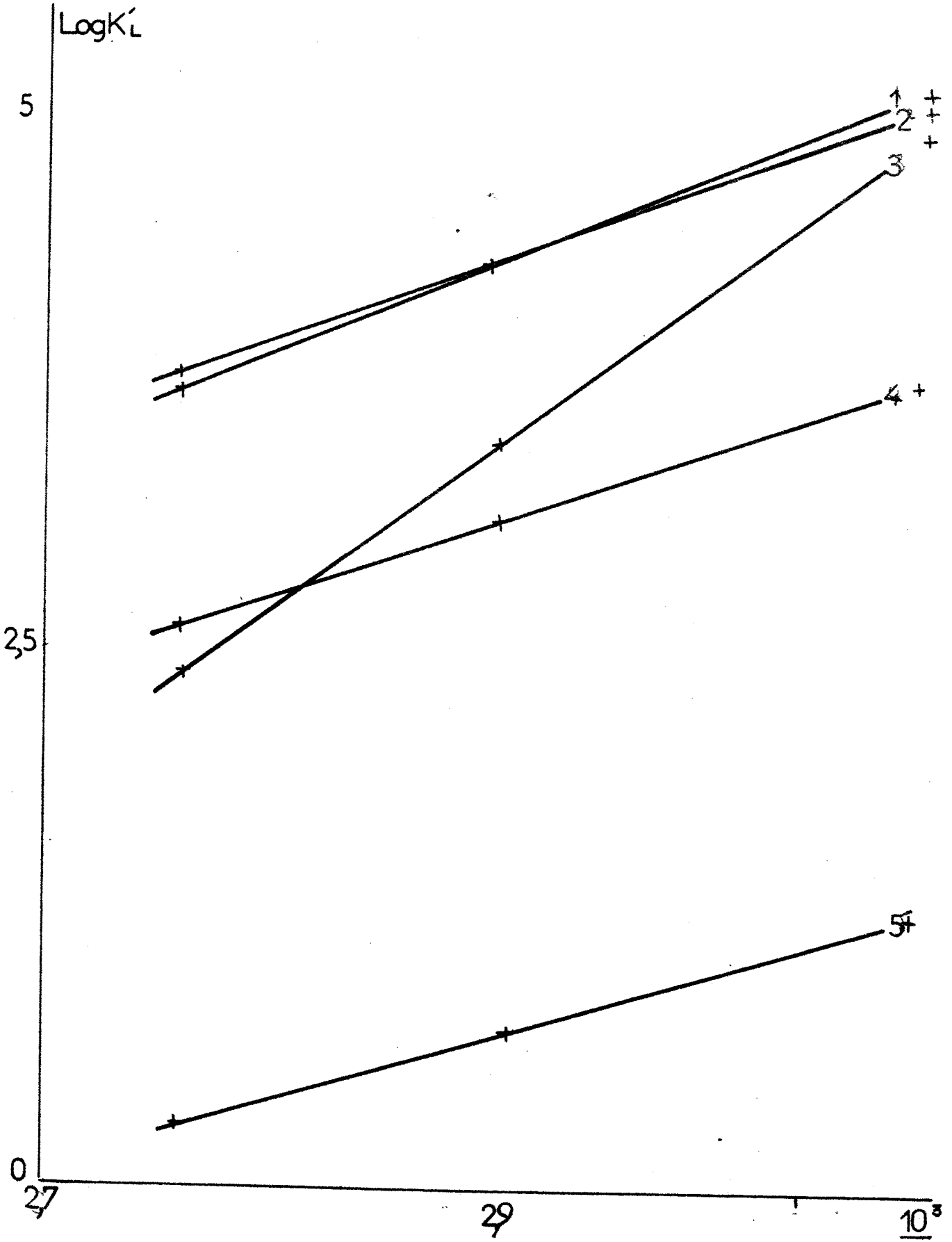


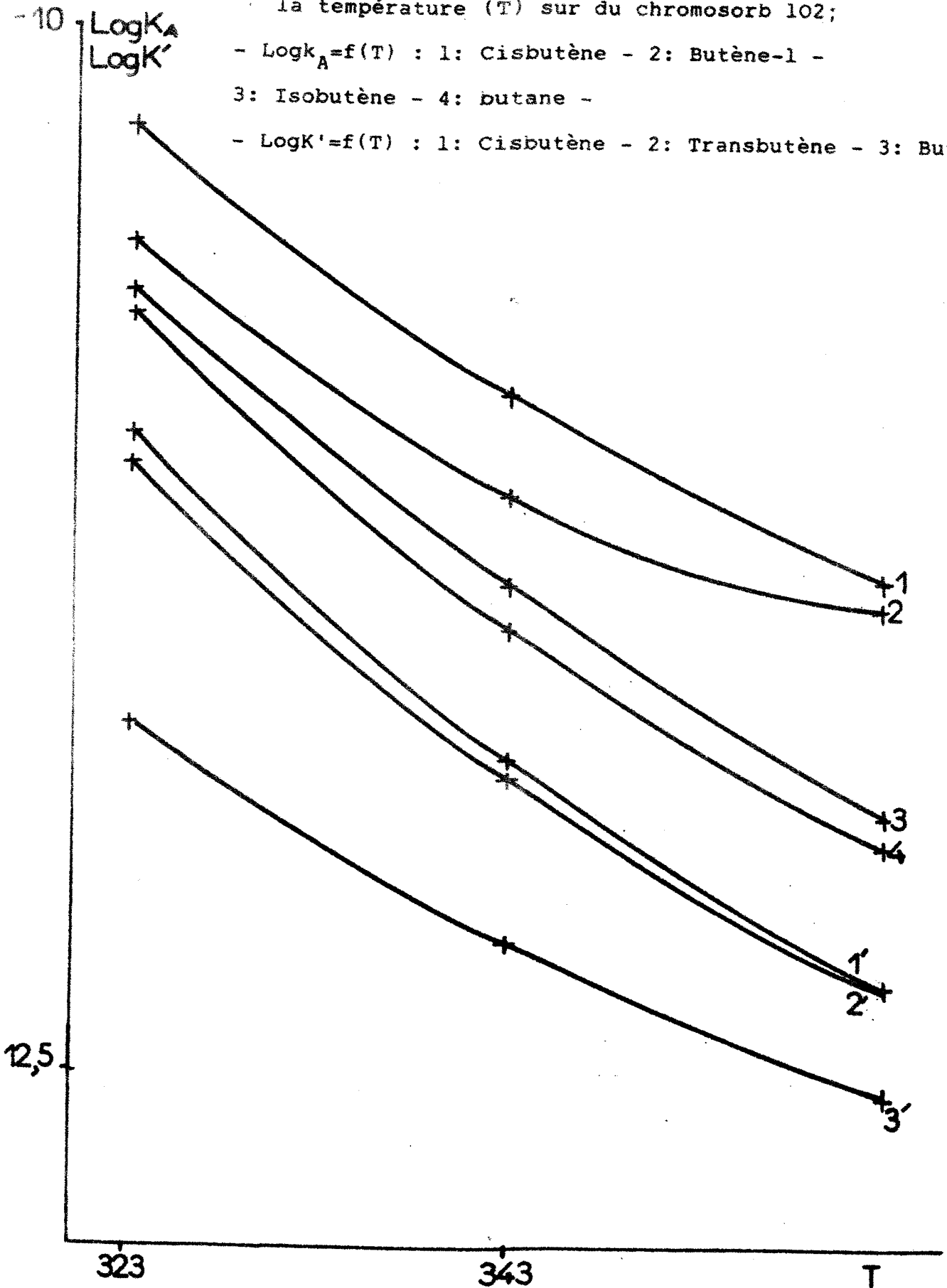


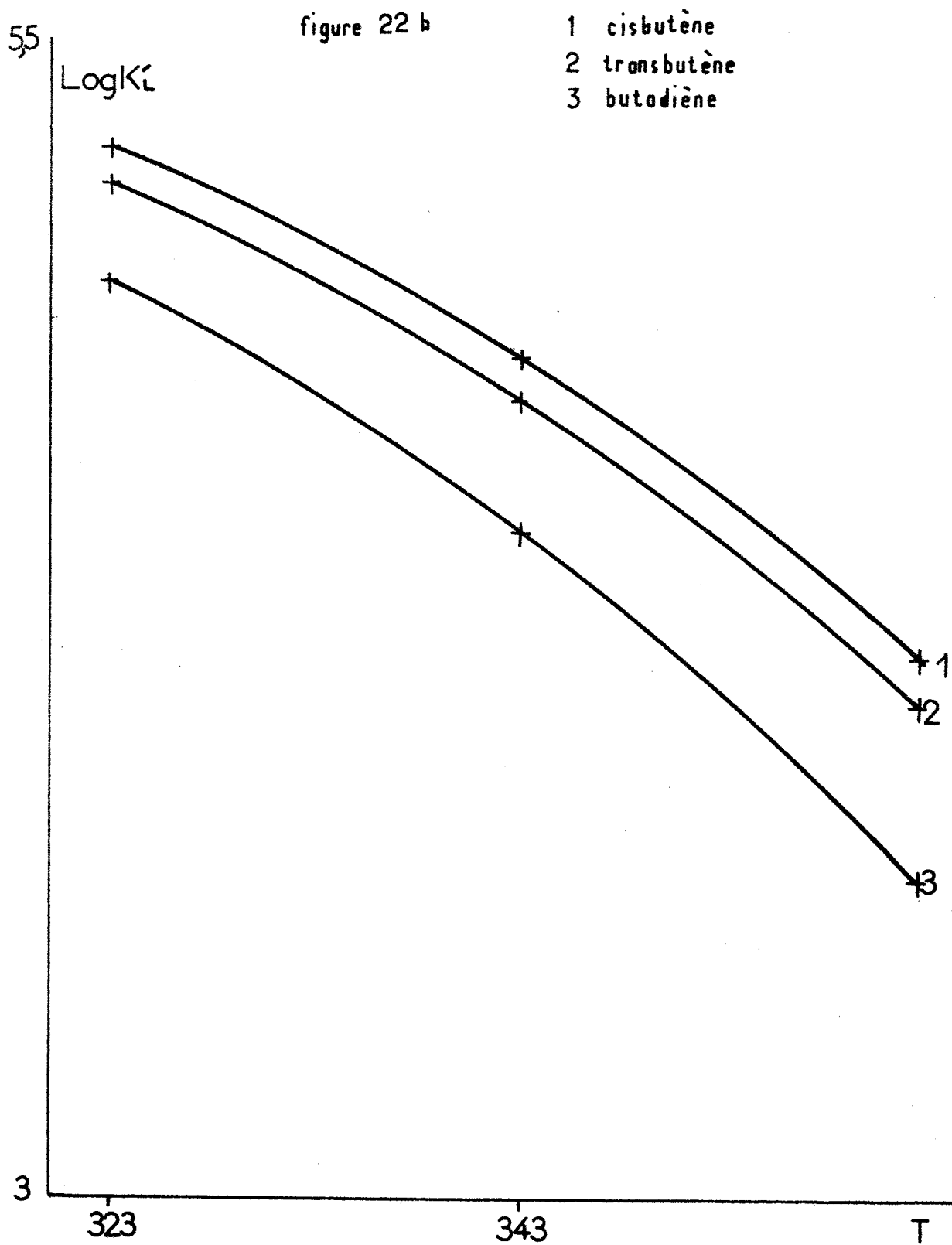
Figure 22a: Variation des fonctions  $\log K_A$ ,  $\log K'$  avec la température (T) sur du chromosorb 102;

-  $\log k_A = f(T)$  : 1: Cisbutène - 2: Butène-1 -

3: Isobutène - 4: butane -

-  $\log K' = f(T)$  : 1: Cisbutène - 2: Transbutène - 3: Butane





V

CINQUIEME PARTIE  
=====

RELATION ENTRE L'EFFICACITE  
=====

DES COLONNES ET LE MODELE  
=====

PROPOSE - RESOLUTION  
=====

V.1. Interprétation des courbes HEPT ( $\bar{H}$ ) en fonction de la vitesse moyenne  $\bar{U}$  du gaz vecteur

Nous considérons ici l'efficacité des colonnes chromatographiques contenant le chromosorb 102 imprégné progressivement de squalane;

Ce travail complète l'étude entreprise dans la partie précédente, sur la détermination des volumes de rétention, qui a conduit à proposer un modèle d'imprégnation de ce polymère adsorbant.

Neuf colonnes ont été préparées. Le Tableau 13 donne la quantité de phase stationnaire introduite dans ces colonnes: Le remplissage des colonnes a permis d'avoir des colonnes de perméabilité voisines excepté pour la colonne 9 dont la perméabilité est supérieure de 15 % à la valeur moyenne.

Nous avons réalisé cette étude sur le couple cis et transbutène. On rassemble dans les figures (23 à 28), les variations de la HEPT  $\bar{H}$  en fonction des vitesses moyenne et de sortie de l'hélium gaz vecteur pour neuf colonnes étudiées et pour trois températures;

le premier résultat remarquable est l'augmentation de la HEPT ( $\bar{H}$ ) avec le taux d'imprégnation de 0 à 2 % de squalane, puis sa diminution progressive à partir de 2 %.

Quand le pourcentage de squalane dépasse 2 % le phénomène de partage commence à apparaître à l'intérieur de la colonne [73].

Quand il est inférieur à 2 % on peut considérer que le processus fondamental dont la colonne est le siège est l'adsorption, d'une part à la surface du chromosorb 102, d'autre part à la surface

d'une couche monomoléculaire de squalane qui atténue progressivement l'adsorption due au solide proprement dit;

- Interprétation des résultats et calculs :

A partir des mesures de la HEPT ( $\bar{H}$ ) nous avons voulu atteindre les paramètres de l'équation de Van Deemter qui traduisent les causes de l'élargissement des pics chromatographiques. Dans l'équation  $\bar{H} = A + (B/\bar{U}) + C\bar{U}$  les coefficients A, B et C sont définis comme suit :

$$A = 2\lambda dp ; B = 2\gamma_g D_g ;$$

$$C = (1/k_d) (2 k' / (1 + k')^2) + (k'^2 d_p^2 j) / (100 D_g (1 + k')^2) \quad (67)$$

Le tableau 14, donne les valeurs des constantes A, B, et C; Pour délimiter le domaine utilisable de vitesses de façon à obtenir les valeurs significatives des coefficients de l'équation, nous avons utilisé deux critères : la constance de A, pour une colonne donnée, indépendamment du soluté et du gaz vecteur [74], et la constance du rapport  $K/\eta$  qui justifie la validité de la loi de Darcy.

Si  $0 < \tau < 2$ , le coefficient C augmente d'environ 35 %. Cette augmentation est liée à celle du terme  $C_s$  puisque  $k' / (1 + k')^2$  croit de 100 % dans cet intervalle 0-2 %, alors que le temps moyen de désorption  $1/k_a$  doit normalement décroître au fur et à mesure qu'une couche monomoléculaire de squalane imprègne le solide poreux; par contre le terme  $C_g$  décroît puisque  $k'^2 / (1 + k')^2$  diminue

d'environ 5 %.

La variation de  $C_s$  influence donc de façon déterminante celle de  $C$ ;

Si  $2 < \tau < 13$ , la H E P T diminue globalement, les valeurs de  $B$  et de  $C$  diminuant d'environ 50 % pour des valeurs voisines de  $A$ .

La couche monomoléculaire de squalane continue de s'étendre à la surface du chromosorb 102 mais, simultanément, d'autres couches de squalane s'ajoutent à la couche monomoléculaire déjà existante, faisant apparaître parallèlement à l'adsorption d'un second processus fondamental, la dissolution du soluté dans la masse du liquide.

Le terme  $C$  s'écrit alors :

$$C = aC_s + bC_1 + C_g \quad \text{avec} \quad C_1 = (qk' / (1+k')^2) (d_f^2 / D_1) \quad (68)$$

où  $C_1$  représente la résistance aux transferts de masse dans le liquide stationnaire, le rapport  $a/b$  mesurant l'importance relative de l'adsorption et du partage dans la colonne.

Le terme  $C_1$  augmente avec  $d_f$  et avec le rapport  $k' / (1+k')^2$  qui est multiplié par 3, alors que  $C$  diminue globalement, ce qui prouve que la variation de  $C$  est déterminée : à la fois par celle de  $C_s$  par l'intermédiaire de  $1/k$ , et par celle de  $C_g$  par l'intermédiaire du rapport  $k'^2 / (1+k')^2$  qui est divisé par 1,25.

Si  $13 < \tau < 17$ , le terme  $B$  continue normalement à décroître la valeur de  $C$  varie peu.

Le coefficient  $C_1$  semble jouer cette fois un rôle déterminant par l'augmentation de  $d_f$ , vu que les rapports dépendent de  $k'$

et de  $k_d$  diminuent.

Enfin lorsque  $\tau > 17$ ,  $k'^2/(1+k')^2$  augmente de l'ordre de 10 % quand  $\tau$  croit de 17 à 30 %, tandis que  $k'/(1+k')^2$  décroît de 33 % ce qui provoque une diminution de C malgré une augmentation de  $d_f$ .

## V.2. Résolution

Nous avons déjà mentionné que l'élution des composés injectés en chromatographie d'adsorption était accompagnée d'un élargissement des pics, responsable des mauvaises séparations.

En outre, une faible imprégnation d'un support adsorbant par une phase liquide utilisée en chromatographie de partage permettrait d'obtenir des pics plus symétriques.

Nous avons essayé de voir si, au plan pratique, le chromosorb 102 recouvert de squalane et qui a fait l'objet de notre étude, pourrait présenter un intérêt pour améliorer la séparation des produits.

Pour cela, nous avons choisi deux solutés difficiles à séparer par les deux modes de chromatographie (adsorption et partage).

La figure (29) montre l'allure de la courbe de résolution en fonction du pourcentage d'imprégnation.

En outre, elle montre que le facteur de résolution atteint un maximum très net pour une imprégnation de 0,8 % ( $WL/W_S = 8,2 \cdot 10^{-3}$ ). Les trainées des pics s'atténuent fortement, par conséquent, on observe une modification importante du pouvoir adsorbant du polymère.

Par rapport au chromosorb pur, le facteur de résolution augmente de 60 %, le temps de rétention diminue de 70 % pour une colonne relativement courte puisque de longueur de 2 m.

les figures (30) (31) montrent l'allure des pics obtenus en injectant un mélange de cisbutène et transbutène à 80°C. D'autre part, au taux d'imprégnation correspondant au maximum du facteur de résolution (0,8 %), la couche de squalane est vraisemblablement monomoléculaire puisque, si on considère l'aire du solide recouvert, la valeur calculée dans cette hypothèse est pratiquement égale à la valeur obtenue par la méthode du B.E.T., soit  $28\text{m}^2/\text{g}$ .

Tableau 14 : Pourcentages massiques de squalane dans  
dans différentes colonnes

Colonne n°	Masse de squalane (g)	Masse d'adsorbant (g)	Pourcentage de squalane
1	0	2,56	0
2	0,026	2,533	1
3	0,005	3,267	1,5
4	0,066	3,160	2
5	0,076	2,871	2,5
6	0,13	2,42	5
7	0,3439	2,298	13
8	0,553	2,697	17
9	0,942	2,198	30

Tableau 15 : Coefficients de Van Deemter pour différentes colonnes

Colonne n°	A (cm)	B (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	C (s)
1	1,05	1,01	0,046
2	0,91	1,78	0,059
3	0,89	1,94	0,062
4	1,19	1,18	0,044
5	1,16	1,13	0,045
6	1,05	1,07	0,046
7	1,08	0,56	0,021
8	0,87	0,53	0,022
9	0,66	0,52	0,017

$\bar{H}$  cm

Figure 23 : Variation de la fonction  $\bar{H} = f(\bar{U})$  pour le transbutène  
à  $T = 50^\circ\text{C}$  support: chromosorb 102

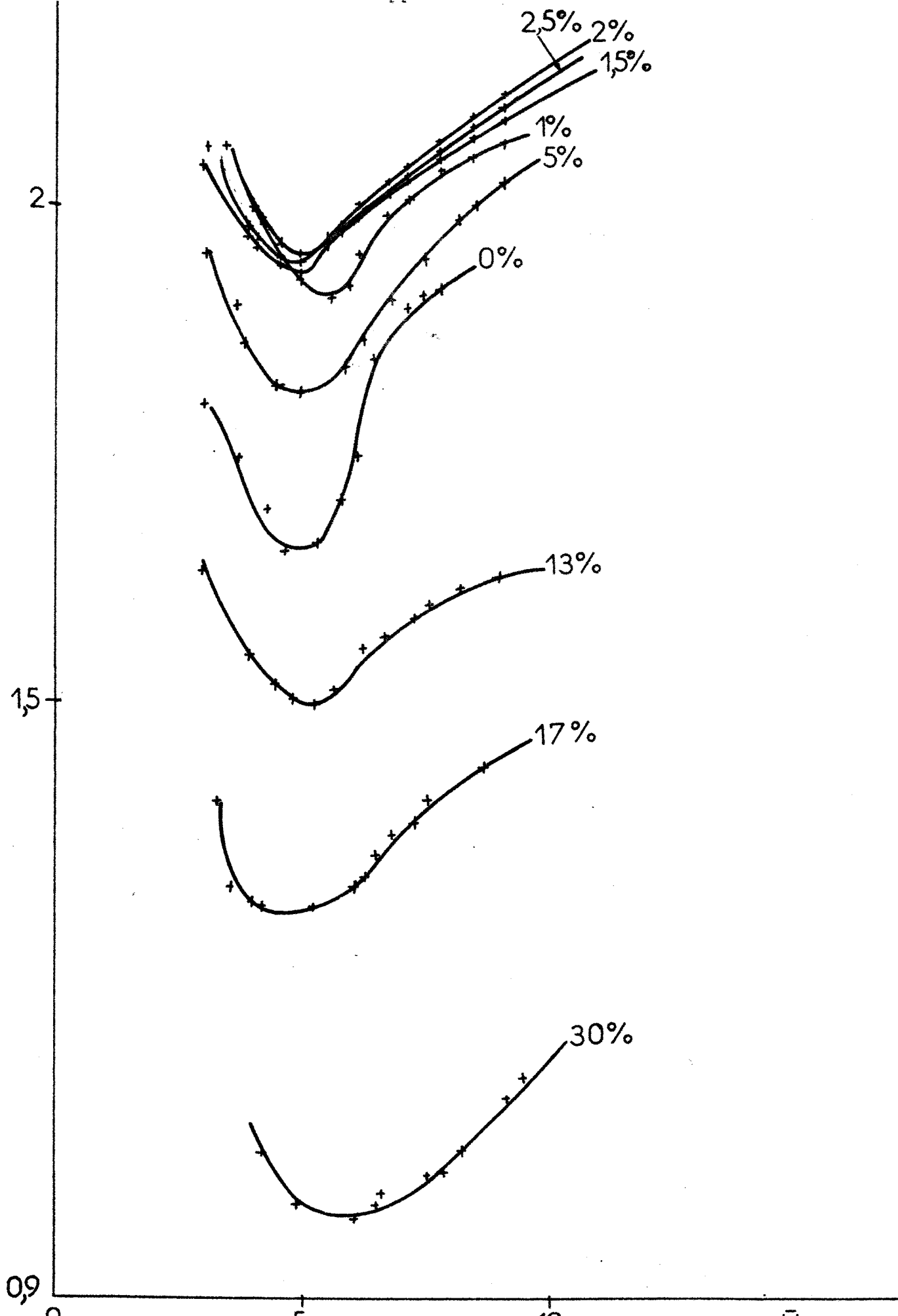


Figure 24 : Variation de la fonction  $\bar{H} = f(\bar{U})$  pour le transbutène  
à  $T = 70^\circ\text{C}$  support: chromosorb 102

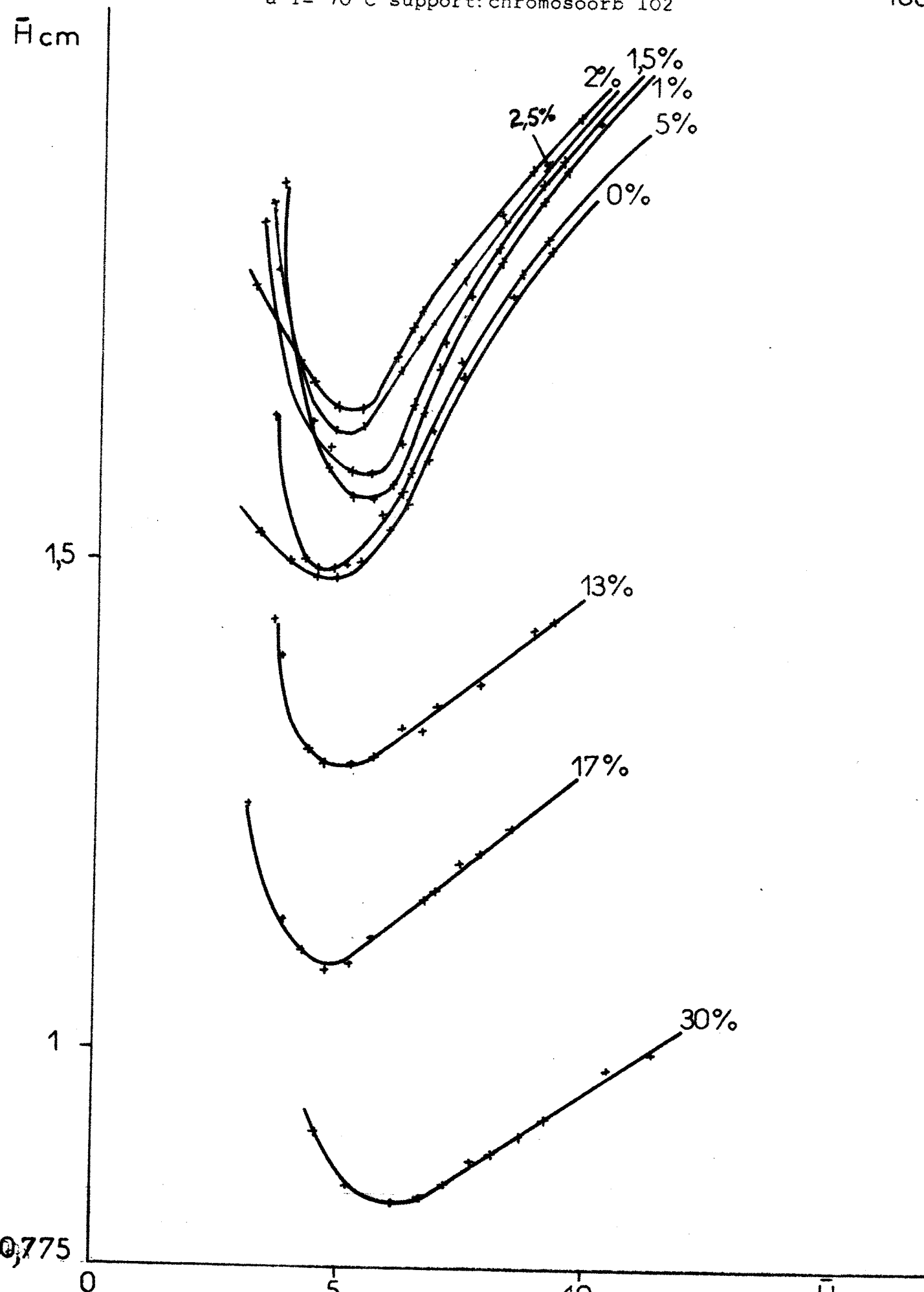


Figure 25 : Variation de la fonction  $\bar{H} = f(\bar{U})$  pour le transbutène  
à  $T = 90^\circ\text{C}$  support: chromosorb 102

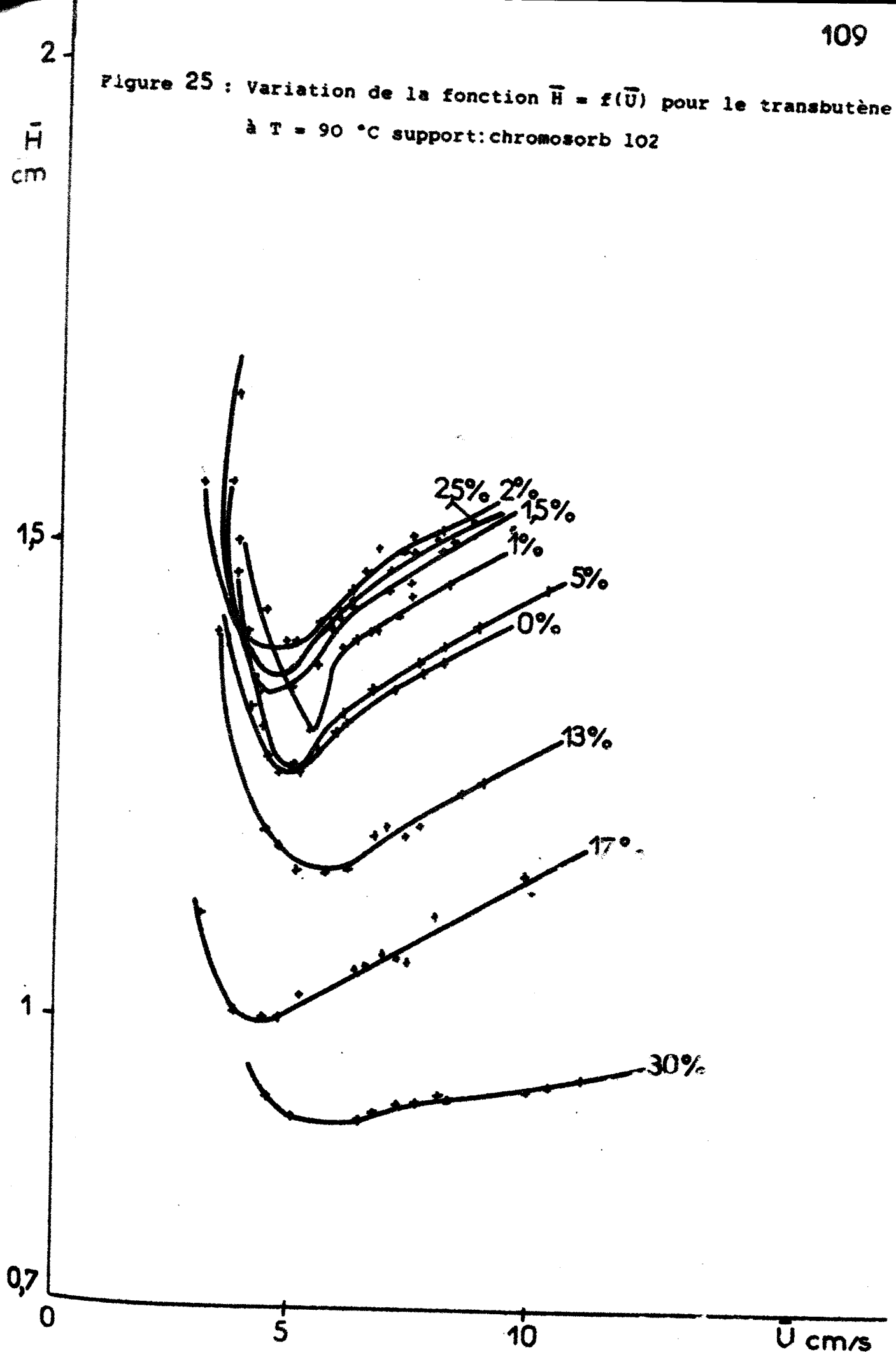


Figure 26 : Variation de la fonction  $\bar{H} = f(U)$  pour le cis-butène 110  
à T = 50°C support: chromosorb 102

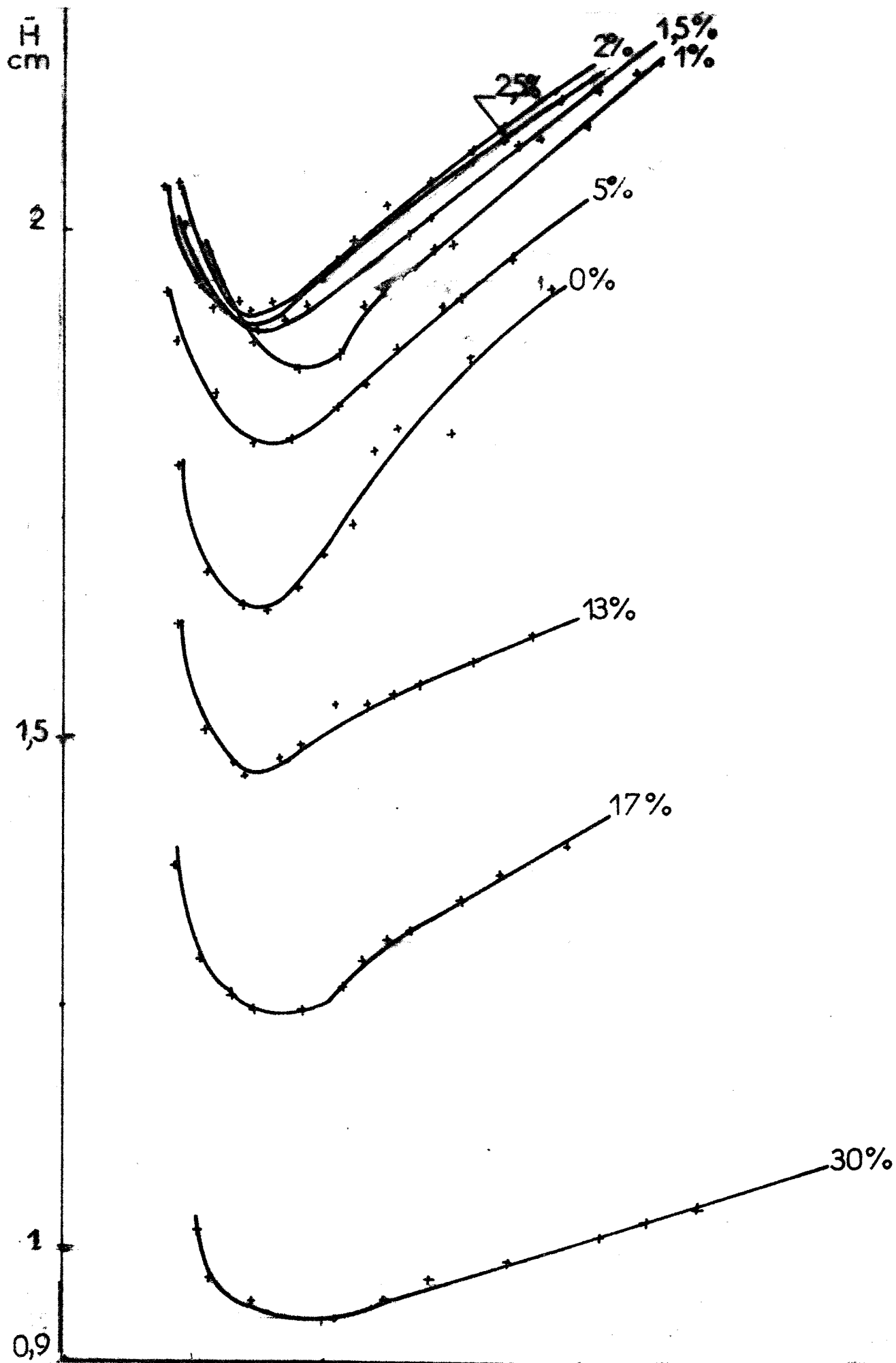
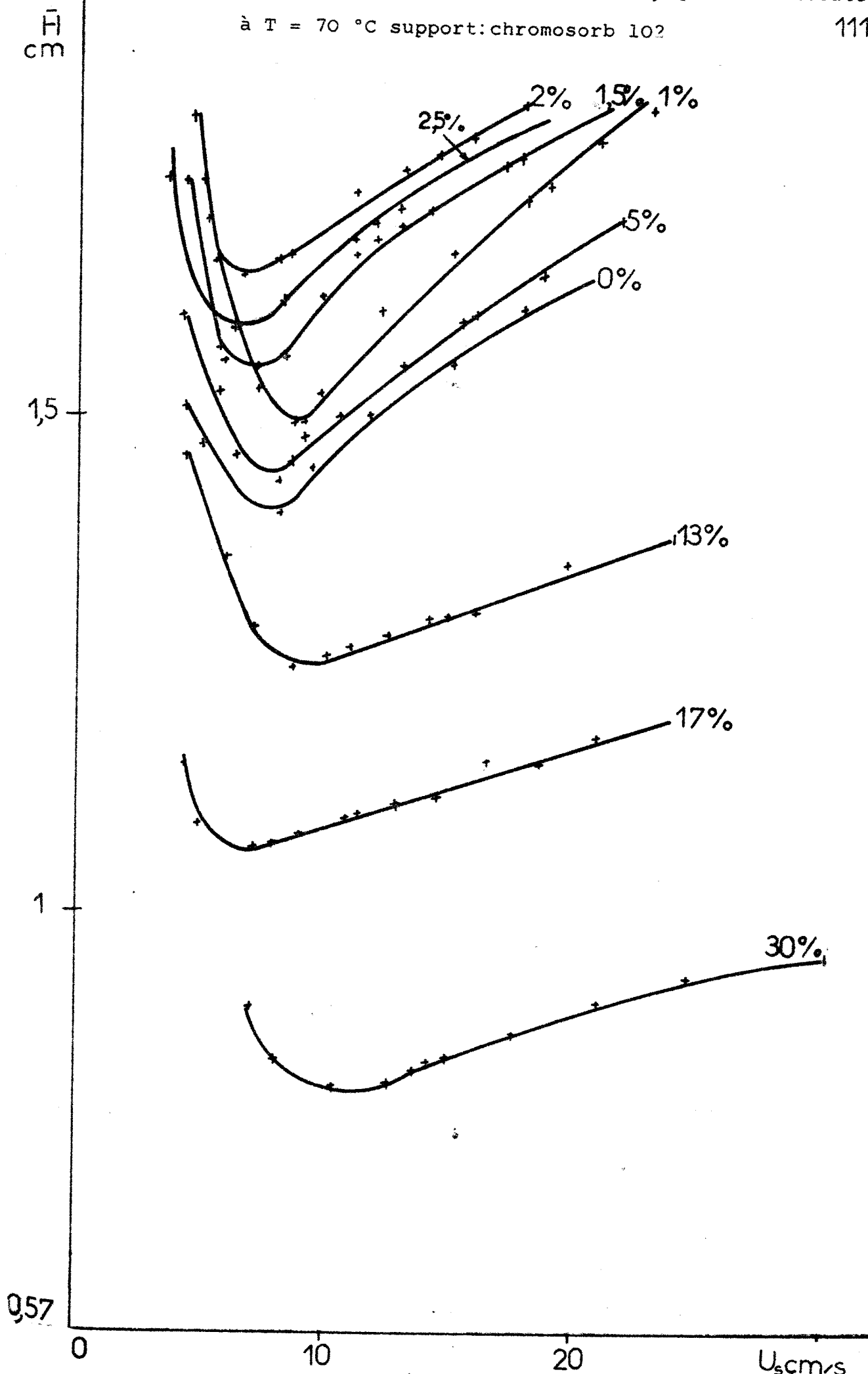


Figure 27 : Variation de la fonction  $\bar{H} = f(U)$  pour le cisbutène  
à T = 70 °C support: chromosorb 102



$\bar{H}$  cm

Figure 28 : Variation de la fonction  $\bar{H} = f(\bar{U}_s)$  pour le cisbutène.  
à  $T = 90^\circ\text{C}$  support: chromosorb 102

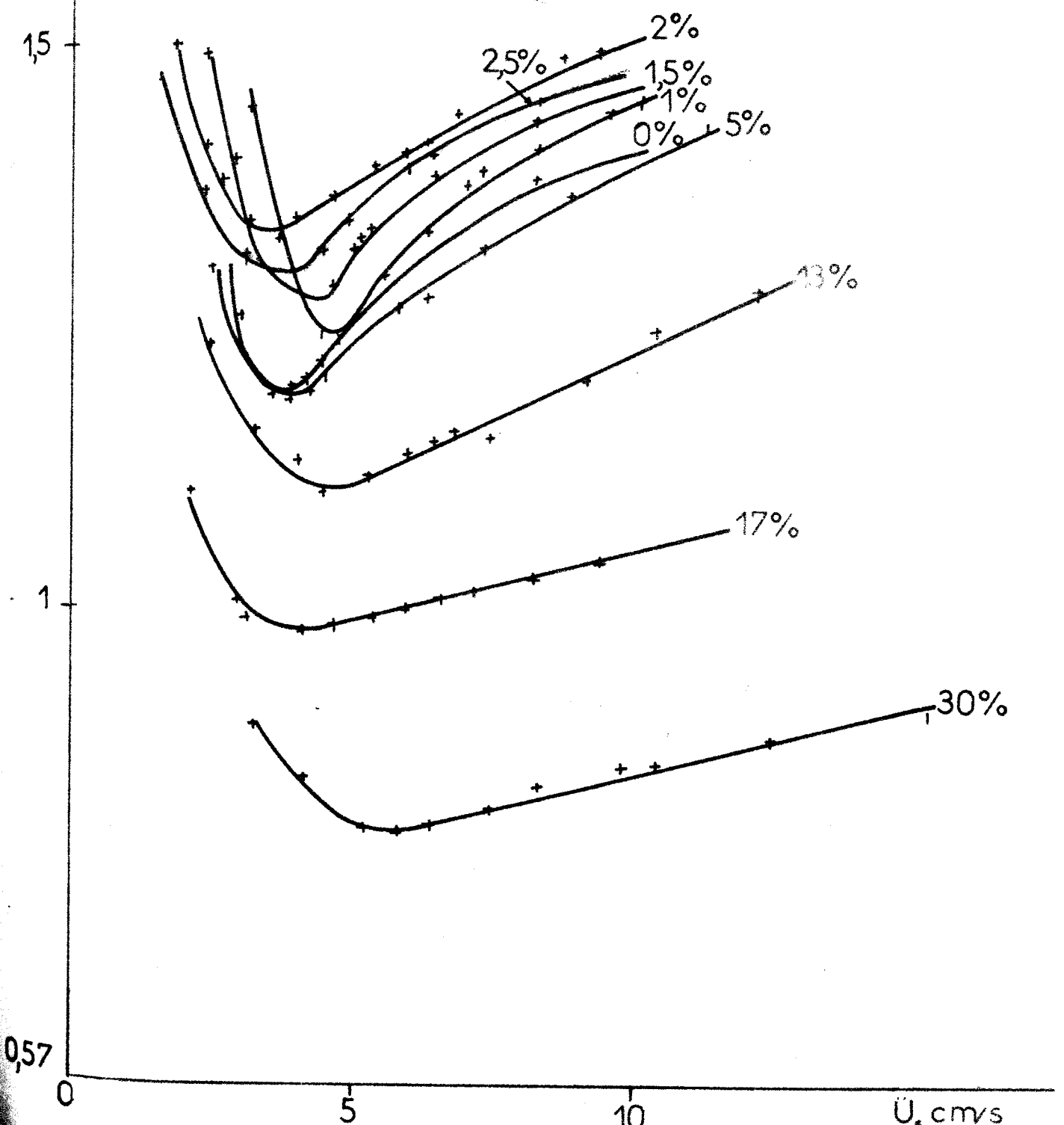


Figure 29 : Variation du facteur de résolution en fonction du taux d'imprégnation à  $T = 60, 70$  et  $80^{\circ}\text{C}$  : support: chromosorb 102

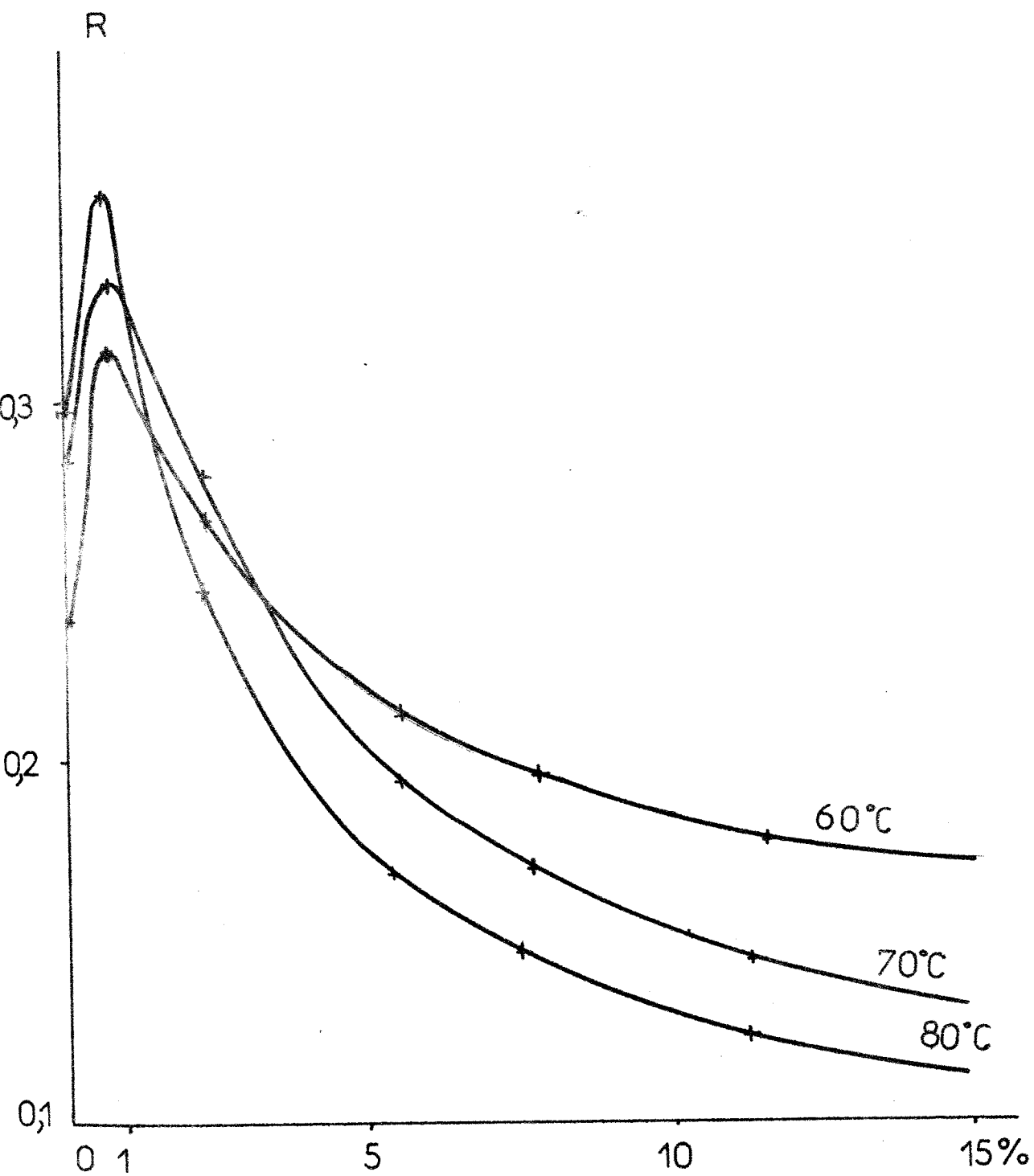


Figure 30 : Séparation du Cisbutène (2) et du Transbutène (1)  
sur du chromosorb 102 non imprégné à  $T = 80^{\circ}\text{C}$ .

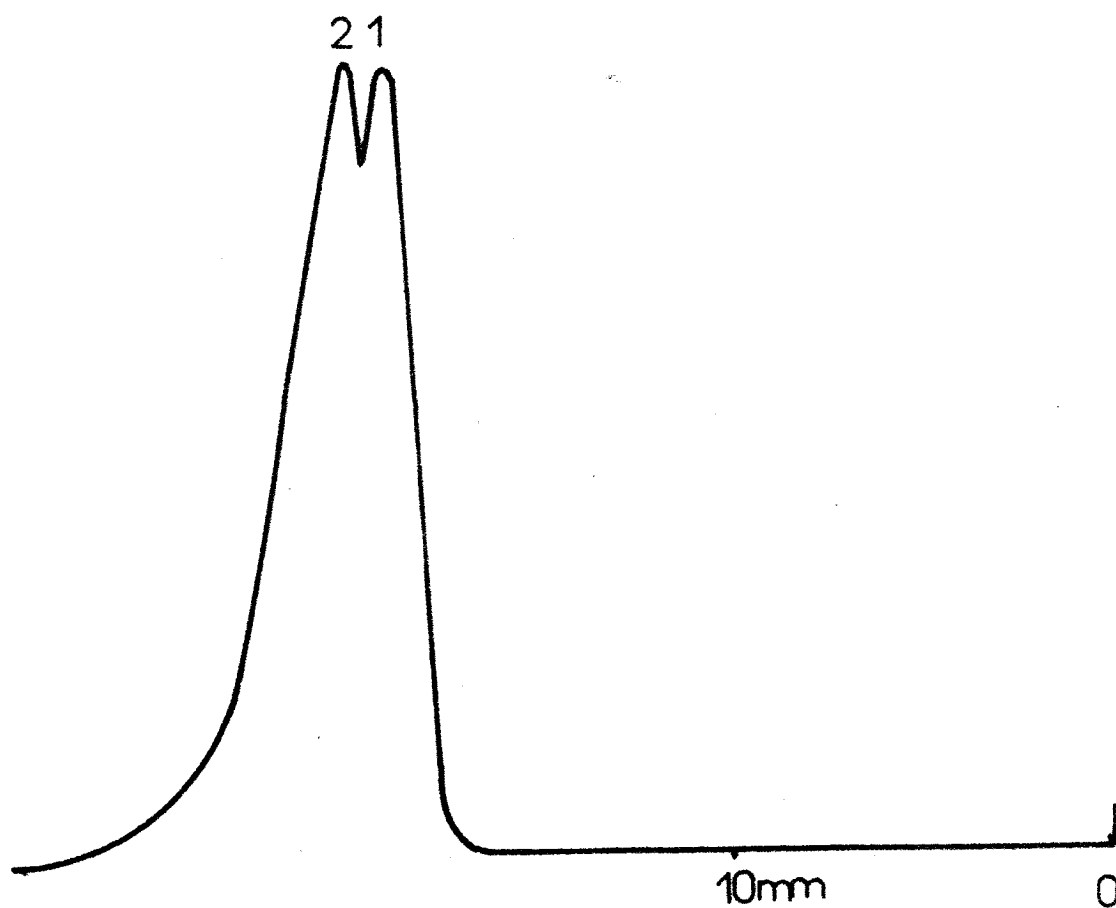
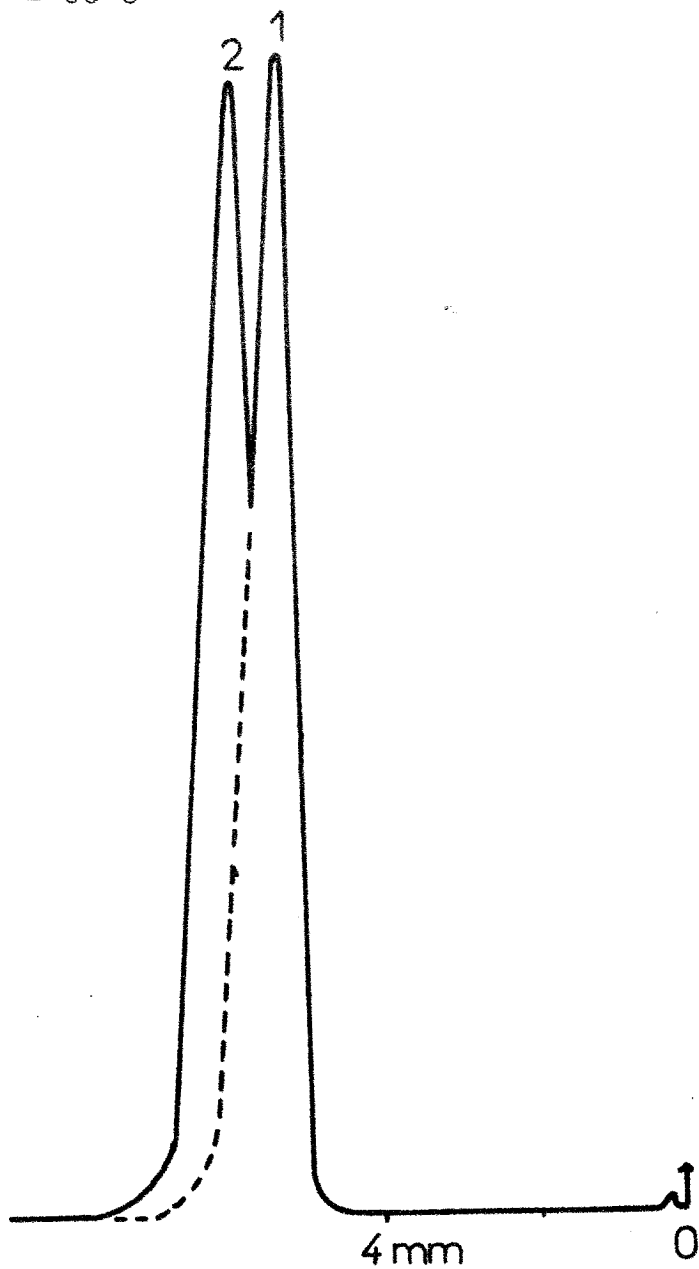


Figure 31 : Séparation du Cisbutène (2) et du Transbutène (1)  
sur du chromosorb 102 imprégné de 0,8 % de squalane  
à  $T = 80^{\circ}\text{C}$



C O N C L U S I O N  
=====

Les mesures chromatographiques ont permis de développer une relation quantitative entre la surface du support solide ou de la phase liquide et le taux d'imprégnation de ce support.

Le modèle qui tient compte de la surface du solide relativement homogène, donne des résultats satisfaisants comparativement aux mesures de surface spécifique. Il apparaît que la surface du chromosorb 102, support microporeux, peu spécifique, ne comporte qu'une seule catégorie de sites adsorbants contrairement à des adsorbants comme l'alumine qui présente deux types de sites plus ou moins adsorbants.

L'interprétation de la rétention des composés injectés à partir des modèles d'imprégnation du support a abouti à une détermination quantitative des constantes d'adsorption à la surface du solide et de la couche monomoléculaire de liquide.

Au delà de 17 %, la dissolution dans le volume de liquide est prédominante.

Entre 2 et 17 % interviennent les trois processus précédents ainsi que l'adsorption sur la monocouche au sein du liquide.

On a montré que les taux d'imprégnation 2 et 17 % étaient indépendants de la nature du soluté injecté et de la température.

Un résultat remarquable a été mis en évidence : l'augmentation de la H.E.P.T. ( $\bar{H}$ ) lorsqu'on recouvre progressivement de squalane le chromosorb 102.

Le maximum est atteint pour un taux d'imprégnation en squalane de 2 %. L'augmentation de la H.E.P.T. minimale,  $\bar{H}_m$ , est de l'ordre de 12 % lorsqu'on passe de 0 à 2 % pour le transbutène à 70°C.

Par contre,, le facteur de résolution du cis et transbutène atteint un maximum très net pour  $\gamma = 0,7$ , ce qui montre que les temps de rétention imposent la valeur de ce facteur de résolution.

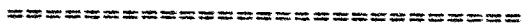
Il a été montré que les facteurs dépendant du facteur de capacité  $k'$  de la colonne, donc du temps de rétention, jouaient un rôle déterminant dans l'évolution de la HEPT. La variation de la résistance aux transferts de masse est d'abord influencé successivement par  $C_s$  quand le soluté est adsorbé à la surface du polymère et de la couche monomoléculaire de squalane, puis par  $C_s$  et  $C_g$  quand apparait le phénomène de dissolution du soluté au sein du squalane, et enfin par  $C_l$  quand l'adsorption a pratiquement disparu.

Cette interprétation des différents phénomènes intervenant lors des processus chromatographiques complète et confirme celle déduite du modèle proposé.

Appliquée à des composés apolaires et polaires, la méthode que nous avons proposée, nous a permis d'étudier les phénomènes d'interface et d'atteindre les constantes d'adsorption et de partage. En outre, elle nous a permis de déduire les enthalpies des différents interfaces.

Cette méthode pourrait être éventuellement utilisée pour l'étude d'autres adsorbants et notamment les adsorbants organiques poreux dont l'utilisation en chromatographie est récente et moins bien étudiée que les adsorbants classiques inorganiques.

B I B L I O G R A P H I E



1. E. Cremer et F. Prior, Z. Electrochem. , (1955) , 66
2. I. Halasz et H. Bruderreck , Anal. Chem. ,36 (1964) 1533
3. F.T. Eggertsen ,H.S. Knight et S.Groennings ,Anal.Chem.,  
28(1964) 303 .
4. L.D. Belyakova , A.V. Kiselev, N.P. Platonova et  
T.I. Shevchenko , Advances in Colloid and interface  
Science , 21 (1984) 55-118 .
5. D. Barcelo et M.T. Galceran ,Chromatographia ,12 ,  
(1979) 724-732 .
6. D. Barcelo , M.T. Galceran et L.Eck , Chromatographia ,14,  
(1981),73-82 .
7. K. Naito et S. Takei , J. Chromatographia ,14,(1981), 73-82
8. O.L. Hollis, Anal. Chem. , 38 (1966) 309 .
9. V.G. Berezkin ,J. Chromatog. , 65 (1972) 227 .
10. J. Serpinet ,Anal. Chem. , 48 (1976) 2264 .
11. J.C. Giddings ,Anal. Chem. ,34 (1962) 458 .
12. A.V. Kiselev et YA. I. Yashin ,la Chromatographie  
gaz-solide , Masson et Cie (1969).
13. B. Monrabal Advances in Chromatography (1979) 117-138.
14. R.L. Martin ,Anal. Chem. ,33,(1961) 347 .
15. R.L. Martin, Anal.,35(1963) 116 .
16. M.S. Twett : Travaux de la Societé des Sciences Naturelles  
de Varsovie. Otdelenie Biologii,14 (1903) 20 .
17. A.T. James ,A.J.P. Martin, Biochem. ,J.,50(1952),679.
18. A.I.M. Keulemans ,Gas Chromatography Second printing  
Reinold Publishing.Corp. New York ,(1957) ,185.

19. A.B. Littlewood , Gas Chrom. , Desty Ed. Butterworths  
London (1958) , 23 .
20. A.Zlatkis ,H.R. Kaufman, Nature 184, (1959),2010.
21. D.M. Ottenstein ,J. of Gas Chromatog.(1963) 1-11 .
22. G. Blandenet, W. Jequier ,J. Robin, C.R. Acad. Sci.  
Paris . 259 (1964) 3523 .
23. O. Mlejnek ,N. Kliman , Chem. Zvesti , 18(1964) 99 .
24. D.M. Ottenstein ,Advances in Chromatog.,3 (1966) 137 .
25. M. Dimbat ,P.E. Porter ,and F.M. Stross, Anal.Chem.  
28(1956) 298 .
26. L. Rohrschneider, Z. Anal.Chem. ,170 (1959) 256.
27. P. Chovin ,J. Lebbe ,Separation immediate J. Tranchant  
Ed. Gams (1962).
28. I. Brown ,Conference on Chromatography. Kensington  
University Australie (1962).
29. A.V. Kiselev , Zh. Phiz. Khimü,38 (1964) 2753 .
30. A.V. Kiselev ,et Ya.I. Yashin ,Zh. Phiz. Khimii,  
40(1966) 429 .
31. A.V. Kiselev ,Gazavoya Khromatografiya , travaux de la  
première conférence de l'U.R.S.S. sur la Chromatographie  
en phase gazeuse ,Moscou, I.Z.D VO; AN U.R.S.S.(1960)45.
32. F.T. Eggertsen, H.S.Knight ,S.Groennings,Anal. Chem.?  
28(1956)303 .
33. R.L. Gale et R.A. Bebbe, J. Phys. Chem., 68 (1964), 555.
34. J. Janak, Annals New-York Academy of Sciences, 72 (1959)  
731.
35. A.V. Kiselev et K.D. Shcherbakova, Gas Chromatography Under  
Reaction . R.Kaiser and A.G. Struppe Berlin Academie  
Verlays . (1959) 198.

36. A.V. Kiselev, Zh. Phiz. Khimii ,23 (1949),452 .
37. A.V. Kiselev, Methody Issledovaniya Struktury Vysckodispersnykh Poristikh tel ,Fasc. 2,Moscou, Ird. Vo.An.Vass. ,(1958),47 .
38. O.L. Hollis ,U.S. Patent3,337 (1967) , 158 .
39. J.F. Johson et E.M. Barral, J.Chromatog. ,(1967),547.
40. W.D. Ross and R.T. Jefferson:"Advances in Chromatography A.Zlatkis, ed.,(1970) 125-129 .
41. T.de Saussure, Gilbert's Ann.der.Physik,47,(1814) 113.
42. S. Brunauer, P.H. Emmett et E. Teller,J.Am.Chem. Soc., 60,(1938) 309 .
43. J.C. Giddings, Gas Chromatog. N.Brenner ,J.E.Callen, et M.D. Weiss, Ed. Academie Press, New-York (1962) 57.
44. J. Kozeng , Sitzberg, Akad. Wiss., Math. ,Nature K.L., Abt. IIa, 136,(1927) ,271 .
45. P.C. Carman, Discussions Farad. Soc. ,3 (1948) 72 .
46. R.E. Rose, Inst. Mech. Engrs. ;London Brod. ,153 (1945) 141.
47. S. Ergun,Chem. Eng. Prog., 48, (1952), 89 .
48. A.I.M. Keulemans ,Gas Chromatography second printing. Reinhold Publishing Corp. New-York , (1957), 103 .
49. N.J. Wilson, J.Am. Chem. Soc. , 62 (1940), 1583.
50. D.Devault ,J.Am. Chem. Soc.,65 (1943), 532 .
51. S.M. Mayer, E.R. Tompkins, J. Am. Chem. Soc.,69 (1947).
52. A.A. Levi ,Biochem.J. ,43 (1948) ,257 .
53. E. Glueckauf ,Trans.Faraday Soc., 51 (1955) 34.
54. J.J. Van Demteer ,F.J. Zuiderweg , A. Klinkenberg , Chem. Eng. Sci., 5 (1956) 271 .
55. A. Klinkenberg, F. Sjenitzer ,Chem. Eng. Sci.,6(1956), 258 .

56. N.A. Shilov, L.K. Lepin et S.A. Voznesenskii, Zh.Rh.Kho, 51 (1927) ,1107 .
57. A.A. Zhu Khovitskii ,Ya.B.Zaberhinskii etD.S. Sominskii, Zh.Phiz.Khimii, 13, (1939) 303.
58. S.A. Greene et M. Pust, J. Phys. Chem. ,62 (1958) 55.
59. S. Chandrasekhars ,Rev. Mod. Phys. ,15, (1943) 1-10 .
60. J.C. Giddings, Anal. Chem. ,33,(1961),962-963.
61. R.L. Pecsok ,A.D. Yliana et A. Abdulkarim, Anal. Chem., 36 (1964) , 452.
62. Z. Supprynowicz, Chem. Anal.(Warsaw) 18,(1973),251.
63. L.R. Conder, D.C. Locke, J.H. Purnell, J.Phys. Chem., 73 (1969) 700.
64. T. Komaita, K. Naito, S. Takei, J.Chromatog.,1.(1975)114.
65. A. Aider, B.Devallez, M.H. Guermouche et J.Guion, C.R. Acad.Sc. ,296, serie 2, (1983) 43.
66. A.Aider ,B. Devallez et M. H. Guermouche , H.R.C. et C.C, 7 (1984) 222 .
67. A. Aider ,B. Devallez ,M. H. Guermouche et J. Guion , C.R. Acad. Sc. , en redaction .
68. A. Aider , B. Devallez, M. H. Guermouche et J. Guion , J. Chim. Phys. (à paraitre) .
69. A. Di Corcia and A. Liberti ,Advances in Chromatog. , 14 (1976) 337 .
70. P. Urone et J.F. Parcher, Advances in Chromatog., 6 , (1968), 299.
71. J.C. Giddings, Anal. Chem., 34 (1962) 458 .
72. R.A. Keller et G.H. Steward, Anal.Chem.,34 (1962),1834.
73. A. Aider, B. Devallez, M. H. Guermouche et J. Guion, C.R. Acad. Sc.,299 serie 2 ,(1984) 1175.
74. J.J. Grec, B. Devallez et J. Guion, Comptes rendus,295, Serie 2,(1982), 713 .