

CHROM. 7529

TRANSPOSITION EN COLONNES DE DONNÉES ACQUISES EN CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE-SOLIDE SUR COUCHES MINCES

B. COQ, J. P. NICOLAS, A. LAMOTTE et M. PORTHAULT

"Équipe de Recherche Associée au C.N.R.S.", Laboratoire de Chimie Analytique III, Université de Lyon I, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne (France)

(Reçu le 25 mars 1974)

SUMMARY

Transposition to columns of data obtained in liquid-solid thin-layer chromatography

It is possible to establish a simple relationship between the retention of solutes in column chromatography and their R_F values in thin-layer chromatography. The utilisation of this relationship is tested in adsorption chromatography with some systems of solutes, solvents and adsorbents and it allows to transfer the conditions and separations of thin-layer chromatography to column chromatography. The results show the possibility of transfer of many systems when the experimental conditions are controlled.

INTRODUCTION

L'utilisation de la chromatographie sur couches minces (CCM) est très attrayante pour une recherche rapide et peu coûteuse des phases stationnaire et mobile permettant la meilleure résolution d'un mélange de composés en chromatographie liquide en colonnes (CC)¹.

Cependant de telles transpositions en colonne des résultats obtenus sur couches minces présentent actuellement deux restrictions principales: (1) Les phases stationnaires disponibles en chromatographie en colonnes à grande vitesse sont souvent différentes de celles offertes habituellement pour les couches minces. (2) Les conditions expérimentales ne sont pas les mêmes dans les deux techniques en raison principalement de l'influence de la phase vapeur du solvant en CCM et de l'apparition fréquente de phénomènes de "démixtion" lors de l'utilisation de mélanges de solvants pour ce développement.

Très peu d'auteurs²⁻⁵ ont insisté sur ces possibilités qui présentent un intérêt pratique non négligeable. Nous nous proposons de montrer sur quelques exemples que des correspondances quantitatives peuvent être obtenues dans certains cas entre CCM et CC. Actuellement nous n'avons effectué que des essais en chromatographie liquide-solide. Nous montrerons lors de la discussion des résultats les possibilités et les limites de ces transpositions.

PRINCIPE DE LA TRANSPOSITION

En chromatographie sur couches minces, la migration du soluté est caractérisée par son R_F correspondant à la fraction de soluté X présente dans la phase mobile.

$$R_F = \frac{[X_m] \cdot V_m}{[X_m] \cdot V_m + [X_a] \cdot W_a} \quad (1)$$

$[X_m]$ et $[X_a]$ sont les concentrations en soluté respectivement dans les phases mobile et stationnaire et en chromatographie liquide-solide V_m est le volume de la phase mobile et W_a le poids d'adsorbant.

En chromatographie en colonne, les auteurs utilisent couramment le terme K' ou "facteur de capacité" du système chromatographique. Ce K' est défini comme le rapport des quantités de soluté dans les phases stationnaire et mobile.

$$K' = \frac{[X_a]}{[X_m]} \cdot \frac{W_a}{V_m} \quad (2)$$

Si les phases stationnaire et mobile sont identiques en CCM et en CC, le coefficient de distribution $K_D = [X_a]/[X_m]$ sera le même dans les deux cas. Cependant nous n'aurons pas le même rapport W_a/V_m car ce rapport dépend des conditions expérimentales: densité de la couche mince, remplissage de la colonne, température, humidité ambiante, influence de la phase vapeur en CCM, etc. Il faut donc différencier $(W_a/V_m)_{CCM}$ et $(W_a/V_m)_{CC}$. Si nous appelons K_{tr} le coefficient de transposition tel que:

$$K_{tr} = \frac{(W_a/V_m)_{CC}}{(W_a/V_m)_{CCM}} \quad (3)$$

ce coefficient sera constant dans des conditions expérimentales bien déterminées et reproductibles et il peut être obtenu en chromatographiant des solutés pris comme références. La relation de transposition peut alors s'écrire:

$$K'_{CC} = K_{tr} \left(\frac{1}{R_{F(CC)}} - 1 \right) \quad (4)$$

A partir de cette valeur de K'_{CC} calculée par la relation ci-dessus, il est possible de prévoir, pour les composés à séparer, leurs temps de rétention en colonne.

$$t_r = t_0 (1 + K'_{CC}) \quad (5)$$

où t_0 est le temps de rétention nulle.

Outre la condition restrictive déjà signalée dans l'introduction sur la nature de la phase stationnaire, l'utilisation de l'équation de transposition implique des conditions expérimentales bien déterminées:

(a) Les mêmes phases mobiles dans les deux techniques. En effet, l'utilisation de solvants mixtes, binaires par exemple, en CCM entraîne très souvent l'apparition de phénomènes de "démixtion" avec formation de deux zones sur la couche. Dans ces conditions on ne pourra transposer que les données relatives aux solutés qui migrent dans la zone inférieure où la composition de la phase mobile est celle du solvant d'origine.

(b) Le même taux d'humidité sur les adsorbants de la couche et de la colonne pour ne pas modifier le processus chromatographique (importance relative de l'adsorption et du partage) et donc ne pas modifier le coefficient de distribution K_D . D'autre part, le pourcentage d'eau fixée sur la phase stationnaire influe sur le rapport W_a/V_m car plus il y a d'eau, plus W_a augmente et V_m diminue.

(c) Le contrôle de la phase vapeur lors du développement en CCM, car plus la cuve de développement, et donc la couche, est saturée par les vapeurs de solvant, plus V_m diminue. Il est cependant possible de corriger les R_F lus en R_F vrais par l'intermédiaire d'un facteur correctif f qui tient compte de la quantité de solvant fixé par l'intermédiaire de sa phase vapeur¹.

$$R_{F(\text{vrai})} = R_{F(\text{lu})} \cdot f$$

(d) La détermination du coefficient de transposition K_{tr} pour chaque colonne. Il est en effet difficile d'obtenir, pour chacune d'elles, un même $(W_a/V_m)_{CC}$ car des remplissages identiques sont impossibles.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous avons choisi un certain nombre de systèmes chromatographiques mis au point sur couches minces au laboratoire. Cinq systèmes ont été testés (Tableau I).

Pour juger de l'efficacité des transpositions, nous avons chromatographié les solutés sur couches minces dans différentes conditions de développement (Tableau II) et nous les avons ensuite chromatographiés en colonnes humides. Nous avons alors vérifié la relation entre K'_{CC} et $(1/R_F - 1)_{CCM}$ et montré l'influence des conditions expérimentales sur K_{tr} , la pente des droites alors obtenues. Les organophosphorés sur les couches sont révélés par le réactif molybdique perchlorique⁷ et les autres composés aromatiques à la lumière ultra-violette (254 nm).

Les chromatographies en colonnes ont été réalisées sur un appareil monté au laboratoire et fonctionnant avec un débit constant entre 0.2 et 5 ml par minute. Les solutés du type $(RO)_3PO$ (série 1) ont été détectés par réfractométrie et les autres par photométrie à 254 ou 280 nm. Les colonnes utilisées sont en acier inoxydable de 50 cm de longueur et 2.2 mm de diamètre intérieur. Dans de telles conditions, les temps de rétention des composés testés varient généralement de quelques dizaines de secondes à vingt minutes au maximum.

Pour minimiser l'influence du taux d'humidité sur les adsorbants nous nous sommes contentés de conditionner ces adsorbants dans une salle climatisée, avec température et humidité ambiante contrôlées, pendant 48 h avant leur utilisation et ensuite de développer les couches et remplir les colonnes dans cette salle. Les deux analyses, en colonnes et sur couches, sont réalisées en même temps.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Sur les sept figures présentées, nous observons en général une bonne linéarité qui atteste de la validité de la relation de transposition pour les systèmes étudiés. Un certain nombre d'observations peuvent également en être déduites.

TABLEAU I

SYSTÈMES CHROMATOGRAPHIQUES TESTÉS SUR COUCHES MINCHES

| | <i>Composés</i> | <i>Phases stationnaires</i> | | <i>Phases mobiles</i> |
|------------------------------------|---|--|--|---|
| | | <i>CCM</i> | <i>CC</i> | |
| <i>Séries testées sur silices</i> | | | | |
| 1 | Esters phosphoriques neutres $(RO)_3PO$ (10) R = CH_3 (9) R = C_2H_5 (11) éthylhexyl (8) R = C_3H_7 (7) R = C_4H_9 (6) R = C_5H_{11} (5) R = $C_6H_5-CH_2$ (4) R = C_7H_{15} (3) R = C_8H_{17} (2) R = C_6H_5 (1) $(C_6H_5)_3P$ | Couches commerciales de silice Merck DC-60 | Merckosorb SI-60 (30 μm) | (1a) Méthylisobutyl- cétone (1b) Hexane-éther (25-75) Éther |
| 2 | Esters phosphoniques neutres (6) $C_6H_5-CH_2P(O)(OCH_3)_2$ et $C_6H_5P(O)(OR)_2$ (5) R = CH_3 (4) R = C_2H_5 (3) R = C_3H_7 (2) R = C_4H_9 (1) $C_6H_5P(S)(OCH_3)_2$ | | | Éther |
| 3 | Phénols et dérivés mononitrés (4) <i>o</i> -mononitrophénol (3) phénol (2) <i>m</i> -mononitrophénol (1) <i>p</i> -mononitrophénol | | (3a) Silice Merck récupérée sur les couches minces (3b) Kieselgel Merck pour colonnes (40 à 63 μm) (3c) Merckosorb SI-60 (30 μm) | Hexane-éther (65:35) |
| <i>Séries testées sur alumines</i> | | | | |
| 4 | Dérivés polyaromatiques et aromatiques polycondensés 1 naphtalène 2 azulène 3 acénaphthalène 4 <i>o</i> -terphényle 5 anthracène 6 pyrène 7 <i>m</i> -terphényle 8 fluoranthène 9 <i>p</i> -terphényle 10 triphényle 11 chrysène | (4a) Couches commer- ciales d'alumine Merck (type E) | Alumine neutre Woelm N-200 (18-30 μm) | Hexane |

TABLEAU I (*suite*)

| | <i>Composés</i> | <i>Phases stationnaires</i> | | <i>Phases mobiles</i> |
|---|---|--|---|---|
| | | <i>CCM</i> | <i>CC</i> | |
| 5 | Dérivés nitrés de <i>p</i> -terphényles | (4b) Couches d'alumine préparées avec alumine Woelm pour CCM | Aluminium neutre Woelm N-200 (18-30 µm) | Hexane |
| | 1 <i>p</i> -terphényle | Couches préparées d'alumine Woelm neutre pour CCM | | |
| | 2 2'-mononitro- <i>p</i> -terphényle | | | Hexane-dichlorométhane (dans différents rapports) |
| | 3 2-mononitro- <i>p</i> -terphényle | | | |
| | 4 4-mononitro- <i>p</i> -terphényle | | | |
| | 5 4,2'-dinitro- <i>p</i> -terphényle | | | |
| | 6 4,4'-dinitro- <i>p</i> -terphényle | | | |
| | 7 4,2',2''-trinitro- <i>p</i> -terphényle | | | |
| | 8 4,2',4''-trinitro- <i>p</i> -terphényle | | | |

Influence des conditions expérimentales

Il n'est pas absolument nécessaire de posséder une salle climatisée pour réaliser des transpositions valables. Il faut cependant que les adsorbants utilisés sur couches minces et en colonnes soient exposés, au minimum 24 h avant leur utilisation, à une même humidité ambiante et que le développement de la couche et le remplissage de la colonne soient effectués dans cette même atmosphère. Le taux d'humidité fixé sur l'adsorbant intervient non seulement sur K_{tr} mais surtout sur le coefficient de partage K_D du soluté entre les phases mobile et stationnaire. Lorsque les pourcentages d'eau sur la couche et sur l'adsorbant de la colonne diffèrent trop, il n'y a pas de transposition possible.

Schlitt et Geiss² ont étudié ce problème de l'activité de l'adsorbant dans le cadre des transpositions. Ces auteurs soulignent la nécessité d'incorporer dans le

TABLEAU II

CONDITIONS DE DÉVELOPPEMENT UTILISÉES EN CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHES MINCES

La cuve spéciale a été mise au point au laboratoire^a pour développer les couches; après présaturation dans une atmosphère saturée de vapeur de solvant.

| No. | Type de cuve | Conditions de présaturation des couches | Conditions de saturation des cuves |
|-----|----------------------------|---|--|
| A | Cuve ordinaire | Sans présaturation | Sans papier filtre sur les parois |
| B | Cuve ordinaire | Sans présaturation | Parois tapissées de papier filtre plongeant dans le solvant |
| C | Cuve Vario KS | Sans présaturation | Sans saturation pendant le développement (avec la plaque inox intermédiaire) |
| D | Cuve Vario KS | Avec 60 min de présaturation | Avec saturation pendant le développement (sans la plaque inox intermédiaire) |
| E | Cuve spéciale ^b | Avec 15 min de présaturation | Avec papier filtre sur les parois |
| F | Cuve spéciale ^b | Avec 30 min de présaturation | Avec papier filtre sur les parois |
| G | Cuve spéciale ^b | Avec 90 min de présaturation | Avec papier filtre sur les parois |

TABLEAU III

ÉVOLUTION DU FACTEUR CAPACITÉ K' EN FONCTION DU VOLUME DE SOLVANT ÉLUÉ SUR LA COLONNE

Chromatographie des esters phosphoniques neutres (No. 1-6) de la série 2.

| No. 1 | No. 2 | No. 3 | No. 4 | No. 5 | No. 6 | | | | |
|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|------|-----------|------|
| $V(cm^3)$ | K' | $V(cm^3)$ | K' | $V(cm^3)$ | K' | $V(cm^3)$ | K' | $V(cm^3)$ | K' |
| 9 | 0.13 | 13 | 3.52 | 16 | 5.22 | 20 | 9.41 | 28 | 15.5 |
| 67 | 0.05 | 70 | 3.28 | 72 | 4.97 | 77 | 8.85 | 84 | 14.5 |
| 131 | 0.16 | 135 | 3.42 | 137 | 5.08 | 143 | 9.08 | 150 | 15.1 |
| 189 | 0.08 | 193 | 3.50 | 195 | 5.08 | 201 | 9.17 | 208 | 15.3 |
| 246 | 0.08 | 250 | 3.33 | 252 | 4.92 | 258 | 9.17 | 265 | 14.9 |
| 395 | 0.08 | 299 | 3.42 | 301 | 5.08 | 307 | 9.17 | 314 | 15.1 |
| | | | | | | | | 328 | 26.5 |

solvant une certaine quantité d'eau en rapport avec celle fixée sur l'adsorbant, afin d'éviter l'activation de l'adsorbant lors du passage du solvant. Nous sommes conscients de cette nécessité lorsque les conditions optima de résolution nécessitent un certain pourcentage d'eau sur l'adsorbant mais nous ne croyons pas qu'il soit utile d'effectuer de long tests pour rechercher la quantité d'eau correspondante à ajouter au solvant, dans le cadre de transpositions qui ont pour but principal d'aider à une recherche rapide du solvant utilisable en chromatographie en colonne.

Notons que l'addition d'une quantité adéquate d'eau dans les solvants est signalée dans la littérature comme importante pour obtenir des résultats reproductibles. Personnellement, nous n'avons pas cherché à fixer la teneur en eau de la phase mobile en fonction de celle de la phase stationnaire; ainsi nous avons constaté avec les solvants: éther (Tableau III) et éther-hexane (75:25) (Tableau IV) que le K' d'un soluté, pris comme référence, ne devenait reproductible qu'après passage de 150 ml environ de solvant anhydre par gramme de support dans la colonne; bien entendu nous avons alors un adsorbant activé mais nous n'avons pas obligatoirement les meilleures conditions opératoires qui, en adsorption, consistent à travailler avec un adsorbant contenant un certain pourcentage d'eau⁸.

Les conditions de développement de la couche mince doivent être surveillées et nous observons leur influence sur les Fig. 1, 2, 3 et 4. Des cassures apparaissent pour

TABLEAU IV

ÉVOLUTION DU FACTEUR CAPACITÉ K' EN FONCTION DU VOLUME DE SOLVANT ÉLUÉ SUR LA COLONNE

Chromatographie des esters phosphoriques neutres (No. 1, 11, 4, 6-10) de la série 1a.

| No. 1 | No. 11 | No. 4 | No. 6 | No. 7 | No. 8 | No. 9 | No. 10 | | |
|-----------|--------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|--------|-----------|------|
| $V(cm^3)$ | K' | $V(cm^3)$ | K' | $V(cm^3)$ | K' | $V(cm^3)$ | K' | $V(cm^3)$ | K' |
| 21.5 | 0.15 | 22 | 0.54 | 23 | 1.90 | 24 | 2.81 | 25 | 3.68 |
| 71.5 | 0.12 | 72 | 0.51 | 73.5 | 1.95 | 74.5 | 2.82 | 76.5 | 4.06 |
| 159 | 0.15 | 169 | 0.67 | 162 | 2.07 | 163 | 3.08 | 165 | 4.31 |
| 241 | 0.19 | 242 | 0.61 | 244 | 1.92 | 245 | 3.00 | 246 | 4.27 |
| 310 | 0.23 | 311 | 0.60 | 313 | 2.08 | 314 | 3.16 | 315 | 4.45 |
| 386 | 0.21 | 387 | 0.61 | 389 | 2.16 | 390 | 3.16 | 391 | 4.42 |
| | | | | | | | | 395 | 4.42 |
| | | | | | | | | 406 | 30.2 |

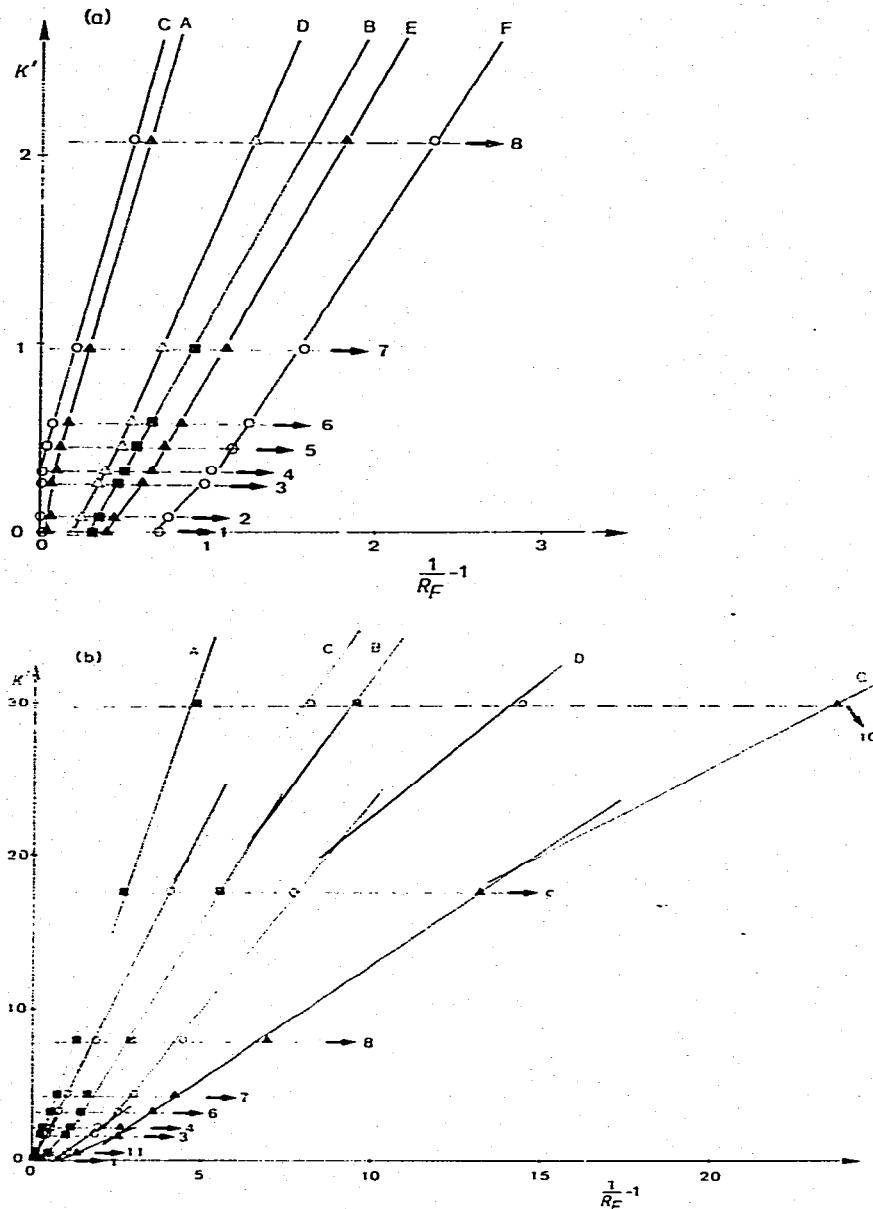


Fig. 1. Relations entre K'_{CC} et $(1/R_F - 1)_{CCM}$ obtenues lors de chromatographies d'organophosphorés neutres. (a) Système chromatographique 1a. Influence des conditions de développement (A,B,C,D,E, F) en chromatographie sur couches minces. (b) Système chromatographique 1b. Influence des conditions expérimentales (A,B,C,D,G) en chromatographie sur couches minces.

les faibles R_F et les forts R_F . Elles ne proviennent pas de la reproductibilité des résultats; en effet, on pourrait penser que la moins bonne reproductibilité des résultats sur les forts R_F ou qu'une faible variation sur les faibles R_F entraînent une variation sur $(1/R_F - 1)$, mais on se trouverait en présence d'une forte dispersion des points et non

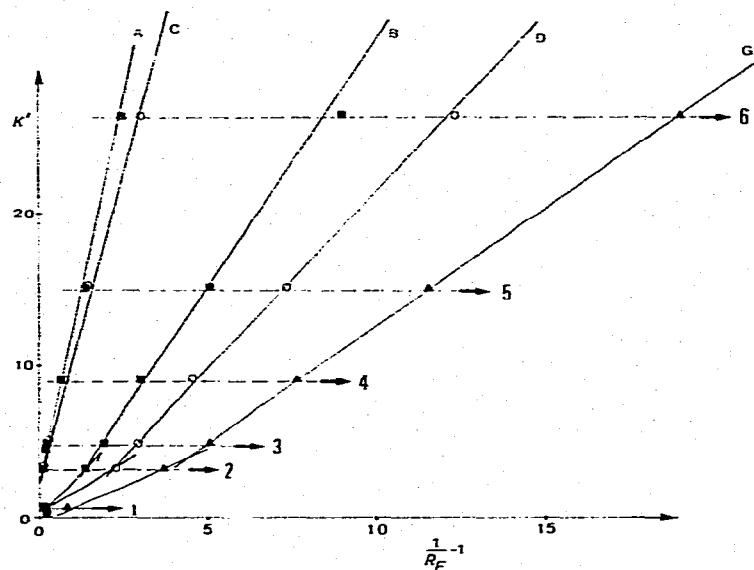


Fig. 2. Relations entre K'_{ee} et $(1/R_F - 1)_{CCM}$ obtenues lors de chromatographies d'esters phosphoriques dans système chromatographique 2. Influence des conditions expérimentales (A,B,C,D,G) en chromatographie sur couches minces.

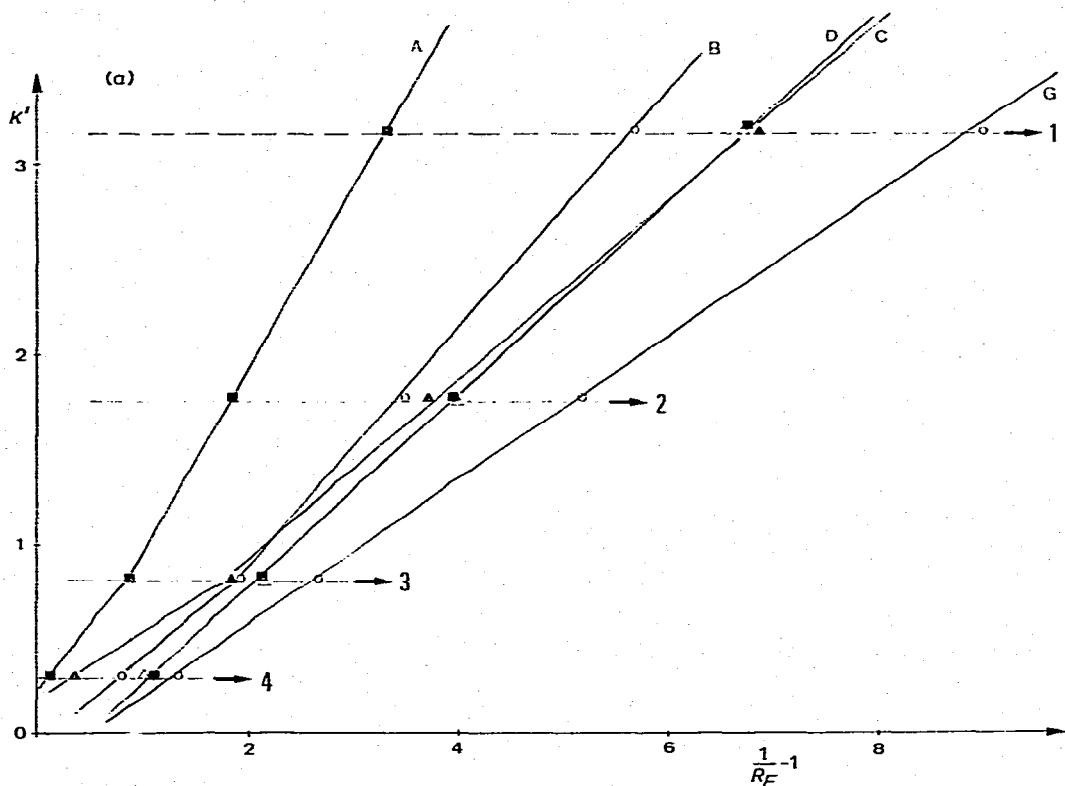


Fig. 3.

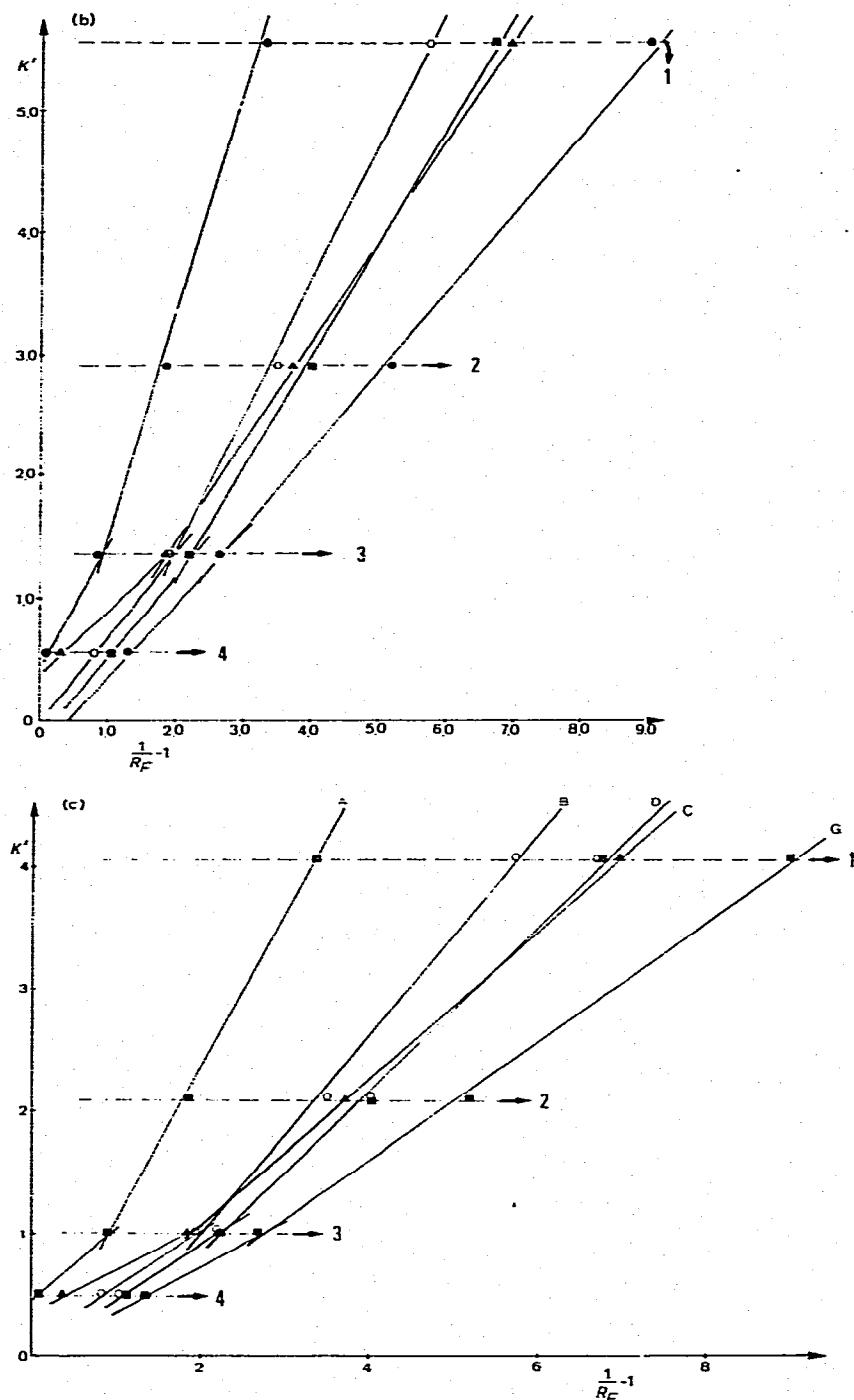


Fig. 3. Relations entre K'_{CC} et $(1/R_F - 1)_{CCM}$ obtenues lors de chromatographies du phénol et de ses dérivés mononitrés. Influence des conditions expérimentales (A,B,C,D,G) en chromatographie sur couches minces. (a) Système chromatographique 3a, (b) système chromatographique 3b, (c) système chromatographique 3c.

en présence de courbures toujours orientées dans le même sens. Nous pensons que la phase vapeur du solvant est le principal responsable de ces phénomènes. La saturation importante de la couche près de la nappe de solvant conduit à des R_F qui apparaissent trop faibles dans la zone inférieure du chromatogramme alors la saturation est moins bonne et l'évaporation plus importante dans la partie supérieure où les R_F paraissent trop forts. Cet état variable de la saturation sur une même couche fait que les transpositions sont surtout intéressantes pour les solutés de R_F obtenus entre 0.2 et 0.8 dans les cuves ordinaires et ceux obtenus entre 0.1 et 0.7 dans les cuves mieux saturées. En outre, l'utilisation des R_F lus, sur les figures, explique que les relations $K' = K_{tr} (1/R_F - 1)$ ne donnent pas toujours des droites passant par l'origine.

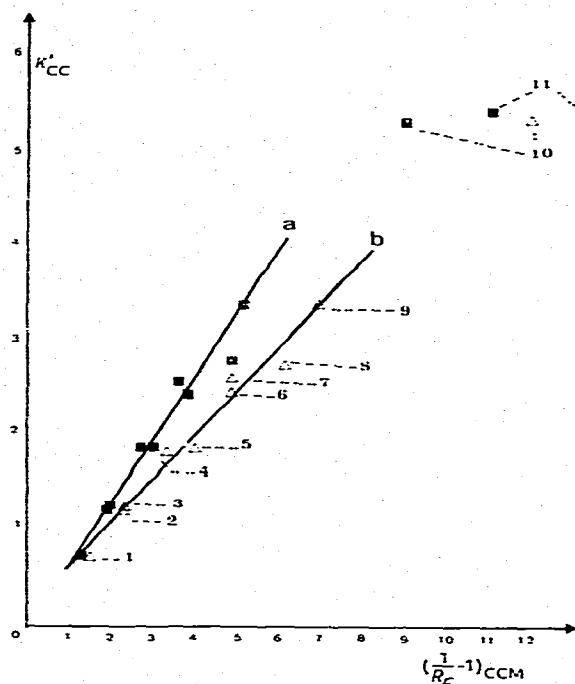


Fig. 4. Relations entre K'_{CC} et $(1/R_F - 1)_{CCM}$ obtenues lors de chromatographies d'hydrocarbures polynucléaires dans système chromatographique 4. Influence du type d'alumine sur couche et en colonne. (a) Couche mince: Plaque commerciale d'alumine Merck Type E; Colonne: alumine neutre Woelm N-200. (b) Couche mince: Plaque préparée d'alumine Woelm neutre; colonne: alumine neutre Woelm N-200. Le développement sur couches minces est réalisé dans une cuve ordinaire tapissée de papier filtre.

Dans les tests présentés nous avons utilisé des solvants à un seul composant et des solvants mixtes. Si, avec les solvants "uniques" nous obtenons la même sélectivité avec les couches saturées, les cuves non saturées et les colonnes, il n'en est pas toujours ainsi avec les solvants mixtes en raison de la formation possible de différentes zones résultant de phénomènes de "démixtion". Avec les mélanges hexane-éther et quelques que soient les cuves de développement nous n'avons jamais pu mettre en évidence la formation d'un second front de solvant; la volatilité de l'éther est telle que, même en cuve Vario KS (Camag, Muttenz, La Suisse) ou en cuve B. N. (Desaga, Heidelberg,

l'Allemagne fédérale), il y a influence de la vapeur de solvant. Avec les mélanges hexane-dichlorométhane nous avons pu mettre en évidence la formation d'un second front de solvant lorsque le développement a lieu en absence de vapeur. Sur la Fig. 5, les résultats ont été obtenus dans une cuve ordinaire dans laquelle il est impossible d'éliminer ou de contrôler la phase vapeur du solvant; la saturation y est cependant insuffisante pour éliminer les phénomènes de "démixtion" et la forme ellipsoïdale des taches des solutés mononitrés qui migrent le plus est caractéristique de la présence à ce niveau d'un second front de solvant⁹. Ces dérivés mononitrés sont d'ailleurs mal séparés car ils migrent à la hauteur de ce deuxième front, quel que soit le pourcentage de dichlorométhane lorsqu'il est supérieur à 10%: leur séparation est meilleure pour les pourcentages inférieurs en solvant polaire car la "démixtion" ne joue plus. La transposition n'est pas applicable au *p*-terphényle qui migre au-dessus du deuxième front lorsque le pourcentage de dichlorométhane ne dépasse pas les 10%. Avec des

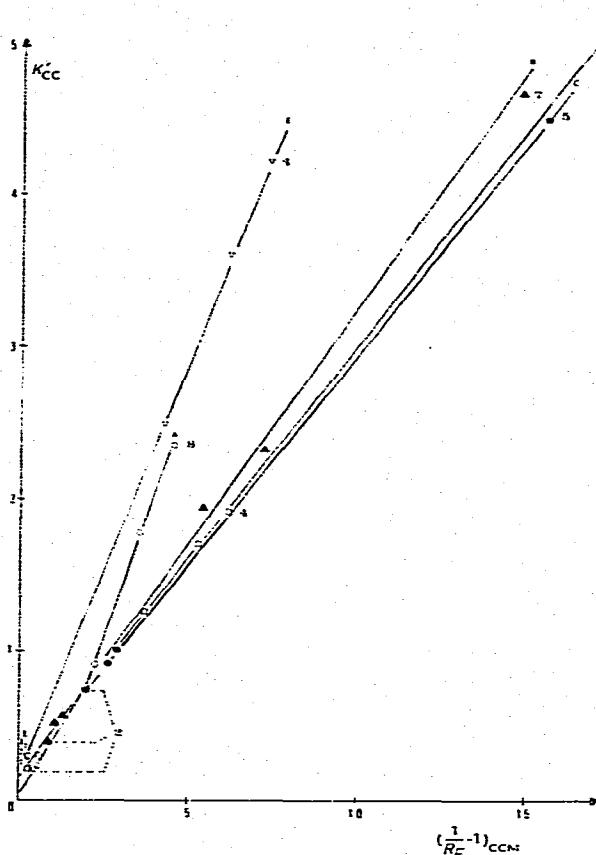


Fig. 5. Relations entre K'_{CC} et $(1/R_f - 1)_{CCM}$ obtenues lors de chromatographies de terphényles nitrés dans système chromatographique 5. Influence de la composition du solvant: (A) hexane-dichlorométhane (66:34), (B) hexane-dichlorométhane (78:22), (C) hexane-dichlorométhane (87:13), (D) hexane-dichlorométhane (92:8), (E) hexane-dichlorométhane (96:4). Le développement sur couches minces est réalisé dans une cuve ordinaire sans papier filtre.

solvants mixtes il est préférable de réaliser la chromatographie sur couches dans une cuve permettant leur présaturation par les vapeurs du solvant.

D'autre part la transposition n'est possible dans le cas où il y a "démixtion" que pour les solutés migrant dans la zone du chromatogramme où la composition de la phase mobile est celle du solvant d'origine.

Le choix du solvant

La chromatographie sur couche mince est très intéressante pour trouver le solvant qui permet le développement le plus valable ou la résolution la plus correcte: en effet il est très facile de tester plusieurs solvants sur couches alors que ces tests sont très longs en colonnes. Nous constatons sur les Fig. 6-8 qu'il est possible de choisir rapidement le solvant ou la combinaison la plus intéressante qui donne un étalement maximum des R_F tout en évitant que certains solutés soient trop retenus.

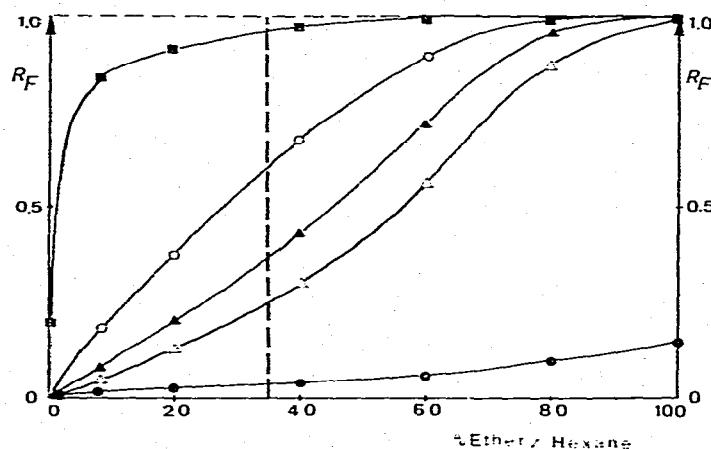


Fig. 6. Chromatographie sur couches minces de phénol et de ces dérivés nitrés dans système chromatographique 3 avec les conditions de développement A. Influence de la composition du solvant sur la résolution et choix du solvant pour la transposition (-----).

Cependant il peut être utile de transposer en colonnes plusieurs compositions d'un même mélange en vue de l'utilisation d'un gradient d'élution. C'est ainsi que le mélange hexane-dichlorométhane (Fig. 4) permet avec 34% de dichlorométhane une séparation correcte avec des K' intéressants, des dérivés trinitrés puis avec 13% de dichlorométhane la séparation, également avec des K' intéressants, des dérivés dinitrés et enfin terminer avec 4% de dichlorométhane pour l'élution des dérivés mono-nitrés.

Le choix de l'adsorbant

Il est très limité et ne peut se faire que dans un sens car il n'est pas possible d'utiliser actuellement sur couches minces les supports nouveaux spécifiques des colonnes. Les silices ou alumines utilisables sur couches minces sont utilisables en colonnes à condition de ne pas contenir de liant; cependant sur des silices comme le Merckosorb (Merck, Darmstadt, l'Allemagne fédérale) utilisées en colonnes il est pos-

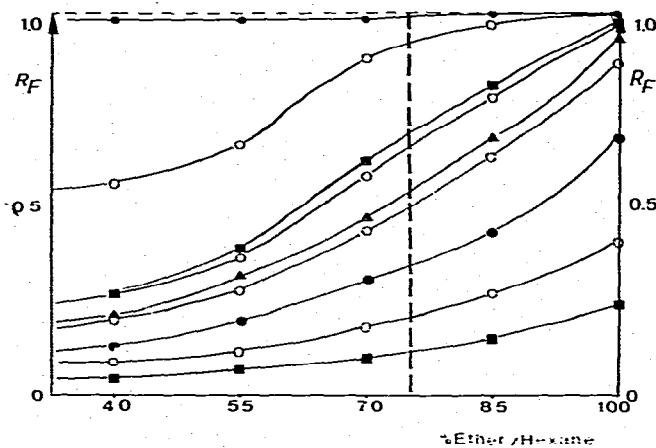


Fig. 7. Chromatographie sur couches minces des organophosphorés dans système chromatographique 1 avec dans les conditions expérimentales A. Influence de la composition du solvant sur la résolution et choix du solvant pour la transposition (—).

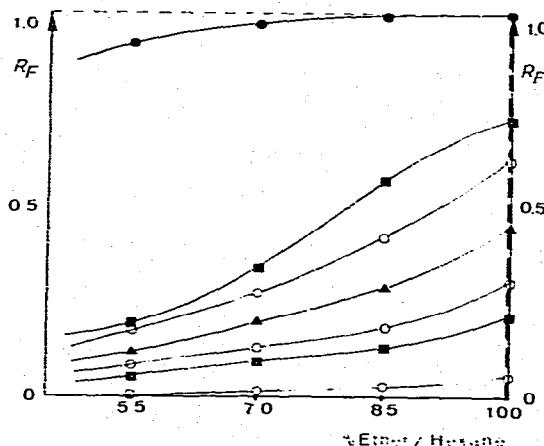


Fig. 8. Chromatographie sur couches minces des esters phosphoniques dans système chromatographique 2 avec les conditions expérimentales A. Influence de la composition du solvant sur la résolution et choix du solvant pour la transposition (—).

sible de transposer des résultats de couches minces (Fig. 1a et 3c). De même les résultats obtenus sur une alumine de couche mince peuvent être transposés sur une alumine de colonne d'un type voisin (Fig. 4); en effet, les tentatives de transposition de ces résultats en colonne de Pellumina, alumine pelliculaire Reeve-Angel (Clifton, N. J., Les États-Unis) ont échoué mais l'ordre des rétentions est maintenu. C'est ainsi que respectivement pour les dérivés mononitrés 2 puis 2' puis 4 du *p*-terphényle, on obtient des K' de 2.50-2.60 et 4.20 en colonne d'alumine Woelm N-18 (Eschwege, l'Allemagne fédérale) et de 1.60-2.15 et 3.70 sur "Pellumina".

CONCLUSIONS

Cette publication a pour principal but de montrer que les résultats de couches minces peuvent être transposés en colonnes à condition de bien contrôler les conditions expérimentales.

L'activité de l'adsorbant doit être la même dans les deux cas car elle a une grande influence sur les résultats, notamment lorsque les pourcentages en eau sont très importants et entraînent des phénomènes de partage en plus de ceux d'adsorption.

Les difficultés de transposition sont plus grandes avec des solvants mixtes qu'avec des solvants à un seul composant. Le principe de la transposition et l'utilisation de la relation de transfert ne sont pas en cause mais tous les résultats ne sont pas transposables avec des solvants mixtes : seuls les composés dont les R_F sont dans la zone du chromatogramme dont la composition en phase mobile est identique à celle du solvant initial sont chromatographiables dans les mêmes conditions en colonne.

Les adsorbants doivent être les mêmes en couches minces et en colonnes et cette restriction limite énormément les possibilités de transposition car en colonne à grande vitesse on utilise de plus en plus des supports très spécifiques, très coûteux et inutilisables sur couches minces.

La chromatographie sur couches minces et la chromatographie en colonnes par leurs qualités respectives sont très complémentaires et la première peut rendre de grands services à la seconde pour une recherche rapide et peu onéreuse du système chromatographique le plus valable.

RÉSUMÉ

Il est possible d'établir une relation simple entre la rétention des solutés en colonne et leurs R_F sur couches minces. Cette relation est testée et discutée en chromatographie d'adsorption sur plusieurs séries de solutés et permet de prévoir leur comportement en colonne à partir des données acquises sur la couche. Les résultats obtenus permettent d'envisager la validité de cette correspondance pour un grand nombre de systèmes à condition de contrôler les conditions expérimentales.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 L. R. Snyder, *Principles of Adsorption Chromatography*, Marcel Dekker, New-York, 1968.
- 2 H. Schlitt et F. Geiss, *J. Chromatogr.*, 67 (1972) 261.
- 3 F. Geiss, *Die Parameter der Dünnenschichtchromatographie*, Vieweg, Braunschweig, 1972.
- 4 S. G. Perry, R. Amos et P. I. Brewer, *Practical Liquid Chromatography*, Pergamon Press, New-York, London, 1972.
- 5 A. G. Netting, *J. Chromatogr.*, 53 (1970) 507.
- 6 H. Naghizadeh et A. Lamotte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 1515.
- 7 A. Lamotte et M. Viricel, *J. Chromatogr.*, 76 (1973) 381.
- 8 J. J. Kirkland, *Chromatographie en Phase Liquide*, Édition Française, Gauthier-Villars, Paris, 1972.
- 9 M. Viricel, C. Gonnet et A. Lamotte, *Chromatographia*, 7 (1974) 345.