

## Simulation des gradients de solvant en chromatographie liquide

par Dr Thierry BRIÈRE

Département de Chimie - Université de La Réunion

Faculté des sciences et des technologies

97715 Saint-Denis Messagerie Cedex 9

briere@univ-reunion.fr

<http://personnel.univ-reunion.fr/briere>

### RÉSUMÉ

Dans deux articles précédents [1-2], nous avons décrit en détail la réalisation d'un simulateur de chromatogrammes, permettant de visualiser les effets des principaux facteurs chromatographiques « physiques » (longueur et diamètre interne de la colonne, porosité, taille des particules, débit) et du paramètre « chimique » principal : la composition de l'éluant et tout particulièrement sa teneur en solvant organique. Cette simulation était faite en mode isocratique, c'est-à-dire que la composition du solvant restait constante tout au long de l'analyse. Nous proposons ici une suite en simulant l'utilisation du mode « gradient de solvant ». Dans ce type d'analyse, on fait varier continuellement la composition de l'éluant en vue d'optimiser la séparation chromatographique. Cette optimisation est le plus souvent empirique. Le problème est en réalité fort complexe et cet article n'en présente qu'une version simplifiée, mais qui permet d'un point de vue purement pédagogique d'en comprendre l'intérêt et de rendre concrète une notion très difficile à saisir pour le débutant en chromatographie.

### 1. PRÉSENTATION GÉNÉRALE DU GRADIENT DE SOLVANT

Nous avons décrit précédemment [2] l'effet de la teneur en solvant organique sur la séparation chromatographique, le chromatogramme obtenu est très différent selon la composition de l'éluant. Pour obtenir une séparation, le chromatographe va procéder à des essais en utilisant des éluants différents. Il pourra être amené à utiliser des mélanges complexes de plusieurs solvants pour obtenir celle-ci. On pourra ainsi trouver deux mélanges différents conduisant à la séparation désirée avec plus ou moins de succès. Le plus simple est de prendre un exemple concret.

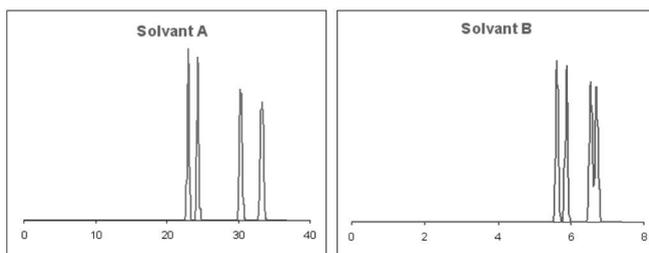


Figure 1

On voit que le solvant A permet une très bonne séparation des quatre pics, mais avec un temps d'analyse relativement élevé d'environ trente-cinq minutes. Le solvant B conduit à une mauvaise séparation des pics 3 et 4, mais avec un temps d'analyse beaucoup plus court d'environ sept minutes. Plutôt que de chercher un autre solvant, le chromatographe va alors essayer de procéder à un gradient d'éluant en faisant varier en cours d'analyse la composition de son solvant par un mélange des deux solvants précédents. Le but est d'obtenir une « moyenne » combinant les avantages des deux solvants individuels avec à la fois une bonne séparation et un temps d'analyse plus court. Les gradients de solvant nécessitent des pompes particulières permettant de faire varier la composition du mélange éluant. Cette variation est programmable, l'utilisateur définissant à l'avance le profil du gradient désiré selon les objectifs prévus. On utilise principalement trois types de profil : linéaire, concave ou convexe. On peut aussi les combiner entre eux.

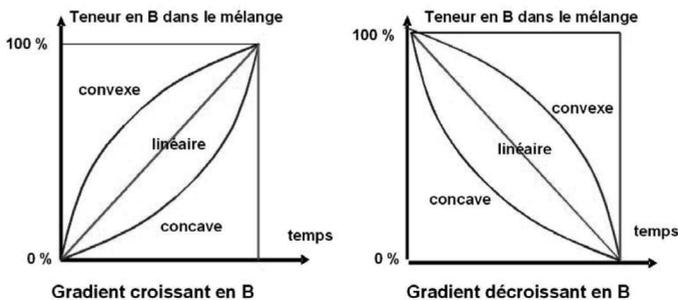


Figure 2

Les possibilités sont donc immenses. Dans la pratique, on procède souvent par tâtonnements successifs jusqu'à trouver le profil optimal.

## 2. SIMULATION « SIMPLISTE » DU GRADIENT

Nous allons maintenant essayer de simuler simplement l'effet du gradient de solvant. Notre but est essentiellement pédagogique et nous allons simplifier le problème à l'extrême. Comment tenir compte théoriquement de la variation de la composition du solvant en cours d'analyse ? Le problème est complexe, mais nous allons utiliser une approximation simpliste qui va nous permettre d'en rendre compte sans trop de difficulté. Nous supposons dans un premier temps que nous procédons de la manière suivante : pendant la moitié du temps de l'analyse, nous utilisons le solvant A puis pour la deuxième moitié nous utilisons le solvant B. Voyons comment simuler une telle opération. Nous supposons connus les paramètres chromatographiques principaux qui sont les facteurs de rétention du composé étudié pour les deux solvants individuels. Les paramètres physiques de la colonne utilisée sont également connus. Longueur  $L$ , section  $s$ , volume mort  $V_m$ , volume interne  $V_{int} = L \times s$ , porosité  $\varepsilon = V_m / V_{int}$ . Le débit est également connu et maintenu constant. Se reporter aux articles précédents pour les explications théoriques. Considérons un composé quelconque dont le temps de rétention est  $t_R$  et le facteur de rétention  $k$  :

$$t_R = t_m(1+k)$$

$$t_m = v_m / D = \varepsilon V_{int} / D = \varepsilon L s / D$$

$$t_R = (\varepsilon L s / D) \times (1+k)$$

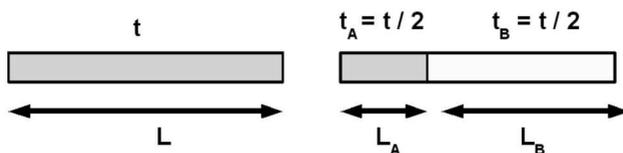
Soit :

$$L = t_R \times D / [\varepsilon s(1+k)]$$

Cette expression générale permet d'exprimer la longueur de colonne traversée par un composé quelconque dans le temps  $t$  :

$$L = t \times D / [\varepsilon s(1+k)]$$

Ce temps  $t$  n'est pas obligatoirement le temps de rétention du composé, mais peut en être inférieur, la longueur parcourue est alors inférieure à la longueur vraie de la colonne, ce qui revient à dire que le composé n'est pas encore sorti de celle-ci, c'est comme si l'on interrompait l'analyse avant la sortie du composé de la colonne. Nous allons utiliser cette formule pour déterminer le facteur de rétention « moyen » d'un composé au cours d'un pseudo gradient d'éluion, pour lequel on utilise le solvant A pendant la moitié du temps d'analyse et le solvant B pendant l'autre moitié.



**Figure 3 :** Simulation du gradient : le solvant A est utilisé pendant la moitié du temps d'analyse et le solvant B pendant l'autre moitié. Le composé parcourt la distance  $L_A$  puis la distance  $L_B$ .

Pour le soluté élué par le solvant A pendant le temps  $t_A$ , on peut écrire :

$$L_A = t_A \times D / [\varepsilon s(1+k_A)]$$

De même pour le solvant B :  $L_B = t_B \times D / [\varepsilon s(1+k_B)]$

Or,

$$L_A + L_B = L \quad \text{et} \quad t_A = t_B = t/2$$

$$t_A \times D / [\varepsilon s(1+k_A)] + t_B \times D / [\varepsilon s(1+k_B)] = L$$

$$(t/2) \times D / [\varepsilon s(1+k_A)] + (t/2) \times D / [\varepsilon s(1+k_B)] = L$$

Cherchons à exprimer le facteur de rétention « moyen » pour ce gradient, il suffit d'écrire :

$$L = t \times D / [\varepsilon s(1+k_{\text{gradient}})]$$

$$(t/2) \times D / [\varepsilon s(1+k_A)] + (t/2) \times D / [\varepsilon s(1+k_B)] = t \times D / [\varepsilon s(1+k_{\text{gradient}})]$$

$$[(1/2)/(1+k_A)] + [(1/2)/(1+k_B)] = 1/(1+k_{\text{gradient}})$$

$$[1/(1+k_A)] + [1/(1+k_B)] = 2/(1+k_{\text{gradient}})$$

On peut tirer  $k_{\text{gradient}}$  de cette expression.

On peut écrire trois expressions équivalentes puisque  $k_A$  et  $k_B$  sont interchangeables :

$$k_{\text{gradient}} = \left[ 2 \times (1 + k_A + k_B + k_A k_B) / (2 + k_A + k_B) \right] - 1$$

$$k_{\text{gradient}} = 1 + 2 k_B - \left[ 2 \times (1 + k_B)^2 / (2 + k_A + k_B) \right]$$

$$k_{\text{gradient}} = 1 + 2 k_A - \left[ 2 \times (1 + k_A)^2 / (2 + k_A + k_B) \right]$$

On préférera généraliser par la suite et écrire :

$$\Sigma \left[ 1 / (1 + k_i) \right] = n / (1 + k_{\text{gradient}})$$

On suppose alors qu'on fait circuler  $n$  solvants différents, chacun pendant un temps  $t/n$ . La démonstration est identique, on peut écrire :

$$L_i = t_i \times D / \left[ \varepsilon s (1 + k_i) \right]$$

$$\Sigma L_i = L$$

$$L = t \times D / \left[ \varepsilon s (1 + k_{\text{gradient}}) \right]$$

$$\Sigma \left\{ t_i \times D / \left[ \varepsilon s (1 + k_i) \right] \right\} = t \times D / \left[ \varepsilon s (1 + k_{\text{gradient}}) \right]$$

On peut simplifier les termes  $D$  et  $\varepsilon s$ .

$$\Sigma \left\{ t_i / (1 + k_i) \right\} = t / (1 + k_{\text{gradient}})$$

Comme  $t_i = t/n$  :

$$t/n \times \Sigma \left\{ 1 / (1 + k_i) \right\} = t / (1 + k_{\text{gradient}})$$

$$\Sigma \left\{ 1 / (1 + k_i) \right\} = n / (1 + k_{\text{gradient}})$$

$$k_{\text{gradient}} = \left[ n / \Sigma \left\{ 1 / (1 + k_i) \right\} \right] - 1$$

Cette expression générale sera utilisée par la suite pour la détermination de  $k_{\text{gradient}}$ . Nous disposons donc de quatre expressions équivalentes permettant le calcul du facteur de rétention d'un composé quelconque soumis au gradient en fonction des facteurs de rétention du même composé avec les deux solvants individuels.

Nous pouvons, armés de ces expressions, simuler l'effet du gradient de solvant. Pour cela, nous allons utiliser un tableur (*Excel* ou *OpenOffice*) et réaliser une feuille de calcul qui va simuler le chromatogramme avec le solvant A ; le chromatogramme avec le solvant B et le chromatogramme « gradient » pour lequel on fait circuler le solvant A pendant la moitié du temps d'analyse et le solvant B pendant l'autre moitié. Cette page *Excel* est nommée *sim\_grad\_AB.xls* et est téléchargeable à l'adresse :

<http://personnel.univ-reunion.fr/briere>

Nous avons également créé une feuille de calcul équivalente au format du logiciel libre *Openoffice*, *sim\_grad\_AB\_OPEN.ods*, elle fonctionne de la même manière, mais est un peu plus lente, les modifications n'y sont pas instantanées comme avec *Excel*. Ces pages sont conçues de la manière suivante : au début de la page, on trouve la vérification des formules de calcul de  $k_{\text{gradient}}$  avec les quatre expressions précédentes, on donne des valeurs arbitraires à  $k_A$  et  $k_B$ , le calcul de  $k_{\text{gradient}}$  avec les quatre formules est effectué automatiquement. Ce petit calcul permet de vérifier l'équivalence des quatre formules, mais

aussi que la valeur obtenue pour  $k_{\text{gradient}}$  est intermédiaire entre les valeurs de  $k_A$  et  $k_B$ , ce qui est le but du gradient de solvant.

On passe ensuite à la simulation proprement dite. Les paramètres physiques fondamentaux sont choisis (porosité, longueur, diamètre, efficacité moyenne et débit), les données déduites sont calculées (volume interne, volume mort, volume stationnaire et temps mort). On peut ensuite fixer les facteurs de rétention  $k_A$  et  $k_B$  pour quatre composés différents. Les facteurs de rétention  $k_{\text{gradient}}$  des quatre composés sont calculés. Les temps de rétentions et écarts types des quatre pics pour le solvant A, le solvant B et le gradient sont calculés et les trois chromatogrammes sont tracés par les formules habituelles.

Pour améliorer l'aspect pédagogique, plusieurs boutons de macros ont été ajoutés :

- ◆ **Choix libre** : le choix des valeurs des facteurs de rétention  $k_A$ ,  $k_B$ ,  $k_C$  et  $k_D$  des quatre composés est totalement libre.
- ◆ **Scénarii 1 à 5** : des valeurs présélectionnées des facteurs de rétention  $k_A$ ,  $k_B$ ,  $k_C$  et  $k_D$  des quatre composés sont automatiquement entrées quand on clique sur un bouton « scénario ». Ces boutons « scénario » sont là pour montrer l'intérêt pratique du gradient de solvant. Si les valeurs des facteurs de rétention  $k_A$ ,  $k_B$ ,  $k_C$  et  $k_D$  des quatre composés sont choisies totalement au hasard, il est en effet très peu probable que l'intérêt du gradient soit manifeste. On ne verra alors que l'effet « moyennant » de celui-ci, mais pas son intérêt analytique. Les cinq scénarii proposés montrent que le gradient de solvant permet dans certains cas d'obtenir un gain analytique soit par une séparation améliorée, soit par un gain en temps d'analyse. L'utilisateur est ainsi invité à tester ces scénarii et à réfléchir sur les circonstances dans lesquelles un gradient de solvant pourra être très utile au chromatographe. Ces scénarii ont donc un but purement pédagogique d'approche de l'intérêt analytique des gradients de solvant en les rendant concrets.



$$1/[n(1+k_A)] + (n-1)/n \times [1/(1+k_B)] = 1/(1+k_{\text{gradient}})$$

La résolution conduit à :

$$k_{\text{gradient}} = k_B + [(k_A - k_B) \times (k_B + 1) / \{n \times (k_A + 1) - k_A + k_B\}]$$

Dans cette expression, le paramètre  $n$  est compris entre 1 et l'infini.

- ◆ Pour  $n = 1$  :  $k_{\text{gradient}} = k_A$ , on obtient le chromatogramme du solvant A seul.
- ◆ Pour  $n = \infty$  :  $k_{\text{gradient}} = k_B$  on obtient le chromatogramme du solvant B seul.

On pourra ainsi passer graduellement d'un solvant à l'autre avec tous les cas de figure intermédiaires possibles. Notons que des valeurs de  $n$  inférieures à 1 n'ont pas de sens physique ( $1 < n < \infty$ ). Il est toutefois plus « parlant » d'utiliser comme variable non pas  $n$ , mais plutôt le « pourcentage temporel » d'utilisation d'un des solvants. On fera donc varier le « pourcentage temporel » du solvant A de 0 à 100 %.

Le temps d'utilisation du solvant A est  $t_A = t/n$  le « pourcentage temporel » d'utilisation du solvant A est  $\%t_A = 100 t_A / t$  soit  $\%t_A = 100/n$ , la valeur du paramètre  $n$  est donc simplement  $n = 100/\%t_A$ . On pourra donc faire varier la valeur de  $\%t_A$ , calculer la valeur de  $n$  et en déduire le  $k_{\text{gradient}}$  correspondant. On ne pourra toutefois pas donner la valeur  $\%t_A = 0$  pour laquelle  $n$  tend vers l'infini, on se limitera au domaine  $1 < \%t_A < 100$  avec un pas de variation de 1 %,  $\%t_B$  ne pourra donc varier que dans la plage  $0 < \%t_B < 99$ . Cela n'est toutefois pas gênant et on pourra vérifier que pour  $\%t_B = 99\%$  on obtient pratiquement les mêmes  $k_B$  et les mêmes temps de rétention que pour le solvant B utilisé seul. Une deuxième page *Excel* construite sur ce modèle est également disponible à la même adresse <http://personnel.univ-reunion.fr/briere> sous le nom : *sim\_grad\_AB\_n.xls*. Nous avons également créé une feuille de calcul équivalente au format du logiciel libre *OpenOffice*, *sim\_grad\_AB\_n\_OPEN.ods*, elle fonctionne de la même manière, mais est un peu plus lente, les modifications n'y sont instantanées comme avec *Excel*.

### Aspect de la feuille de calcul Excel

#### Simulateur de gradient de solvant Thierry Brière

Données fondamentales		Données déduites	
Porosité	0,8	Volume interne	0,83
Longueur	20	Volume mort	0,50
Diamètre	0,2	Volume stationnaire	0,13
Efficacité moyenne	3000	Temps mort	0,50
Débit	1		

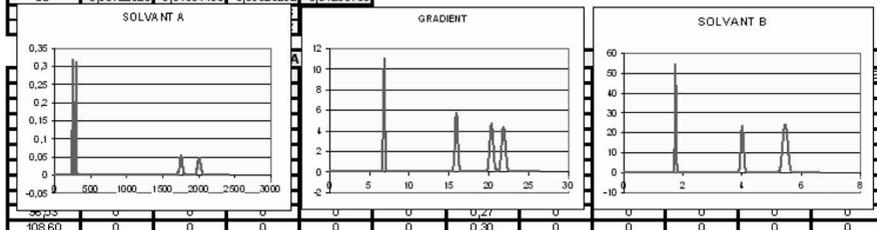
Cette création a été mise à disposition sous un contrat Creative Commons. Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et NON COMMERCIALES, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et d'un desse <http://www2.univ-reunion-biere.com> de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces conditions. Voir contrat...



%temps A	%temps B	n
75	25	1,33333333

kA	500,00	600,00	3500	4000
kB	3,80	2,5	10	7
logradient	33,58	12,76	42,68	30,81
t <sub>RA</sub>	251,830067	302,036556	1759,73454	2011,12195
sA	2,65462198	3,18436663	18,6439632	21,1590667
t <sub>RB</sub>	6,42867211	1,76929189	6,62920307	4,0212386
sB	0,05722328	0,01854458	0,06828292	0,04238758

Solvant A	Solvant B	Gradient
t <sub>r</sub> mod	2011,12	5,63
t <sub>r</sub> arrêt	2413,35	8,64
base temps	12,07	0,03



## 4. CAS PARTICULIER DU GRADIENT EAU PURE/SOLVANT ORGANIQUE PUR

Nous allons maintenant envisager le cas particulier où un des solvants utilisés est l'eau pure et le deuxième, un solvant organique pur (méthanol ou acétonitrile). Nous avons précédemment vu que dans ce cas particulier le facteur de rétention d'un composé pouvait être déduit de la loi d'Everett :  $\log k = a \log x + b$  dans laquelle  $x$  est la teneur en solvant organique de l'éluant ( $x = 0,5$  pour 50 %). Nous allons utiliser cette relation pour améliorer notre modélisation du gradient de solvant.

### 4.1. Cas du gradient linéaire

Pour simuler un gradient linéaire nous allons considérer que nous faisons circuler de l'eau pure pendant 1/20 du temps d'analyse, puis un solvant à 5 % pendant 1/20 du temps d'analyse, et ainsi de suite jusqu'à atteindre 100 % de solvant organique pendant également 1/20 du temps d'analyse. Nous aurons ainsi tronçonné notre temps d'analyse en vingt tranches égales utilisant à chaque fois un solvant différent pour lequel le calcul de  $k$  est possible. On pourra appliquer la formule de calcul de  $k_{\text{gradient}}$  démontrée plus haut.

$$k_{\text{gradient}} = \left\{ n / \sum [1 / (1 + k_i)] \right\} - 1$$

$$k_{\text{gradient}} = \left\{ 20 / \sum [1 / (1 + k_i)] \right\} - 1$$

Dans la pratique, on ne peut utiliser l'eau pure qui correspond à  $x = 0$ , le calcul étant alors impossible. Nous prendrons donc arbitrairement un  $x$  initial de 1 % soit  $x = 0,01$ .

On n'est pas obligé d'utiliser un  $x_{\text{initial}}$  de  $x = 0,01$  et un  $x_{\text{final}}$  de  $x = 1$ , on pourra démarrer le gradient et le finir avec des  $x$  initial et final arbitraires. Par exemple, démarrer le

gradient avec  $x = 50\%$  et le finir avec  $x = 80\%$ , nous aurons donc une très grande souplesse pour la simulation.

*Remarque* : Avec cette méthode on ne peut distinguer pratiquement le gradient croissant du gradient décroissant, tous deux sont équivalents. On pourra le vérifier pratiquement sur le simulateur. Notons que le fait d'inverser  $x_i$  et  $x_f$  conduit à inverser les rôles des solvants A et B. Le profil du gradient qui apparaît sur la feuille de calcul correspond à l'évolution de la teneur en solvant A dans le mélange. Ainsi, un gradient linéaire débutant avec  $x_i < x_f$  apparaîtra comme un profil linéaire croissant. Inversement, un gradient linéaire avec  $x_i > x_f$  apparaîtra comme un profil linéaire décroissant. Néanmoins si  $x_i$  et  $x_f$  gardent les mêmes valeurs avec donc une simple inversion entre eux, le résultat du gradient sera le même. Pour vérifier ces points, une manipulation du simulateur sera plus parlante que des explications. Nous considérons qu'il est pédagogiquement plus intéressant de se fixer comme règle, que  $x_i$  sera toujours inférieur à  $x_f$ , ainsi les gradients seront systématiquement croissants et le problème ne se posera plus. Pour qu'il en soit ainsi, il suffira de fixer les plages de variation de  $x_i$  entre 1 et 50 et celle de  $x_f$  entre 50 et 100. C'est la solution que nous avons retenue sur la feuille de calcul, mais il sera facile de la modifier si on veut absolument donner l'impression de gradients décroissants.

#### 4.2. Cas des gradients concaves et convexes

Pour simuler les gradients non linéaires, nous allons utiliser une fonction puissance en écrivant  $x = f(t) = a \times n^t + b$ . On suppose que l'on démarre le gradient à  $t = 0$  avec une teneur initiale en solvant organique  $x_i$  et que l'on termine à  $t = t_f$  avec une teneur en solvant organique  $x_f$ .

Nous devons résoudre le système  $f(t_i) = 1$  et  $f(t_f) = x_f$ , les inconnues sont  $a$  et  $b$  que nous exprimerons en fonction de  $n$ . Les solutions sont :

$$a = (x_f - x_i) / (n^{t_f} - 1)$$

$$b = (n^{t_f} \times x_i - x_f) / (n^{t_f} - 1)$$

Pratiquement, nous écrirons directement :

$$x = f(t) = \left[ (x_f - x_i) \times n^t + (n^{t_f} \times x_i - x_f) \right] / (n^{t_f} - 1)$$

Par choix arbitraire, le profil qui s'affiche sur la feuille de calcul correspond à la teneur en solvant A dans le mélange. Nous considérerons comme précédemment, que si  $x_i < x_f$  le gradient est croissant. Inversement si  $x_i > x_f$ , le gradient sera décroissant. On suppose ici que  $x_i < x_f$ .

- ◆ Pour  $n > 1$  on aura un gradient « concave ».
- ◆ Pour  $0 < n < 1$  on aura un gradient « convexe ».
- ◆ Pour  $n = 1$  le calcul n'est pas possible puisque  $n^i = n^{t_f} = 1$ .

Néanmoins, on peut faire tendre  $n$  vers 1 d'aussi près que l'on veut et on obtient l'équivalent du gradient linéaire. Si on inverse et que l'on prend  $x_f < x_i$ , on observera exactement le contraire. Le nom des boutons macros « concave » et « convexe » qui font varier  $n$  de façon à le situer soit  $0 < n < 1$  soit  $n > 1$  ont été choisis dans l'hypothèse  $x_i < x_f$ . Si on inverse et que l'on prenne  $x_i > x_f$  le bouton concave produira des gradients convexes et vice-versa.

On peut donc produire des gradients concaves ou convexes soit en modifiant  $x_i$  et  $x_f$ , soit en utilisant les macros correspondantes. Cela peut sembler faire double emploi, on pourrait se limiter à un seul bouton d'action « non linéaire » et utiliser simplement l'inversion des valeurs  $x_i$  et  $x_f$ . Il nous a semblé toutefois plus judicieux de considérer que par défaut on maintenait toujours  $x_i < x_f$  et donc, d'utiliser des boutons « concaves » et « convexes » pour générer les gradients correspondants.

*Remarque* : Ici également il est normalement impossible de distinguer un gradient croissant d'un décroissant, on passe de l'un à l'autre en permutant  $x_i$  et  $x_f$  dans les formules de calcul de  $a$  et  $b$ , mais la valeur du  $k_{\text{gradient}}$  reste identique. Pour le vérifier il faut penser à inverser les rôles de  $x_i$  et  $x_f$  dans les formules de calcul de  $x = f(t)$ , si on ne le fait pas on obtient des résultats différents. Il est donc, préférable de toujours maintenir  $x_i < x_f$ , dans ces conditions les gradients seront toujours croissants et le problème ne se posera donc pas. Il suffira pour cela de fixer les plages de variations de  $x_i$  et  $x_f$  à  $1 < x_i < 50$  et  $50 < x_f < 100$ . C'est la solution que nous avons retenue sur la feuille de calcul, mais il sera facile de la modifier si on veut absolument donner l'impression de gradients décroissants.

Finalement avec la technique employée, nous approcherons le gradient par une suite de paliers de composition constante, comme le montre la figure 4. La feuille de calcul utilisée comporte ainsi vingt paliers successifs, on pourrait éventuellement en augmenter le nombre pour améliorer la simulation, mais cela n'est pas indispensable, pour atteindre notre but essentiellement pédagogique.

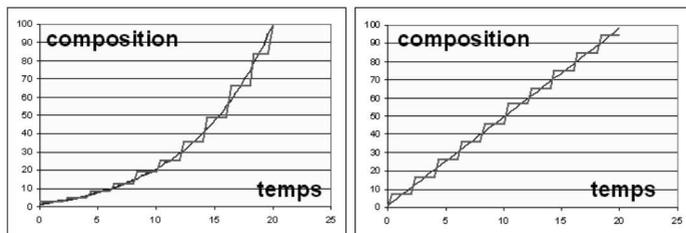


Figure 4 : Modélisation des gradients concave et linéaire par des paliers successifs de composition constante.

### 4.3. Réalisation pratique du simulateur

Nous partons du simulateur déjà réalisé [1-2] que nous allons modifier. Pour en améliorer quelque peu l'intérêt, nous allons prévoir ici de le faire fonctionner pour quatre composés au lieu de deux. De plus, nous avons prévu d'utiliser des valeurs réelles pour les facteurs  $a$  et  $b$  de la relation d'Everett. On pourra donc choisir des composés réels pour la simulation. Les dix-neuf composés choisis sont les mêmes que ceux donnés dans l'article précédant [2] pour une colonne CN et un éluant eau/méthanol. Il est aussi possible de fixer librement les paramètres  $a$  et  $b$  pour les quatre composés.

La première feuille du classeur est totalement équivalente à celle décrite dans l'article précédant [2] pour deux composés. Elle permettra donc la simulation et l'optimisation du chromatogramme avec un teneur en solvant organique quelconque. Une deuxième feuille concernant la simulation du gradient a été ajoutée en suivant les techniques développées dans cet article. Des boutons macros permettent de choisir le type de gradient utilisé et de faire varier les profils correspondants en jouant sur la valeur de  $n$ .

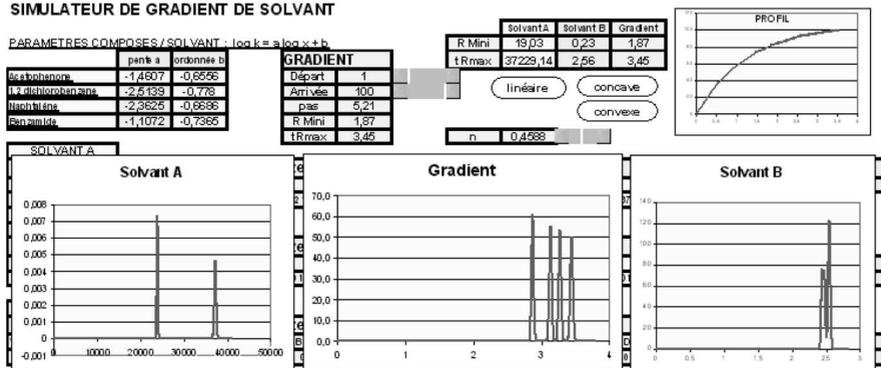
Ce classeur EXCEL est nommé `sim_grad_final.xls` et est téléchargeable à l'adresse :

<http://personnel.univ-reunion.fr/briere>

Une description détaillée de sa réalisation pratique serait un peu trop fastidieuse et prendrait trop de place, nous ne la développerons donc pas dans cet article. Le lecteur intéressé pourra directement se reporter à la feuille de calcul, beaucoup d'indications y sont données, pour en faciliter la compréhension. Nous avons également créé une feuille de calcul équivalente au format du logiciel libre *OpenOffice*, `sim_grad_final_OPEN.ods`, elle fonctionne de la même manière, mais est un peu plus lente, les modifications n'y sont instantanées comme avec *Excel*.

## Aspect de la feuille Excel

### SIMULATEUR DE GRADIENT DE SOLVANT



## CONCLUSION

Nous avons réalisé de façon simple un simulateur de gradients de solvant qui permet de visualiser l'effet de la variation de la composition du solvant en cours d'analyse. Cette notion est en fait très complexe et nous l'avons simplifiée au maximum en utilisant un modèle dans lequel on simule la variation de composition par le passage pendant des temps égaux ou non de plusieurs solvants différents. Dans ces conditions, on peut facilement calculer le facteur de rétention « moyen » du composé et donc simuler le chromatogramme correspondant. Cette méthode simpliste ne prétend pas être vraiment fidèle à la réalité, mais elle permet une approche pédagogique intéressante et ludique de cet aspect difficile de la chromatographie.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] BRIERE T. « Réalisation d'un simulateur de chromatogrammes ». *Bull. Un. Phys.*, décembre 2005, vol. 99, n° 879 (2), p. 157-170.
- [2] BRIERE T. « Simulateur de chromatogrammes avec effet de solvant ». *Bull. Un. Phys.*, décembre 2007, vol. 101, n° 899 (2), p. 33-50.