

Sommaire de l'annexe

Chromatographie en phase gazeuse

I. GENERALITES.....	311
II. DESCRIPTION SCHEMATIQUE DU CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE...	311
II.1. Appareillage et méthode de contrôle.....	312
II.2. Système pneumatique	314
II.3. Système d'échantillonnage	314
II.4. Colonne	319
II.5. Détection	319
II.5.1. Catharomètre.....	319
II.5.2. Détecteur à ionisation de flamme.....	320
III. ANALYSE QUANTITATIVE EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.....	322
IV. REFERENCES.....	324

I. Généralités

La définition de la chromatographie fait intervenir quatre concepts qui régissent le pouvoir séparateur et la souplesse de la technique :

- la chromatographie utilise deux phases, une fixe et l'autre mobile,
- la phase mobile traverse la phase fixe ou stationnaire de surface spécifique déterminée,
- les composants à séparer doivent être solubles dans la phase mobile et doivent avoir une affinité pour la phase stationnaire afin qu'un équilibre physico-chimique puisse s'établir,
- les coefficients de distribution

Le déroulement d'une analyse en chromatographie en phase gazeuse, CPG, est le suivant :

1. Les composants d'un mélange sont injectés en amont de la colonne par le système d'injection. Dans notre cas, une boucle d'échantillonnage composée de deux vannes à six voies est utilisée.
2. Les différents composants, poussés par le flux de la phase mobile, sont séparés dans la colonne grâce à leurs affinités respectives pour la phase stationnaire.
3. A la sortie de la colonne, les composants sont détectés par un détecteur. Il existe deux grandes familles de détecteurs : les détecteurs de concentration (comme la conductivité thermique, TCD) et les détecteurs de masse (comme l'ionisation de flamme, FID). Le signal du détecteur permet :
 - l'identification des composants par leur temps de rétention, t_R (temps écoulé entre l'instant où l'échantillon est injecté et celui où le pic correspondant à un composé atteint sa valeur maximale),
 - la quantification des composants par l'aire de la surface des signaux, A_i .

II. Description schématique du chromatographe en phase gazeuse

Cette partie a pour objectif de présenter le chromatographe en phase gazeuse utilisé, chromatographe HP 5890 series II, et de décrire les principaux éléments qui le composent. Certaines généralités liées à l'utilisation de ce type d'appareillage sont parallèlement rappelées [1].

II.1. Appareillage et méthode de contrôle

Un appareillage spécial est nécessaire pour la mise en œuvre du phénomène chromatographique qui consiste à forcer un gaz sous pression à traverser une colonne. Pour ce faire, les chromatographes comportent quatre modules :

- un module pneumatique de distribution, régulation et contrôle de la phase mobile gazeuse,
- un module comprenant les systèmes d'injection pour échantillons gazeux et liquides,
- un module colonne avec un thermostat,
- un module détection accompagné éventuellement d'un système de traitement de données, ici le logiciel Borwin version 1,50.

Les tableaux A.1 et A.2 présentent les méthodes d'analyses utilisées lors des différentes mesures CPG.

Paramètres	Chromatogramme HP 5890 series II
Gaz vecteur	Argon avec un débit de 20 ml/min
Gaz de référence	Argon avec un débit de 30 ml/min
Pression de la colonne	135 kPa soit 0,75 bar
Colonnes	<ul style="list-style-type: none"> • 2 colonnes : Porapak Q 80/100, 6ft • 1 tamis moléculaire 5A, 6 ft
Temps de basculement de la vanne d'échantillonnage	0,25 min
Temps de basculement de la vanne pour le changement de colonne	2,3 min
Température de l'injecteur	120 °C
Température du four	110 °C
Température du détecteur	120 °C
Détecteurs	<ul style="list-style-type: none"> • un détecteur à variation de conductivité thermique, TCD • un détecteur à ionisation de flamme, FID
Sensibilité du détecteur	Basse sensibilité
Durée d'analyse	8 minutes

Tableau A. 1 : Conditions opératoires liées à la méthode de contrôle *Two_ways_valve_T110_Argon* pour les analyses de chromatographie en phase vapeur.

Paramètres	Chromatogramme HP 5890 series II
Gaz vecteur	Argon avec un débit de 20 ml/min
Gaz de référence	Argon avec un débit de 30 ml/min
Pression de la colonne	135 kPa soit 0,75 bar
Colonnes	<ul style="list-style-type: none"> 2 colonnes : Porapak Q 80/100, 6ft placées en série
Temps de basculement de la vanne d'échantillonnage	0.25 min
Température de l'injecteur	120 °C
Température du four	110 °C
Température du détecteur	120 °C
Détecteurs	<ul style="list-style-type: none"> un détecteur à variation de conductivité thermique, TCD
Sensibilité du détecteur	Basse sensibilité
Durée d'analyse	8 minutes

Tableau A. 2 : Conditions opératoires liées à la méthode de contrôle T110_Porapak pour les analyses de chromatographie en phase vapeur.

II.2. Système pneumatique

La chromatographie en phase gazeuse utilise un gaz comme phase mobile, celui-ci doit être inerte dans les conditions d'utilisation. Dans notre cas, l'argon est employé. Grâce à la faible inertie thermique des gaz, le gaz vecteur ne nécessite pas de préchauffage à la température de la colonne.

D'amont en aval, notre système pneumatique comporte : une vanne à aiguille de réglage de débit, un manomètre indicateur de pression, la cellule de référence du détecteur, la colonne et enfin la cellule de mesure du détecteur à conductivité thermique.

II.3. Système d'échantillonnage

Le système d'échantillonnage est une partie importante du chromatographe. Une certaine quantité d'échantillon à analyser doit être introduite dans le flux de gaz vecteur en amont de la colonne, sans perte et d'une manière reproductible. Le système utilisé est composé de deux vannes à six voies à air comprimé (figure A.1). Le chemin parcouru par l'échantillon prélevé dans la boucle d'échantillonnage se divise en trois étapes :

1. Au départ, les vannes 1 et 2, correspondant respectivement à la vanne d'échantillonnage et la vannes de sélection de colonne, sont en position ON. Cela signifie que le gaz prélevé circule

dans la boucle d'échantillonnage et que par conséquent il n'est pas encore injecté dans la colonne silicagel-1 (figure A.1.Etape 1).

2. Le lancement d'une acquisition CPG à l'instant t_0 commande le basculement de la vanne 2 en position OFF à l'instant $t_0 + 0,25$ minutes. A cet instant l'échantillon entre dans la première colonne (figure A.1.Etape 2).
3. A l'instant $t_0 + 2,3$ minutes, la vanne 1 bascule à son tour en position off. Une partie des composants séparés par la colonne 1 sont dirigés vers le colonne silicagel-2 (figure A.1.Etape 3). A $t_0 + 8$ minutes, la vanne 2 revient en position initial.

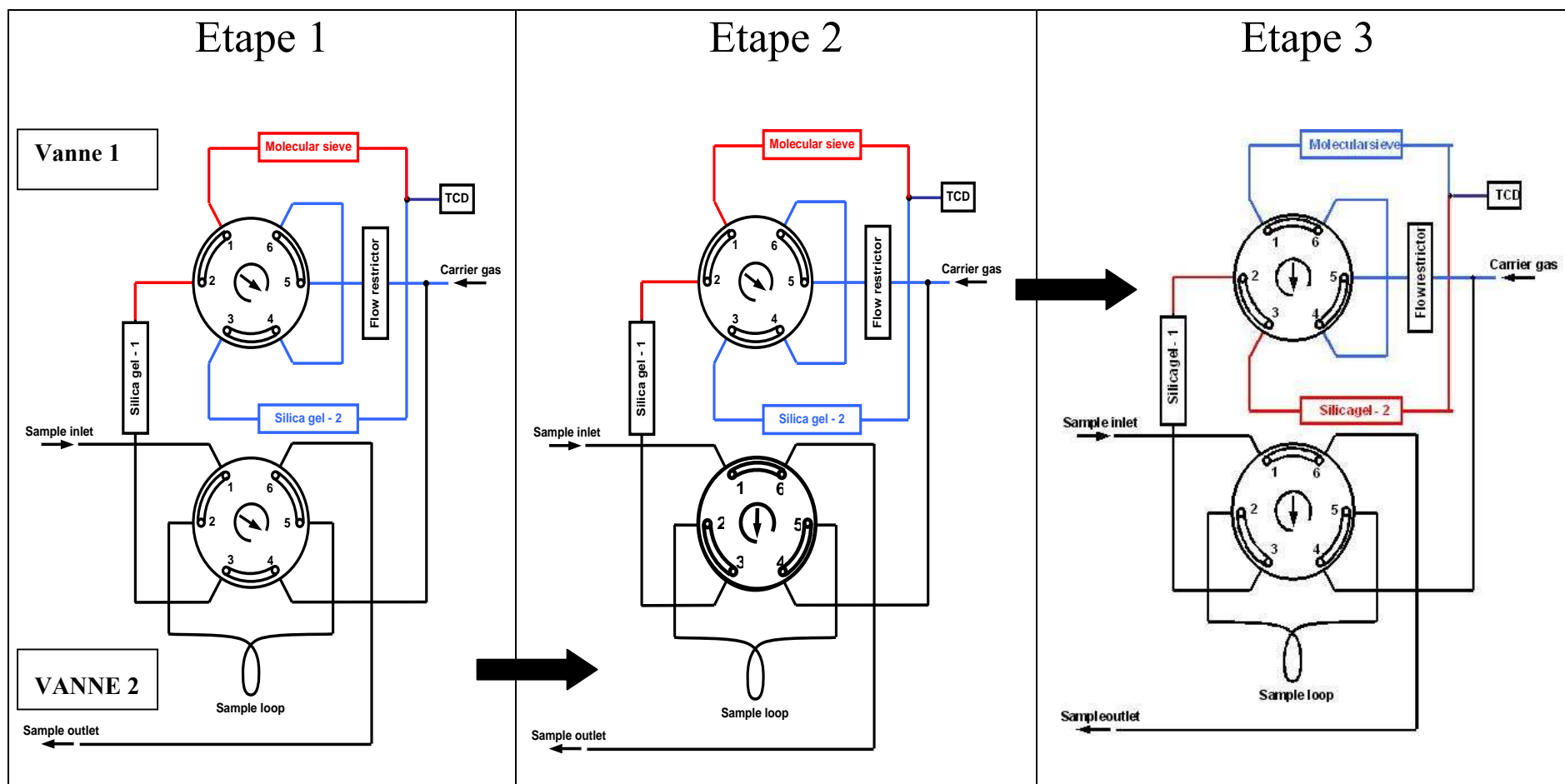


Figure A. 1 : Evolution du fonctionnement du système d'échantillonnage au cours d'une analyse en chromatographie en phase gazeuse [2]. La vanne 1 assure la sélection de la colonne. La vanne 2 permet l'injection de l'échantillon dans le jeu de colonne. Etape 1 : les deux vannes sont en position ON (l'échantillon tourne dans la boucle d'échantillonnage), Etape 2 : la vanne 2 passe en position OFF et l'échantillon à analyser est injecté, Etape 3 : la vanne 1 se place en position OFF, les éléments sortant de la colonne Porapak Q (silicagel-1) sont dirigés vers la seconde colonne Porapak Q (silicagel-2).

II.4. Colonne

La colonne est l'élément essentiel du chromatogramme. C'est de son choix, (sélection du mode chromatographique, de la phase stationnaire, du type de colonne), que dépendra la résolution du problème posé.

Le chromatographe est composé de deux colonnes Porapak Q 80/100, 6ft et un tamis moléculaire, montés suivant les indications fournies par le document édité par Shimadzu [3]. Ainsi, un mélange gazeux contenant du H₂, O₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂ et C₂H₄ est séparé par le jeu de colonnes de la façon suivante. Tout d'abord, la première colonne Porapak Q sépare le mélange en deux groupes : un groupe regroupant les espèces : H₂, O₂, N₂, CO, CH₄ et un second groupe regroupant CO₂, C₂H₂, C₂H₄. Lorsque le premier groupe (H₂ ~ CH₄) est entré dans le tamis moléculaire, la vanne de sélection de colonne (vanne 1) commute. Ainsi le tamis moléculaire sépare le groupe (H₂ ~ CH₄) en cinq pics pendant que la seconde colonne sépare le groupe (CO₂, C₂H₂, C₂H₄) en trois pics. Les flux gazeux sortant des deux colonnes (tamis moléculaire et seconde colonne porapak Q) se combine pour ne former qu'un seul flux gazeux contenant tous les composés. Ces derniers sont détectés par le catharomètre.

II.5. Détection

Au cours de nos analyses en chromatographie en phase gazeuse, deux types de détecteur ont été utilisés : le catharomètre et le détecteur à ionisation de flamme.

II.5.1. Catharomètre

C'est un détecteur différentiel de conductibilité thermique utilisant la variation de résistivité avec la température de deux résistances d'un pont de Wheatstone (figure A.2) La résistance dite de référence est immergée dans un flux de gaz vecteur ne traversant pas la colonne, alors que la résistance de mesure baigne dans l'effluent de colonne. En l'absence de soluté, on équilibre le pont de Wheatstone. Au passage d'un soluté, la conductibilité thermique de l'effluent change, faisant varier la quantité de chaleur apportée à la résistance de mesure, donc sa température, donc sa résistance : le pont est déséquilibré : un courant apparaît, qui est détecté et amplifié. Les performances du détecteur seront bonnes, s'il est bien thermostaté, si l'alimentation en gaz vecteur est bien stabilisé et si la différence de conductibilité thermique entre le soluté et le solvant est grande [4]. Ainsi, dans le cadre de notre étude, la présence d'hydrogène dans les gaz de sortie du procédé nous a conduit à utiliser l'argon, et non l'hélium, comme gaz porteur pour les analyses CPG. En effet, l'hélium et l'hydrogène possédant des

conductivités thermiques similaires (tableau A.2) , il aurait été impossible de mesurer la quantité d'hydrogène présent dans le mélange gazeux par CPG.

Dans le cadre de nos essais expérimentaux portant sur la conversion d'hydrocarbure par plasma, nous nous sommes intéressés à la quantification de l'hydrogène produit au cours de la réaction. L'hydrogène et l'hélium possédant une conductivité thermique similaire, le choix du gaz vecteur s'est porté sur l'argon.

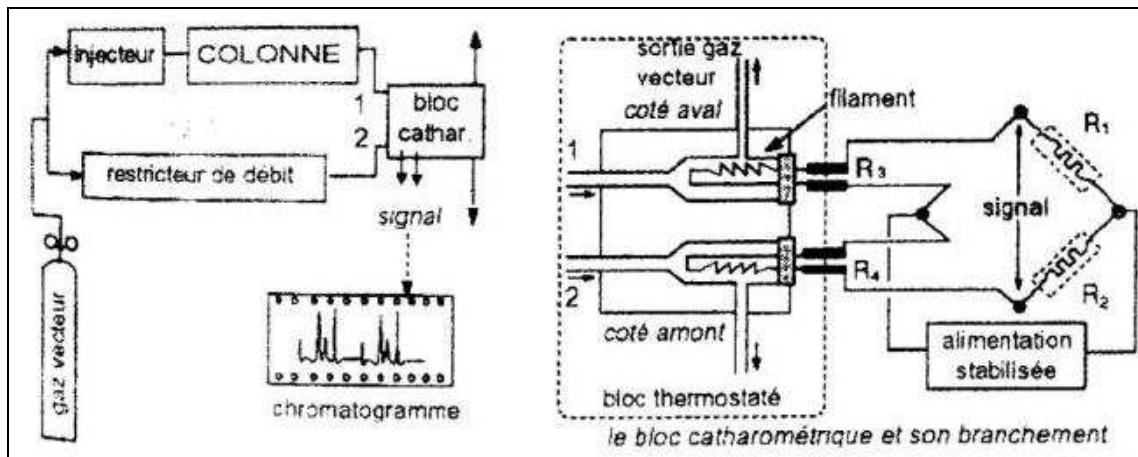


Figure A. 2 : Schéma de principe d'un détecteur à conductivité thermique [4].

Eléments	Conductivité thermique mW/m.K à P = 1 bar et T = 300 K
He	156,7
H ₂	186,9
Ar	17,9

Tableau A. 3 : Valeurs des conductivités thermiques de quelques gaz à P = 1 bar et T = 300 K [5].

II.5.2. Détecteur à ionisation de flamme

La détecteur à ionisation de flamme est le plus populaire des détecteurs chromatographiques après le détecteur à conductivité thermique (figure A.3). Son principe de fonctionnement est le suivant. Lorsque le soluté est brûlé dans une flamme d'hydrogène, il se forme des ions. Ceux-ci sont collectés par une électrode, souvent en forme de grille cylindrique centrée autour de l'axe de la flamme et portée à un potentiel variant entre 100 et 300 V. Le courant ionique est ensuite amplifié et enregistré [4].

C'est un détecteur sélectif qui ne répond qu'aux composés carbonés. Il ne répond pas aux gaz permanents ainsi qu'à un certain nombre de gaz minéraux et composés organiques : CO, CO₂, COS, CS₂, H₂O, SO₂, H₂O, NH₃, NO, N₂O, HCOOH, HCHO, SiCl₄ [1].

Ce détecteur est très sensible mais nécessite des débits gazeux très stables.

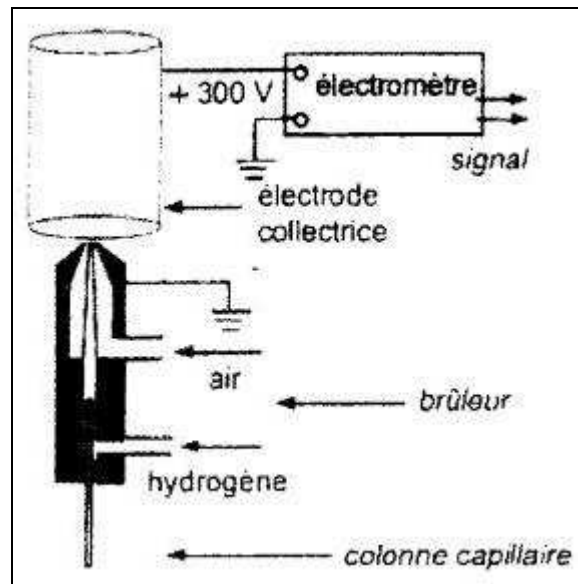


Figure A. 3 : Schéma de principe d'un détecteur à ionisation de flamme [4].

III. Analyse quantitative en chromatographie en phase gazeuse

En chromatographie, le calcul de la quantité absolue d'un constituant dans un échantillon analysé nécessite la mesure de la hauteur de son pic ou mieux de son aire et la détermination du facteur de réponse du détecteur pour ce composé. La quantité est calculée par l'expression : $Q = f \cdot A$, où f et A sont respectivement le facteur de réponse et l'aire du pic.

Lors de l'utilisation de bouteilles de gaz étalons, les courbes :

$$C_n, \% \text{ volumique} = f_n \cdot A_n$$

sont tracées et les facteurs relatifs, f_n , obtenus correspondent aux valeurs des pentes. Ce sont des grandeurs volumétriques.

Au cours de l'étalonnage, la pression en sortie du détendeur de la bouteille étalon est réglée au maximum à 1,4 bar absolu de façon à se placer dans des conditions opératoires similaires à celles d'un essai expérimental.

Le tableau A.3 présente la composition volumique des cinq bouteilles de gaz étalons utilisées pour l'étalonnage de l'appareil. Deux bouteilles de gaz supplémentaires ont aussi été utilisées. Il s'agit d'une bouteille d'éthylène à 99,5 % en volume et d'une bouteille d'acétylène à 99,5 % en volume.

Enfin, le tableau A.4 rassemble les principaux résultats de l'étalonnage soit pour chaque élément : le temps de rétention et le facteur relatif correspondant, f_i , par rapport au catharomètre.

Eléments	Etalon 1	Etalon 2	Etalon 3	Etalon 4
CH ₄	8			
CO			24	
CO ₂		16		
H ₂				40
N ₂	92	84	76	60
O ₂				
He				

Tableau A. 4 : Composition volumique des différents gaz étalons utilisés pour l'étalonnage du chromatographe en phase gazeuse.

Eléments	Temps de rétention, t_R , minutes	Facteur relatif, f_i
H ₂	3,30	$4,4 \cdot 10^{-5}$
O ₂	3,90	$3,8 \cdot 10^{-4}$
CO ₂	4,19	$6,6 \cdot 10^{-4}$
N ₂	4,33	$5,0 \cdot 10^{-4}$
C ₂ H ₂	4,81	$2,1 \cdot 10^{-4}$
C ₂ H ₄	4,94	$2,3 \cdot 10^{-4}$
CH ₄	5,88	$1,7 \cdot 10^{-4}$
CO	6,38	$5,8 \cdot 10^{-4}$

Tableau A. 5 : Temps de rétention, t_R , en minutes et facteur relatif, f_i , déterminés lors de l'étalonnage de l'appareil pour différentes espèces gazeuses avec la méthode *T110_Argon*.

Dans notre cas, il est possible d'estimer uniquement l'erreur liée à l'étalonnage pour l'espèce N₂. En effet, c'est la seule espèce pour laquelle différentes bouteilles de gaz étalons sont disponibles. Ainsi, pour chaque mesure, la concentration volumique en N₂ expérimentale est comparée à celle déterminée par le courbe d'étalonnage et l'erreur relative (δ) a été calculée par la relation suivante :

$$\delta = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \left| \frac{(C_{N_2})_{\text{expérimentale}}^i - (C_{N_2})_{\text{étalonnage}}^i}{(C_{N_2})_{\text{expérimentale}}^i} \right| \quad \text{Equation A. 1}$$

L'erreur ainsi calculée est $\delta = 2 \%$.

La méthode d'analyse basée sur l'utilisation de deux colonnes Porapak-Q en série ne permet pas de séparer les composés suivants : CO, N₂ et O₂. Les temps de rétention de différents composés chimiques sont présentés dans le tableau A.6.

Eléments	Temps de rétention, t_R , minutes	Facteur relatif, f_i
H ₂	1,87	$4,92 \cdot 10^{-5}$
N ₂	2,06	$4,87 \cdot 10^{-4}$
CH ₄	2,45	$1,62 \cdot 10^{-4}$
CO ₂	3,07	$6,68 \cdot 10^{-4}$
C ₂ H ₄	3,71	$8,62 \cdot 10^{-6}$
C ₂ H ₂	4,01	$7,49 \cdot 10^{-6}$

Tableau A. 6 : Temps de rétention, t_R , en minutes et facteur relatif, f_i , déterminés lors de l'étalonnage de l'appareil pour différentes espèces gazeuses avec la méthode employant deux colonnes Porapak-Q en série.

IV. Références

- [1] Cerr M. , Bertolé G. , Dubresson J. , Guillemin C. , Richard M. , Verwaerde R. , Analyse industrielle I, Instrumentation industrielle volume 3, Technique et Documentation, 1996.
- [2] Gonzalez-Aguilar J. , Chromatographie en phase gazeuse, Rapport interne, septembre 2005.
- [3] Shimadzu, GC data sheet, Shimadzu gas chromatograph, analysis of inert Inorganic Gases, CA180-917A-GC-No.1, p.7, Complete Separation of H₂, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ and C₂H₄ with Applied Flow System.
- [4] Le Blanc, Cours de chromatographies, Maîtrise de Chimie, Université de Nice Sophia-Antipolis, 2000-2001.
- [5] Lide D. R. , Handbook of Chemistry and Physics, Edition 2002 – 2003.