

ANALYSE RAPIDE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE SÉPARATION DU MÉLANGE OXYGÈNE-AZOTE-MÉTHANE-OXYDE DE CARBONE

FRANCISCO FARRÉ-RIUS ET GEORGES GUIOCHON

Laboratoire du Professeur L. Jacqué, École Polytechnique, Paris (France)

(Reçu le 4 juillet 1963)

La chromatographie gaz-solide ne semble pas avoir bénéficié des progrès faits récemment dans la construction des colonnes de chromatographie gaz-liquide. La croyance trop répandue que les résistances aux transferts de masse en phase adsorbée sont élevées et s'opposent à l'obtention de bonnes efficacités semble avoir freiné les développements de cette technique. Pourtant, on sait depuis longtemps obtenir de bonnes efficacités avec de l'alumine¹, peut-être parce qu'un simple tamisage suffit à éliminer l'essentiel des particules trop fines auxquelles on attribue généralement la mauvaise efficacité des colonnes.

Ce travail illustre les avantages considérables que l'on peut obtenir d'une forte amélioration de la qualité des colonnes. Un gain d'efficacité important se traduit par une diminution très sensible de la durée nécessaire pour effectuer l'analyse. Comme les coefficients d'adsorption des gaz permanents sont dans la plupart des cas très différents il devrait être possible d'effectuer l'analyse sur une colonne très courte, ce qui permettra d'utiliser facilement ou un fort débit ou un remplissage de faible granulométrie et d'accélérer encore l'analyse. De plus par la diminution simultanée de la durée de l'analyse et de la longueur des colonnes nécessaires, on obtient une diminution considérable de la largeur des pics, donc une forte augmentation de la sensibilité de l'analyse. En effet l'appareil et les conditions opératoires restant les mêmes, l'aire du pic est constante, par conséquent sa hauteur se trouve augmentée.

BIBLIOGRAPHIE

La séparation des gaz permanents sur tamis moléculaires 5 A est bien connue². Elle est sensiblement plus facile que leur séparation par chromatographie gaz-liquide qui doit être faite à basse température, dans des conditions difficiles.

Ainsi, d'après PORTER ET JOHNSON³, la séparation qualitative de l'azote, de l'oxygène et de l'oxyde de carbone peut se faire sur une colonne de 30 m de longueur, en utilisant comme phase stationnaire le *n*-heptane sur celite à -80° ; la durée de l'analyse est de 32 min.

Sur tamis moléculaire 5 A, BOREHAM ET MARHOFF⁴ ont pu obtenir en 35 min une analyse complète du mélange oxygène-azote-méthane-oxyde de carbone, en utilisant une colonne de 2 m de long. Récemment, ZHUKOVITSKY *et al.*⁵ ont utilisé une colonne de tamis moléculaire 5 A, en série avec une colonne de poudre de brique imprégnée

de 8% de sang de cheval, cette seconde colonne assurant la séparation oxygène-argon; la séparation obtenue est bonne, mais la durée d'une analyse complète est longue, puisque le temps nécessaire pour éluer l'oxyde de carbone est de 44 min.

De meilleurs résultats² ont été obtenus à l'aide de la chromatographie à température programmée; en employant une colonne de tamis moléculaire 5 A de 122 cm, dont la température croît de 35° à 239°C à la vitesse constante de 4°/min, la séparation du mélange O₂-N₂-CH₄-CO demande environ 14 min. L'élution du gaz carbonique est alors possible au bout d'un temps très élevé.

Les résultats peu concordants obtenus par les premiers chercheurs ont conduit à étudier l'influence, sur la résolution des colonnes, des conditions d'activation ou plutôt de déshydratation du tamis moléculaire 5 A. D'après HAMILTON ET KORY⁶, la longueur de la colonne nécessaire pour obtenir la résolution optimum du mélange O₂-N₂ dépend en grande partie des conditions d'activation du tamis moléculaire; ainsi, si l'on chauffe à 300° pendant 24 h, cette longueur est de 280 cm. JAY ET WILSON⁷ activent le tamis moléculaire à 350° pour faire des analyses d'oxygène dans divers gaz. SMITH ET CLARK⁸ ont obtenu de bons résultats par activation entre 500° et 600°.

Les divergences entre résultats expérimentaux peuvent s'expliquer en partie par l'emploi de techniques différentes pour activer le tamis moléculaire. De toutes façons, une activation à température relativement élevée paraît souhaitable. Un gain considérable sur la rapidité des analyses (14 min dans le cas le plus favorable) paraît nécessaire si l'on veut pouvoir suivre des phénomènes rapidement variables.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Le tamis moléculaire 5 A acheté en granulés a été d'abord broyé et tamisé entre les tamis de 315 et 400 μ (No. 25 et 26 AFNOR), puis on lui fait subir une élutriation sous contrecourant d'eau pendant 10 min, en faisant varier le débit d'eau jusqu'à obtenir une élimination complète des particules fines. En raison de la forte enthalpie d'adsorption de l'eau sur le tamis moléculaire, il est à conseiller de jeter le tamis moléculaire dans l'eau par petites fractions. Après élutriation le tamis moléculaire placé dans un cristalliseur est progressivement déshydraté, puis activé par chauffage, d'abord 3 h à 80° pour éliminer l'eau non adsorbée, ensuite 12 h à 250° sous une pression de 1 mm de mercure dans une étuve sous vide; enfin, pour désorber à peu près complètement l'eau, le tamis moléculaire est chauffé à 400° pendant 12 h dans un four, sous courant d'air sec. La colonne est remplie par la méthode classique puis montée sur un chromatographe Perkin-Elmer modèle 116-E, avec détecteur à thermistances. Le gaz vecteur utilisé est l'hydrogène. Les échantillons analysés ont été injectés au moyen d'une vanne à gaz munie d'un calibre de 0.25 cm³ de capacité. L'enregistreur utilisé est un galvanomètre à suiveur de spot* dont le temps de réponse est environ 0.2 sec.

Pour assurer une durée de vie importante aux colonnes, il est bon de mettre en série avec elle, avant l'injecteur, un piège contenant du tamis moléculaire, qui purifie le gaz vecteur.

Pour corriger les volumes de rétention du volume gazeux de la colonne on utilise le volume de rétention de l'hélium mesuré à 100°C.

* S.E.F.R.A.M., 74 rue de la Fédération, Paris (France).

ÉTUDE DES COLONNES

Nous avons préparé deux colonnes en cuivre de longueurs 20 et 200 cm, de diamètre 4 mm, remplies de tamis moléculaire 5 A, 315-400 μ , préparé comme décrit ci-dessus. Les caractéristiques de ces colonnes sont données Tableau I.

TABLEAU I
CARACTÉRISTIQUES DES COLONNES UTILISÉES

<i>Colonne</i>	<i>No. 1</i>	<i>No. 2</i>
Longueur (cm)	20	200
Diamètre (cm)	0.4	0.4
Granulométrie (μ)	315-400	315-400
Poids de phase stationnaire (g)	2.1	17
Section de la veine gazeuse (cm ²)	0.032	0.08
<i>Efficacité maximale (plateaux)</i>		
N ₂	212	1330
CO	206	1510
<i>H.E.T.P. (cm)</i>		
N ₂	0.093	0.154
CO	0.096	0.130
<i>Débit optimum (cm³/min)</i>		
N ₂	38	37
CO	50	62
Facteur de résolution O ₂ -N ₂ à 22°, 200 cm ³ /min	5	41
Durée d'élution (sec)	14	84

Nous avons déterminé les variations de la hauteur équivalente à un plateau théorique en fonction de la vitesse de passage du gaz vecteur pour l'oxyde de carbone et l'azote sur les deux colonnes (Fig. 1). Les valeurs trouvées sont très satisfaisantes et sensiblement inférieures aux valeurs publiées antérieurement pour des colonnes de cette nature. Cette efficacité analogue à celle obtenue sur des colonnes de chromatographie gaz-liquide faites avec un support de même granulométrie peut être attribuée au traitement d'élutriation que nous avons fait subir au tamis moléculaire. En effet, ce traitement élimine complètement les fines qui sont connues pour diminuer considérablement l'efficacité des colonnes. En même temps, l'élimination de ces particules fines permet d'obtenir des colonnes dont la perte de charge est très faible. On pourra donc, suivant les cas et sans difficultés, soit utiliser de forts débits de gaz, soit employer des colonnes de grande longueur, soit diminuer sensiblement les dimensions moyennes des particules de phase stationnaire.

L'efficacité de la colonne de 20 cm est telle qu'on doit l'utiliser au débit optimum du gaz vecteur pour effectuer à la température ambiante une analyse quantitative du mélange O₂-N₂-CH₄-CO, ce qui nécessite un facteur de séparation de 1 pour le couple le moins bien séparé. Dans ces conditions, la durée totale de l'analyse est de 3 min environ (Fig. 2).

Nous avons cherché s'il était possible de diminuer la durée de l'analyse en aug-

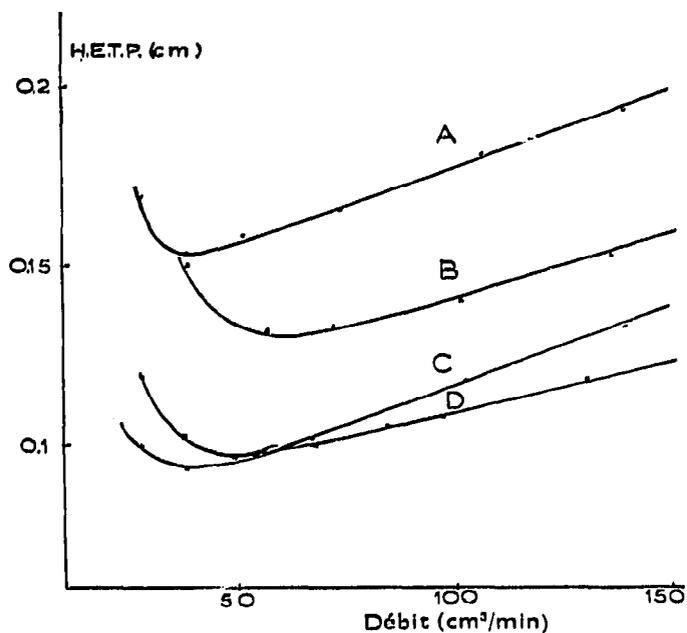


Fig. 1. Courbes de Van Deemter à 22°. C, D: colonne 1; A, B: colonne 2; B, C: N₂; A, D: CO.

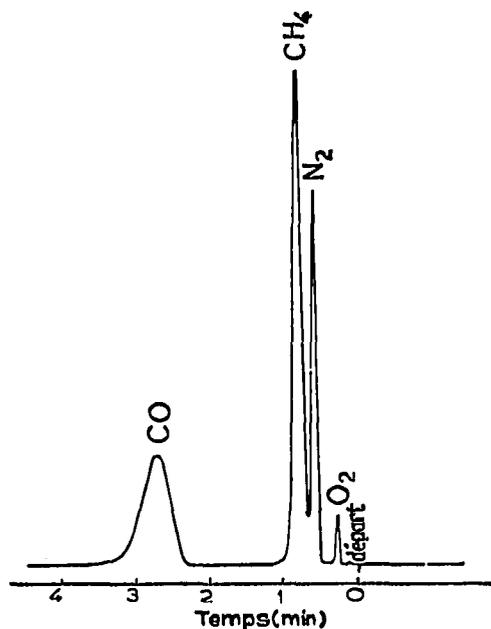


Fig. 2. Séparation du mélange O₂-N₂-CH₄-CO sur la colonne No. 1. T = 22°, débit 53 cm³/min.

mentant simultanément le nombre de plateaux de la colonne, donc sa longueur, et la vitesse du gaz vecteur. Cela est toujours possible d'après PURNELL ET QUINN⁹ lorsque le terme C est assez faible et donc que H.E.T.P. augmente lentement avec le débit. La durée de l'analyse à la température ambiante avec la colonne de 200 cm, pour un débit de 333 cm³/min, est d'environ 7 min. Il paraît difficile de diminuer beaucoup la durée de l'analyse en augmentant davantage le débit. Le facteur de résolution est alors considérable et permettrait aisément de procéder à l'analyse de très faibles traces de trois des gaz étudiés dans le quatrième. Comme il n'est pas possible de modifier, comme en chromatographie gaz-liquide, le taux de phase stationnaire, nous avons cherché à diminuer les temps de rétention en augmentant la température. Le Tableau II donne à la température ambiante les valeurs des termes de l'équation de Van Deemter:

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu$$

pour les deux premières colonnes et les valeurs de C mesurées pour la colonne de 200 cm à différentes températures. Ce terme ne varie que faiblement, ce qui confirme les idées de GIDDINGS¹⁰ que les résistances au transfert de masse provoquées par la structure aléatoire du remplissage l'emportent de beaucoup dans les colonnes classiques sur les résistances dues à la cinétique de transfert en phase fixe. La Fig. 3 montre comment varient, avec la température, les volumes de rétention spécifiques sur tamis moléculaire des quatre gaz étudiés. On constate que la séparation serait obtenue dans les meilleures conditions vers 80°, température pour laquelle les volatilités relatives des couples N₂-CH₄ et CH₄-CO sont égales et un peu inférieures à la volatilité relative du couple O₂-N₂, ce qui est favorable car il est toujours plus difficile de séparer les paires les moins retenues.

TABLEAU II
COEFFICIENTS DE L'ÉQUATION DE VAN DEEMTER

Colonne	Gaz	T(°C)	A (cm)	B (cm ² /sec)	C (sec)	H _{min} (cm)
No. 1	N ₂	22	7.7 · 10 ⁻²	5.1 · 10 ⁻³	1.3 · 10 ⁻²	0.093
No. 1	CO	22	8.5 · 10 ⁻²	4.6 · 10 ⁻³	6.6 · 10 ⁻³	0.096
No. 2	N ₂	22	1.4 · 10 ⁻¹	4.3 · 10 ⁻³	1.1 · 10 ⁻²	0.153
No. 2	CO	22	1.1 · 10 ⁻¹	1.03 · 10 ⁻²	9.7 · 10 ⁻³	0.130
No. 2	CO	50			2.6 · 10 ⁻²	
No. 2	CO	100			2.6 · 10 ⁻²	
No. 2	CO	150			1.5 · 10 ⁻²	

Nous avons trouvé cependant plus intéressant de travailler à une température un peu supérieure où les temps de rétention sont plus courts, ce qui compense la nécessité d'obtenir une efficacité plus grande de la colonne et donc de fonctionner avec un débit plus faible. Les essais effectués nous ont montré que, à 100°, on pourrait faire l'analyse complète en 24 sec sur la colonne de 2 m, la pression d'entrée étant de 2.5 kg/cm² et le débit de 700 cm³/min. Néanmoins, l'utilisation de débits si élevés

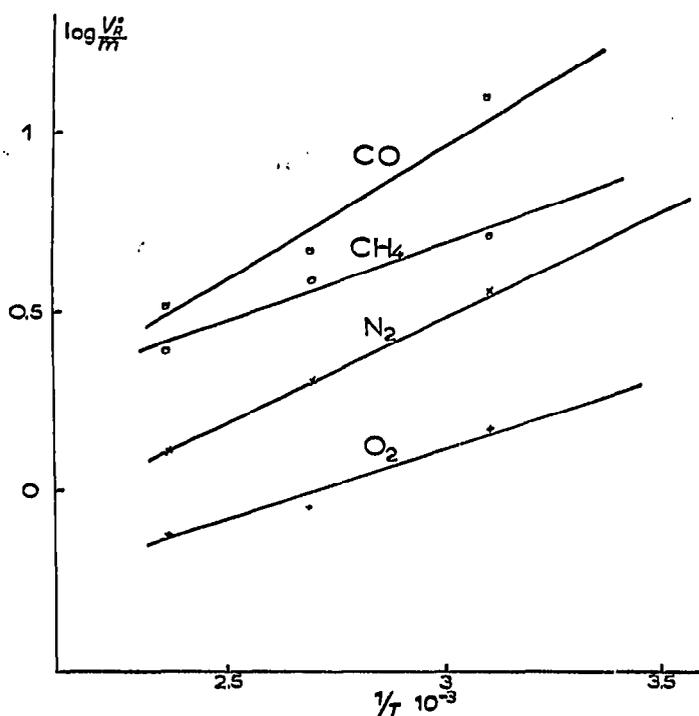


Fig. 3. Variation avec la température des volumes de rétention spécifique des gaz étudiés sur tamis moléculaire 5 Å élué à l'eau.

diminue fortement la sensibilité du détecteur et risque de provoquer une détérioration des thermistances. Un meilleur résultat du point de vue efficacité et sensibilité est obtenue à 100° et 428 cm³/min, avec une durée totale d'analyse de 32 sec à peine supérieure (Fig. 4a). Dans les mêmes conditions (T = 100°, débit 400 cm³/min) une colonne de 1 m de long remplie de la même phase (tamis moléculaire 5 Å, 315-400 μ) permet d'obtenir une excellente séparation en 13 sec (Fig. 4b).

Les résultats obtenus à 150° sont moins bons; la séparation du couple $CO-CH_4$ devenant difficile, il faut travailler avec des débits relativement faibles et la durée des analyses devient plus grande. Par ailleurs, à cette température, on n'a pas une amélioration de la sensibilité, le gain apporté par la réduction du débit étant compensé

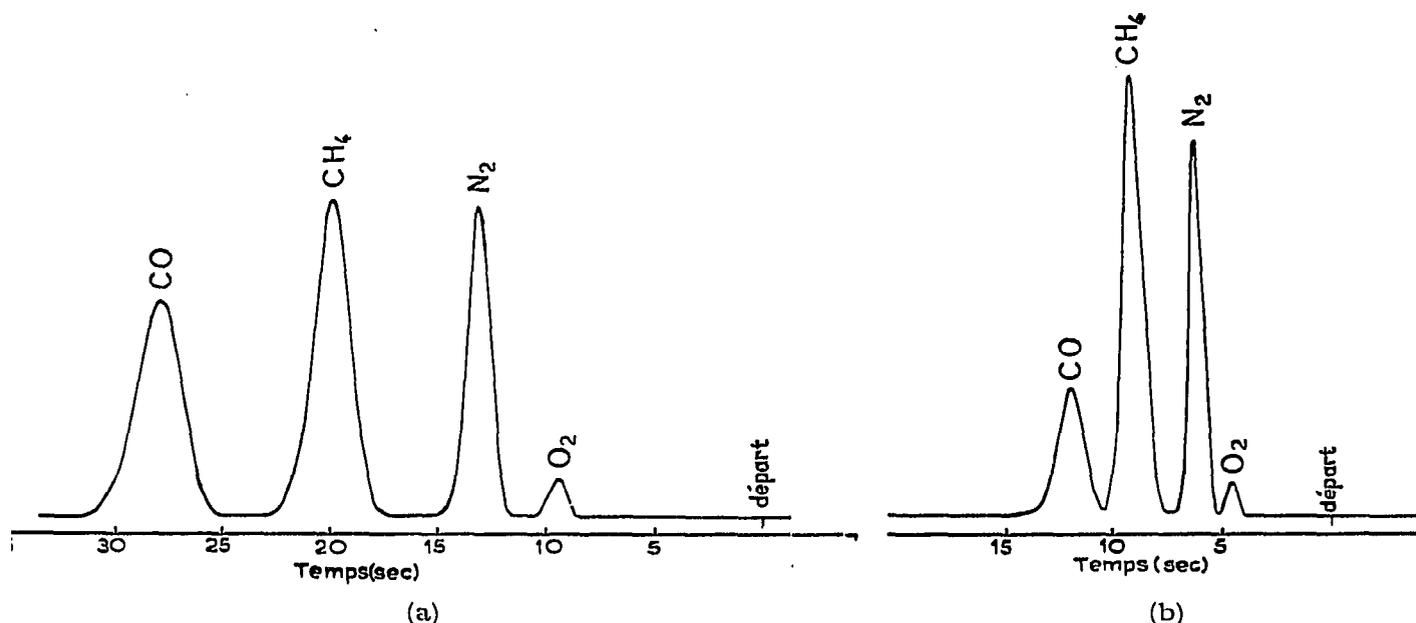


Fig. 4. (a) Séparation du mélange $O_2-N_2-CH_4-CO$ sur la colonne No. 2. $T = 100^\circ$, débit $428 \text{ cm}^3/\text{min}$. (b) Séparation du mélange $O_2-N_2-CH_4-CO$ sur une colonne de 1 m tamis moléculaire 5 A, $345-400 \mu$. $T = 100^\circ$, débit $400 \text{ cm}^3/\text{min}$.

par la perte résultant de l'élévation de température. De même à 100° avec la colonne de 20 cm la durée de l'analyse est très raccourcie mais la séparation, surtout celle de l'oxygène et de l'azote, est médiocre.

Les valeurs des enthalpies d'adsorption calculées à partir des pentes des droites de la Fig. 3 sont données Tableau III. Ces valeurs sont plus faibles que celles mesurées

TABLEAU III
ENTHALPIES D'ADSORPTION

Gaz	$-\Delta H$ (kcal/mole)
O_2	1.76
N_2	2.67
CH_4	1.98
CO	3.55

par GREENE ET PUST¹¹. Il semble raisonnable d'attribuer cette différence soit à une activation insuffisante, soit plutôt à une perte d'activité du tamis moléculaire au cours de l'élu-triation sous contrecourant d'eau. Si cette seconde interprétation est vérifiée, ce phénomène, lorsqu'il est gênant, ce qui n'est pas toujours le cas, pourrait être

éliminé en pratiquant l'élutriation dans le cyclohexane, voire sous courant d'air, à moins que des phénomènes électrostatiques ne provoquent l'agglomération des fines autour des particules plus grossières.

La bonne efficacité de ces colonnes nous a aussi permis d'étudier le cas de la séparation du mélange N_2-O_2 . Les facteurs de séparation* et les durées d'élution sur les deux colonnes sont donnés Tableau I. De l'examen de ces résultats, on peut déduire qu'avec une colonne de quelques centimètres, il est possible de faire des analyses quantitatives du mélange N_2-O_2 à la température ambiante en un temps très inférieur à 10 sec avec un débit de 200 cm^3/min environ et un facteur de résolution encore supérieur à 1, dans la mesure où les temps de rétention sont proportionnels aux longueurs des colonnes, ce qui néglige en première approximation de facteur de correction de JAMES ET MARTIN. Les premiers résultats expérimentaux sur la colonne de 20 cm (Fig. 5a) donnaient une durée d'analyse conforme aux prévisions, mais le

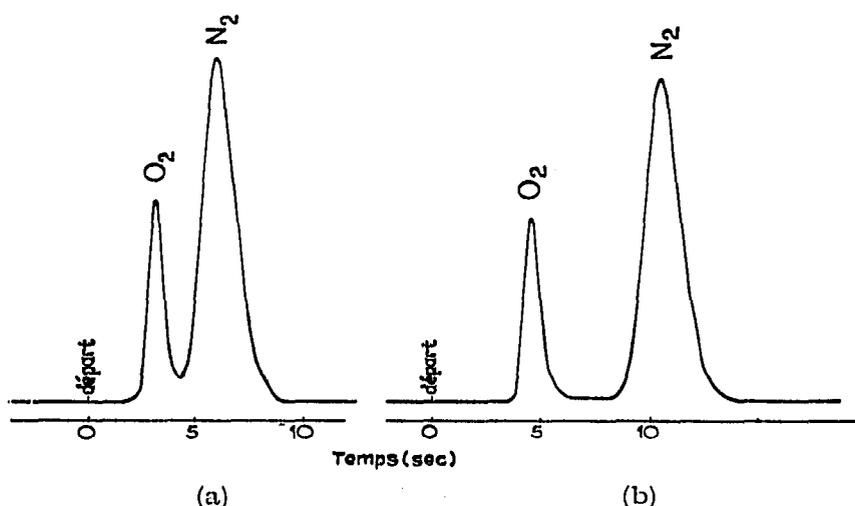


Fig. 5. Séparation de l'air sur la colonne No. 1. (a) Après utilisation sans purification du gaz vecteur. (b) Après régénération.

facteur de résolution était médiocre ($F = 1.5$). L'origine de cette anomalie était un empoisonnement du tamis moléculaire au cours du fonctionnement de la colonne, par des impuretés probablement amenées par le gaz vecteur. La régénération du tamis moléculaire peut se faire simplement par chauffage direct de la colonne avec un chalumeau à gaz et air pendant quelques minutes. La Fig. 5b montre les résultats trouvés après une telle régénération. Le Tableau IV donne les caractéristiques de la colonne dans les deux cas. Lorsqu'un piège contenant du tamis moléculaire est interposé sur le courant de gaz vecteur en avant de l'injecteur, cet empoisonnement ne se produit plus. On souligne encore l'importance, en chromatographie gaz-solide, des conditions d'activation du solide actif, comparable, dans une certaine mesure, à l'importance de la teneur en phase stationnaire en chromatographie gaz-liquide. L'importance qu'il y a à maintenir constante cette activation est particulièrement grande lorsque des analyses systématiques ou des travaux de routine doivent être entrepris.

* $F = 2(t_A - t_B)^2 / w_A^2 + w_B^2$ où t_A et w_A sont le temps de rétention et la largeur à la base du pic du corps A.

TABLEAU IV
INFLUENCE DE L'EMPOISONNEMENT DU TAMIS MOLÉCULAIRE
SUR LES PERFORMANCES DE LA COLONNE NO. I

	<i>Avant régénération</i>	<i>Après régénération</i>
Température (°C)	22	22
Débit (cm ³ /min)	200	200
H.E.T.P. pour O ₂ (cm)	0.324	0.158
H.E.T.P. pour N ₂ (cm)	0.324	0.123
Facteur de résolution N ₂ -O ₂	1.54	5.00
Temps de rétention N ₂ (sec)	7	11
Durée d'élution du pic N ₂ (sec)	9	14

Une dernière méthode d'obtention de durées d'analyse très réduites consiste à raccourcir les colonnes utilisées et à prendre comme phase stationnaire des particules de diamètre moyen aussi faible que possible, de façon qu'au débit optimum la perte de charge soit égale à la pression maximum à laquelle peut travailler l'appareil¹². Cette méthode repose sur l'hypothèse que H est proportionnel au diamètre moyen d_p des particules. Nous avons cherché à réaliser des colonnes avec une poudre de diamètre nettement plus faible que celle de 315-400 μ utilisée pour les deux premières colonnes. En prenant une granulométrie de 100-125 μ , on obtient pour une colonne de 1 m de long une valeur minimale de H de 0.011 cm, 1.4 fois plus faible que pour la poudre de 315-400 μ , mais une perméabilité près de 10 fois inférieure. On ne peut pas obtenir une analyse plus rapide comme le voudrait le calcul de KNOX¹² parce que H n'est pas proportionnel à d_p dans les conditions de remplissage de nos colonnes.

Quoique nos résultats marquent un progrès sensible sur les travaux antérieurs, il nous semble qu'il est encore possible de réduire appréciablement la durée des analyses en améliorant encore le remplissage, en particulier celui des colonnes faites avec les poudres fines et en utilisant un appareillage mieux adapté à l'analyse rapide: détecteur et enregistreur de plus faible temps de réponse, injecteur automatique rapide, canalisations de plus faibles volumes morts. Avec l'appareillage utilisé il serait très difficile d'enregistrer correctement des analyses plus rapides que celles obtenues.

REMERCIEMENTS

Nous sommes très reconnaissants envers le Prof. L. JACQUÉ pour les encouragements qu'il nous a apportés dans la réalisation de ce travail. L'un de nous (F.F.-R.) remercie le Ministère de l'Éducation Nationale d'Espagne pour la bourse qu'il lui a accordée.

RÉSUMÉ

Une préparation soignée du tamis moléculaire 5 A utilisé pour séparer le mélange O₂-N₂-CH₄-CO permet d'obtenir des colonnes beaucoup plus efficaces et plus perméables qu'il n'était possible jusqu'à maintenant. Avec une colonne de dimensions convenables on peut obtenir l'analyse complète de ce mélange en moins de 15 sec, avec une excellente résolution.

SUMMARY

By careful preparation of molecular sieve 5 A powder it is possible to obtain much more efficient and permeable columns than were previously available. With such columns a mixture of O₂, N₂, CH₄ and CO can be resolved in less than 15 sec.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ I. HALASZ ET E. E. WEGNER, *Brennstoff Chem.*, 42 (1961) 261.
- ² H. P. BURCHFIELD ET E. E. STORRS, *Biochemical Applications of Gas Chromatography*, Academic Press, New-York, 1962, p. 185.
- ³ R. S. PORTER ET J. F. JOHNSON, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 1152.
- ⁴ G. R. BOREHAM ET F. A. MARHOFF dans R. P. W. SCOTT (Ed.), *Gas Chromatography 1960*, Butterworths, London, 1960.
- ⁵ A. A. ZHUKHOVITSKY, N. M. TURKELTAUB ET A. F. CHLIAKHOV, *Khim. i Tekhnol. Topliv i Masei*, 7 (1962).
- ⁶ L. M. HAMILTON ET R. C. KORY, *J. Appl. Physiol.*, 15 (1960) 829.
- ⁷ B. E. JAY ET R. H. WILSON, *J. Appl. Physiol.*, 15 (1960) 298.
- ⁸ D. H. SMITH ET F. E. CLARK, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 24 (1960) 111.
- ⁹ J. H. PURNELL ET C. P. QUINN, dans R. P. W. SCOTT (Ed.), *Gas Chromatography 1960*, Butterworths, London, 1960, p. 184.
- ¹⁰ J. C. GIDDINGS, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 1187.
- ¹¹ S. A. GREEN ET H. PUST, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 54.
- ¹² J. H. KNOX, *J. Chem. Soc.*, (1961) 433.

J. Chromatog., 13 (1964) 382-390