

## DOSAGE CHROMATOGRAPHIQUE DE FAIBLES TENEURS EN VAPEUR D'EAU DANS UNE ATMOSPHERE GAZEUSE

R. AUBEAU, L. CHAMPEIX ET MME J. REISS

*Commissariat à l'Énergie Atomique, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, Département de Métallurgie, Service de Chimie des Solides, Section d'Étude de la Corrosion par Gaz et Métaux Liquides, Gif-sur-Yvette, S. et O. (France)*

(Reçu le 12 février 1964)

### INTRODUCTION

L'eau est pratiquement toujours présente à l'état de traces dans les atmosphères gazeuses et dans les liquides supposés très secs; elle s'adsorbe également sur la plupart des solides. On sait par ailleurs que la réactivité de deux ou plusieurs phases entre elles peut dépendre notablement de la quantité d'eau contenue dans chacune d'elles. Ainsi, dans le domaine de la corrosion des métaux ou alliages par les gaz à température élevée, le degré de dessiccation de l'atmosphère en présence se montre bien souvent déterminant; cette circonstance caractérise en particulier le problème de la compatibilité du béryllium avec le gaz carbonique sous pression dès 600°C<sup>1</sup>, problème des plus importants en vue des applications nucléaires de ce métal. Il est alors nécessaire de disposer d'une méthode très sensible permettant de doser la vapeur d'eau à l'état de traces dans la phase gazeuse, pratiquement jusqu'au volume par million (v.p.m.).

Les techniques utilisées pour analyser la vapeur d'eau contenue dans un gaz dépendent essentiellement de sa plus ou moins grande concentration dans ce gaz et du volume gazeux disponible. Pour les quantités relativement fortes (quelques mg), on peut utiliser la pesée d'un tube absorbeur, ou la détermination du point de rosée si l'eau est le seul gaz condensable. La détermination de traces (de quelques v.p.m. à 1000 v.p.m.) peut s'effectuer commodément à l'aide d'appareils tels que les hygromètres électrolytiques, si l'on dispose d'un débit non négligeable (> 5 l/h) et constant<sup>2,3</sup>. La méthode de Karl Fischer est aussi utilisée, même pour des concentrations de quelques v.p.m.

Cependant, durant ces dernières années, quelques auteurs ont essayé de doser l'eau par chromatographie en phase gazeuse. CARLSTROM *et al.*<sup>4</sup> l'ont analysée dans du butane au moyen d'une colonne de brique réfractaire imprégnée de polyéthylène-glycol 200; pour les teneurs inférieures à 200 v.p.m., une colonne de concentration de même nature permettrait d'atteindre une sensibilité inférieure au v.p.m.; la reproductibilité est de 20 % environ. Dans d'autres cas, on a préféré transformer l'eau en acétylène dans un tube contenant du carbure de calcium; l'acétylène ainsi formé est analysé sur une colonne de gel de silice<sup>5,6</sup> ou au moyen du mélange diméthylsulfolane et squalane déposé sur brique réfractaire<sup>7</sup>. Malgré les techniques très diverses utilisées<sup>5-7</sup> pour rendre l'analyse quantitative acceptable, une imprécision notable persiste et la reproductibilité est très aléatoire.

Lorsque l'on dispose d'un volume limité de mélange gazeux, ce qui est souvent le

cas dans notre laboratoire (dégazage d'échantillons solides, atmosphère d'essais de corrosion), seules les méthodes de Karl Fischer et chromatographiques peuvent alors convenir. Cependant, la mise en oeuvre délicate de la méthode de Karl Fischer, en particulier le maintien des réactifs à l'état anhydre, constitue un obstacle important pour un laboratoire qui n'utilise que rarement les techniques de dosage par voie chimique. Aussi nous sommes-nous orientés vers la mise au point d'une technique chromatographique, technique que nous utilisons couramment pour l'analyse des gaz permanents.

Dans le présent mémoire, nous examinerons donc les possibilités des différentes méthodes chromatographiques, en ayant pour principal objectif la détermination aisée de faibles teneurs en humidité (quelques v.p.m.) dans des volumes limités de mélanges gazeux.

#### APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

L'analyse chromatographique de la vapeur d'eau dans un gaz peut être envisagée de deux manières: soit directement en chromatographiant l'eau à l'état gazeux, soit indirectement en dosant un gaz issu de la réaction de l'eau avec un composé solide.

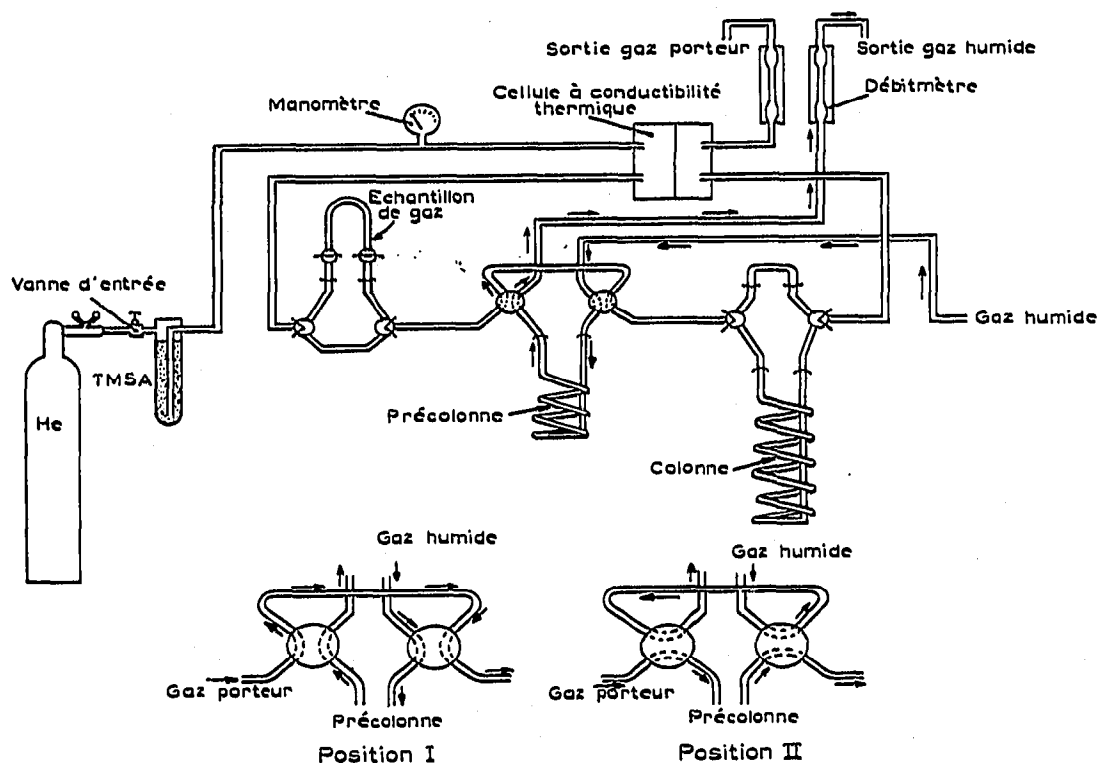


Fig. 1. Schéma du chromatographe.

#### (a) Dosage de la vapeur d'eau par voie indirecte

L'eau est transformée, dans un tube de réaction, en un gaz qui est séparé des autres constituants de l'échantillon gazeux sur une colonne de chromatographie.

L'appareil utilisé est représenté par la Fig. 1\*. Les canalisations et les robinets sont en pyrex; les volumes morts sont aussi faibles que possible.

\* Le tube de réaction remplace la précolonne et les robinets sont en position II.

Deux ensembles "tube de réaction-colonne" ont été utilisés:

*Premier ensemble.* Le tube de réaction est rempli de carbure de calcium et la colonne de gel de silice.

Le tube de réaction, en forme d'U, de 8 mm de diamètre et de 20 cm de longueur, contient environ 10 g de carbure de calcium concassé et tamisé; lors des manipulations, on évite le plus possible une exposition prolongée à l'humidité de l'air. La colonne, en forme de spirale, a 50 cm de longueur et 3 mm de diamètre; elle contient environ 8 g de gel de silice déshydraté à 150°. Avec ce montage, l'eau contenue dans l'échantillon de gaz réagit avec le carbure de calcium pour donner de l'acétylène que l'on sépare des autres gaz sur la colonne. Comme le montre la Fig. 2, cette méthode permet de doser, au moins qualitativement, en une seule opération, l'eau et le gaz carbonique contenus dans l'échantillon, les gaz permanents usuels sortant en un seul pic.

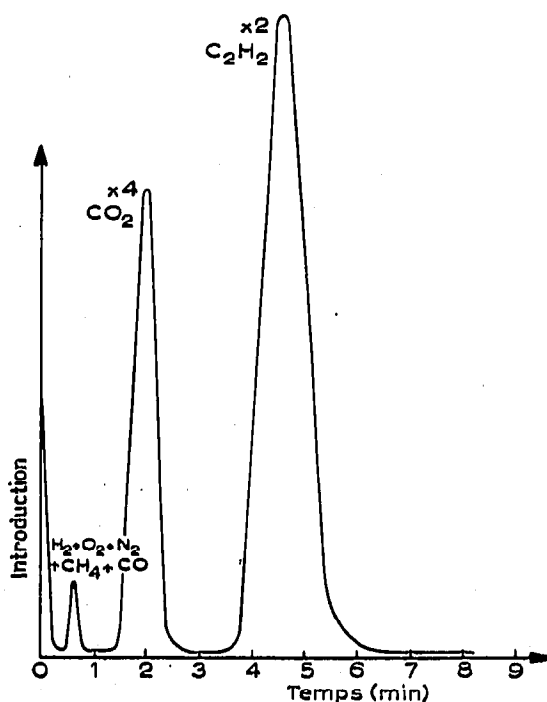


Fig. 2. Séparation de l'anhydride carbonique et de l'acétylène sur gel de silice. Colonne: gel de silice, 0,50 m. Température: 50°. Gaz porteur: hélium, 50 cm<sup>3</sup>/min. Échantillon: CO<sub>2</sub>, 40 mm<sup>3</sup> N.T.P.; C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 60 mm<sup>3</sup> N.T.P.

*Deuxième ensemble.* Le tube de réaction, de mêmes dimensions que le précédent, contient de l'hydruure de calcium (10 g). La colonne est remplie de tamis moléculaire 5 A déshydraté à 250° sous vide<sup>8-10</sup>; elle a 2 m de longueur et 3 mm de diamètre intérieur. Cette méthode est particulièrement intéressante sous l'angle de la grande sensibilité propre à la détection de l'hydrogène. Précisons aussi qu'elle peut éventuellement permettre de doser en même temps, sur une même prise d'essai, les différents gaz indiqués sur la Fig. 3.

(b) *Dosage de la vapeur d'eau par voie directe*

Pour séparer les corps polaires par chromatographie, on utilise généralement des polyéthylèneglycols. La plupart de nos essais ont donc été réalisés avec du poly-

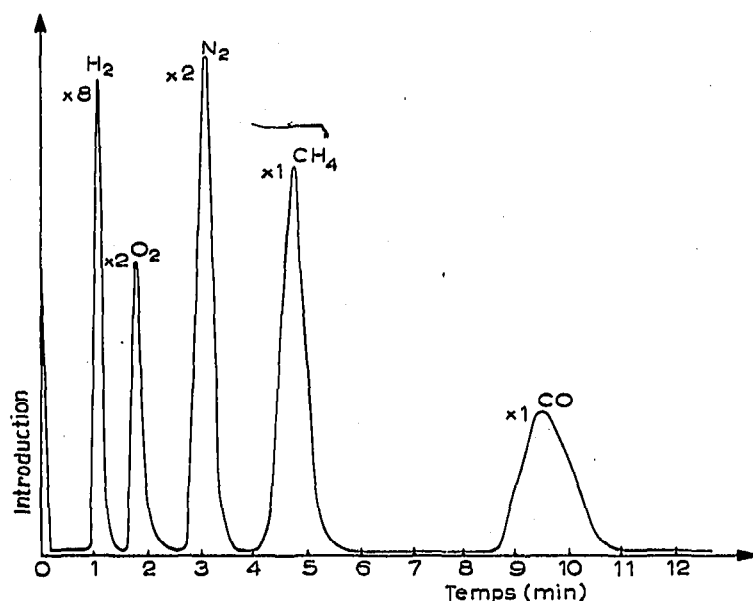


Fig. 3. Séparation des gaz permanents sur T.M.5A. Colonne: T.M.5A, 2 m. Température: 50°. Gaz porteur: argon, 40 cm<sup>3</sup>/min. Échantillon: H<sub>2</sub>, 5.4 mm<sup>3</sup> N.T.P.; O<sub>2</sub>, 13.4 mm<sup>3</sup> N.T.P.; N<sub>2</sub>, 50.0 mm<sup>3</sup> N.T.P.; CH<sub>4</sub>, 10.0 mm<sup>3</sup> N.T.P.; CO, 20.5 mm<sup>3</sup> N.T.P.

éthylèneglycol 1500 comme phase stationnaire, en raison de son poids moléculaire important, donc de sa faible tension de vapeur aux températures relativement élevées (100°). La polyéthylèneglycol 200 n'a été utilisé qu'à titre comparatif. Les traînées des pics des corps polaires étant généralement attribuées à l'effet des sites d'adsorption du support, nous avons expérimenté le téflon en poudre, outre les supports les plus couramment utilisées (Chromosorb P, Chromosorb W, Chromosorb HMDS\*) (Figs. 4 et 5). Comme le montrent ces figures, et surtout pour de faibles quantités d'eau, la traînée du pic est très importante, sauf avec le support en téflon; celui-ci a généralement été utilisé récemment par LANDAULT ET GUIOCHON<sup>11</sup>, et, dans l'ensemble, les conclusions de ces auteurs sont en bon accord avec les nôtres. Il semble toutefois que nous ayons eu beaucoup moins de difficultés pour réaliser le remplissage des colonnes: à condition de battre la colonne tout en introduisant doucement le téflon imprégné de phase stationnaire, une colonne d'un mètre peut être remplie en une heure environ, sans avoir recours à l'emploi du vide ou à une surpression.

Actuellement, la poudre de téflon pour chromatographie est vendue sous deux variétés appelées Fluoropak et Haloport. Bien que nous ne possédions pas d'informations sur la texture de ces poudres, nous avons constaté qu'elles présentent des efficacités tout à fait similaires (Fig. 5); toutefois le remplissage des colonnes est plus facile avec le Fluoropak, le Haloport ayant tendance à s'agglomérer en formant des bouchons. Les colonnes que nous utilisons pour les analyses courantes ont donc été fabriquées avec du Fluoropak comme support; elles ont généralement un mètre de longueur et 3 mm de diamètre, contiennent environ 12 g de Fluoropak imprégné de polyéthylèneglycol 1500 et sont thermostatées à 90°. Le gaz porteur est l'hélium, sous un débit de 100 cm<sup>3</sup>/min. Le taux d'imprégnation adopté est de 20 % en poids; un

\* Le traitement HMDS [hexaméthylidisilazane: Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-NH-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] doit permettre de neutraliser les centres d'adsorption les plus actifs:

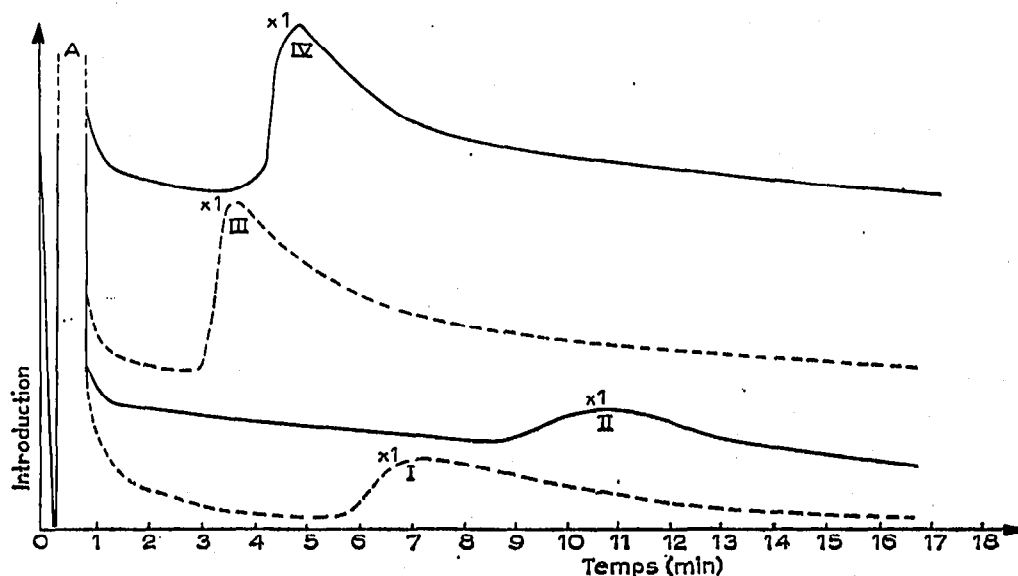


Fig. 4. Influence du support sur l'analyse de la vapeur d'eau. Phase stationnaire: polyéthylène-glycol 1500. Taux d'imprégnation: 20%. Longueur de la colonne: 1 m. Température: 90°. Gaz porteur: hélium, 100 cm<sup>3</sup>/min. Échantillon: 32 µg H<sub>2</sub>O. (I) Support: Chromosorb P, 8.8 g; phase stationnaire, 1.8 g. (II) Support: Chromosorb P traité HMDS, 9.7 g; phase stationnaire, 1.9 g. (III) Support: Chromosorb W, 4.3 g; phase stationnaire, 0.9 g. (IV) Support: Chromosorb W traité HMDS, 7.1 g; phase stationnaire, 1.4 g.

taux de 10 % est trop faible, car bien que l'on obtienne une bonne séparation (Fig. 5), le temps de rétention de l'eau est trop court, de sorte que ce pic peut être perturbé par la traînée du pic des gaz permanents qui constituent l'élément principal de l'échantillon, ou confondu avec le pic de l'alcool éthylique, s'il existe. L'emploi d'une température de colonne inférieure à 90° diminue la sensibilité, en augmentant le temps de rétention ainsi que la dissymétrie du pic. Pour une température plus élevée, la phase stationnaire possède une tension de vapeur non négligeable. On remarque enfin que la traînée du pic est notablement plus importante quand la quantité d'eau analysée est plus faible (Fig. 6).

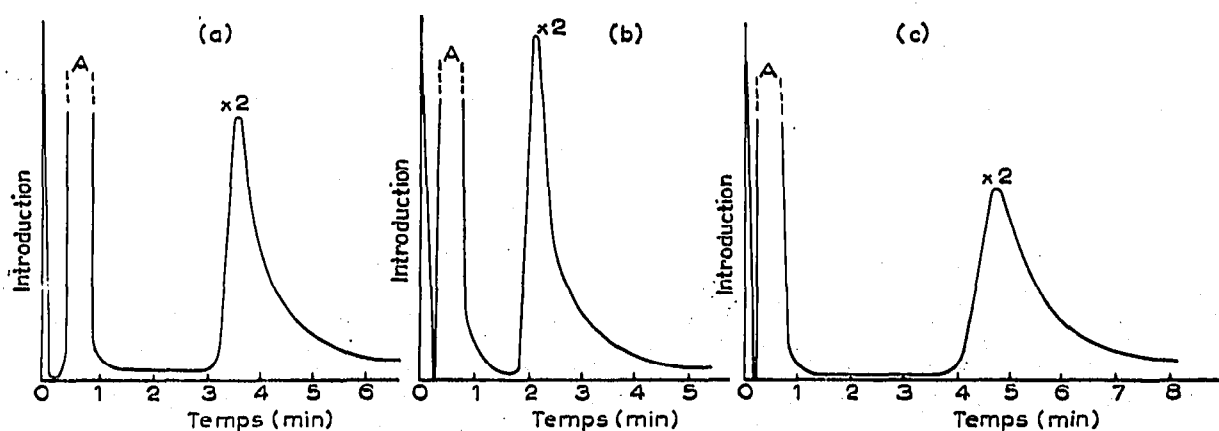


Fig. 5. Influence du support sur l'analyse de la vapeur d'eau. Phase stationnaire: polyéthylène-glycol 1500. Longueur de la colonne: 1 m. Température: 90°. Gaz porteur: hélium, 100 cm<sup>3</sup>/min. Échantillon: 32 µg H<sub>2</sub>O. (a) Support: téflon (Halopack), 9.7 g. Taux d'imprégnation: 20%. (b) Support: téflon (Fluoropak), 11.7 g. Taux d'imprégnation: 10%. (c) Support: téflon (Fluoropak), 13.2 g. Taux d'imprégnation: 20%.

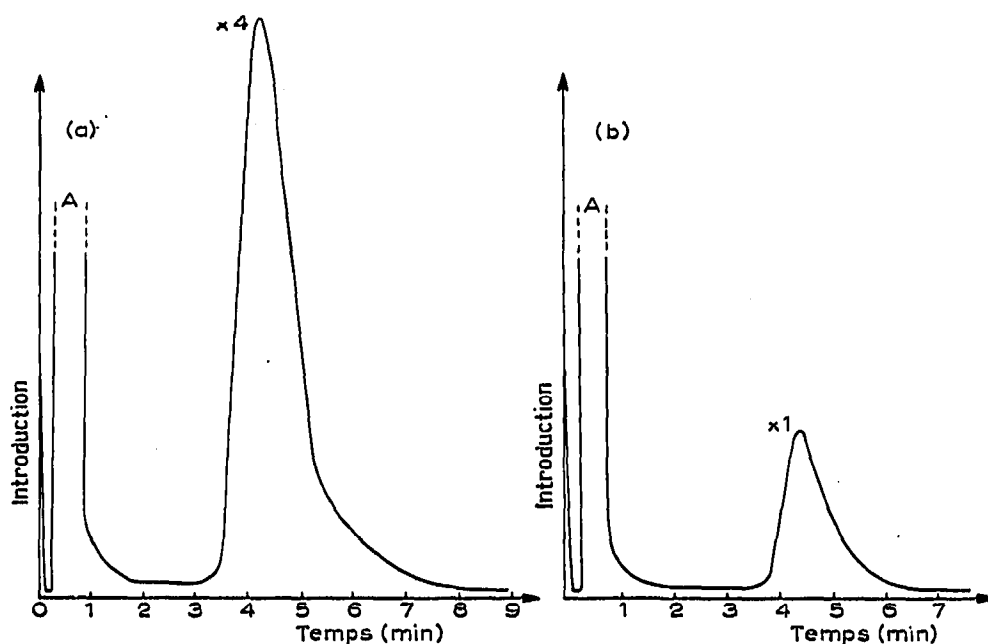


Fig. 6. Dosage de l'eau par la méthode directe. Colonne: longueur, 1 m; support, Fluoropak, 13.2 g; phase stationnaire: polyéthylèneglycol 1500, 2.6 g; taux d'imprégnation, 20%. Température: 90°. Gaz porteur: hélium, 100 cm<sup>3</sup>/min. (a) Volume argon introduit: 15 cm<sup>3</sup> N.T.P. contenant 212 µg H<sub>2</sub>O. (b) Volume argon introduit: 2 cm<sup>3</sup> N.T.P. contenant 17 µg H<sub>2</sub>O.

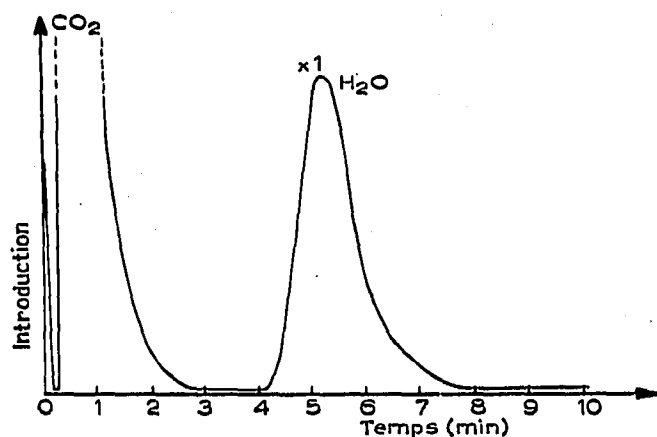


Fig. 7. Dosage de l'eau par la méthode de concentration. Précolonne: longueur, 0.50 m; support: Fluoropak, 5.8 g; phase stationnaire: polyéthylèneglycol 1500, 1.2 g; taux d'imprégnation, 20%; température de concentration, 0°; température de réchauffement, 90-100°. Colonne: longueur, 1 m; support: Fluoropak, 13.2 g; phase stationnaire: polyéthylèneglycol 1500, 2.6 g; taux d'imprégnation, 20%; température: 90°. Gaz porteur: hélium, 100 cm<sup>3</sup>/min. Gaz analysé: anhydride carbonique; débit: 28 cm<sup>3</sup>/min; temps de concentration: 20 min; volume prélevé: 560 cm<sup>3</sup> N.T.P.; teneur en H<sub>2</sub>O: 95 v.p.m.

Pour les faibles teneurs en eau d'un gaz (moins de 100 v.p.m.), nous avons eu recours à une méthode de concentration. Le gaz humide circule\* dans une précolonne de concentration, de même nature que la colonne, mais thermostatée à 0°, tandis que le gaz porteur circule uniquement dans la colonne (Fig. 1 - position I). Au bout d'un temps connu, une quantité déterminée de gaz humide ayant traversé la précolonne, on réchauffe cette dernière à 100° (robinets en position II), et l'eau qui se désorbe est chromatographiée sur la colonne (Fig. 7).

#### ANALYSE QUANTITATIVE

La reproductibilité des différentes techniques expérimentées a été examinée en utilisant divers gaz permanents usuels (argon, gaz carbonique, azote, etc.) dans lesquels a été introduite une quantité connue et souvent faible de vapeur d'eau. Les gaz ainsi humidifiés ont également permis d'étalonner les méthodes retenues pour les analyses courantes.

#### *Introduction d'une teneur connue de vapeur d'eau dans un gaz*

L'humidification d'un gaz a été réalisée selon deux procédés: électrolyse ou barbotage. Pour les faibles teneurs ( $\tau < 100$  v.p.m.) en particulier, nous avons utilisé une cellule d'électrolyse contenant de l'eau acidulée.

La Fig. 8 représente l'appareillage dans son ensemble. Un courant de gaz (argon par exemple), à débit constant (20 cm<sup>3</sup>/min), entraîne l'hydrogène et l'oxygène

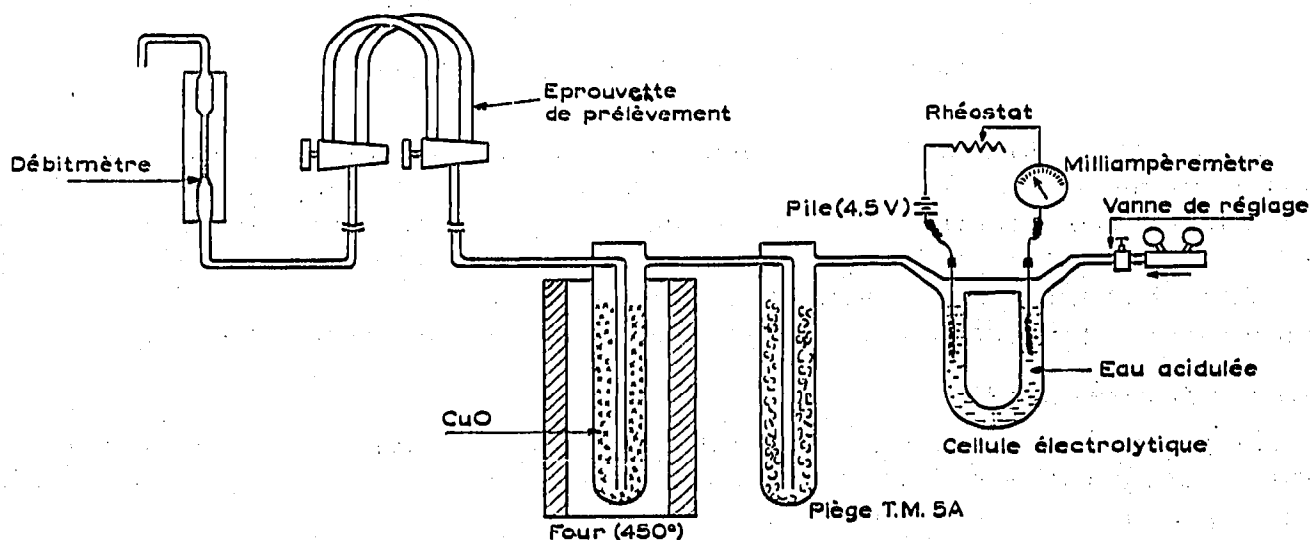


Fig. 8. Humidification d'un gaz par électrolyse.

électrolysés. Ce mélange est desséché dans un piège rempli de tamis moléculaire, à la température ambiante\*\*. L'hydrogène est ensuite transformé en eau dans un tube

\* Le sens du courant de gaz humide indiqué sur la Fig. 1 doit être respecté si l'on veut obtenir une désorption rapide de l'eau au moment de l'analyse et éviter ainsi une trainée importante du pic relatif à l'eau.

\*\* La méthode d'analyse par concentration exposée ci-dessus nous a montré que, dans nos conditions opératoires, la teneur en eau du gaz (argon), en aval du piège à tamis moléculaire, est inférieure à 2 v.p.m.

contenant de l'oxyde de cuivre porté à 400–450 °\*. L'éprouvette de prélèvement permet finalement d'introduire une quantité connue de ce gaz humide dans le chromatographe et d'avoir ainsi un pic représentatif de la vapeur d'eau. Les gaz à forte teneur en eau (0.1 à 1 %) ont en général été obtenus par barbotage à saturation, au moyen de l'appareillage représenté par la Fig. 9.

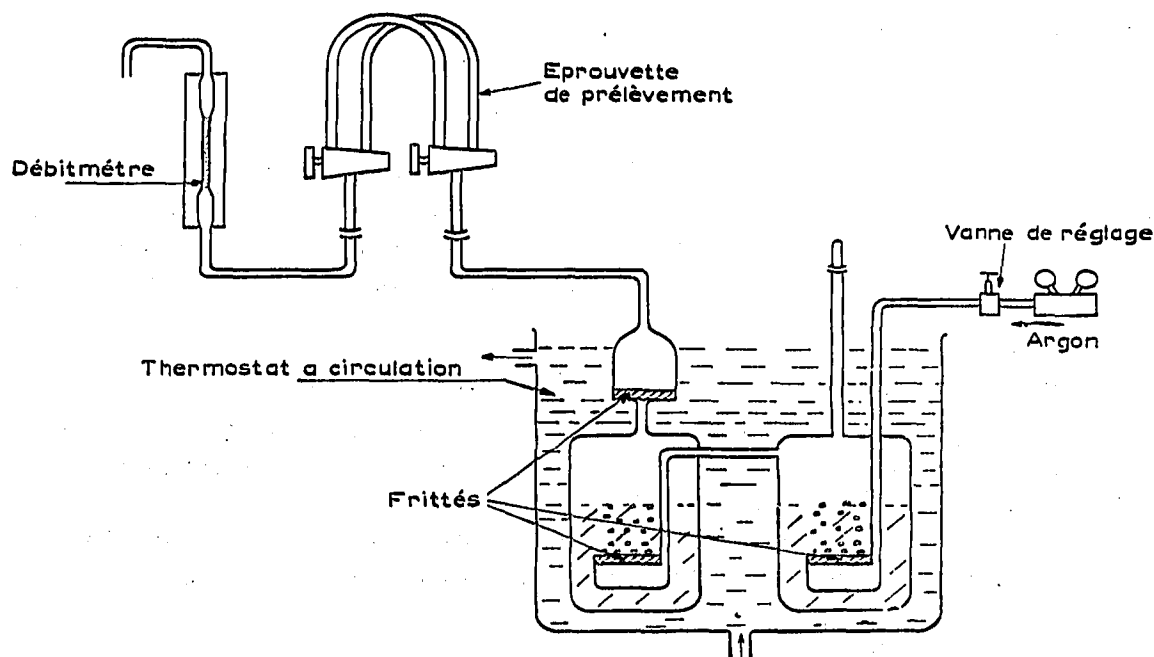


Fig. 9. Humidification d'un gaz par barbotage.

Avec cette technique, l'entraînement de gouttelettes d'eau par le gaz conduisait, lors des premiers essais, à une sursaturation de ce dernier à la température du thermostat. Nous y avons remédié en plaçant, sur le trajet du gaz, un fritté à la sortie du barboteur; ce fritté est bien évidemment dans l'enceinte thermostatée (Fig. 9). Comme précédemment, une quantité connue de ce gaz est ensuite introduite dans le courant de gaz porteur du chromatographe, au moyen de l'éprouvette à gaz.

#### *Etude de la reproductibilité*

Le gaz humidifié par l'une ou l'autre des deux techniques précédentes, nous a permis d'étudier la reproductibilité de chacune des deux méthodes de dosage de l'eau dont le principe a été décrit plus haut.

(1) *Méthode indirecte.* Si, avec cette méthode, l'analyse qualitative est séduisante, comme nous venons de le montrer, la reproductibilité, facteur essentiel de l'analyse quantitative, est très mauvaise. Sans entrer dans le détail des nombreux essais que nous avons réalisés, nous sommes en droit de penser que la dispersion obtenue est principalement due à l'adsorption chimique ou physique d'une partie de l'eau de l'échantillon à analyser sur la chaux [ $\text{CaO}$  et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] présente dans le tube de

\* En analysant par chromatographie (avec l'argon comme gaz porteur<sup>8</sup>) la teneur en hydrogène du gaz en aval du four à  $\text{CuO}$ , nous avons observé qu'il fallait au moins 400 g de  $\text{CuO}$  broyé pour que la conversion  $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  soit totale ( $\text{H}_2 < 2$  v.p.m.). Pour des quantités plus faibles de  $\text{CuO}$ , il reste une quantité notable d'hydrogène.



TABLEAU I  
REPRODUCTIBILITÉ DE LA MÉTHODE D'ANALYSE DE L'EAU PAR VOIE DIRECTE

Quantité d'eau introduite ( $\mu\text{g}$ )	Hauteur du pic (cm)	Surface du pic ( $\text{cm}^2$ )
1.7	0.35*	0.30*
	0.35*	0.35*
	0.40*	0.35*
3.1	0.65*	0.55*
	0.70*	0.55*
	0.65*	0.55*
9.5	1.85*	1.80*
	1.90*	1.90*
	1.95*	2.10*
11.4	2.30*	2.60*
	2.35*	3.00*
	2.25**	2.80**
	2.20*	2.60*
18.9	3.70*	3.80*
	4.00**	3.70**
	3.75**	4.20**
	4.15**	4.55**
	3.60**	3.70**
	3.70*	3.70*
	3.70*	4.10*
3.80**	4.10**	
35.1	7.90**	9.90**
	8.50**	9.20**
	8.20**	9.50**
	8.30**	9.00**

\* Gaz humidifié par électrolyse

\*\* Gaz humidifié par barbotage

transformation. La chaux peut en effet se former dès le remplissage et elle apparaît en tout cas lors de l'analyse. Il en résulte que des introductions successives d'échantillons gazeux contenant de l'eau augmentent la quantité de chaux dans le tube de transformation, et conduisent donc à des pics de plus en plus faibles dans les meilleurs cas (Fig. 10). Il n'est cependant pas rare d'obtenir un nuage de points distribués au hasard. Nous avons tenté en vain d'améliorer cette technique en faisant varier le temps de séjour de l'eau dans le tube de transformation ou en augmentant la température. On observe en particulier qu'au-dessus de  $50^\circ$  l'hydrure de calcium se décompose (Fig. 11).

(2) *Méthode directe.* La reproductibilité de cette technique, avec ou sans colonne de concentration, est généralement acceptable (Tableau I). Accidentellement, nous avons obtenu des dispersions de l'ordre de 20 à 30 %. Cependant, il a été montré que ces écarts notables provenaient essentiellement des échantillons de gaz humides analysés, ou plutôt du degré de dessiccation de l'éprouvette de prélèvement. A condition d'employer des éprouvettes nettoyées à l'alcool et séchées à l'étuve sous vide à  $100^\circ$ , on peut obtenir une reproductibilité de 8 % environ, même pour de faibles quantités de vapeur d'eau.

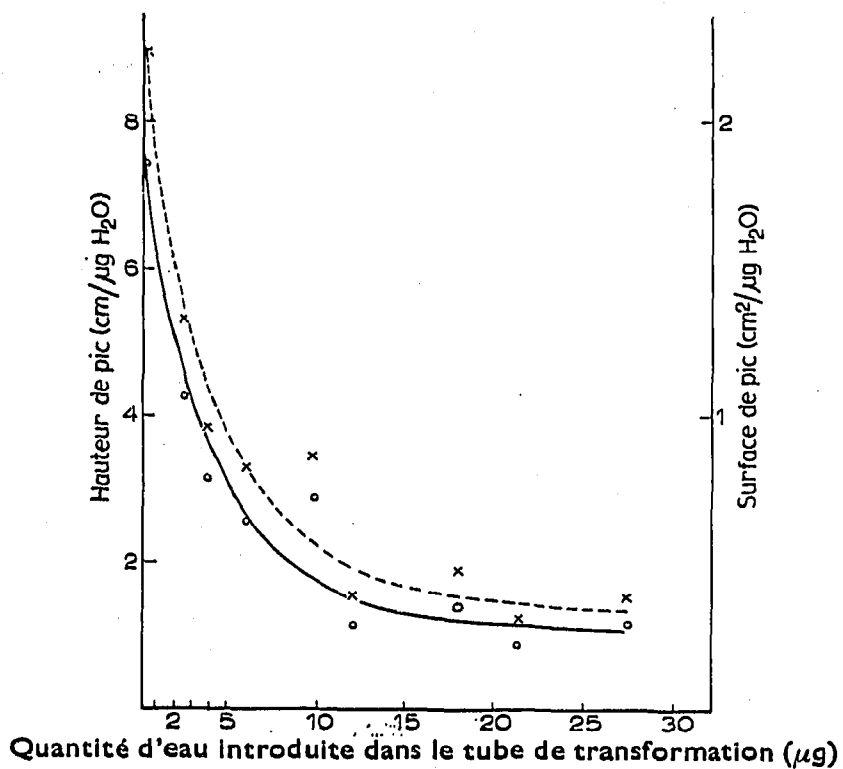


Fig. 10. Évolution de la sensibilité du dosage en fonction de la quantité d'eau introduite dans le tube de transformation. O—O = hauteur de pic. X--X = surface de pic.

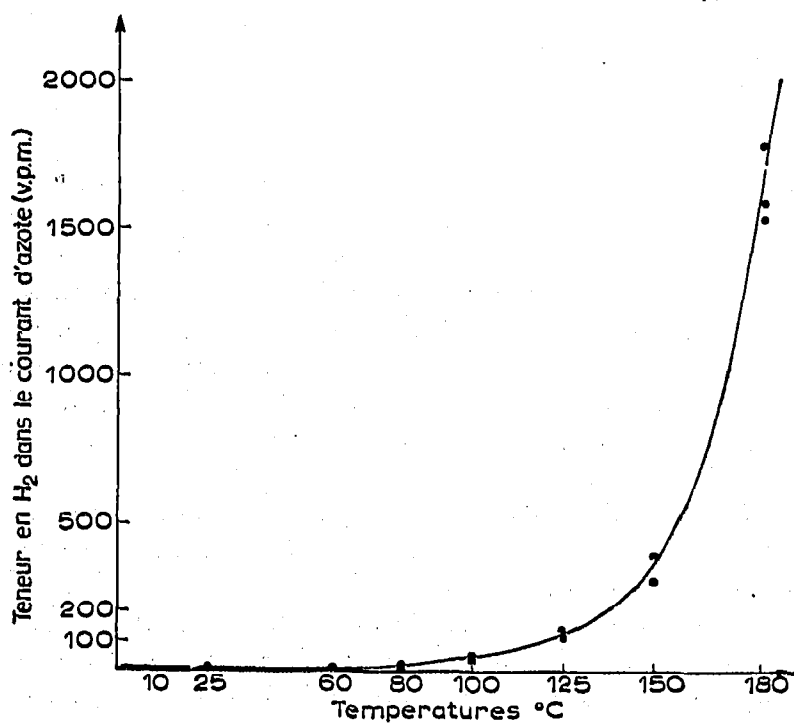


Fig. 11. Décomposition de  $\text{CaH}_2$  en fonction de la température. Poids de  $\text{CaH}_2$ : 9 g. Débit d'azote sec:  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

*Étalonnage*

La méthode directe, qui conduit à des résultats reproductibles, a été seule étalonnée. Comme pour les gaz permanents<sup>8-10</sup>, l'étalonnage s'effectue en introduisant des quantités d'eau variables, mais connues, dans le chromatographe. On y parvient en utilisant des éprouvettes de volumes différents, contenant un gaz à teneur en eau constante, ou en introduisant un volume constant d'un gaz de degré hygrométrique variable, ces gaz étant humidifiés selon l'un ou l'autre des deux procédés exposés. On aboutit ainsi,

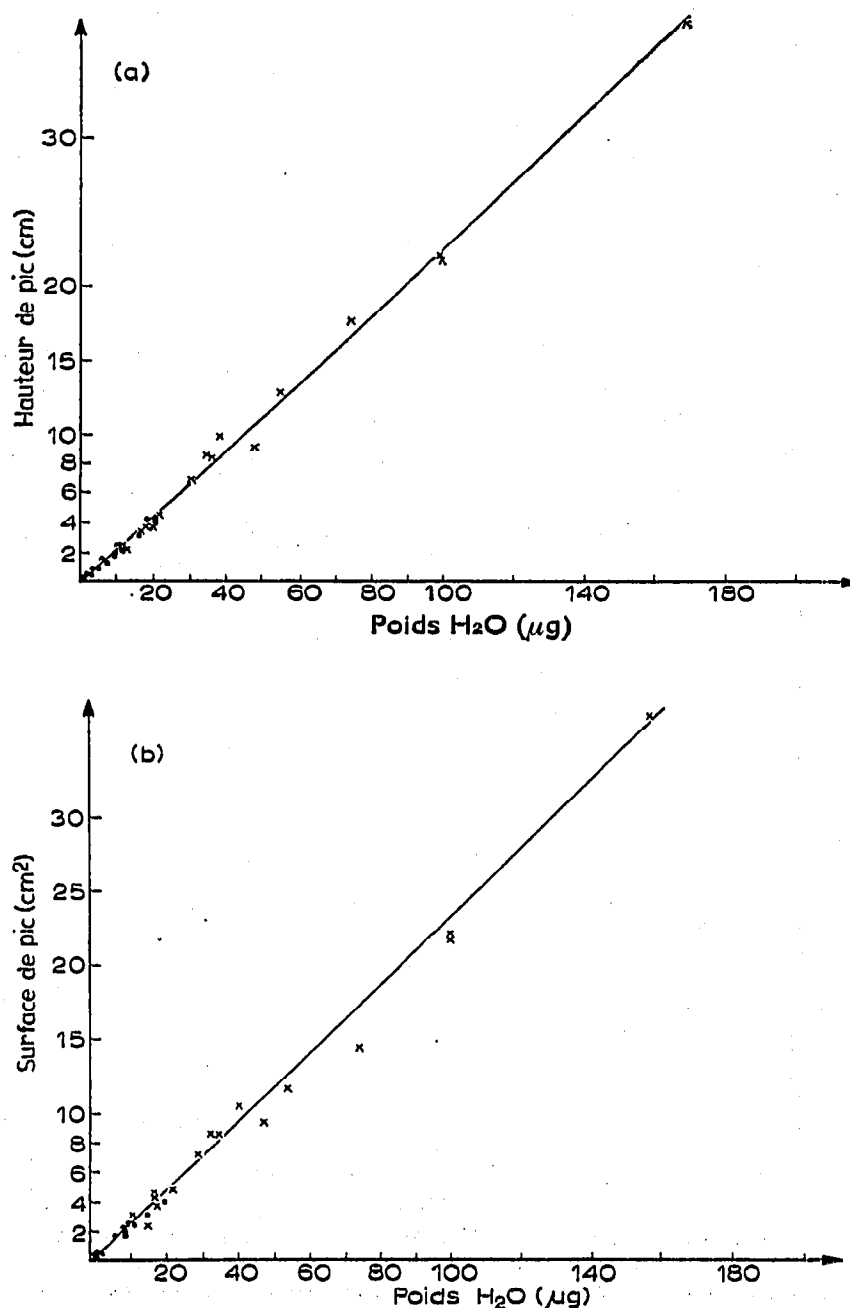


Fig. 12. Étalonnage (méthode directe). Colonne: longueur, 1 m; support: Fluoropak, 13.2 g; phase stationnaire: polyéthylèneglycol 1500, 2.6 g; taux d'imprégnation, 20%. Température: 90°. Gaz porteur: hélium, 100 cm<sup>3</sup>/min. ● = humidification par électrolyse. × = humidification par barbotage. (a) Étalonnage avec concentration. (b) Étalonnage sans concentration.

pour des quantités d'eau relativement faibles, à une courbe d'étalonnage linéaire en utilisant la hauteur (Fig. 12a) ou la surface du pic\* (Fig. 12b). La dispersion, inférieure à 7 % en moyenne, montre entre autres que l'adsorption de l'eau sur les parois de l'éprouvette est faible et qu'en tout cas la quantité d'eau adsorbée est négligeable devant celle qui se trouve en phase gazeuse, du moins pour les concentrations utilisées.

Lorsque l'on utilise la technique de concentration, l'étalonnage est effectué en remplaçant, dans le circuit d'humidification (Fig. 8), l'éprouvette de prélèvement par la colonne de concentration (Figs. 13a et 13b).

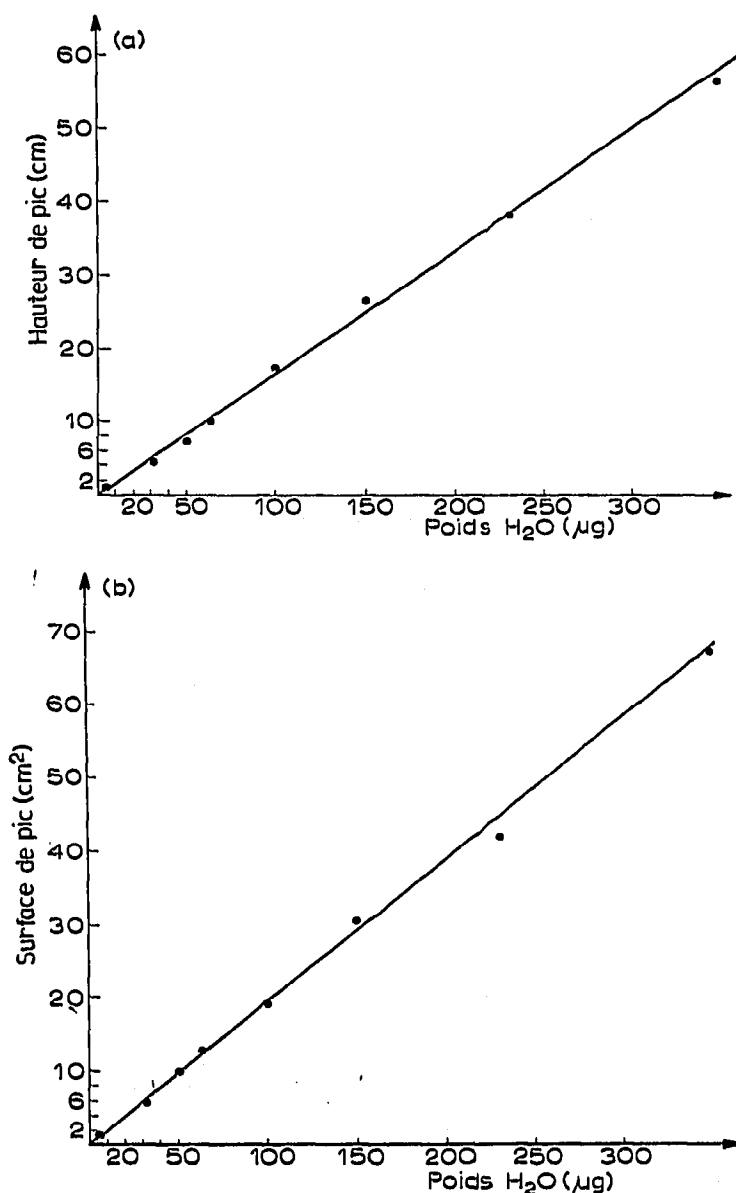


Fig. 13. Étalonnage (technique de concentration). Précolonne: longueur, 0,50 m; support: Fluoropak, 5,8 g; phase stationnaire: polyéthylèneglycol 1500, 1,2 g; taux d'imprégnation, 20%; température de concentration, 0°; température de réchauffement, 90-100°. Colonne: longueur, 1 m; support: Fluoropak, 13,2 g; phase stationnaire: polyéthylèneglycol 1500, 2,6 g; taux d'imprégnation, 20%; température, 90°. Gaz porteur: hélium, 100 cm<sup>3</sup>/min. Gaz humidifié par électrolyse: argon, 20 cm<sup>3</sup>/min. (a) Étalonnage avec concentration. (b) Étalonnage sans concentration.

\* La surface du pic est mesurée au planimètre.

On remarque que les pentes des droites d'étalonnage avec et sans concentration sont légèrement différentes, comme on le constate en comparant les Figs. 12a et 13a d'une part et les Figs. 12b et 13b d'autre part.

#### DISCUSSION

Les techniques opératoires assez inhabituelles utilisées pour analyser l'eau après transformation en acétylène<sup>5-7</sup> appellent certains commentaires. Certains auteurs ont observé, comme nous, que la dispersion importante des résultats était généralement due à l'adsorption de l'eau sur la chaux contenue dans le tube de réaction. Pour atténuer ce phénomène, DUSWALT ET BRANDT<sup>5</sup> limitent l'utilisation d'un tube de transformation à trois analyses, afin que la quantité de chaux formée soit faible. Ces auteurs précisent d'ailleurs que la sensibilité varie d'un tube à un autre et qu'il est nécessaire de procéder à un étalonnage avant chaque analyse. SUNDBERG ET MARESH<sup>6</sup> ne précisent pas l'ordre de grandeur de la dispersion de leurs mesures, la quantité d'eau analysée étant relativement grande (1 mg). KNIGHT ET WEISS<sup>7</sup> abaissent la dispersion en fabricant de la chaux dans le tube de réaction avant son emploi, par passage d'air ambiant. Ces différentes techniques conduisent DUSWALT ET BRANDT<sup>5</sup> et SUNDBERG ET MARESH<sup>6</sup> à une précision de 0.2 %. KNIGHT ET WEISS<sup>7</sup> obtiennent une reproductibilité de 7 à 20 % pour des teneurs en eau de quelques v.p.m.

Il est bien clair que de telles méthodes analytiques, par leur mode opératoire à la fois complexe et peu sûr, ne peuvent être utilisées couramment dans un laboratoire de contrôle. Toutefois, le chercheur peu préoccupé par la durée d'une opération pourrait certainement utiliser ces modes opératoires, à condition de vérifier scrupuleusement l'étalonnage et la reproductibilité avant chaque analyse. Par ailleurs la précision annoncée par DUSWALT ET BRANDT<sup>5</sup> et SUNDBERG ET MARESH<sup>6</sup> paraît optimiste, vu les résultats que nous avons obtenus dans des conditions similaires.

La méthode d'analyse par voie directe paraît plus séduisante. Cependant, dans les mêmes conditions opératoires, nous n'avons pas pu obtenir de pics symétriques, contrairement à ce qu'avancent les auteurs précédents; la trainée du pic de l'eau est même très importante. L'étalonnage de la méthode de concentration, effectuée avec de l'air (1 à 3 cm<sup>3</sup>) saturé d'eau à température ambiante, peut être une source d'erreur, ainsi que nous l'avons déjà remarqué (Figs. 12 a et 13a).

Ainsi, la comparaison des différentes techniques chromatographiques d'analyse de l'eau montre que la méthode par voie directe est mieux adaptée aux analyses de contrôle que la méthode avec transformation. Il est à noter, cependant, que l'utilisation, en analyse directe, du téflon comme support de la phase stationnaire, augmente à la fois la sensibilité et la reproductibilité, en diminuant considérablement l'asymétrie du pic. Quoi qu'il en soit, cette méthode permet d'analyser l'eau aussi commodément que n'importe quel gaz permanent, avec une précision seulement très légèrement inférieure.

#### CONCLUSION

La teneur en vapeur d'eau d'un gaz peut être déterminée par chromatographie de partage. Cette méthode s'accommode d'échantillons gazeux de quelques cm<sup>3</sup>, renfermant 100 v.p.m. d'eau ou davantage. Grâce à une technique de concentration, une teneur d'un v.p.m., ou même inférieure, peut être analysée si l'on dispose d'un

volume de gaz assez important (1 litre au moins), et ce avec une précision de l'ordre de 5 à 8 %.

#### RÉSUMÉ

L'analyse par chromatographie gazeuse de la vapeur d'eau contenue dans un gaz a été envisagée de deux façons: soit avec tube de transformation et colonne d'adsorption (méthode indirecte), soit avec colonne unique de partage (méthode directe).

Dans la méthode indirecte, l'eau est tout d'abord transformée en acétylène ou en hydrogène; ces deux gaz sont séparés respectivement sur une colonne de gel de silice et sur une colonne de tamis moléculaire. Cependant la reproductibilité médiocre procurée par cette méthode rend l'analyse quantitative imprécise, voire inexacte.

Dans la méthode directe, la vapeur d'eau est séparée des gaz présents sur du polyéthylèneglycol 1500. La traînée du pic, due à l'adsorption sur la plupart des supports usuels, a été fortement atténuée en utilisant du téflon en poudre comme support de la phase stationnaire. Ainsi, avec une prise d'essai de quelques cm<sup>3</sup>, on peut doser 100 v.p.m. ou davantage de vapeur d'eau dans un gaz. Une technique de concentration avec une précolonne de même nature que la colonne de partage permet d'atteindre une sensibilité de 1 v.p.m. et même moins.

La méthode directe, avec ou sans système de concentration, conduit à une précision de l'ordre de 5 à 8 % environ, ce qui est largement suffisant dans la plupart des applications.

#### SUMMARY

The determination of the content of water vapour in a gas by gas chromatography was examined using two different methods, *viz.* by means of a reactor tube and adsorption column (indirect method), or with a single separation column (direct method).

In the indirect method the water is first converted into acetylene or into hydrogen, which gases are then separated from the other gases present, a silica gel column being used for acetylene and a molecular sieve column for hydrogen. The poor reproducibility obtained in this method makes quantitative analysis unprecise and even inexact.

In the direct method the water vapour is separated from the gases by means of polyethylene glycol 1500. The tailing of the peak due to adsorption on most of the usual supports is considerably reduced when powdered teflon is used as support for the stationary phase. In this way, taking a sample of a few cm<sup>3</sup>, amounts of 100 v.p.m. (volume per million) or more of water vapour in a gas can be determined. By preliminary concentration on a pre-column of the same kind as the column used for separation, a sensitivity of 1 v.p.m. or even less, can be attained.

In the direct method, with or without a system of preliminary concentration, the precision is of the order of approximately 5–8 %, which is sufficient for most purposes.

#### REFERENCES

- <sup>1</sup> R. DARRAS, *Bull. Inform. Sci. Tech. (Paris)*, 62 (1962) 43; *Energie Nucl.*, 5 (1963) 588.
- <sup>2</sup> A. A. CRAWSHAW ET F. G. DAVIDSON, *J. Sci. Instr.*, 36 (1959) 121.
- <sup>3</sup> E. S. TAYLOR, *Refrig. Eng.*, 64 (1956) 41.
- <sup>4</sup> A. A. CARLSTROM, C. F. SPENCER ET J. F. JOHNSON, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 8.
- <sup>5</sup> A. A. DUSWALT ET W. W. BRANDT, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 272.
- <sup>6</sup> O. E. SUNDBERG ET C. MARESH, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 274.

- <sup>7</sup> H. S. KNIGHT ET F. T. WEISS, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 749.
- <sup>8</sup> R. AUBEAU ET L. CHAMPEIX, *Ind. Atom. (Suisse)*, 11-12 (1960) 78.
- <sup>9</sup> R. AUBEAU, L. CHAMPEIX ET J. REISS, *J. Chromatog.*, 6 (1961) 209.
- <sup>10</sup> R. AUBEAU, J. REISS, L. CHAMPEIX ET V. RAVNIK, *J. Nucl. Mater.*, 6, No. 3 (1962) 271.
- <sup>11</sup> C. LANDAULT ET G. GUIOCHON, *J. Chromatog.*, 9 (1962) 133.

*J. Chromatog.*, 16 (1964) 7-21