

CHROM. 13,804

Note

Couplage d'une technique d'échantillonnage sous basse pression à un chromatographe en phase gazeuse

J.-F. PAUWELS*, M. CARLIER et L.-R. SOCHET

Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion, Université des Sciences et Techniques de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex (France)

(Reçu le 6 février 1981)

Un certain nombre de dispositifs expérimentaux pour l'échantillonnage de gaz sous basse pression en vue d'une analyse chromatographique ont été décrits dans la littérature (par exemple, Bibl. 1–4). En effet l'utilisation des vannes à gaz proposées par les différents constructeurs ne permet pas en général d'effectuer des prélèvements à faible pression à cause des taux de fuites résiduelles qui ne sont absolument pas négligeables et du manque de sensibilité par suite de la faible quantité de matière qui est injectée.

Pourtant l'analyse des systèmes en cours de réaction, dans des conditions de pression et de température souvent critiques (réactions à températures élevées, flammes) nécessite que l'échantillonnage se fasse à plus basse température et sous basse pression afin de figer les réactions parasites et d'obtenir un échantillon représentatif du milieu à étudier. Il est alors indispensable de recueillir un volume important de gaz sous faible pression et de le comprimer avant de l'injecter dans le chromatographe.

Le dispositif que nous décrivons ici a été conçu et utilisé pour étudier la structure de flammes stabilisées sur brûleur en combinaison avec une analyse simultanée des atomes ou radicaux par résonance paramagnétique électronique⁵. Il peut être utilisé pour l'analyse de tout autre système réactionnel stabilisé en phase gazeuse.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le schéma de principe du dispositif utilisé est représenté sur la Fig. 1. Il permet d'extraire sous faible pression dans un cylindre muni d'un piston une partie des gaz du milieu à analyser par l'intermédiaire d'une sonde, de les comprimer dans une boucle d'échantillonnage puis de les injecter dans le chromatographe.

La sonde (S) est en quartz, son extrémité en forme de cône de 40° présente un trou dont le diamètre est adapté à l'étude à réaliser. Elle permet un prélèvement ponctuel des échantillons à analyser. Dans le cas de l'analyse de la structure des flammes méthanol-air, stabilisées à 80 Torr sur un brûleur à flamme plate, le diamètre du trou était voisin de 100 μm , conduisant à un débit molaire d'extraction de l'ordre de $1.7 \cdot 10^{-5}$ mole sec^{-1} . Par suite de la différence de pression régnant de part et d'autre de la microfuite, l'écoulement des gaz à travers celle-ci se fait à très grande vitesse et

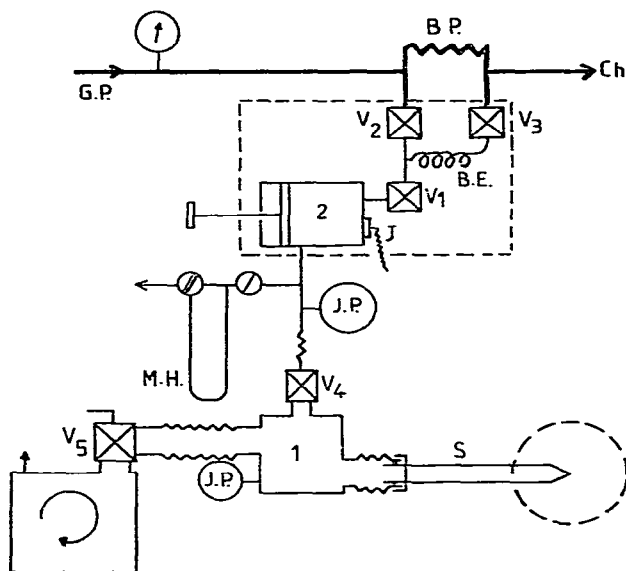


Fig. 1. Schéma de principe pour l'échantillonnage sous basse pression et le couplage à un chromatographe. S = Sonde d'extraction; V_1, V_2, V_3, V_4, V_5 = vannes à soufflets; G.P. = gaz porteur; B.P. = by-pass; Ch = chromatographe; B.E. = boucle d'échantillonnage; J = jauge à semi-conducteur; J.P. = jauge de Pirani; M.H. = manomètre à huile; 1 = chambre d'extraction; 2 = cylindre de compression.

le mélange gazeux atteint très rapidement les parois froides du dispositif de prélèvement ce qui entraîne un blocage efficace des réactions.

La sonde est reliée à la chambre d'extraction (1) par l'intermédiaire d'un soufflet métallique. L'étanchéité est assurée par un système de bagues et de joints toriques permettant le démontage rapide des sondes d'extraction. La chambre d'extraction est connectée à une pompe à palette de $30 \text{ m}^3/\text{h}$ au moyen d'un soufflet métallique de diamètre suffisant pour réduire au maximum les pertes de charge et qui permet "d'absorber" les vibrations créées par la pompe rotative. La pompe peut être isolée du dispositif par une vanne à soufflet V_5 . La pression dans la chambre d'extraction est mesurée par une jauge de Pirani (J.P.).

Le couplage du système de prélèvement au dispositif d'analyse par chromatographie est assuré par la vanne V_4 . Le dispositif comprend l'ensemble cylindre-piston, la boucle d'échantillonnage (B.E.), les vannes V_1, V_2 et V_3 et les dispositifs de mesure des pressions (J.P., M.H., J).

Le cylindre en acier inoxydable de 100 mm de diamètre intérieur, de 700 cm^3 environ de volume utile est muni à chaque extrémité de deux flasques amovibles entre lesquelles se déplace le piston. Le guidage et le contrôle du mouvement de translation du piston est réalisé par une vis, solidaire d'un roulement à billes logé dans le corps du piston et tournant dans un filetage situé sur l'une des deux flasques. L'étanchéité lors du déplacement du piston dans le cylindre est assurée par deux joints toriques. En choisissant judicieusement la distance entre ces deux joints en relation avec le diamètre de l'orifice de remplissage latéral, on utilise le piston pour isoler le volume échantillonné avant compression. On évite ainsi de remplir le cylindre par l'autre flasque et d'utiliser une vanne d'arrêt qui augmente notablement le volume mort à la

compression. Cette flasque comporte déjà la vanne d'isolement V_1 et la jauge à membrane affleurante J. Il s'agit d'un capteur de pression absolu à jauges à semi-conducteur 0–15 p.s.i. (Precise Sensors Inc., No. 70143).

Les vannes V_1 , V_2 , V_3 permettent d'isoler la boucle d'échantillonnage (B.E) et d'injecter son contenu (5 cm^3) dans le chromatographe. Par suite des différences de pression importantes (3 à 7 kg/cm^2) pouvant régner de part et d'autre de ces vannes et afin de diminuer au maximum les volumes morts, nous avons utilisé des vannes à soufflet, testées à l'hélium, à taux de fuite négligeable et de petites dimensions (Hocke 4151 G4B). L'ensemble de ces pièces sont raccordées l'une à l'autre par des raccords Swagelok.

Le cylindre, les vannes (V_1 , V_2 , V_3), la boucle d'échantillonnage et la jauge à membrane affleurante sont placés dans un compartiment isolant, bourré de laine de verre et chauffé à 120°C , ce qui supprime les risques de condensation des composés peu volatils lors de la compression.

MODE OPERATOIRE

Lorsque le vide est établi dans l'ensemble de l'installation et que le débit d'extraction est nul, la pression est de l'ordre de 3 à $4 \cdot 10^{-3}$ Torr avec un taux de fuite résiduel tout à fait négligeable. Lors de l'extraction en continu des gaz du milieu à analyser, la pression limite est fonction du débit molaire de fuite. Dans le cas précédemment cité cette pression est voisine de $4 \cdot 10^{-2}$ Torr.

Afin d'augmenter la sensibilité de la détection, la prise d'échantillon se fait à pression plus élevée par fermeture de V_5 . Les vannes V_4 et V_1 étant ouvertes et le piston en butée vers la gauche, la pression dans l'enceinte croît. Quand la pression de 10 Torr est atteinte, le système est isolé par fermeture de V_4 et les gaz sont comprimés dans la boucle d'échantillonnage. Après fermeture de V_1 puis ouverture successive de V_2 puis de V_3 , l'échantillon à analyser qui est d'abord comprimé par le gaz porteur est entraîné par celui-ci sous pression élevée dans le chromatographe directement en tête de colonne.

Pour éviter des discontinuités et des interruptions dans l'écoulement du gaz porteur ainsi que d'importantes variations de pression dans les colonnes chromatographiques lors des opérations d'injection, qui se traduisent par des instabilités notables au niveau de la détection, nous utilisons un by-pass (B.P) dont la perte de charge est environ 100 fois plus grande que celle de la boucle d'échantillonnage et qui assure un passage permanent du gaz porteur dans le chromatographe.

Le contrôle de la quantité de matière injectée est réalisée de deux façons: (1) soit en opérant à volume de compression constant et en mesurant la pression avant compression avec précision avec un manomètre à huile (M.H); (2) soit en mesurant directement la pression par la jauge absolue à membrane affleurante. La combinaison des deux méthodes permet de vérifier l'absence de condensation des produits lors de la compression.

APPLICATION

A titre d'exemple nous présentons quelques résultats obtenus dans le cas de l'analyse de la structure d'une flamme stochiométrique méthanol-air stabilisée sur brûleur à 80 Torr.

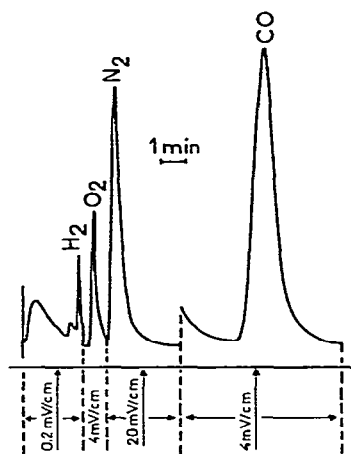
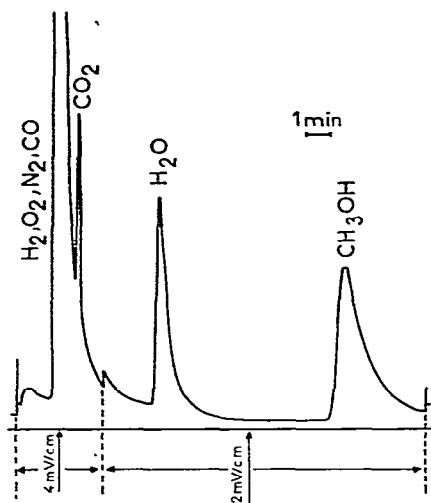


Fig. 2. Chromatogramme des produits sur colonne Porapak Q dans une flamme stoechiométrique méthanol-air stabilisée à 80 Torr, distance entre le front de flamme et la sonde d'extraction $d = 1.95$ mm.

Fig. 3. Chromatogramme des produits sur tamis moléculaire 5A dans une flamme stoechiométrique méthanol-air stabilisée à 80 Torr, distance entre le front de flamme et la sonde d'extraction $d = 1.95$ mm.

Les échantillons sont extraits en continu par la sonde jusqu'à une pression de 10 Torr et injectés selon la méthode décrite précédemment dans deux chromatographes à catharomètre placés en série et séparés par un piège refroidi permettant de condenser la vapeur d'eau. Les colonnes utilisées sont une colonne de Porapak Q, $3.6 \text{ m} \times 1/4 \text{ in.}$ maintenue à 105°C et une colonne de tamis moléculaire 5A, $4 \text{ m} \times 1/4 \text{ in.}$ maintenue à 35°C . Le premier chromatographe permet de séparer CO_2 , H_2O et CH_3OH ; le second H_2 , O_2 , N_2 et CO .

Les chromatogrammes correspondants à l'analyse des produits à 1.95 mm au-dessus du front de flamme, dans la zone des gaz brûlés, sont représentés sur les Figs.

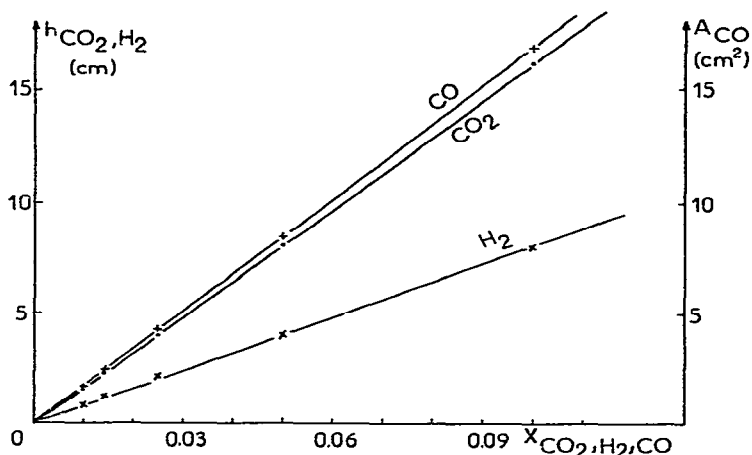


Fig. 4. Courbes d'étalonnage pour H_2 , CO et CO_2 , gas porteur, Hélium; atténuation, 1; sensibilités: CO_2 , 10 mV/cm; H_2 , 0.4 mV/cm; CO , 1 mV/cm. h = Hauteur du pic; A = surface du pic; X = fraction molaire dans le piston (10 Torr).

2 et 3. A titre d'exemple nous présentons également (Fig. 4) la courbe d'étalonnage pour CO, CO₂ et H₂. La méthode permet de déterminer sans difficulté des fractions molaires de 10⁻² dans le mélange de 10 Torr et par conséquent dans la flamme.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. L. Goltz et J. B. Moffat, *J. Chromatogr. Sci.*, 8 (1970) 596.
- 2 C. Vovelle, R. Foulatier et R. Delbourgo, *Revue GAMS*, 4 (1971) 353.
- 3 M. Borghi et L. Rosai, *J. Vac. Sci. Technol.*, 12 (1975) 1079.
- 4 B. A. Cosgrove et I. D. Gay, *J. Chromatogr.*, 136 (1977) 306.
- 5 J. F. Pauwels, M. Carlier et L.-R. Sochet, *Annales du Colloque International Berthelot-Vieille-Malland-Le Chatelier*, The Combustion Institute, Bordeaux, 1981.