

MISE AU POINT D'UN COUPLAGE THERMOGRAVIMÉTRIE MICROCHROMATOGRAPHIE

J. Carré^{1}, J. M. Létoffé^{2**} et C. Danatoiu^{3***}*

¹Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement UMR 5634, Bât. 303, Université Claude-Bernard Lyon 1, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

²Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, UMR 5615, Bât. 731, Université Claude Bernard Lyon 1, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

³Laboratoire de Chimie des Polluants, Université Technique de Constructions, 66, Boulevard Pache Protopescu, secteur 2, 73 236, Bucarest, Roumanie

(Reçu le 9 Februar 2001, l'article révisée le 6 Avril 2001)

Abstract

A thermogravimetry-microchromatography assembling has been developed and tested for solvent vaporization studies. Cyclodextrine and calcium sulfate dehydrations as well as cobalt carbonate decomposition were studied.

Keywords: calcium sulfate, cobalt carbonate, cyclodextrine, microchromatography, TG

Introduction

Lors des analyses thermogravimétriques des processus de désorption thermique et de pyrolyse produisant des dégagements gazeux, des montages ont été effectués pour associer à cette technique thermoanalytique un dispositif d'analyse de gaz. La spectrométrie de masse a été le plus souvent retenue pour la rapidité de sa réponse et les possibilités d'identification, ainsi que l'infrarouge à transformée de Fourier et les appareils correspondants sont commercialisés (exemples couplage TG/MS Mettler Toledo TGA/SDTA 851 avec Balzers MS kit BG 442 B16J et couplage TG/FTIR Mettler Toledo TGA/SDTA 851 avec FTIR Protege 460 Nicolet dans le catalogue Mettler Toledo).^{****}

* E-mail: jean.carre@insa-lyon.fr

** E-mail: jean-marie.letoffe@insa-lyon.fr

*** E-mail: pietricel@usa.net

**** Ayant la volonté de définir une réalisation analytique immédiatement utilisable nous avons limité, autant que faire se peut, les références de montages analytiques à des appareils commercialisés actuellement.

Par contre, la chromatographie qui permet une séparation des composés volatilisés et un dosage quantitatif fiable a été écartée à cause de son temps de réponse (une dizaine de minutes est souvent nécessaire pour effectuer une analyse complète, ce qui limite la fréquence d'analyses successives) et nous n'avons trouvé aucune réalisation commerciale correspondante.

L'apparition sur le marché de chromatographes à réponse rapide [1] permet d'éluider en grande partie cette difficulté et d'avoir un suivi quasi continu de l'atmosphère du four thermogravimétrique durant chaque expérience, des analyses successives pouvant être effectuées avec des intervalles de temps entre chaque analyse allant de 30 s à 3 min selon les paramètres d'analyse et donc la nature des composés éludés. L'information ainsi obtenue permet de comprendre les pertes de masse dues à des réactions complexes (réactions simultanées, combustions incomplètes, crackage de molécules, etc...) :

L'identification des éluants par chromatographie rapide est un compromis entre vitesse d'analyse et séparation analytique pour les mélanges complexes qui permet de suivre même la plupart des réactions rapides telles que les réactions de combustion, car la segmentation du suivi analytique est compensée par la continuité d'acquisition du signal thermogravimétrique.

Le couplage effectué dans le présent travail prend une importance supplémentaire avec l'apparition récente sur le marché de microchromatographes rapides identiques à celui utilisé ici équipés d'un détecteur de masse (Microgz 800 de la firme Quad Service).

Appareillage

Nous avons volontairement associé deux appareils commerciaux, très simples d'emploi et ainsi faciles à coupler.

Thermogravimétrie

Nous avons utilisé l'appareil Labsys version TG-DSC 1600 commercialisé par Setaram. La microbalance avec fléau asservi en position constante est positionnée dans un four régulé ou programmé en température placé sous atmosphère contrôlée.

Le logiciel Setsoft associé permet l'obtention et l'exploitation des signaux thermogravimétrique TG, d'analyse calorimétrique différentielle DSC ou d'analyse thermogravimétrique différentielle DTG en fonction du temps ou de la température.

Microchromatographie

Le microchromatographe P200H initialement fourni par la firme américaine MTI (maintenant commercialisé par Agilent) a été employé. Nous conserverons l'appellation originale MTI dans ce travail, par simplicité d'écriture.

Les divers composants de cet appareil ont été réalisés à l'aide de structures tridimensionnelles en silicium (souvent de l'ordre du micromètre) combinées avec des systèmes de contrôle pneumatiques et électroniques.

L'injection est faite par des microvalves à membrane associées à une pompe miniature. Le volume de gaz injecté est défini de façon parfaitement reproductible (répétabilité supérieure à 1/1000) par le temps d'injection ($5 < \text{temps} < 250$ ms).

Les canalisations d'injection sont chauffées à 110°C par effet Joule dans un dépôt conducteur à la surface externe des tubes d'injection (chauffage indispensable dans notre cas d'injections répétées toutes les 2 min pour éviter tout effet mémoire).

Deux colonnes d'analyse de 8 m de long et de 0,1 mm de diamètre sont utilisées en parallèle, une colonne OV1 pour l'analyse des solvants organiques courants et une colonne Poraplot U pour l'analyse des produits plus légers (CO, CO₂, CH₄, H₂O, etc...).

La détection est effectuée par des microcatharomètres (TCD) de grande sensibilité, grâce à leur faible dimension.

Couplage

Un tube en acier inoxydable de 1/8 de pouce de diamètre et de 30 cm de long est placé à la sortie du four du TG-DSC 1600. Il permet l'aspiration pour analyse par l'intermédiaire du système de pompage du microchromatographe MTI. Un enroulement résistant assure un chauffage éventuel à 100°C du montage.

L'ensemble ainsi réalisé est alimenté, après vérification d'étanchéité totale, en Hélium N50 sous débit constant de 0,71 mL s⁻¹ avec une très faible surpression par rapport à la pression atmosphérique.

Un bilan matière permet de connaître la concentration C_i (mg L⁻¹) à l'intérieur du four à partir des valeur de perte de masse due à la vaporisation du composé i :

$$C_i = \frac{1}{Q_e} \frac{dm}{dt} \quad (1)$$

avec Q_e débit de gaz (l s⁻¹) et dm/dt (DTG) variation de la perte de masse (mg s⁻¹).

Il paraît dans un premier temps plus pratique pour la validation de la méthode de comparer les 2 tracés $C_i=f(\text{temps})$ obtenus directement par chromatographie d'une part, et par le calcul à partir de la DTG en utilisant l'équation (1) d'autre part, le temps retenu étant celui de la prise d'information : prélèvement pour la chromatographie et pesée pour la DTG.

Expérimental

Les températures retenues après de nombreux essais sont 130°C pour l'analyse des solvants avec la colonne OV1 et 100°C pour l'analyse de l'eau et du gaz carbonique avec la colonne Poraplot U. Les débits de gaz vecteur (hélium N55) sont réglés à 1 mL min⁻¹ à partir des réglages de pression à l'entrée des colonnes.

La réponse d'un TCD étant linéaire en fonction de la concentration [2], les étalonnages ont été effectués de deux façons, les résultats pouvant être extrapolés dans toute la gamme de concentration :

- à partir de bouteilles étalons Supelco, en particulier pour le gaz carbonique.
- à partir de sacs Tedlar Supelco de 2 l munis d'un septum (injection de l'étalon par microseringue). L'étalonnage est alors effectué selon une procédure utilisée au laboratoire (gonflage du sac après injection du soluté liquide) permettant d'éliminer toute erreur systématique fréquente lors de l'utilisation de ce matériel (vaporisation partielle ou mélange gazeux non homogène) et un étalonnage systématique a été ainsi effectué dans le cadre d'une étude sur le dosage des COV dans les ambiances industrielles [3]. Les résultats ainsi obtenus sont d'ailleurs utilisés si nécessaire dans le présent travail (par exemple pour le benzène).

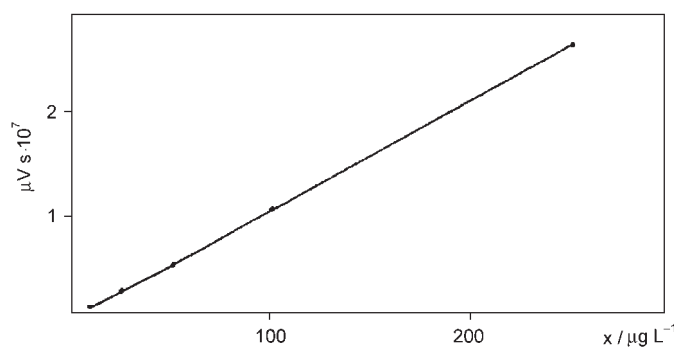


Fig. 1 Etalonnage du détecteur TCD avec l'azéotrope eau-éthanol

La répétabilité de l'introduction et la linéarité de réponse de l'ensemble sont illustrées par la courbe d'étalonnage de l'azéotrope eau-éthanol, avec détection sur le seul pic de l'éthanol (Fig. 1), car nous obtenons une droite d'équation $S(\mu\text{V s})=105\,050x(\mu\text{g L}^{-1})$ avec un coefficient de corrélation de 0,9999.

Validation du couplage

Cette validation a été effectuée sans chauffage du couplage (donc dans des conditions défavorables) pour faire apparaître les éventuels défauts du montage.

Un choix a été fait sur des études simples représentant les principaux cas pouvant être rencontrés dans nos laboratoires respectifs :

- évaporation ou désorption de solvants, solvant pur ou mélange (souvent résidus de synthèse, ou piégeage sur matrices adsorbantes)
- décompositions thermiques
- phénomènes de deshydratation, car rencontrés très souvent en thermogravimétrie. Le but étant d'abord de valider la technique, nous avons simplifié au maximum les conditions d'étude pour assurer la fiabilité des résultats obtenus.

Evaporation de solvants volatils

Les manipulations ont été faites successivement avec l'azéotrope eau-alcool éthylique (produit Prolabo chromanorm) et le mélange benzène azéotrope eau-alcool éthylique (benzène produit Prolabo rectapur) avec un palier de température à 25°C et une analyse chromatographique toutes les deux minutes.

Ces deux solvants ont été choisis à cause de leur volatilité et de la proximité de leur température d'ébullition sous pression atmosphérique [4] ($T_{eb}=80,1^{\circ}\text{C}$ pour le benzène et $T_{eb}=78,32^{\circ}\text{C}$ pour l'azéotrope eau-alcool éthylique).

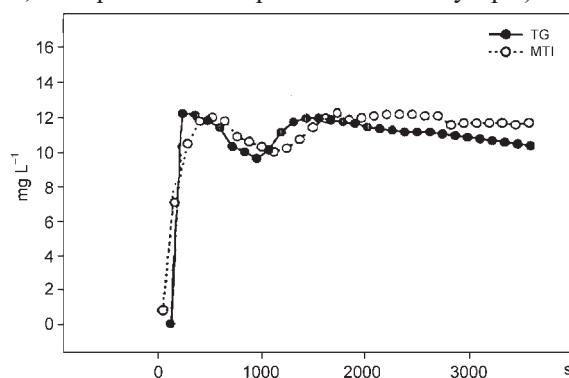


Fig. 2 Evaporation de l'azéotrope eau-alcool éthylique à 25°C

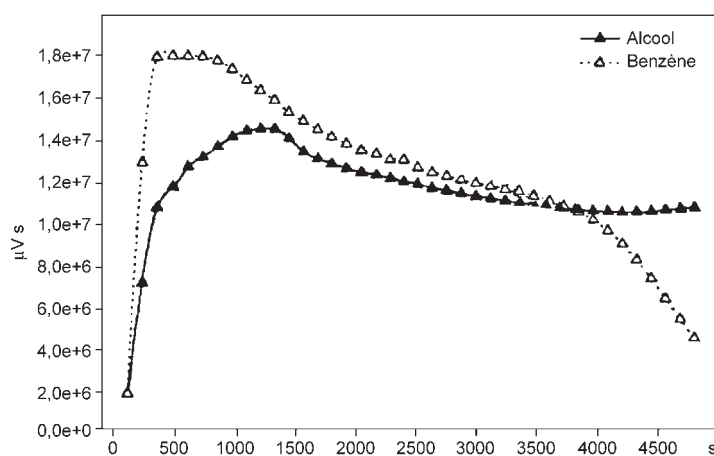


Fig. 3 Suivi chromatographique de l'évaporation du mélange benzène-azéotrope eau-alcool éthylique

Les résultats du suivi de ces deux évaporations sont reportés dans les Figs 2 et 3 et appellent les commentaires suivants :

L'analyse chromatographique permet de séparer et de quantifier les contributions de chaque solvant à la perte de poids totale, ce que ne permet pas la thermogravimétrie employée seule (Fig. 3) et justifie le couplage.

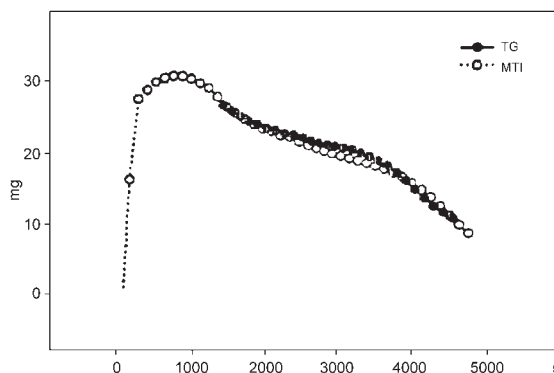


Fig. 4 Comparaison des résultats TG et MTI pour l'évaporation du mélange benzène-azeotrope eau-alcool éthylique (la stabilisation de la thermobalance ne permet pas toujours un suivi immédiat)

Pour valider totalement l'application, nous avons comparé dans la Fig. 4, la variation de la courbe de perte de masse en fonction du temps observée par thermogravimétrie à celle recalculée à partir des analyses chromatographiques en faisant la somme des contributions du benzène et de l'azeotrope eau-alcool éthylique.

Nous pouvons alors noter un très bon accord entre les courbes 'TG' et 'MTI' aussi bien pour l'azeotrope eau-éthanol (Fig. 2) que pour un mélange à teneur variable (Fig. 4).

Déshydratation de la cyclodextrine beta et du sulfate de calcium dihydraté

La cyclodextrine beta est un produit fourni par Roquette Frères (62136 Lestrem), le sulfate de calcium dihydraté est un produit Merck pour analyses. Les programmes thermoanalytiques sont un chauffage à $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 25 à 250°C pour la cyclodextrine et un chauffage à $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 25 à 600°C pour le sulfate de calcium. Dans ces conditions opératoires, seul un dégagement d'eau caractérisé bien que les deux colonnes chromatographiques aient été utilisées simultanément (voir appareillage).

La Fig. 5 appelle les commentaires suivants :

- la déshydratation de la cyclodextrine se fait rapidement [5], ce qui entraîne un sommet de pic 'MTI' bien défini et permet d'évaluer dans le cas de l'eau un décalage de 8 min entre les 2 courbes, décalage dû essentiellement à l'adsorption sur les surfaces métalliques, car le volume mort seul entraîne un décalage de quelques secondes et le temps d'analyse n'intervient pas (voir ci-dessus).

- ce phénomène d'adsorption sur les parois, mais aussi l'effet mémoire de la colonne vis à vis de l'eau fait qu'il y a un élargissement du pic MTI par rapport au pic DTG.

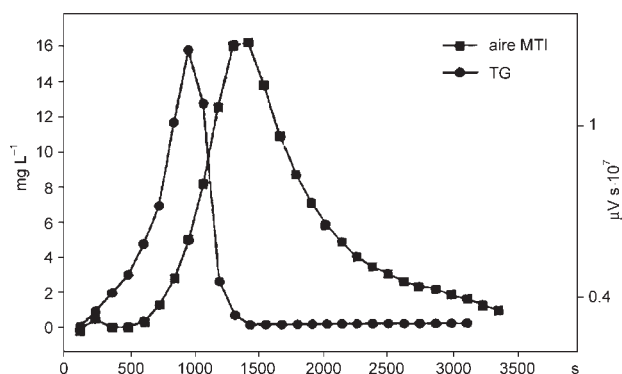


Fig. 5 Déshydratation de la cyclodextrine

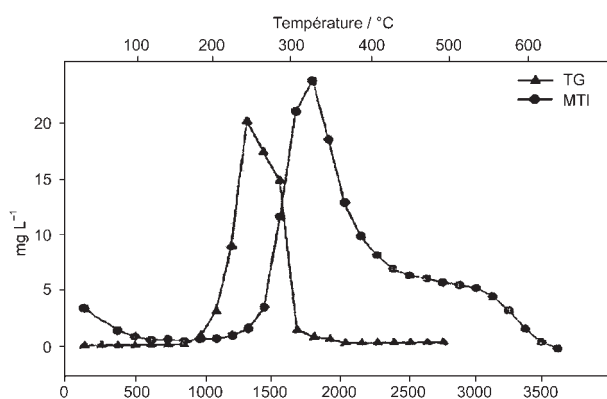


Fig. 6 Déshydratation du sulfate de calcium dihydraté

– le chromatographe n'a pas été étalonné préalablement, car nous ne disposions pas de tube d'étalonnage à perméation, l'étalonnage avec sacs Tedlar nous paraissant peu fiable pour l'eau et nous avons utilisé les résultats obtenus dans cette étude de la cyclodextrine (en reliant la surface du pic chromatographique de l'eau à la concentration en eau calculée à partir de la perte de masse) pour quantifier cette réponse et l'appliquer à la déshydratation du sulfate de calcium : le calcul a été effectué grossièrement sur les maximums des pics des deux courbes et le résultat obtenu appliqué à la fois aux autres points de la courbe 'MTI' de la Fig. 5 et à l'ensemble des points de la courbe MTI de la Fig. 6.

Les mêmes phénomènes d'élargissement et du retard de cette courbe MTI sont observés dans le cas de la déshydratation du plâtre. Ce retard de 8 min observé uniquement et systématiquement pour les deshydratations (Figs 5 et 6) est donc dû à l'eau.

Nous pouvons noter que l'étalonnage de la réponse du TCD pour l'eau permet d'obtenir des résultats quantitatifs du même ordre pour les 2 courbes (DTG et MTI)

de la Fig. 6, ce qui valide le calcul approximatif d'étalonnage du TCD effectué précédemment avec le maximum du pic de la courbe MTI de la Fig. 5. Les deux tracés de la Fig. 6 mettent en évidence la déshydratation en deux parties observée ici et mentionnée dans la Pascal [6], ouvrage qui reste une référence quasi universelle en chimie minérale, malgré l'ancienneté de l'édition. Les températures de ces deux étapes peuvent être évaluées à 245°C pour la première et à environ 290°C pour la deuxième. La courbe chromatographique ne permet pas de définir ces températures à cause du retard et de l'élargissement des pics.

Décomposition du carbonate de cobalt

La décomposition du carbonate de cobalt $\text{CoCO}_3 \rightarrow \text{CoO} + \text{CO}_2$ mentionnée dans la littérature [7] a été observée ici par couplage avec suivi quantitatif du dégagement de CO_2 .

L'étude thermoanalytique a été effectuée sur un produit 'technique' Prolabo (carbonate basique) par chauffage à $10^\circ\text{C min}^{-1}$ de 25 à 600°C .

Nous devons noter que CO_2 étant une molécule beaucoup moins polaire que l'eau, le phénomène d'élargissement du pic MTI est quasiment inexistant. Seul subsiste un léger effet mémoire après la décomposition entraînant une ligne de base plus élevée pour le MTI.

Le décalage entre les tracés MTI et DTG est également très faible ($\cong 300$ s) pour les mêmes raisons.

Par contre nous n'avons pas trouvé d'explication à la valeur plus élevée de la ligne de base de la 'DTG' avant réaction : il n'a pas été observé de phénomène thermique par DSC et aucun dégagement gazeux n'a été constaté par chromatographie.

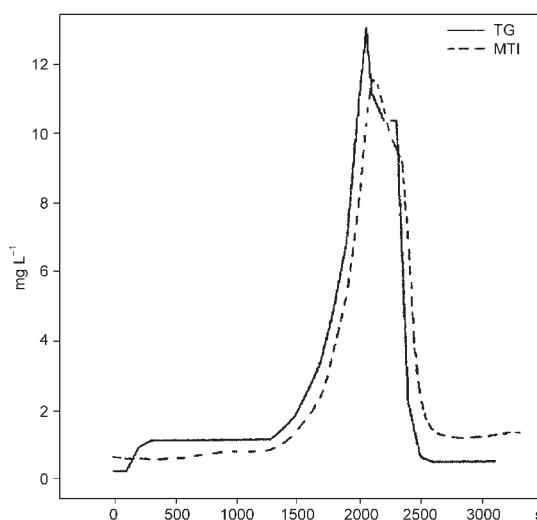


Fig. 7 Décomposition du carbonate de cobalt (pour la lisibilité, les tracés seuls sont représentés à cause de la quasi superposition des deux courbes)

La partie la plus fine du pic DTG de décomposition n'apparaît pas sur le pic tracé MTI peut être simplement parce que sa largeur est inférieure à 120 s et que ce maxima apparaît alors entre deux analyses MTI.

Par contre, il y a un excellent accord au niveau quantitatif, le détecteur TCD ayant été étalonné à partir d'un mélange étalon gazeux Supelco (voir ci-dessus).

Ces essais divers nous ont permis de mettre au point et de valider ce couplage que nous utilisons maintenant en routine au laboratoire. Nous sommes passés dans ce contexte au chauffage systématique de l'interface de couplage et nous présentons ci-après deux exemples pratiques d'utilisation du montage.

Utilisation du couplage thermogravimétrie-microchromatographie

Les deux applications pratiques présentées ici sont : l'utilisation du couplage pour l'étalonnage quantitatif de la réponse du détecteur microchromatographique et le suivi de la désorption thermique d'un mélange de solvants adsorbés sur charbon actif.

Etalonnage du détecteur microchromatographique

Cet étalonnage a été effectué de deux façons :

- à partir de sacs 'Tedlar' d'un volume de deux litres avec apport du solvant par une microsiringue suivi d'un gonflage à l'hélium à une pression voisine de la pression atmosphérique
- par couplage avec la thermogravimétrie et utilisation de la courbe DTG pour calculer les concentrations introduites dans le chromatographe.

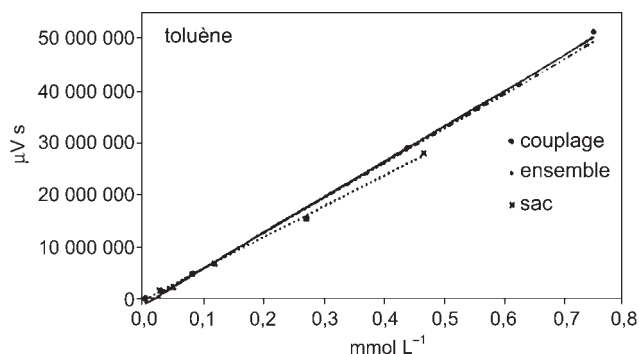


Fig. 8 Etalonnage quantitatif pour le toluène

Les résultats obtenus sont quasiment identiques et nous présentons dans la Fig. 8 l'étalonnage effectué pour le toluène.

La réponse du couplage pour l'étalonnage est plus fiable que l'utilisation des sacs 'Tedlar' qui demande une grande rigueur expérimentale et dont les résultats sont conditionnés à l'exactitude de la microsiringue employée. Nous utilisons donc

systématiquement, depuis ce stade de mise au point, ce couplage pour étalonner avec précision notre appareil. C'est pourquoi il nous paraît important de présenter cette application. Les deux droites d'étalonnage ont une ordonnée à l'origine faiblement négative. Il faut dans l'application conserver cette ordonnée à l'origine qui peut être due à l'imprécision relative des points d'étalonnage (hypothèse peu probable car coefficient de corrélation égal à 1) et plus certainement à une petite erreur systématique de dérive de ligne de base dans l'intégration du pic du toluène.

Suivi de la désorption thermique d'un mélange de solvants

Nous avons suivi par couplage la désorption d'un mélange composé de toluène, acétate de *n*-butyle et cyclohexanone (mélange utilisé comme solvant de peinture). Les résultats sont rapportés sur la Fig. 9. Ils montrent que la cyclohexanone apparaît en chromatographie après les solvants plus légers, ce qui explique que la courbe thermogravimétrique présente une perte de masse jusqu'à 230°C alors que toluène et acétate de butyle sont complètement désorbés à 150°C.

Le couplage montre ici que nous ne pouvons pas avoir une désorption sélective et que la désorption du mélange est terminée à 230°C.

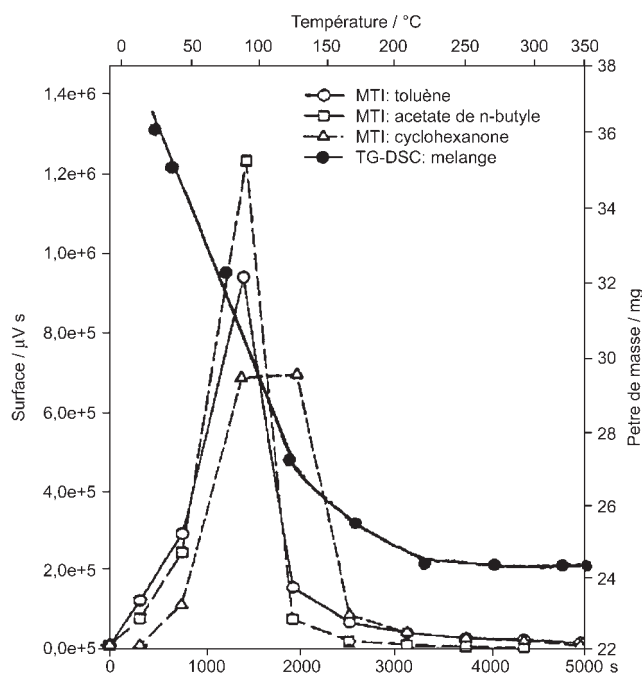


Fig. 9 Suivi de la désorption thermique d'un mélange de solvants

Conclusions

Nous avons par ce travail validé un montage simple de couplage thermogravimétrie-chromatographie.

Nous avons également montré le bon accord entre les résultats thermogravimétriques et chromatographiques. Ceci veut dire que la courbe gravimétrique peut être de façon fiable calculée à partir des spectres chromatographiques. Ceci présente l'intérêt de l'identification des composés, de l'attribution de la contribution de chacun en cas de vaporisation simultanée, mais présente aussi une beaucoup plus grande sensibilité.

Par exemple dans le cas de décomposition d'un carbonate, une concentration de $2 \cdot 10^{-3}$ mg L⁻¹ de CO₂ peut être détectée en changeant la sensibilité, ce qui dans le cas présent correspond à une perte de $1,5 \cdot 10^{-6}$ mg s⁻¹ évidemment inaccessible par thermogravimétrie.

Nous n'avons pas thermalisé le tube decouplage dans la mise au point car l'effet mémoire y est beaucoup moins important que dans les tubes d'entrée du chromatographe de plus faible dimension et cela constituait une sécurité car les gaz doivent être admis à une température inférieure à 110°C dans le chromatographe. Par contre il est évident que ce chauffage améliore le dispositif pour l'étude spécifique de déshydratation. Il faut également signaler, que par suite du phénomène de dilution dû au débit de gaz vecteur, les concentrations en solvant sont faibles, ce qui fait que la pression de vapeur saturante n'est jamais atteinte.

Par contre, la thermalisation de l'interface a été effectuée pour les études pratiques à température modérée et ceci a limité très fortement le retard d'apparition en chromatographie des solvants les plus lourds. Ce type de couplage est maintenant utilisé en routine dans notre laboratoire avec des thermobalances diverses.

A titre d'exemple les tracés des isothermes d'adsorption de solvants sur charbon actif ont été récemment obtenus à l'aide d'un couplage thermobalance Mettler Toledo TG 50 et microchromatographe Agilent P200H [8] et la décomposition de fongicides imidazoliques suivie par un couplage thermobalance Mettler Toledo 820 et microchromatographe Agilent P200H [9].

Le montage en cours d'un spectromètre de masse Agilent 5973 en sortie du microchromatographe nous permettra l'identification immédiate des gaz décelés.

Bibliographie

- 1 G. Gaspar, *J. Chromatography*, 556 (1991) 331.
- 2 J. Tranchant, *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, Masson, Paris 1995.
- 3 *Pollution Atmosphérique*, 166 (2000) 273.
- 4 *Handbook of Chemistry and Physics* D. L. Lide Ed., 74th éd. 1993–1994 CRC Press Boca Raton, USA.
- 5 M. Bilal, C. de Brauer, P. Claudy, P. Germain et J. M. Létoffé, 249 (1995) 63.
- 6 P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson, t. 4, Paris 1958, p. 435.
- 7 P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson, t. 17, Paris 1963, p. 451.
- 8 C. Barbulea, Thèse Lyon 2000 00 Isal 0 118.
- 9 A. Ronyecz, Thèse Lyon 2000 00 Isal 0 102.