

17520. 754

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université 08 Mai 1945 Guelma
Faculté des sciences de la Matière et informatique
Département de chimie

754

Mémoire de fin d'étude
2^{ème} Année MASTER

Optimisation de la séparation chromatographique du gaz naturel

Spécialité: Chimie Physique et Analytique

Présenté par:

M^{lle} AZZOUG IMENE

M^{me} SERDOUK Soumia

Sous la Direction de:

Professeur Rabah OUMEDDOUR



Juin 2011

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ قَالُوا سُبْحَانَكَ لَا عِلْمَ لَنَا إِلَّا مَا عَلَّمْتَنَا إِنَّكَ أَنْتَ الْعَلِيمُ الْحَكِيمُ ﴿٤٦﴾ ﴾

سورة البقرة

الصلوة
العظيمة



Dédicace

*Je rend grâce à dieu de m' avoir donner le courage et la
volonté ainsi la conscience d' avoir terminer mes études.*

J' ai l' immense honneur de dédier ce mémoire :

*À mes très chers parents en reconnaissance de leurs amours et
encouragement et affection qu' ils m' ont prodigués durant mes
études, que dieu les garde.*

À mon fiancé Ali.

À mon oncle Abd El Aziz.

À mon oncle Mousoud.

À mes très chers sœurs : Amina, Bouchra, Kattr Ennada.

À mes très chers frères : Yasser, Seif Eddin.

À tous mes collègues de la promotion 2011.

JMENE

sommaire

Liste des figures	i
Liste des tableaux	ii
Introduction générale.....	01

Chapitre I : Le gaz naturel

I. Présentation du complexe GL1K:.....	03
I.1. Historique du complexe:.....	03
I.2. Description des unités:.....	03
I.3. Procédé de liquéfaction:.....	05
I.4. Unité de liquéfaction:.....	05
I.5. Traitement du gaz:.....	06
I.5.1. Décarbonatation:.....	06
I.5.2. Déshydratation:.....	06
I.5.3. Liquéfaction:.....	06
I.6. Capacités:.....	07
I.6.1. Capacités de production:.....	07
I.6.2. Capacités de stockage:.....	07
I.7. Sécurité:.....	07
I.8. Gaz naturel pour la production de la matière première:.....	08

Chapitre II : La chromatographie en phase gazeuse

II.1. Introduction sur la chromatographie:.....	10
II.2. Historique:.....	10
II.3. Différentes variétés de chromatographie en phase gazeuse:.....	10
II.4. Chromatographie gaz-liquide et chromatographie gaz -solide:.....	10
II.5. Processus chromatographique:.....	11
II.5.1. Gaz vecteur:.....	12
II.5.1. 1. Propriétés des gaz vecteurs:.....	12
II.5.1. 2. Choix du gaz vecteur:.....	12
II.5.1. 3. Influence de la viscosité du gaz vecteur.....	13
II.5.1. 4. Influence de la nature du gaz vecteur sur l'efficacité:.....	13

II.5.2. Systèmes d'injections:.....	14
II.5.2.1. Injecteur pour colonne remplie:.....	14
II.5.2.2. Injecteurs pour colonnes capillaires:.....	17
II.5.3. Le four:.....	19
II.5.4. La colonne:.....	19
II.5.4.1. Différents types de colonnes:.....	23
II.5.4.2. Quantité d'échantillon:.....	23
II.5.5. Système de détection:.....	23
II.5.5.1. Différent types de détecteurs:.....	24
II.6. Séparation chromatographique:.....	27
II.6.1. Rétention Chromatographique:.....	29
II.6.1.1. Grandeurs de rétention:.....	29
II.6.2.2. Temps de rétention:.....	29
II.7. Analyse qualitative:.....	30
II.7.1. Identification:.....	30
II.7.2. Utilisation des grandeurs de rétention:.....	30
II.8. Analyse quantitative:.....	32
II.8.1. Mesure de l'aire des pics:.....	33
II.8.2. Coefficient de proportionnalité:.....	34
II.8.3. Normalisation interne:	34
II.8.4. Méthode des ajouts dosés:	34
II.8.5. Performances de l'analyse quantitative:	34
II.8.6. Programmation de température:	35

Chapitre III : Analyse du gaz naturel

III. Réalisation des objectifs:	36
III.1. Effet de la température de la colonne sur le temps de rétention:.....	37
III.2. Effet de la variation du débit sur le temps de rétention.....	38
III.3. Effet de la variation de la quantité injectée sur le facteur de réponse.....	39
III.4. Influence de la variation de la taille des grains pour le méthane:.....	40
III.5. Influence de la variation de la taille des grains pour l'éthane:.....	41
III.6. Influence de la température du filament de détecteur:.....	42
Conclusion	44

Références bibliographiques

Liste des tableaux

Tableau. I-1 : Différents composants d'un gaz naturel.....	5
Tableau. I-2 : Capacités de production du complexe GL1K par produit.....	7
Tableau. II-1 : Caractéristiques du détecteur à conductibilité thermique.....	26
Tableau. II-2 : Caractéristiques du détecteur à ionisation de flamme.....	27
Tableau. III.1 : Effet de la température ($T^{\circ}\text{C}$) de la colonne sur le temps de rétention (tr)....	36
Tableau. III.2 : Effet de la variation du débit sur le temps de rétention.....	37
Tableau. III.3 : Effet de la variation de la quantité injectée sur le facteur de réponse.....	38
Tableau. III.4 : Effet de la variation de la taille des grains sur le facteur de réponse du méthane en fonction de la température.....	39
Tableau. III.5 : Effet de la variation de la taille des grains sur le facteur de réponse d'éthane en fonction de la température.....	40
Tableau. III, 6 : Effet de la température du filament ($T_f^{\circ}\text{C}$) de détecteur sur le facteur de réponse.....	41

Liste des figures

figure. I.1: Schéma simplifié du complexe GL1K.....	
figure. I.2: Section liquéfaction.....	
figure. II.1 : Schéma de principe d'un chromatographe.....	
figure .II. 2 : Courbe de Van Deemter pour divers gaz vecteur avec une même colonne.....	
figure. II.3 : Schéma d'un injecteur à septum.....	
figure. II.4 : Différent types de seringues .a) classique; piston dans l'aiguille des seringues....	
figure. II.5 : Principe de fonctionnement d'une vanne d'injection à six voies.....	
figure. II.6: Représentation schématique d'un injecteur-diviseur.....	
figure. II.7 : Comparaison des coupes d'une colonne remplie de 1 /8 de pouce (3,2mm ext) et d'une colonne capillaire de 0,32 mm de diamètre intérieur.....	
figure. II. 8 : Chromatographie- gaz : coupe d'un grain de support imprégné.....	
Figure. II. 9 : Colonne capillaire et colonne remplie à la même échelle (en coupe).....	
figure. II.10 : (a) Variation de la hauteur du pic avec la quantité d'échantillon.....	
figure. II.11 : Circuit électrique du TCD.....	
figure. II.12: Schéma du détecteur a ionisation de flamme.....	
figure. II. 13 : A) Pic mal séparés. B) Pics séparés par changement de la phase stationnaire..... C) Pics séparés par l'emploi d'une colonne plus efficace.....	
figure. II. 14: Paramètres expérimentale d'un pic chromatographique supposé gaussien.....	
figure. II. 15 : Relation $\lg v_g = a + b$	
figure. II. 16 : Chromatogramme d'un mélange d'hydrocarbure.....	
figure.II. 17 : Calcul graphique des indices de rétention.....	
figure.III.1: Evolution de $\log T_r$ en fonction de 1/température.....	
figure.III. 2 : Evolution du temps de rétention en fonction du débit.....	
figure.III. 3 : Evolution de la réponse en fonction de la quantité.....	
figure.III.4 : Variation de facteur de réponse du méthane en fonction de la température et la taille des grains.....	
figure.III. 5: Variation de réponse d'éthane en fonction de la température et la taille des grains.....	
figure.III. 6 : Evolution de la température du filament du détecteur en fonction de facteur de réponse.....	



Introduction

Les réserves mondiales prouvées et probables en gaz naturel sont inférieures aux réserves de pétrole; elles sont estimées à 400 milliards de TEC.

Le gaz naturel est la plus propre des d'énergie fossiles, car c'est lui qui contribue le moins au phénomène de smog, aux pluies acides, et au réchauffement planétaire, il dégage en brûlant du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau. Les appareils domestiques alimentés au gaz naturel ne produisent pas de suie, de poussière, de fumée noire ou de cendre. C'est pourquoi en remplace le mazout par le gaz naturel, on peut réduire de près de 30% les émissions de gaz à effets de serre.

Le gaz naturel subit avant d'être commercialiser des opérations de traitement et d'analyses avant d'attester sa pureté et sa conformité aux normes exigées;

La liquéfaction du gaz naturel permet le stockage et l'exportation d'importantes quantités de ce carburant à l'état liquide.

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode d'analyse par séparation qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle permet ainsi l'analyse de mélange éventuellement très complexe de nature et de volatilité diverses.

Le chromatographe réalise à la fois la séparation des constituants de l'échantillon et la mesure des quantités de produits séparées. Pour obtenir les meilleures analyses, dans les meilleurs délais, compte tenu des problèmes de température et débit de gaz vecteur.

Dans ce cadre notre mémoire décrit l'optimisation des paramètres chromatographiques lors des analyses du gaz naturel effectuées au niveau de laboratoire du complexe GLIK SKIKDA.

Le premier chapitre décrit, la présentation du complexe GLIK et la production de la matière première.

Dans le deuxième chapitre nous avons présenté la chromatographie en phase gazeuse et son rôle pour le contrôle de la qualité des gaz, et enfin dans le troisième chapitre est réservé aux travaux effectués en milieu industriel pour l'optimisation des paramètres de la chromatographie.



Chapitre I
Le Gaz Naturel

I. Présentation du complexe GL1K:

L'objectif du complexe GL1K est la liquéfaction du gaz naturel provenant des gisements de Hassi R'MEL. Le gaz arrive au complexe à 40 bars à travers une pipe (gazoduc) de 40 pouces de diamètre. Le gaz est comprimé dans des stations de compression tout le long du gazoduc. Le complexe GL1K a un rôle primordial en matière de production et commercialisation du Gaz naturel liquéfier (GNL) c'est l'un du complexe qui permet à SONATRACH d'exporter le gaz naturel sous forme liquide.

I.1. Historique du complexe:

La société mixte Algéro- Française du gaz <<Somal gaz >>, a été créée en application contrat du 29 juillet 1967 entre les deux gouvernements Algérien et Français. La réalisation de l'usine GL1K a été confiée à la compagnie française d'études et construction <TECHNIP>, le contrat a été signé entre les deux parties et enregistré sous le numéro 6920, et ayant effet à partir du 1^{er} janvier 1969. La mise en service de l'usine et le démarrage des premières unités du complexe était effectuée le 6 décembre 1972 et la première coulée du GNL a été réalisée en mars 1973 avec une capacité de 80%.

Le 19 Janvier 2004 était la date d'une catastrophe pour le complexe de GL1K et pour la SONATRACH en temps qu'une société a cause d'une explosion qui avait causé la disparition des unités. (U20, U30, U40).

I.2. Description des unités:

Le complexe comporte:

- 03 unités de liquéfaction « unités 10, 5 et 6 ».
- 01 unité de fractionnement des produits de GPL.
- 01 unité de stockage des produits « unité 80 ».
- 01 unité auxiliaire « unité 50 et unité 70 ».

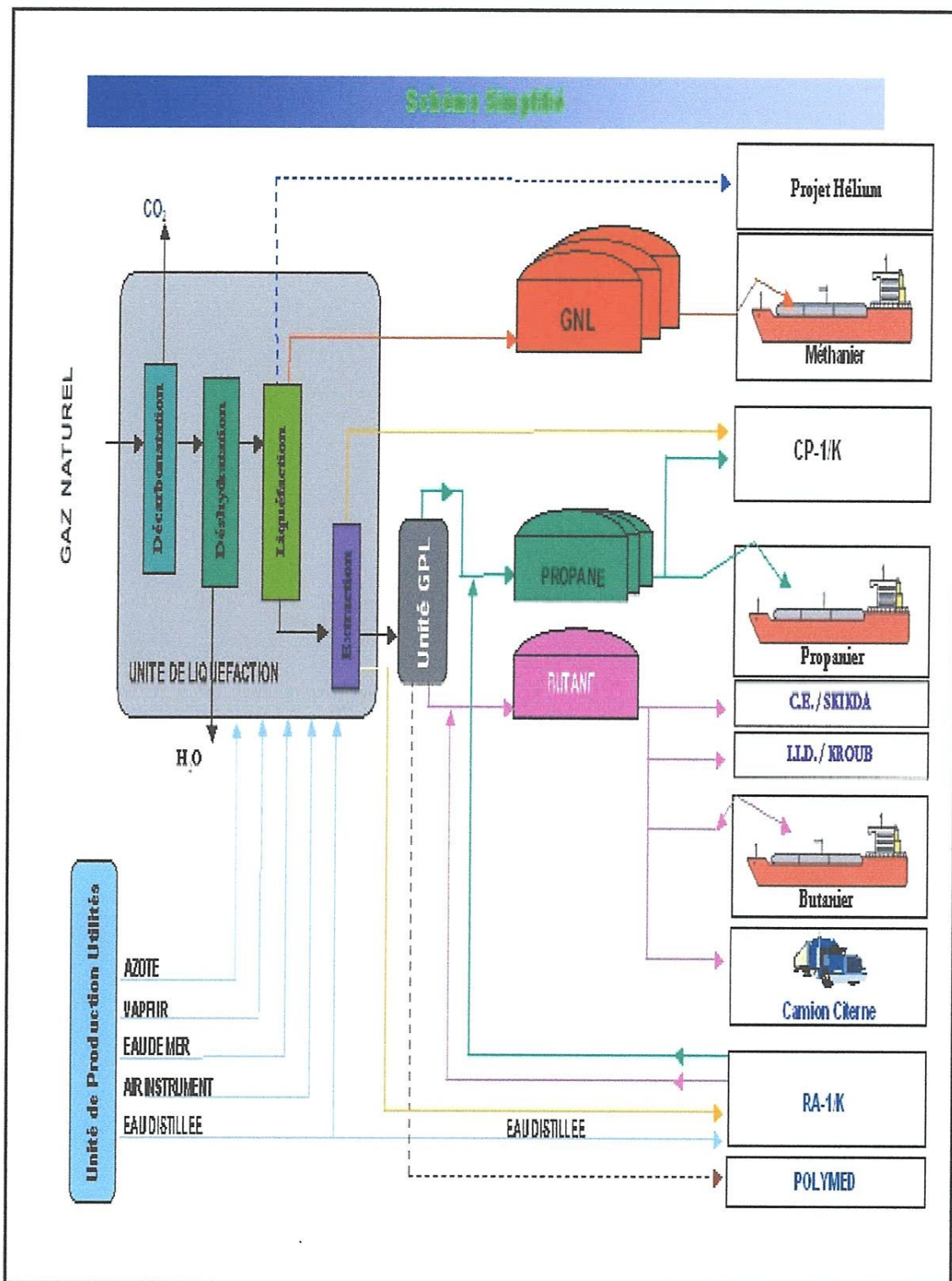


figure. I.1-: Schéma simplifié du complexe GL1K

I.3. Procédé de liquéfaction:

La liquéfaction du gaz naturel permet d'exportation d'une de grande quantité de gaz. A savoir qu'un volume liquide représente 600 fois le volume à l'état gazeux. Le complexe GL1K utilise deux procédés de liquéfaction différents :

- Le procédé TEAL.
- Le procédé PRICO.

Le gaz naturel liquéfiée (GNL) est un gaz naturel qui à été soumis à un processus physique pour le rendre liquéfiée à -160°C , 1m^3 de GNL est équivalent à 600 fois le volume à l'état gazeux.

I.4. Unité de liquéfaction:

Le procédé consiste à refroidir le gaz jusqu'à la température de liquéfaction du mélange (-164°C) qui est la température d'ébullition du gaz majoritaire.

L'analyse du gaz naturel donnant les pourcentages des différents composants sont les suivants :

Tableau I-1 : Différents composants d'un gaz naturel

CONST	He	N₂	CH₄	C₂H₆	C₃H₈	IC₄H₉
% MOLE	0.19	5.77	83.27	7.57	1.99	0.33
CONST	NC₄H₉	IC₅H₁₁	NC₅H₁₁	C₆H₁₄	CO₂	
% MOLE	0.45	0.10	0.10	0.03	0.20	

En plus des hydrocarbures, le gaz naturel renferme une petite quantité de l'eau (60 à 80 ppm).

La présence de l'eau et du CO₂ rend le procédé de liquéfaction impossible engendrant des bouchages. Il est impératif de faire subir au gaz naturel un traitement

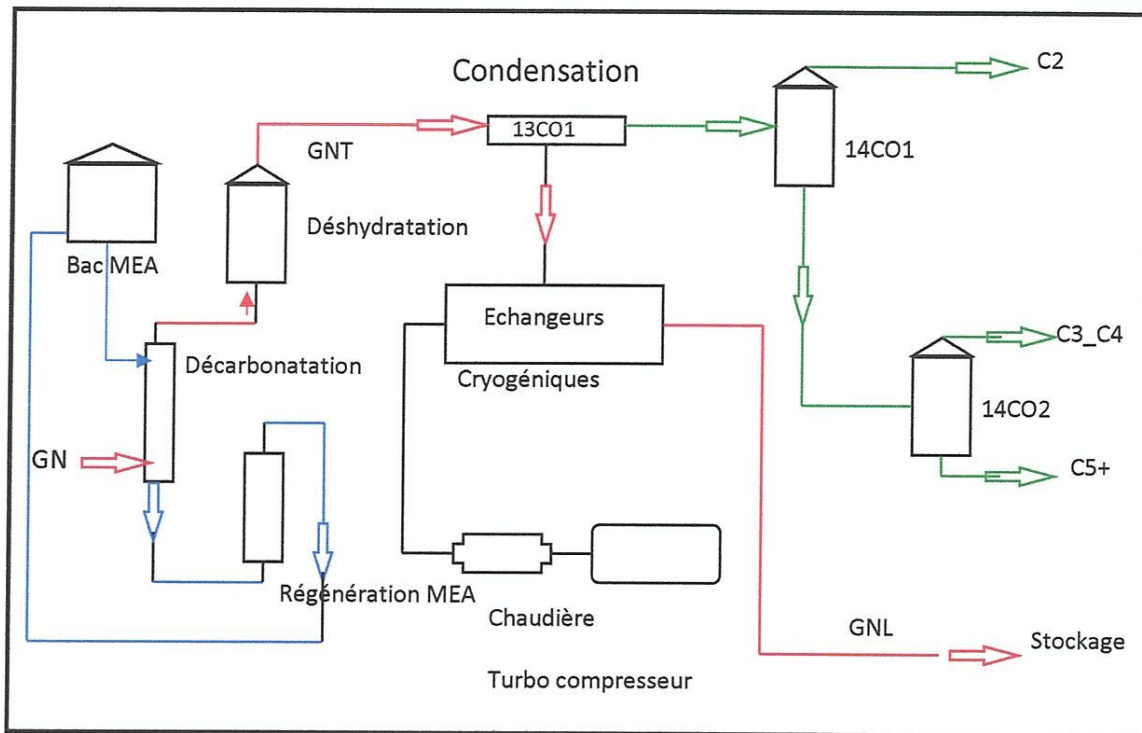


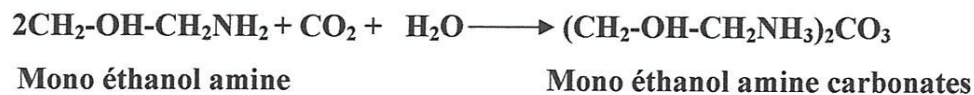
Figure. I.2: Section liquéfaction

I.5. Traitement du gaz:

Le traitement du gaz naturel consiste en l'élimination du CO₂ et de l'eau le traitement se déroule en deux étapes :

I.5.1. Décarbonatation:

C'est l'élimination du CO₂ en faisant barboter le gaz naturel dans une solution de Mono éthanol amine (MEA) à une concentration de 13%. La réaction chimique de la décarbonatation est la suivante :



I.5.2. Déshydratation:

C'est l'élimination de l'eau en faisant passer le gaz sur un sécheur contenant un tamis moléculaire. A la sortie du sécheur, on obtient le gaz naturel traité « GNT ».

I.5.3. Liquéfaction:

On refroidit le gaz naturel traité par étape. Une première séparation est obtenue dans la colonne du déméthaniser. La phase liquide est envoyée vers la section d'extraction,

la phase vapeur subit des refroidissements consécutifs jusqu'à la liquéfaction du gaz. La section d'extraction a pour rôle la séparation des autres constituants individuellement.

I.6. Capacités:

I.6.1. Capacités de production:

Tableau I-2 : Capacités de production du complexe GLIK par produit

Produit	GNL	Ethane	Propane	Butane	Naphta
Capacité T/Jour	20.000	414.5	489	339.9	168.4

I.6.2. Capacités de stockage:

L'unité de stockage de GNL comprend 05 réservoirs dont 03 de volume 56000 m³ et 02 de volume 70000 m³, soit une capacité total de 308000 m³ tandis que le stockage des GPL se fait dans deux bacs de propane de 12500 tonne chacun et un bac de butane de 20000 tonnes. Les bacs 81TK 01 A et 81TK 01 B ont une capacité de 56000 m³. Les deux bacs vont être remplacés par deux (02) nouveaux semis enterrés de 150000 m³ pour le projet du MEGA-TRAIN.

I.7. Sécurité:

La prévention entendue est la protection des personnes et des équipements. C'est l'étude et l'application des mesures préventives, des normes techniques et réglementaires. Ces mesures sont de nature à éliminer les risques susceptibles de mettre en danger les personnes et les équipements ainsi que l'environnement d'une part. Et d'autre part, à éliminer ou à réduire au maximum les risques de danger. Le complexe représente une industrie à hauts dangers, et de ce fait confronte en permanence des risques d'incendie ou d'explosion, si les mesures de sécurité ne sont par rigoureusement respectées. Le plan de prévention permet; d'une part, de définir les actions à mettre en œuvre afin d'éliminer ou de minimiser les risques d'incident, et d'autre part, d'intervenir efficacement en moyens humains et matériels dans le cas d'un sinistre déclaré.

Les accidents au laboratoire peuvent avoir des causes et des effets divers, les principaux d'entre eux peuvent être classes en:

- Accidents chimiques: sont dans la plupart des cas des brûlures ou des intoxications (asphyxie ou ingestion d'un produit chimique).

- Accidents physiques: peuvent être des brûlures, coupures électrocutions des blessures dues à une explosion ou à un incendie.

Dans tous les cas, ces divers accidents peuvent être évités si le chimiste respecte un certain nombre de consignes de sécurité.

I.8. Gaz naturel pour la production de la matière première:

La disponibilité et la structure de prix de l'énergie et des matières premières ont toujours la base technologique et par suite le développement et l'expansion de la chimie. Il a cependant fallu une crise des Hydrocarbures pour que le grand public prenne conscience de cette relation et son importance pour l'économie mondiale.

Le gaz naturel formé avec l'aide de l'énergie solaire au cours de million d'années, doit maintenant couvrir non seulement les besoins en énergie, mais aussi dans une large mesure les besoins en matières premières de la chimie organique.

Dans aucun secteur de l'industrie l'énergie et les matières ne jouent un rôle aussi décisif que dans l'industrie chimique. Toute fluctuation dans leur approvisionnement touche doublement la chimie; celle ci est en effet l'un des plus grands consommateurs industriels d'énergie, mais aussi et de plus les substances naturelles d'origine fossile qui lui servent de matières premières sont à la base d'une gamme de produits qui font partie de notre vie quotidienne.

La demande en matière première sans cesse croissante et le niveau limité des réserves mettent en énergie et en matières premières.

Tous les efforts à court et moyen terme devront tendre à accroître la souplesse de l'approvisionnement en matière première de la chimie d'une part, compte tenu des disponibilités existantes. A long terme il sera indispensables de dissocier ces deux fonctions des combustibles fossiles, afin d'assurer le plus longtemps possible l'approvisionnement de l'industrie chimique.

L'analyse d'un gaz naturel:

Const	He	N ₂	C ₁	C ₂	C ₃	IC ₄	NC ₄	IC ₅	NC ₅	C ₆	CO ₂
% Molè	0.19	5.77	83.27	7.57	1.99	0.33	0.45	0.10	0.10	0.03	0.20

En plus des hydrocarbures, le gaz naturel renferme une petite quantité d'eau (60 à 80 ppm).

Chapitre II

La Chromatographie en phase gazeuse

II.1. Introduction sur la chromatographie:

La chromatographie, procédé de séparation des constituants d'un mélange homogène, est une méthode analytique de tout premier plan pour identifier et quantifier les composés d'une phase liquide ou gazeuse. Le principe repose sur les équilibres de concentration des présents entre deux phases dont l'une est dite stationnaire, emprisonnée dans une colonne et l'autre, dite mobile, qui se déplace au contact de la phase fixe. L'entraînement différentiel des composés présents dans la colonne conduit à leur séparation. De toutes les techniques analytiques, la chromatographie est celle qui a le plus grand domaine d'applicabilité.

Le secteur correspondant de l'instrumentation, qui présente à lui seul la moitié des chiffres des ventes de matériel analytique, demeure en forte expansion.

II.2. Historique:

La chromatographie fut employée pour la première fois en 1905 par Ramsey pour séparer des mélanges de gaz et de vapeurs. Ces premiers essais étaient basés sur le principe de l'adsorption et désorption sélectives sur des adsorbants solides tels que le charbon actif. L'année suivante, Tswett obtient avec des pigments de plantes des bandes légèrement colorées dans une colonne chromatographique. Il désigna ce phénomène par le terme chromatographie, terme qui est en fait approprié à la méthode actuelle.

Reprenant la théorie émise par Martin et Synge, dans un travail pour lequel on leur décerna par la suite le prix Nobel, James et Martin ont introduit en 1952 la chromatographie gaz-liquide. La sensibilité, la précision et la simplicité de cette méthode permettant la séparation, l'identification et le dosage de composés volatils, entraînèrent son extension très rapide.

II.3. Différentes variétés de chromatographie en phase gazeuse:

La phase stationnaire peut être un liquide solvant ou un solide adsorbant, indépendamment, elle peut être disposée dans la colonne de deux façons complètement différentes qui caractérisent les colonnes dites «remplies» et les colonnes «capillaires».

II.4. Chromatographie gaz-liquide et chromatographie gaz-solide:

Dans la forme la plus fréquente de la chromatographie en phase gazeuse, la phase stationnaire est un liquide non volatil tel qu'une huile, un bas-polymère ou un plastifiant, possédant des propriétés de solvant vis-à-vis des composés à séparer que pour cette raison, on appelle souvent les solutés. C'est la *chromatographie gaz-liquide*.

Cependant pour un nombre important d'application, on fait appel à des phases stationnaires constituées par des solides adsorbants, tels que silice, alumines, zéolites ou adsorbants polymères. C'est la *chromatographie gaz-solide*.

II.5. Processus chromatographique:

Le cœur chromatographique est la colonne. C'est un tube plus ou moins perméable aux gaz qui renferme une substance active, balayée en permanence par un gaz appelé gaz porteur (ou gaz vecteur).

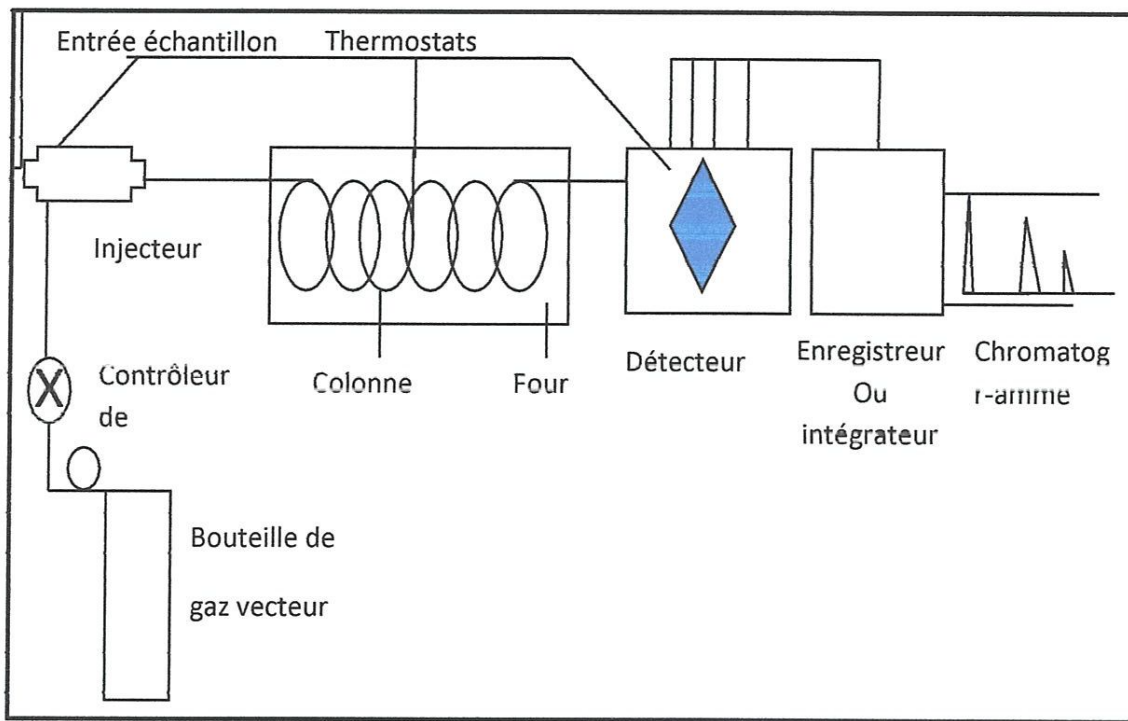


figure. II.1 : Schéma de principe d'un chromatographe

Le processus chromatographique est discontinu.

À l'instant initial, l'échantillon est introduit en tête de colonne. Dans le cas le plus fréquent, celui d'un échantillon liquide volatil, cette introduction prend la forme d'une injection au moyen d'une micro seringue à travers une pastille de caoutchouc appelé septum dans une petite chambre située en amont de la colonne sur le circuit des gaz, appelé injecteur, chambre portée à une température appropriée à la volatilité de l'échantillon.

Les constituants du mélange injecté seraient entraînés à la même vitesse, celle du gaz porteur et parviendrait tous ensemble à l'autre extrémité de la colonne s'ils n'étaient freinés de façons différentes par l'interaction de leurs molécules avec celles de la phase stationnaire.

Ainsi, les constituants de l'échantillon, partis en même temps de l'injecteur, vont se détacher les uns des autres dans la course à travers la colonne, selon leur affinité pour la phase stationnaire.

Les arrivées sont enregistrées par un organe essentiel appelé détecteur. Cet appareil évalue en continu la quantité de chacun des constituants séparés au sein du gaz porteur, grâce à la mesure d'une certaine propriété physique du mélange gazeux qui dépend de cette quantité.

Ainsi, à la sortie de chaque composé et grâce aux ressources d'électronique. On observera une déviation vers le haut, puis vers le bas de la plume d'un enregistreur. A chaque arrivée d'un constituant du mélange correspond un pic qui se détache de ligne de base enregistrée en l'absence de constituant. L'ensemble des pics et de la ligne de base tracée depuis l'injection constitue le *chromatogramme*.

La colonne, l'injecteur et le détecteur sont les trois éléments essentiels du chromatographe.

II.5.1. Gaz vecteur:

Le gaz vecteur, ou gaz porteur, est la phase mobile, dynamique de la chromatographie en phase gazeuse. C'est lui qui le véhicule jusqu'au détecteur à travers toute la colonne.

Dans la grande majorité des cas on lui demande d'être à la fois vis-à-vis des solutés et vis-à-vis des phases stationnaires. Il peut toutefois en être autrement, soit en chromatographie de déplacement, soit en chromatographie de phase inverse.

II.5.1. 1. Propriétés des gaz vecteurs:

Les gaz permanents sont insolubles dans la plupart des liquides, ils sont donc bien d'autant plus que leur point de liquéfaction est généralement à une température assez basse pour être hors du champ des analyses courantes.

On a donc le choix entre hydrogène, hélium azote, les gaz rares tels que argon, ou néon, et même le gaz carbonique.

De toute façon le gaz vecteur doit être pur, exempt d'eau et d'oxygène qui pourraient réagir avec la phase stationnaire. Il ne doit pas non plus contenir des hydrocarbures légers dont la présence introduirait la possibilité de pics 'fantômes'.

II.5.1. 2. Choix du gaz vecteur:

La nature gaz vecteur n'a aucune influence sur les valeurs de rétention, toutes choses égales par ailleurs, par contre un certain nombre d'éléments vont intervenir dans son choix.

Le coût de fonctionnement est un de ces éléments: plus un gaz est pur, plus il est cher sous sa forme commerciale.

Le détecteur utilisé est un élément important du choix. Si c'est un catharomètre on est pratiquement obligé de choisir l'hélium. Un détecteur à capture d'électron nécessite un gaz encore plus exempt d'oxygène que les autres. On peut aussi se servir d'argon pour ce détecteur. L'efficacité d'une colonne est liée aussi à la vitesse linéaire du gaz vecteur.

II.5.1. 3. Influence de la viscosité du gaz vecteur:

La viscosité des gaz augmente quand la température croît. Il faut préciser que la pente de la croissance n'est pas identique pour tous, argon, hélium, azote, sont moins favorables que l'hydrogène.

Pour obtenir de faibles pertes de charge pour les colonnes remplies on a intérêt à utiliser ce dernier, surtout aux températures élevées et aussi si l'on veut faire des analyses rapides.

II.5.1. 4. Influence de la nature du gaz vecteur sur l'efficacité:

L'optimum d'efficacité d'une colonne pour une température donnée est obtenu quand la vitesse du gaz vecteur se déplace au minimum de la courbe de Van Deemter. L'abscisse de ce minimum peut dépendre de la nature du gaz son ordonnée également, comme on voit sur la figure-2.

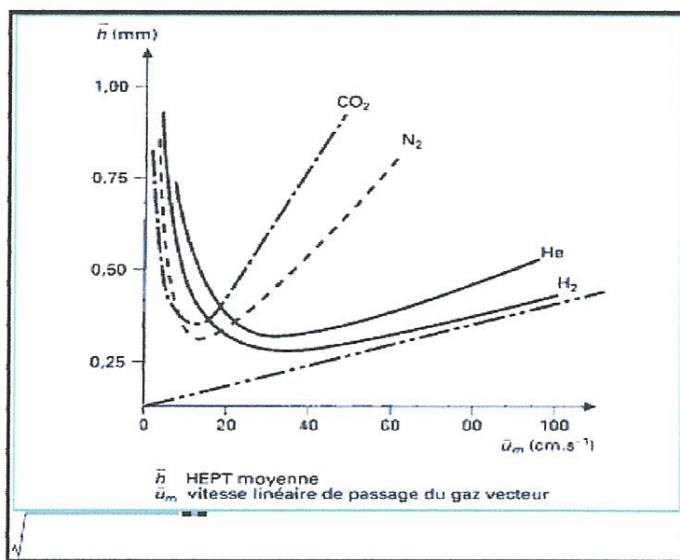


Figure. II.2: Courbe de Van Deemter pour divers gaz vecteur avec une même colonne.

En outre les formes des courbes peuvent être différentes suivant la nature du gaz. Pour effectuer les analyses rapidement, sans perte de résolution des pics il est souhaitable d'avoir une courbe de Van Deemter de faible pente au-delà de l'optimum la figure.3 montre que l'hélium répond mieux à ce désir que l'azote.

Dans la pratique beaucoup de laboratoires préfèrent utiliser l'hélium plutôt que l'hydrogène pour des raisons de sécurité.

II.5.2. Systèmes d'injections:

Le système d'injection de l'échantillon joue plusieurs rôles, que l'échantillon soit solide, liquide, ou gazeux :

- un rôle d'interaction qui permet d'introduire l'échantillon dans le chromatographe,
- un rôle de système de vaporisation dans le cas des liquides et des solides,
- un rôle d'organe de transfert dans la colonne chromatographique.

II.5.2.1. Injecteur pour colonne remplie:

L'injecteur sur les colonnes remplies pose beaucoup moins de problème que pour les colonnes capillaires parce que, en raison de leur capacité assez grande, la totalité de l'échantillon que l'on peut aisément prélever avec une seringue peut être introduite et que leur faible efficacité n'impose pas de conditions sévères sur la durée de l'injection. Leurs débits de gaz vecteur relativement élevés sont également favorables.

a) Injecteur à pastille élastomère (septum):

Ce type d'injecteur, représenté sur la figure.3, est presque universellement installé sur les appareils de laboratoire, l'axe de l'injecteur étant vertical ou horizontal. L'échantillon sous forme liquide est introduit à l'aide d'une seringue spéciale dans la chambre de vaporisation par passage de l'aiguille à travers une pastille auto-obturante qu'on appelle *septum*. L'injecteur est logé dans un bloc métallique dont la température est régulée afin d'assurer une bonne homogénéité thermique du système.

La pastille en élastomère est maintenue par un écrou-radiateur afin de limiter sa température.

La conception de la chambre de vaporisation est importante car le transfert du soluté dans la colonne doit être rapide et total. Afin de minimiser les volumes morts non balayés, générateur d'élargissements des pics chromatographiques on adopte, en général une configuration en tube concentrique et l'injection se fait dans un tube, en général en métal et

parfois en verre, monté dans l'injecteur (liner ou insert), auquel la colonne est raccordée. Le gaz vecteur arrivant par l'extrémité du tube entraîne les solutés dans la colonne.

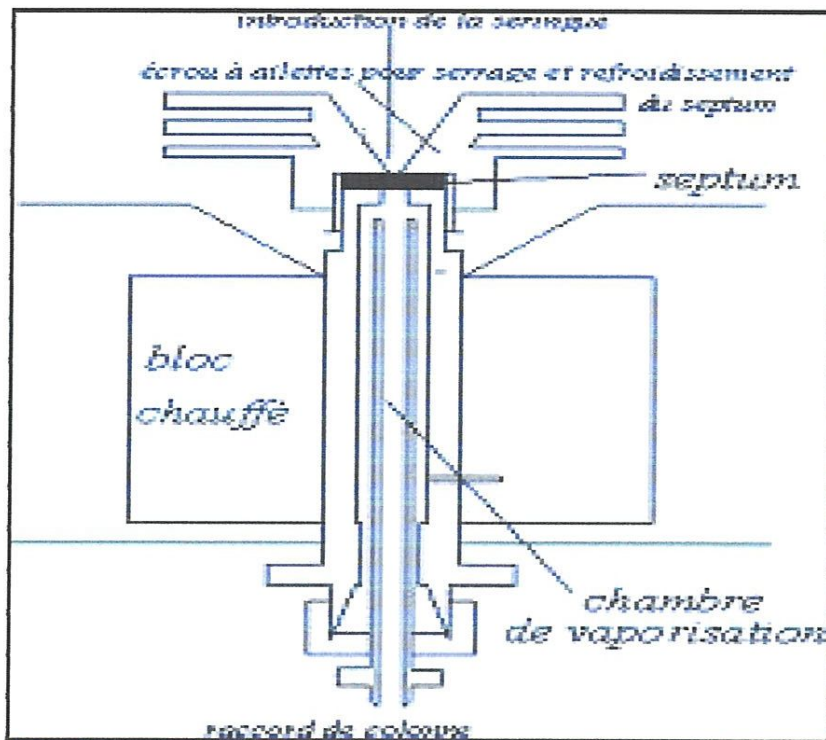


figure. II.3: Schéma d'un injecteur à septum

b) Différents types de seringues:

Dans la plupart des cas, la quantité injectée varie de 0,1 à 5 μl . Les seringues classiques (à usage médical), ne convenant pas pour l'injection de si faibles quantités d'échantillon, on utilise des seringues spéciales, qui sont de deux types. Des seringues de géométrie classique (ou l'échantillon à injecter est contenu dans le corps de la seringue), d'un volume de 0,5, 1 ou 5 μl . dans lesquelles l'échantillon à injecter se trouve dans l'aiguille et est déplacé par un piston tungstène. Ces seringues sont parfois abusivement appelées « à volume mort nul ».

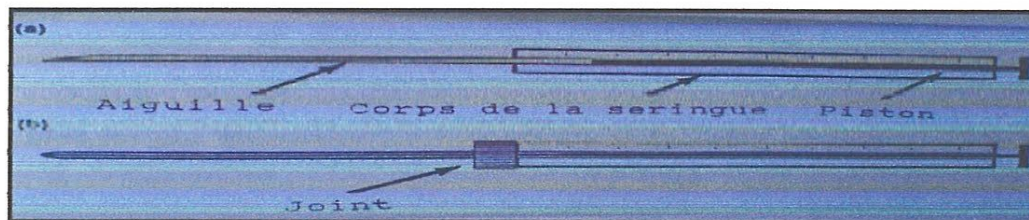


figure. II.4: Différent types de seringues .a) classique; piston dans l'aiguille des seringues

Les seringues pour l'injection des gaz diffèrent de celles utilisées pour les liquides par leur volume plus important, qui peut atteindre plusieurs millilitres, en piston muni d'un joint étanche aux gaz. Certains sont munis d'une vanne permettant de conserver l'échantillon dans la seringue pour une injection ultérieure.

L'utilisation des seringues, qui sont des instruments de précision, demande un certain nombre de précaution pour obtenir des injections fiables, ces chromatogrammes de qualité et une durée de vie acceptable.

c) *Injecteur automatique pour liquide (auto sampler):*

Ces automates de laboratoire sont proposés par nombreuse de constructeurs et ont pour fonction de répéter les gestes de la main: aspiration de l'échantillon dans un flacon muni d'un septum au moyen d'une seringue, injection du contenu de la seringue, puis nettoyage de celle-ci avec un solvant; selon les modèles, divers paramètres peuvent être ajustés, tels que:

- La vitesse d'aspiration de l'échantillon en fonction de sa viscosité,
- Le nombre d'aller et retour de piston de l'aiguille après son introduction dans le flacon de l'échantillon afin d'éviter les bulles,
- Le volume injecté,
- La vitesse d'injection de l'échantillon,
- Le temps de séjour de l'aiguille de la seringue dans l'injecteur,
- Le nombre de solvant de rinçage du nombre de rinçage de la seringue.

Avec certains modèles, il est possible d'utiliser différentes techniques, telles que par exemple la méthode dite de « sandwich », dans laquelle on aspire successivement du solvant pur, une bulle d'air, l'échantillon, une bulle d'air puis du solvant, le rôle des bulles d'air étant d'éviter le mélange des différents liquides.

d) *Injecteur de l'espace de tête:*

L'usage de la technique dite de 'l'espace de tête (Head space): est de plus en plus répandu pour l'injection des substances très volatiles. Elle consiste à chauffer vers 60 à 80 ° les solutions conditionnées dans des petits flacons scellés et à prélever à l'aide d'une aiguille la vapeur surnageant. La quantité de composé dans le volume de l'espace de tête est en relation avec sa concentration.

❖ ***Vanne d'injection:***

Les gaz sont injectés le plus souvent au moyen d'une vanne spéciale à 6 voies du type représenté sur la figure si dessus.

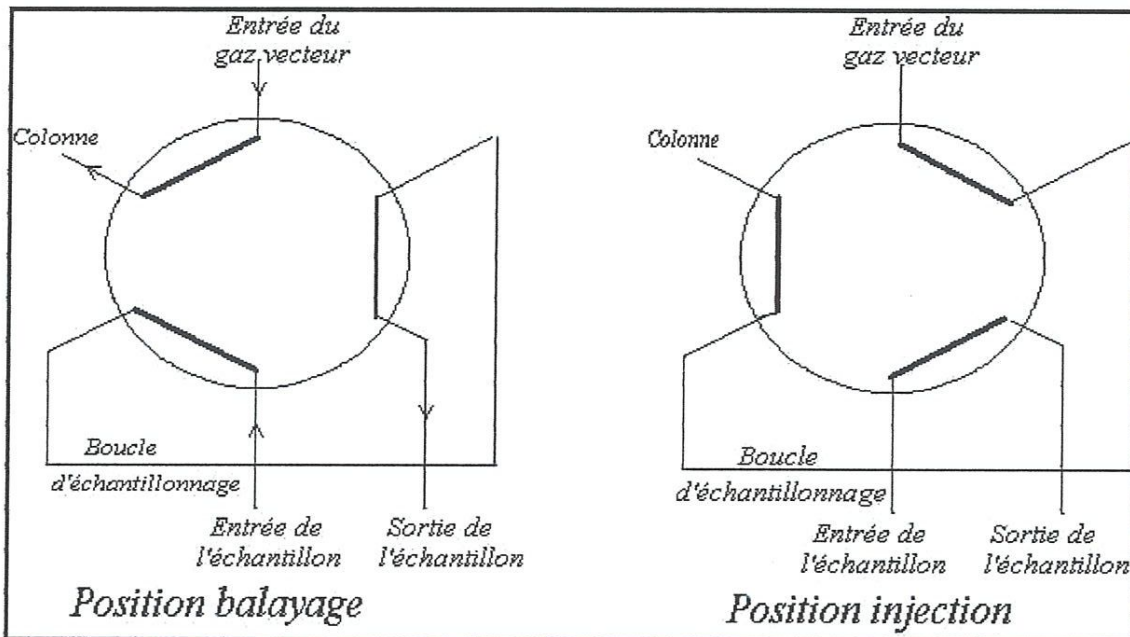


figure. II.3. Principe de fonctionnement d'une vanne d'injection à six voies

Dans la position de balayage (mode purge), l'échantillon remplit une boucle externe. Dans la position injection, le contenu de la boucle est transféré sur la colonne. La reproductibilité de la quantité injectée est meilleure que 1%, à condition que la température et la pression demeurent constantes dans la boucle d'échantillonnage avant l'injection, il faut noter en particulier que, si la boucle est à la température ambiante, une variation de température de 3 c° provoque une variation de la quantité injectée d'environ 1%. De même si le balayage est effectué en permanence, une modification du débit entrainera une variation de pression dans la boucle car les pertes de charge de la vanne et de la boucle ne sont pas nulles.

II.5.2.2. Injecteurs pour colonnes capillaires:

Par rapport aux colonnes remplies, les colonnes capillaires possèdent trois caractéristiques marquantes qui sont:

- Une grande efficacité,
- Un faible débit,
- Une faible capacité d'échantillon.

Pour ne pas détériorer l'efficacité de la colonne, il sera donc nécessaire d'injecter et de transférer sur la colonne une faible quantité de produit en temps relativement bref ou bien,

si l'injection ou le transfert sont lents, de trouver un moyen de rencontrer l'échantillon en tête de colonne afin d'éviter l'élargissement des pics chromatographiques. Les colonnes capillaires ont une capacité d'échantillon par pic qui varie de 1ng pour les colonnes de très faible diamètre.

a) système d'injection avec division (splitter):

Cet injecteur est le système le plus répandu et le plus ancien pour d'une part réaliser un transfert rapide de l'échantillon sur la colonne, d'autre part diminuer la quantité injectée. L'échantillon est introduit dans l'injecteur à l'aide d'une seringue classique par perforation d'un septum puis vaporisé et mélangé avec le gaz vecteur. Le débit de gaz vecteur et des solutés est ensuite divisé en deux parties, la plus petite arrivant sur la colonne alors que la plus importante est évacuée par ce que l'on appelle la fuite. Dans cette ligne de fuite, il y a en général une vanne aiguille permettant de régler le débit de fuite. En fonction des pertes de charges relatives de la colonne et de cette vanne aiguille la quantité d'échantillon injecté qui atteint la colonne et plus ou moins importante. Dans l'exemple de la figure, on constate que la plus grande partie du débit qui traverse l'injecteur (52ml/min) est évacué par la fuite qui a un débit de 50 ml /min.

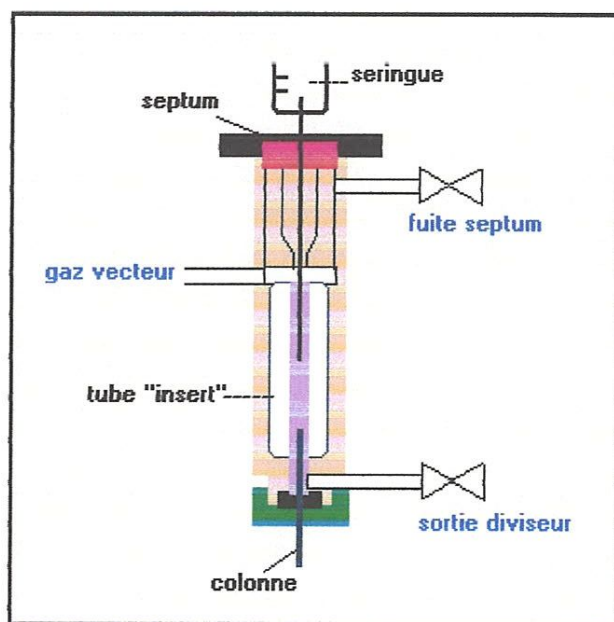


figure. II.6: Représentation schématique d'un injecteur-diviseur

b) Système d'injection sans division (splitless):

Les limitations d'utilisation des injecteurs diviseurs ont conduit à un effort considérable de développement de techniques d'injection qui éviteraient la division sans affecter l'efficacité de la séparation. Les travaux les plus intéressants sont ceux de Grob, qui ont conduit à une technique d'injection pouvant être utilisée avec le même appareillage que pour l'injection avec division. Les injecteurs qui permettent d'utiliser ces deux techniques sont appelés couramment split/splitless.

c) Injection directe (direct injection):

Dans cette méthode, on injecte l'échantillon dans un tube (insert) en général de faible diamètre raccordé directement à la colonne. En raison de l'absence de balayage de la chambre d'injection comme en splitless, la trainée de solvant est plus importante et il est préférable de n'utiliser ce type d'injecteur qu'avec des colonnes macro capillaires dont les débits plus élevés permettent un balayage rapide de la chambre d'injection et dont l'efficacité de toute façon plus réduite peut en général s'accommoder d'une injection plus lente. Il existe différentes variantes de cet injecteur. Pour réduire la trainée de solvant, il faut assurer l'étanchéité entre l'insert et la colonne en créant dans l'insert une restriction ou vient buter la colonne.

II.5.3. Le four:

La colonne devant être thermostatée, Le chromatographe comporte une enceinte de volume suffisant et d'inertie thermique faible, dont l'atmosphère, brassée en permanence est portée entre 40 et 450 C°, avec une régulation au 1/ 10ème de degré, peut être régulée à une température inférieure à celle ambiante.

II.5.4. La colonne:

II.5.4.1. Différents types de colonnes:

La colonne est le cerveau de la chromatographie car c'est d'elle que dépend le succès des séparations. Avec un bon appareil et de bonnes conditions opératoires, l'analyse que ce que vaut la colonne.

On distingue deux types de colonnes:

- les colonnes *remplies*
- les colonnes *capillaires*

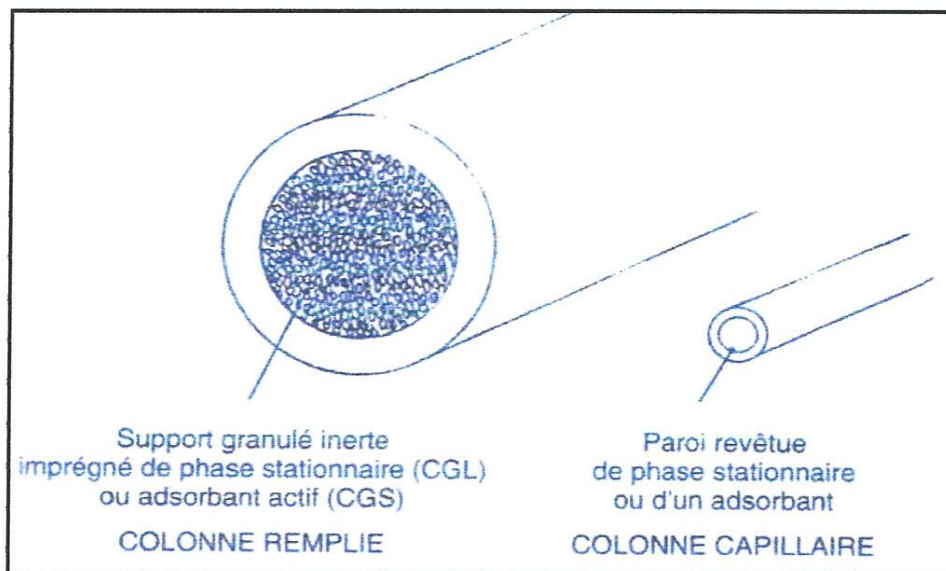


figure. II.7: Comparaison des coupes d'une colonne remplie de 1/8 de pouce (3,2mm ext) et d'une colonne capillaire de 0,32 mm de diamètre intérieur.

a) Colonnes remplies:

Les colonnes remplies (ou colonnes à remplissage, ou colonnes classiques, ou en anglais: empty columns, classical columns) contiennent un matériau granulé procurant une grande surface d'échange avec la phase mobile. Jusqu'au début de la présente décennie (1990), « les colonnes remplies ». Ce sont des colonnes, le plus souvent en métal, de 2 à 4 mm de diamètre intérieur et de 1 à 6 m de longueur, remplies d'un granulé poreux. Le diamètre des grains est généralement compris entre 0,1 et 0,2 mm. Cependant, en *chromatographie gaz-liquide*, ces grains, le plus souvent à base de diatomite, jouent simplement le rôle d'un support pour la phase stationnaire qui est répartie d'une façon assez irrégulière sur la surface et dans le fond des pores.

Le support est un matériau très macroporeux, caractérisé par des pores d'un diamètre un peu inférieur à un micromètre et une surface spécifique (appelée aussi aire massique) de 0,5 à 4m²g⁻¹.

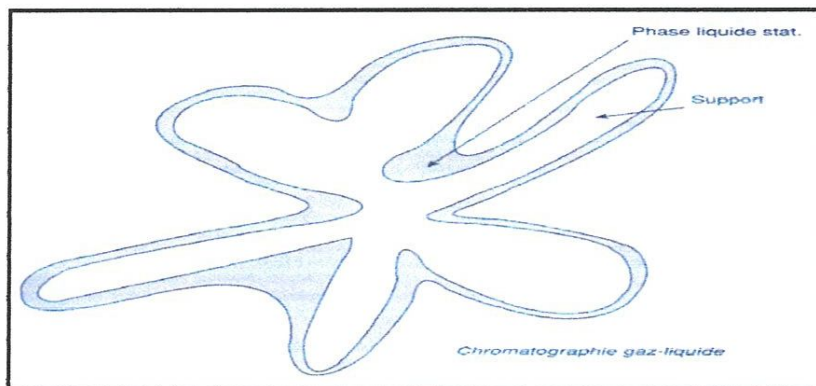


figure. II.8: Chromatographie- gaz : coupe d'un grain de support imprégné.

Au contraire, en *chromatographie gaz-solide* les grains ont des pores beaucoup plus petits dont le diamètre peut descendre jusqu'à quelques nanomètres, tandis que leurs surfaces spécifiques s'étalent de 100 à 1000 m²g⁻¹.

❖ *Le remplissage:*

Pour réaliser une imprégnation régulière, on prépare une bouillie des grains du support avec une solution de la phase stationnaire dans un solvant que l'on peut chasser ensuite par évaporation. Il importe que la répartition de la phase liquide soit parfaitement uniforme. La phase fixe est contenue dans la colonne homogénéisée au cours du remplissage par vibrations. Les supports doivent souscrire à un certain nombre d'impératifs:

- L'inertie physique et chimique.
- Grande surface spécifique.
- Bonne résistance mécanique et bonne stabilité thermique.

L'efficacité d'une colonne de chromatographie en phase gazeuse augmente si le diamètre moyen des grains de support diminue. On utilise la silice, le charbon, la pierre-ponce, le kieselguhr et, introduits plus récemment, des polymères plus inertes, les carbures fluorés. Le kieselguhr reste le plus utilisé.

❖ *La Granulométrie:*

La granulométrie d'un support est définie par les deux dimensions extrêmes des particules, c'est-à-dire à peu près les dimensions des mailles des deux tamis utilisés lors du tri des particules. Par exemple 80-100 mesh, soit 0,175-0,150 mm.

On obtient évidemment de très nombreuses variétés de colonnes remplies en jouant sur diamètre, longueur, type de support, taux de phase stationnaire ou type d'adsorbant.

b) Colonnes capillaires:

Les colonnes capillaires (capillaires classiques ou vraies, en anglais Capillary Columns ou Open Tubular Columns) ont un diamètre de quelques dixièmes de millimètre et une longueur de quelques dizaines de mètres, et sont en verre ou en silice. Elles n'ont pas de remplissage, mais le tube n'est pas vide pour autant: la paroi interne reçoit, en chromatographie gaz-liquide, une phase stationnaire répartie sous forme d'un film mince, et en chromatographie gaz-solide, une fine couche d'adsorbant.

L'absence de remplissage leur confère une bonne perméabilité ce qui rend possible l'utilisation de grandes longueurs conduisant à des efficacités très élevées, et la faible épaisseur de film permet des grandes vitesses d'échange, donc des analyses rapides, mais n'autorise l'injection que de quantités très petites d'échantillon.

Les colonnes capillaires sont des tubes vides, aujourd'hui le plus souvent en silice, à l'intérieur desquels la phase stationnaire est déposée, sur la paroi interne, sous la forme d'un film aussi régulier que possible. Leur diamètre intérieur est généralement compris entre 0,1 et 0,6 mm, leur longueur entre 10 à 100 m, tandis que l'épaisseur du film varie de 0,1 à 5 μm .

Leur avantage essentiel sur les colonnes remplies est de conduire à des pics plus étroits donc à des séparations plus poussées dans le cas de mélanges compliqués de produits physiquement voisins. En outre des colonnes capillaires relativement courtes permettent des analyses très rapides.

Le plus fréquemment, les colonnes capillaires sont utilisées avec un film de phase stationnaire liquide. Mais, pour des usages spéciaux, ce film peut très bien être remplacé par une fine couche de poudre adsorbants. Plusieurs types de colonnes capillaires sont aujourd'hui commercialisés pour la chromatographie gaz-solide.

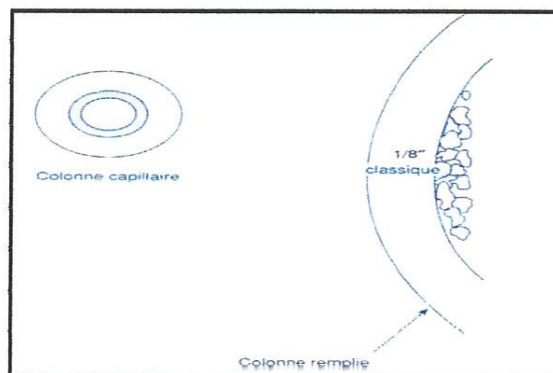


figure. II.9: Colonne capillaire et colonne remplie à la même échelle (en coupe)

II.5.4.2. Quantité d'échantillon:

Le rendement de la colonne dépend de la quantité d'échantillon, l'efficacité étant en principe d'autant plus grande que l'échantillon est plus petit. D'après la figure.10, on voit que la hauteur du pic augmente d'abord linéairement avec la prise d'essai. Mais lorsque la capacité de la colonne décroît, le pic commence à s'étaler et sa surface augmente avec sa largeur. La courbe atteint alors une limite et le pouvoir de séparation de la colonne diminue, tandis que les pics s'élargissent et se recouvrent.

On peut accroître la capacité en augmentant le pourcentage de phase stationnaire. Dans ce cas, le pic sera plus large à la base, aura un temps de rétention supérieur, et sa hauteur augmentera linéairement avec une vitesse plus faible; puis il commencera aussi à s'élargir, mais pour une quantité d'échantillon plus grande que dans le cas d'une colonne à 10 %. La capacité de la colonne avant le début de l'étalement des pics peut être encore amélioré par accroissement du diamètre, mais en général, il faut augmenter aussi la longueur pour compenser la perte d'efficacité résultante.

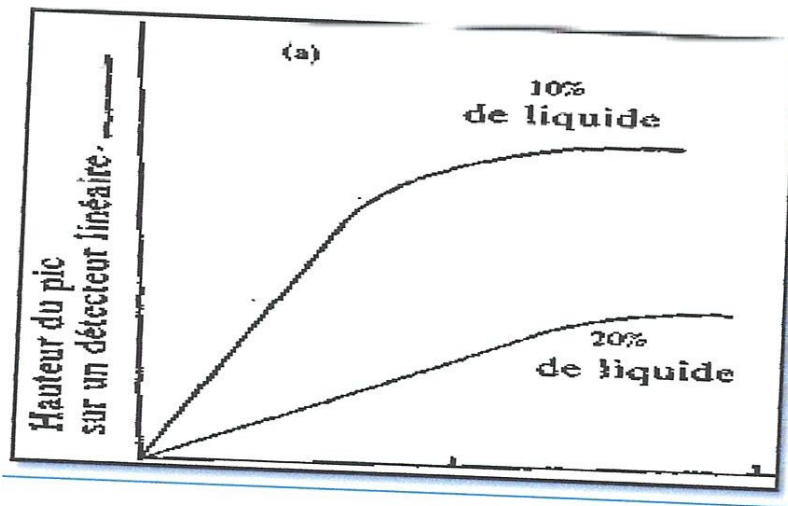


figure. II.10: (a) Variation de la hauteur du pic avec la quantité d'échantillon.

La courbe représentant la surface du pic sera linéaire dans les deux cas.

II.5.5. Système de détection:

Ce type de détecteur donne un signal proportionnel à la quantité global des éléments du mélange séparé.

b) Détecteur différentiel:

Ce dernier donne un signal en fonction de l'évolution instantané de la concentration de chacun des composants qui le travers en fonction du temps.

II.5.5.1. Différent types de détecteurs:

Il existe plusieurs types de détecteur. Le choix est fonction de l'analyse et des constituants et de la teneur.

- Le détecteur a ionisation de flamme FID.
- Le détecteur a conductibilité thermique TCD.
- Le détecteur à flamme photométrique FPD.
- Le détecteur à décharge ionique DID.
- Le détecteur à capture d'électron ECD.

a) Détecteur à conductibilité thermique (TCD):

C'est un appareil simple et robuste. Il mesure la conductibilité thermique du gaz à analyser par rapport à une référence. Le principe est basé sur la différence de la conductibilité thermique entre la voie mesure et la voie de référence.

Le détecteur est constitué de 04 thermistances placées en parallèle deux à deux dans un bloc détecteur. Les filaments dégagent de la chaleur par effet Joule sous le passage d'un courant électrique.

Cette chaleur est dissipée par le gaz vecteur en fonction de sa spécificité thermique. En l'absence des échantillons, le détecteur est en équilibre et la résultante des filaments est nulle.

Lors du passage d'un constituant, le détecteur est déséquilibré proportionnellement à la quantité. Ce déséquilibre engendrer un signal électrique.

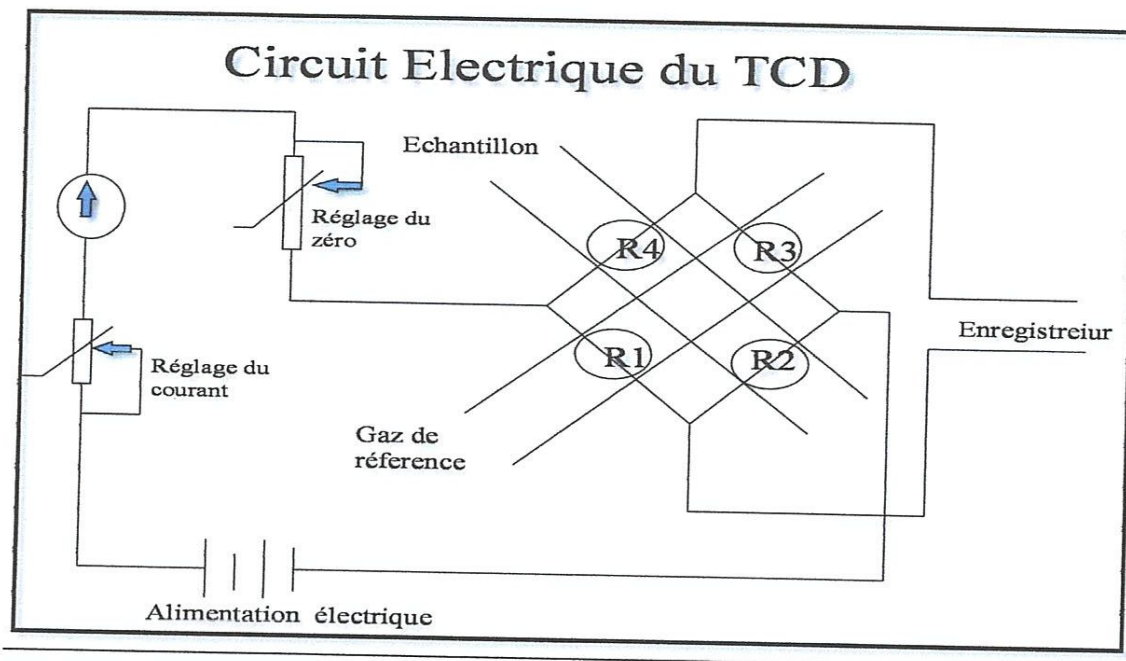


figure. II.11 : Circuit électrique du TCD

❖ **Sensibilité:**

La sensibilité est souvent définie comme étant la réponse du détecteur (mv) par unité de concentration de l'analyte (exprimée mg/ml).

La sensibilité du détecteur TCD est déterminée par les facteurs suivants :

- Intensité : C'est le courant nécessaire au filament pour le transformer en température.
- Température du bloc : C'est la température du bloc dans lequel se trouve les filaments pour le maintien de la stabilité thermique.
- Gaz vecteur : le choix du gaz vecteur est important pour la caractéristique de la conductibilité.

❖ **Facteurs relatifs à la sensibilité:**

Une équation simple peut donner la sensibilité d'un détecteur à conductibilité thermique :

$$S = K \cdot I^2 \cdot R \cdot \frac{\Delta \lambda}{C_g} \cdot (T_f - T_b)$$

Equation dans laquelle:

S : Sensibilité

K : Constante de la cellule, dépendant principalement de la géométrie et de la position du filament.

I : Intensité du filament

R : Résistance ohmique.

$\Delta\lambda$: Différence de conductibilité thermique entre l'échantillon et le gaz vecteur.

λ : Conductibilité thermique du gaz vecteur.

Tf : Température du filament.

Tb : Température du bloc-détecteur.

En étudiant cette équation, on comprend comment les facteurs suivants déterminent la sensibilité du détecteur.

Pour augmenter la sensibilité, on devra augmenter l'intensité sur le filament, diminuer la température du bloc, et choisir un gaz vecteur approprié.

Tableau II-1 : Caractéristiques du détecteur à conductibilité thermique

Quantité minimum détectable	2 à 5 microgrammes
Réponse	Tous les constituants sauf le gaz vecteur
Stabilité	Bonne
Linearité	10000
Gaz vecteur	Hélium, hydrogène, azote
Limite de température	400°C

b) Détecteur à ionisation de flamme FI :

Le détecteur à ionisation de flamme est relativement universel. Il est plus sensible que le TCD. Les constituants sont ionisés dans une flamme de combustion d'hydrogène et d'oxygène.

Les éléments sont ainsi brûlés engendrant une certaine quantité d'ions. Les ions

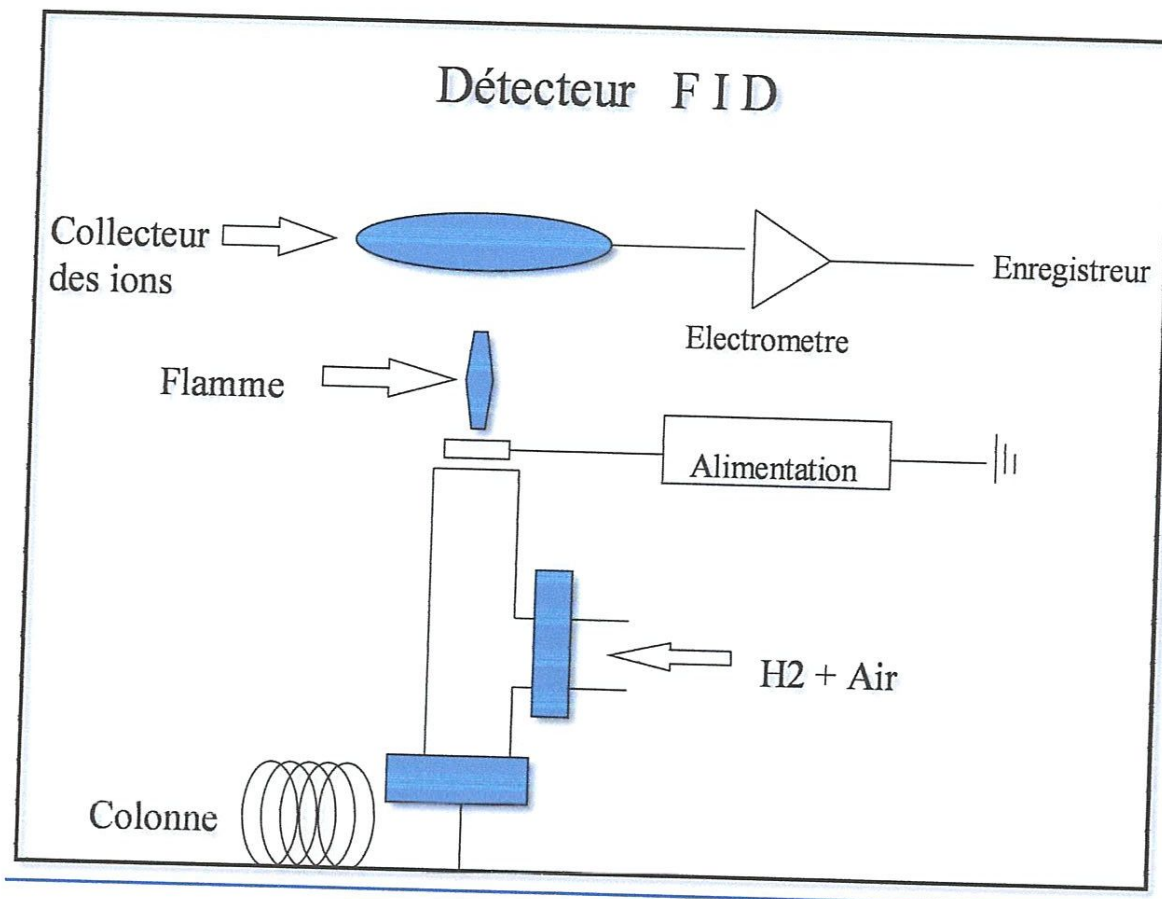


figure. II.12: Schéma du détecteur à ionisation de flamme

Tableau II-2 : Caractéristiques du détecteur à ionisation de flamme

Quantité minimum détectable	0.1 nano grammes
Réponse	Sensible à tous les constituants organiques
Stabilité	Bonne
Linéarité	1000000
Gaz vecteur	Azote ou hélium
Limite de température	400 °c

II.6. Séparation chromatographique:

En présence de toute séparation imparfaite de deux composés (figure13-A), deux démarches sont concevables.

La première revient à éloigner les pics l'un de l'autre, par l'emploi d'une phase stationnaire plus sélective vis-à-vis de ce couple de composés (figure13-B). Cette démarche est fondée sur le phénomène de rétention chromatographique, c'est-à-dire sur la

nature et l'intensité des forces qui s'exercent entre les molécules des composés à séparer et celles de la phase stationnaire ou, ce qui revient au même, sur la thermodynamique du procédé.

La seconde démarche consiste à rendre chacun des pics plus étroits, sans changer la phase stationnaire, en prenant une colonne plus efficace (figure 13-C), ou en utilisant mieux celle dont on dispose. On peut par exemple remplacer une colonne remplie par une colonne capillaire ou modifier le débit du gaz porteur. Ceci revient à jouer sur la cinétique du processus, c'est-à-dire sur la rapidité du transfert des molécules entre les phases gazeuse et stationnaire.

De même, les théories qui rendent compte de la séparation chromatographique peuvent être classées en théories thermo- dynamiques qui traitent du temps de rétention et en théorie cinétiques qui s'attachent aux processus de transfert de matière et conduisent à une description de la largeur et de la forme des pics.

Cependant, dans les deux cas, il nous faudra définir des grandeurs appropriées au développement d'une théorie. Ce seront, d'une part, les grandeurs de rétention, base de l'analyse qualitative élémentaire et, d'une autre, le concept d'efficacité, principe de l'évaluation de la qualité des colonnes. La combinaison des deux types de grandeur conduira à la notion pratique de résolution de deux pics.

Cependant, dans la pratique, les processus envisagés jusqu'ici sont presque toujours plus ou moins compliqués par un certain nombre de phénomènes parasites, le principal étant l'influence du support en chromatographie gaz-liquide. Un paragraphe important sera consacré à ces phénomènes et aux moyens dont dispose le chromatographe pour en contourner les effets pervers.

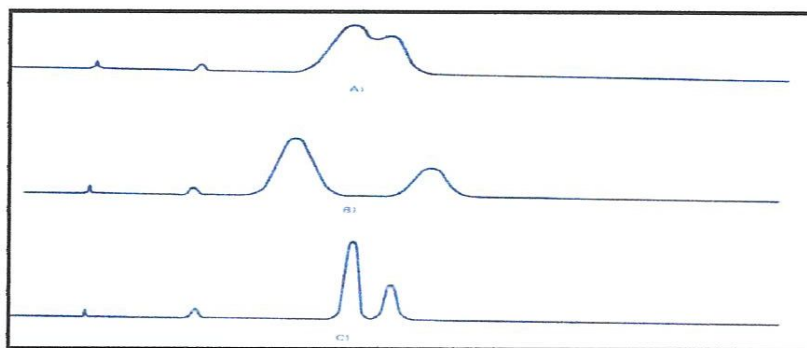


figure. II.13: A) Pic mal séparés. B) Pics séparés par changement de la phase stationnaire, C) Pics séparés par l'emploi d'une colonne plus efficace.

Enfin la mise au point d'une séparation pratique ne doit pas seulement prendre en compte les différents aspects du processus de séparation mais aussi un certain nombre de contraintes, La principale concerne la durée de l'analyse, Mais il y en a d'autres, comme la pression maximale admissible. Un paragraphe spécial sera consacré à la présentation de quelques formules dites d'optimisation qui lient la résolution des pics et la durée d'analyses ainsi qu'à l'examen de conséquences importantes de ces formules.

II.6.1. Rétention Chromatographique:

En chromatographie gaz-liquide, les constituants de l'échantillon viennent se dissoudre dans la phase liquide stationnaire. Nous conviendrons de les désigner désormais comme les « solutés ». Par convention, nous conserverons cette désignation en chromatographie gaz-solide.

II.6.1.1. Grandeurs de rétention:

Les définitions ci-dessous et les commentaires qui leur font suite reposent sur deux hypothèses principales : l'absence de phénomènes cinétiques de nature à élargir les pics de la phase gazeuse aux lois des gaz parfaits (hypothèse d'idéalité) d'une part et la proportionnalité des concentrations du soluté dans les phases liquide et gazeuse (hypothèse de linéarité) d'autre part. Nous verrons plus loin quelles sont les conséquences du non-respect de ces hypothèses dans certaines conditions extrêmes de la séparation chromatographique.

II.6.2.2. Temps de rétention:

Le temps de rétention, s'écoule entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du sommet du pic du soluté considéré. Nous verrons plus loin qu'en toute rigueur, cette définition n'est valable que pour des pics étroits et symétriques, cette dernière condition étant rarement réalisée dans la pratique. Cependant, nous ne tiendrons pas compte de cette réserve dans nos formules.

Le temps de rétention est indépendant:

- De la quantité injectée, tant que celle-ci est faible.
- De la nature et de l'abondance des autres constituants, s'ils sont bien séparés.
- De la nature du gaz porteur.
- De la pression du gaz porteur.

Le temps de rétention dépend:

- Du couple soluté-phase stationnaire.

- De l'étendue des volumes vides de la colonne, mais aussi, en pratique, des volumes morts de l'injecteur, du détecteur et des jonctions.
- Débit du gaz porteur.
- De la masse de phase liquide stationnaire dans la colonne.
- De la température de la colonne.

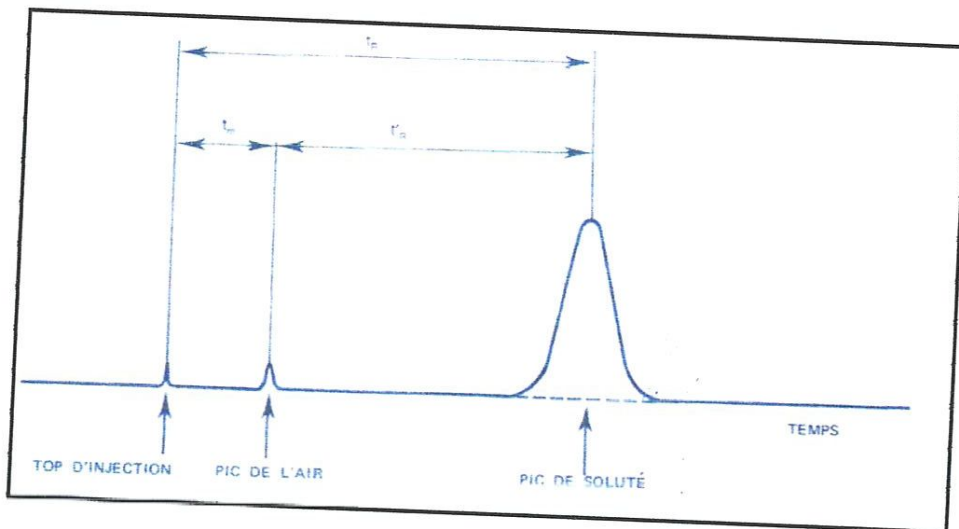


figure. II.14: Paramètres expérimentale d'un pic chromatographique supposé gaussien

II.7. Analyse qualitative:

II.7.1. Identification:

Les principes mêmes qui ont servi à expliquer les séparations chromatographiques montrent que les valeurs de rétention peuvent permettre d'identifier les pics constituant le chromatogramme. Nous allons développer un tel procédé, en évoquant ensuite d'autres méthodes utilisées couramment : détection sélective, couplages avec d'autres systèmes analytiques, chromatographie réactionnelle.

II.7.2. Utilisation des grandeurs de rétention:

❖ En chromatographie isotherme :

Pour une phase stationnaire donnée, le volume de rétention spécifique est caractéristique du soluté concerné. Mais sa mesure précise est difficile; elle n'est pas possible avec un chromatographe courant. C'est pourquoi on préfère avoir recours aux

$$\alpha_{1,2} = \frac{(V_g)_1}{(V_g)_2} = \frac{(d'_R)_1}{(d'_R)_2}$$

Si $(d'_R)_2$ correspond à l'étalon.

Des tables ont été constituées, avec comme entrées la nature de la phase stationnaire et la température (Gas Chromatographic Compilation Data). Néanmoins, un certain nombre de contraintes existent au niveau du choix des étalons et l'on préfère souvent se référer à une échelle universelle, par exemple celle des indices de rétention, proposée par Kováts (1958). Ces derniers sont fondés sur la relation linéaire constatée entre le logarithme du volume de rétention spécifique V_g et le nombre d'atomes n de carbone du soluté dans une famille de produits homologues, par exemple celle des hydrocarbures saturés aliphatiques.

$$\lg V_g = a n + b$$

Cette relation n'est pas valable pour les premiers termes de la série, elle n'est vérifiée qu'à partir de C_5 . Elle n'est vraie qu'en chromatographie isotherme et isobare, dans un diagramme semi-logarithmique, on peut reporter le logarithme de la valeur de rétention du soluté inconnu et le comparer aux données des deux hydrocarbures qui l'encadrent dans le chromatogramme, dans les mêmes conditions.

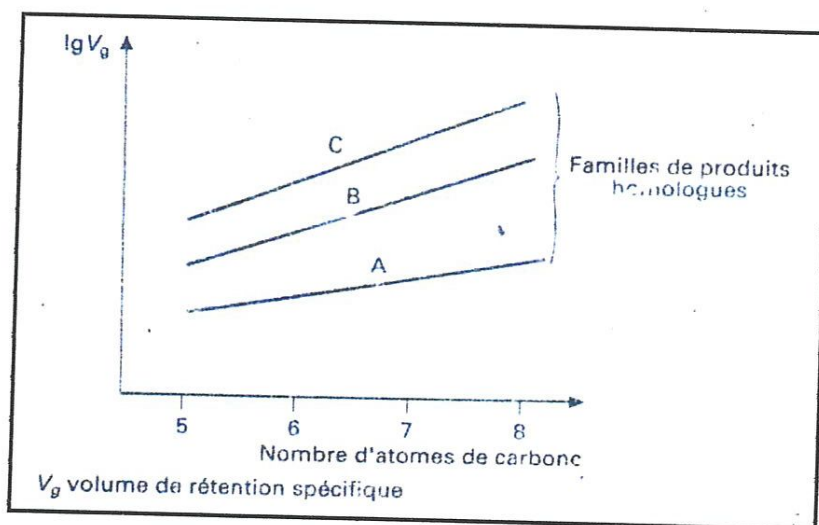


figure. II.15: Relation $\lg v_g = a n + b$

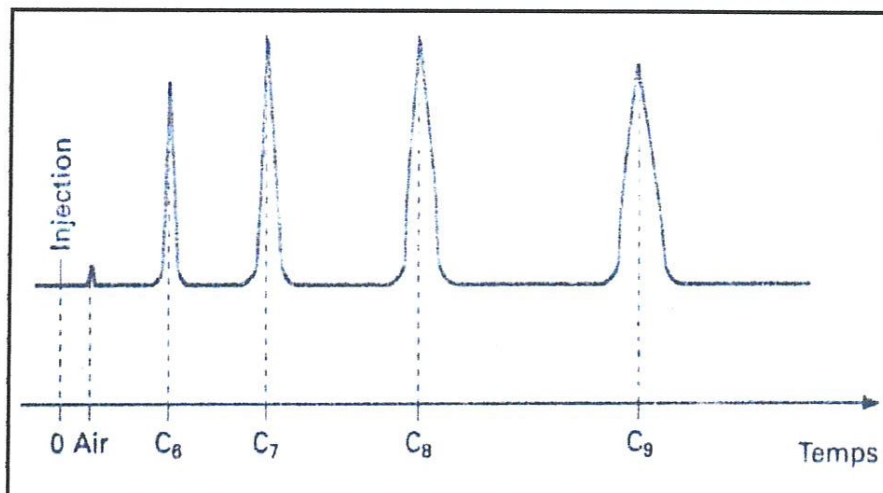


figure. II.16: Chromatogramme d'un mélange d'hydrocarbure

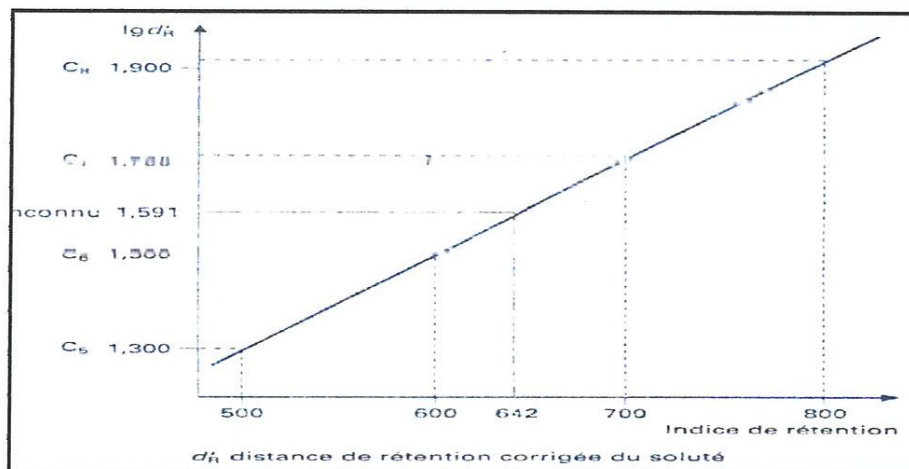


figure. II.17: Calcul graphique des indices de rétention

Si par convention, on attribue à chaque hydrocarbure de référence un indice égal au nombre d'atomes de carbone de leur chaîne, multiplié par 100, on peut calculer l'indice de rétention I_X du soluté inconnu, sur cette colonne et à cette température. Le calcul peut se faire graphiquement.

❖ Pièges de l'analyse qualitative:

Un chromatogramme est une figuration de ce qui se produit dans le chromatographe. Il convient néanmoins d'être prudent dans l'interprétation des pics apparus, car:

- ils peuvent être fantômes, c'est-à-dire provenir de parasites électriques, de fuites dans le circuit gazeux, ou encore provenir de réactions inattendues dans l'appareil ou de restes d'analyses précédentes;

- tous les constituants du mélange ne donnent peut-être pas de pics distincts, parce qu'ils ne sont pas volatilisés, ou parce qu'ils sont retenus irréversiblement ou pseudo-irréversiblement par l'appareil, ou encore parce que plusieurs solutés ne sont pas séparés et que leur pics sont confondus.

II.8. Analyse quantitative:

Une fois identifiés le ou les solutés présentant un intérêt dans le chromatogramme, celui-ci permet l'analyse quantitative grâce à la relation :

$$M_i = K_i A_i$$

Qui relie la masse m du soluté i injecté à l'aide du pic A_i représentant ce soluté, en raison de l'allure gaussienne des courbes différentielles tracées sur l'enregistreur.

Il est donc nécessaire de mesurer les aires des pics et de déterminer, pour chaque soluté, le coefficient de proportionnalité K_i .

II.8.1. Mesure de l'aire des pics:

On entend par aire du pic la portion de surface comprise entre la courbe elle-même et le prolongement de la ligne de base.

Les méthodes classiques pour la mesurer sont les suivantes:

- a) **Triangulation:** on assimile le pic à un triangle soit en traçant les tangentes aux points d'inflexion de la courbe et en calculant l'aire par:

$$A_1 = H' \omega$$

Soit en mesurant la largeur du pic à mi-hauteur et en calculant l'aire par:

$$A_2 = H \delta$$

En fait, l'aire de la courbe de Gauss représentant le pic est un peu supérieure (6% pour A_1 et de 3% pour A_2), mais cette erreur n'est pas gênante.

- b) **Intégration:** elle peut se faire par planimétrie, mais surtout grâce à un intégrateur mécanique ou, mieux, électronique. Ces appareils suivent les variations de pente de la courbe représentant les pics et permettent des mesures de grande précision. Leur réponse est linéaire et il est de même possible d'analyser des pics mal séparés. Cependant, cela ne peut pas donner de bons résultats quand la résolution des pics est inférieure à 1.

L'intégrateur actionne souvent une imprimante. Il peut encore être couplé avec une calculatrice ou un ordinateur.

Quand les pics sont déformés, dissymétriques, l'intégration est toujours préférable à la triangulation ou aux diverses variantes qui ont été proposées. Quand les pics sont très pointus et très étroits, on peut se contenter des mesures des hauteurs de pic H , puisque les aires leur sont proportionnelles

Les chromatographes modernes sont tous équipés d'intégrateurs-calculateurs, rendant la méthode manuelle désuète ; Mais il faut la connaître.

II.8.2. Coefficient de proportionnalité:

Il est souvent confondu avec le coefficient de réponse du détecteur. Il peut néanmoins en différer quelque peu, car l'appareillage peut entraîner quelques pertes et ne laisser sortir de la colonne qu'un peu moins de soluté qu'il n'en a été introduit.

Il n'est pratiquement pas possible, avec les chromatographes courants, de calculer le coefficient de proportionnalité par la mesure directe de l'aire du pic enregistré quand on introduit une masse exacte, connue, d'un soluté dans l'injecteur. Les seringues d'injection ne permettent pas de repérer le volume d'échantillon avec une précision suffisante. On aura donc recours à des méthodes d'étalonnage qui, comme en analyse qualitative, feront de la chromatographie quantitative vis-à-vis de substances connues. Nous décrivons successivement les principales méthodes utilisées, en donnant leurs avantages et leurs inconvénients.

II.8.3. Normalisation interne:

On mesure les aires de chacun des pics du chromatogramme $A_1 \dots A_n$, correspondant aux solutés $m_1 \dots m_n$. Le pourcentage en masse de l'un quelconque des solutés. La mesure peut être affinée ensuite en constituant un mélange avec des produits purs dans les concentrations qui viennent d'être calculées et en faisant ensuite le rapport des deux chromatogrammes.

L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle implique la certitude que tous les constituants du mélange ont bien été élués de la colonne, sans retenue importante de l'un quelconque d'entre eux.

II.8.4. Méthode des ajouts dosés:

Dans le chromatogramme, on ne considère que le ou les pics du ou des solutés que l'on veut doser. On mesure leur aire. Puis on ajoute au mélange une masse connue de l'un de ces solutés. Le nouveau chromatogramme montre un accroissement de l'aire, du pic de

cette substance. La différence entre les deux aires, ramenée à la masse ajoutée, permet de calculer le coefficient de proportionnalité K_i .

La méthode suppose une bonne linéarité de la réponse du détecteur, ce qui n'est pas toujours le cas. C'est un inconvénient principal.

II.8.5. Performances de l'analyse quantitative:

Si nous parlons exclusivement en termes de reproductibilité, en utilisant les méthodes de dépouillement automatique citées, on peut arriver à des valeurs d'écart de l'ordre de $\pm 0,25$ % au niveau de confiance 95%.

La précision, ou justesse, n'est pas obligatoirement aussi bonne, mais demeure très satisfaisante quand toutes les précautions qui ont été indiquées dans les paragraphes précédents sont prises.

Une telle reproductibilité n'est cependant pas atteinte dans l'analyse de traces, c'est-à-dire quand on veut doser des solutés, impuretés par exemple, présents en proportion inférieure à 2 ou 3% dans un mélange. Pour obtenir un signal suffisant, on est souvent obligé d'injecter des quantités relativement importantes d'échantillon et la trace se trouve prise dans la trainée de pics plus importants. Il est alors nécessaire de tenter d'inverser l'ordre de sortie des solutés en jouant sur les couples de polarité soluté-phase stationnaire.

II.8.6. Programmation de température:

Si les constituants de l'échantillon ont des volatilités très différentes, il est très difficile de choisir une température de colonne dans le cadre de la technique classique dite <isotherme>. Dans le meilleur des cas, les produits légers sortent très tôt, mal séparés, tandis que les plus lourds sortent de la colonne au bout d'un temps prohibitif sous la forme de pics très larges, conduisant à des analyses peu sensibles. La solution consiste à augmenter progressivement la température pendant la séparation.

Chapitre III

Analyse Du Gaz Naturel

III. Réalisation des objectifs:

Les échantillons ont été soumis à des analyses chromatographiques sur un chromatographe VARIAN 3800 équipés de trois Colonnes :

- Colonne 1 : HAYSEP R, longueur 12 feet, diamètre 1/8 en inox.
- Colonne 2: HAYSEP R, longueur 03 feet, diamètre 1/8 en inox.
- Colonne 3: MS 5A ; diamètre 1/8 en inox.
- Gaz vecteur: Hélium.
- Détecteur : TCD

Une optimisation des séparations chromatographiques a été réalisée pour l'identification des meilleures conditions opératoires. Ainsi toutes les conditions opératoires ont été ajustées de près afin de mieux apprécier un par un chaque paramètre à commencer par l'influence de la température, du débit de gaz vecteur, de la quantité injectée, de la taille des grains de la phase stationnaire et enfin la température du filament de détecteur. L'optimisation s'est effectuée sur la séparation du gaz naturel.

III.1. Effet de la température de la colonne sur le temps de rétention:

Nous avons réalisé (05) essais à débit constant (30 ml/min) en faisant varier la température allant de 80-110-130-150-160 °C en fonction d'augmentation de la chaîne carbonique, le temps de rétention pour chaque atome de carbone sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau.III.1: Effet de la température (T°C) de la colonne sur le temps de rétention (Tr)

T(c)°	1/T(c)°	Log Tr					
		C1	C2	C3	C4	C5	C6
80	0,0125	0,448	0,604	0,783	1,07	1,36	1,67
110	0,0091	0,438	0,562	0,71	0,884	1,14	1,39
130	0,0077		0,544	0,658	0,815	1,03	1,25
150	0,0067	0,431	0,434	0,627	0,761	0,94	1,14
160	0,0062	0,43	0,521	0,609	0,729	0,88	1,07

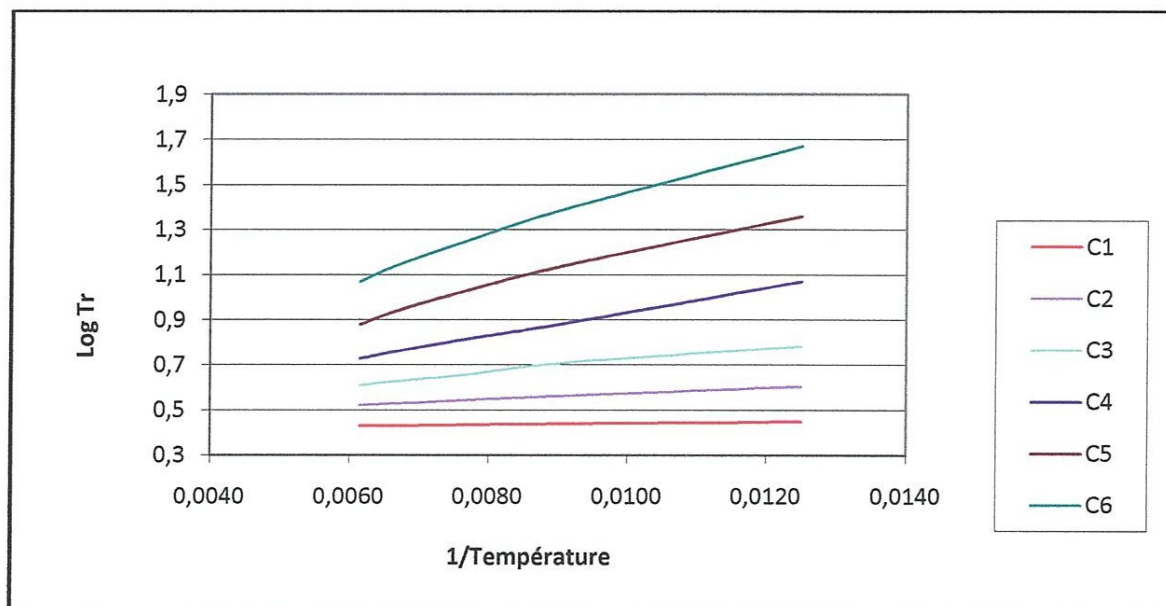


figure.III.1 : Evolution de log Tr en fonction de 1/température

Interprétation:

L'augmentation de la température est proportionnelle au nombre de carbone selon une relation logarithmique; $\log Tr = a n_c + b$, où ; n_c est le nombre de carbone. Il s'agit de Cinq analyses à différentes températures mais à chaque fois la température est maintenue constante.

III.2. Effet de la variation du débit sur le temps de rétention

L'essai a été réalisé à température constante (110C°) nous allons effectuer la séparation en faisant varier le débit de la phase mobile, Les débits étudiés sont: 20, 25, 28, 35, 40 ml/min. Le temps de rétention pour chaque atome de carbone sont regroupés dans le tableau 02. A partir de ces données nous allons pouvoir tracer la courbe.

Tableau. III.2 : Effet de la variation du débit sur le temps de rétention

Débit (ml /min)	Tr					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
20	2.654	5.412	9.117	12.533	15.054	18
25	2.467	4.929	8.508	11.871	14.658	17.825
28	2.412	4.829	8.383	11.733	14.5	17.579
35	2.312	4.516	7.962	11.266	13.983	17.604
40	2.258	4.35	7.787	11.083	13.804	17.1

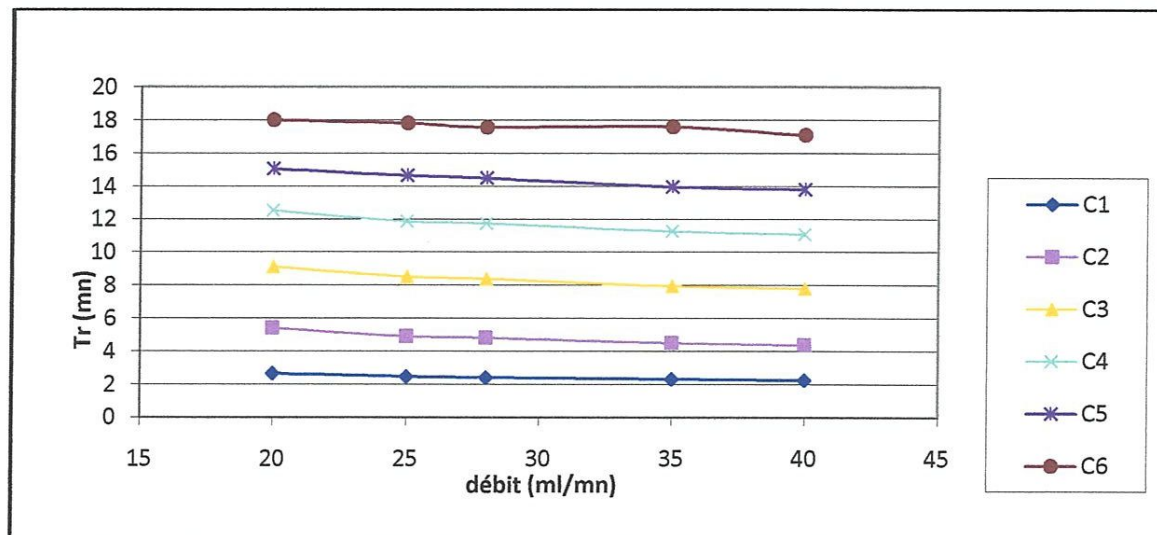


figure.III. 2 : Evolution du temps de rétention en fonction du débit

Interprétation:

L'augmentation du débit du gaz vecteur dans notre cas l'hélium fait diminuer le temps de rétention pour l'ensemble de composés carbonés de C₁ à C₆ d'une façon importante à cette variation, cette diminution est confirmée dans la figure III.2.

III.3. Effet de la variation de la quantité injectée sur le facteur de réponse

Nous avons réalisé des testes en prenant différentes quantités de gaz naturel allant de 0,25-0,5-1-1,5-3 ml, l'air de pic (facteur de réponse) de chaque constituant est représenté dans le tableau III.3.

Tableau. III. 3 : Effet de la variation de la quantité injectée sur le facteur de réponse

Quantité (ml)	L'air du pic					
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
0.25	5,06405721	4,04391217	3,5794406	3,18326984	2,86033801	2,1271048
0.5	5,2374432	4,23044892	3,81291336	3,54715912	3,12775252	2,40654018
1	5,40654018	4,54406804	4,17609126	3,83250891	3,39794001	2,70671778
1.5	5,57617313	4,74637728	4,37195403	4,0384612	3,54777471	2,90308999
3	5,89319731	5,08883394	4,76231087	4,50059321	3,87529283	3,2291697

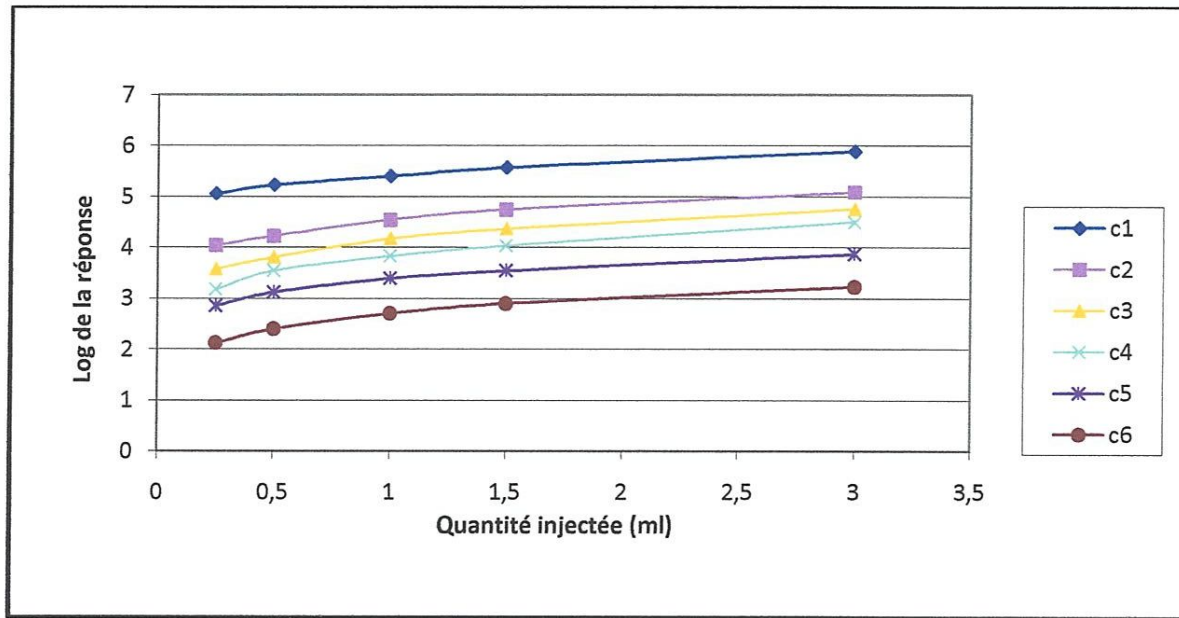


figure.III. 3 : Evolution de la réponse en fonction de la quantité.

Interprétation:

Le facteur de réponse évolue positivement au fur et à mesure que la quantité injectée de l'échantillon augmente.

III.4. Influence de la variation de la taille des grains pour le méthane:

On augmente la température de la colonne allons de 70-90-110-130, à chaque fois la température est maintenue constante, l'analyse se fait sur 02 chromosorb de tailles différentes (45-60) et (60-80). Le facteur de réponse pour le méthane de chaque taille est mentionné dans le tableau III.4.

Tableau. III. 4 : Effet de la variation de la taille des grains sur le facteur de réponse du méthane en fonction de la température

T(c)°	Facteur de réponse	
	45-60 mesh	60-80 mesh
70	362440	371381
90	382388	407759
110	398462	436447
130	422822	469917

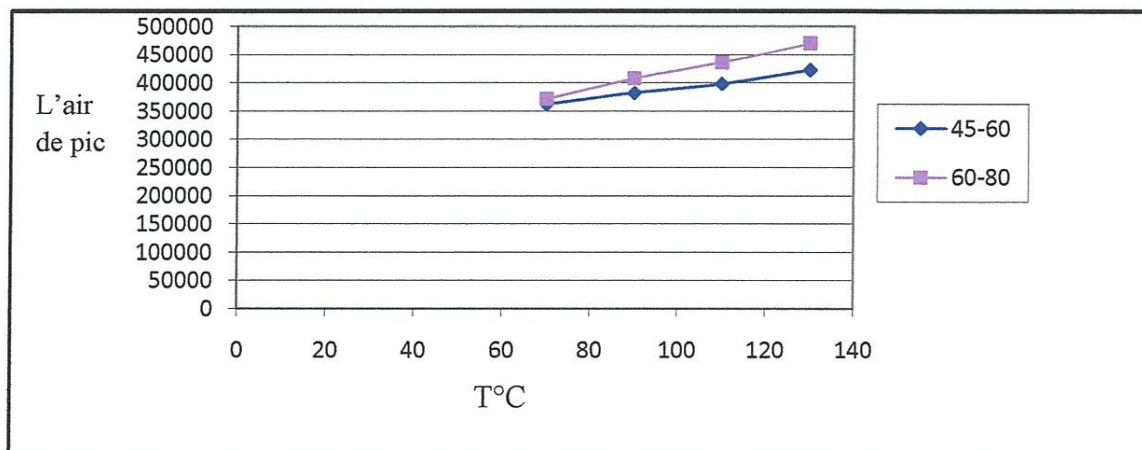


figure.III.4 : Variation de facteur de réponse du méthane en fonction de la température et la taille des grains

Interprétation:

Le facteur de réponse du méthane augmente au fur et à mesure que la température augmente. A noter que les grains de taille 60-80 mesh correspondent aux grains les plus fins.

III.5. Influence de la variation de la taille des grains pour l'éthane:

On augmente la température de la colonne allons de 70-90-110-130, à chaque fois la température est maintenue constante, l'analyse se fait sur 02 chromosorb de tailles différentes (45-60) et (60-80). Le facteur de réponse pour l'éthane de chaque taille est mentionné dans le tableau III.5.

Tableau. III.5 : Effet de la variation de la taille des grains sur le facteur de réponse d'éthane en fonction de la température

T(c)°	45-60 mesh	60-80 mesh
70	37227	43099
90	44012	50216
110	50780	56362
130	55524	61480

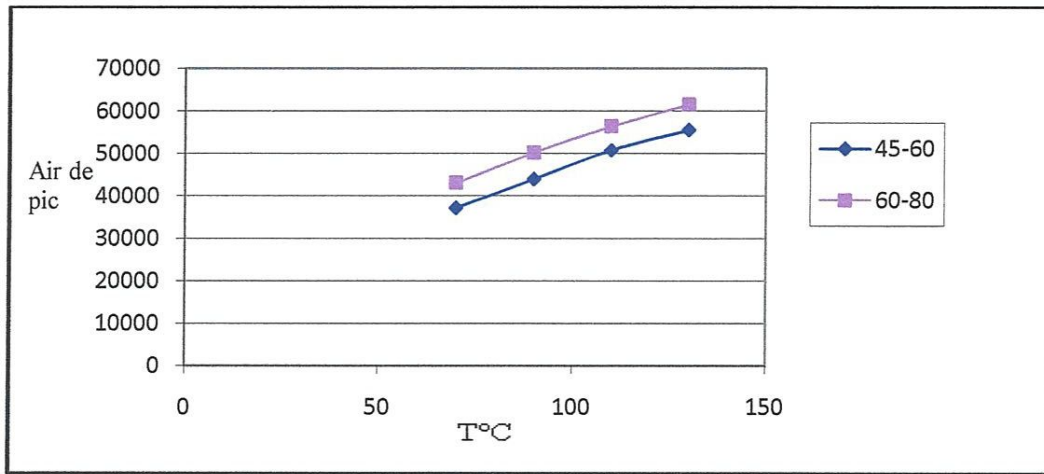


figure.III. 5: Variation de réponse d'éthane en fonction de la température et la taille des grains.

Interprétation:

Le facteur de réponse d'éthane augmente au fur et à mesure que la température augmente. A noter que les grains de taille 60-80 mesh correspondent aux grains les plus fins que ceux de taille 45-60.

III.6. Influence de la température du filament de détecteur:

La réalisation des testes de séparation du gaz naturel se fait en augmentant la température du filament du détecteur à chaque analyse en relève l'air de pic pour chaque atome de carbone.

Tableau. III.6 : Effet de la température du filament (T_f °C) de détecteur sur le facteur de réponse

T_f (c)°	L'air du pic					
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
148	4,5563025	3,55906833	3,05728564	2,74429298	2,12057393	2,70243054
168	4,58146039	3,68331726	3,26458173	2,89320675	2,39093511	2,8286599
188	4,76771971	4,16465022	3,7451529	3,12839927	2,85308953	3,20466251
208	5,32526109	4,4547839	4,03722723	3,65810684	3,14176323	3,5594278
218	5,4552424	4,58824929	4,16235527	3,77735431	3,26007139	3,67320528
228	5,52236858	4,65941224	4,23514954	3,85394145	3,33785843	3,74616696

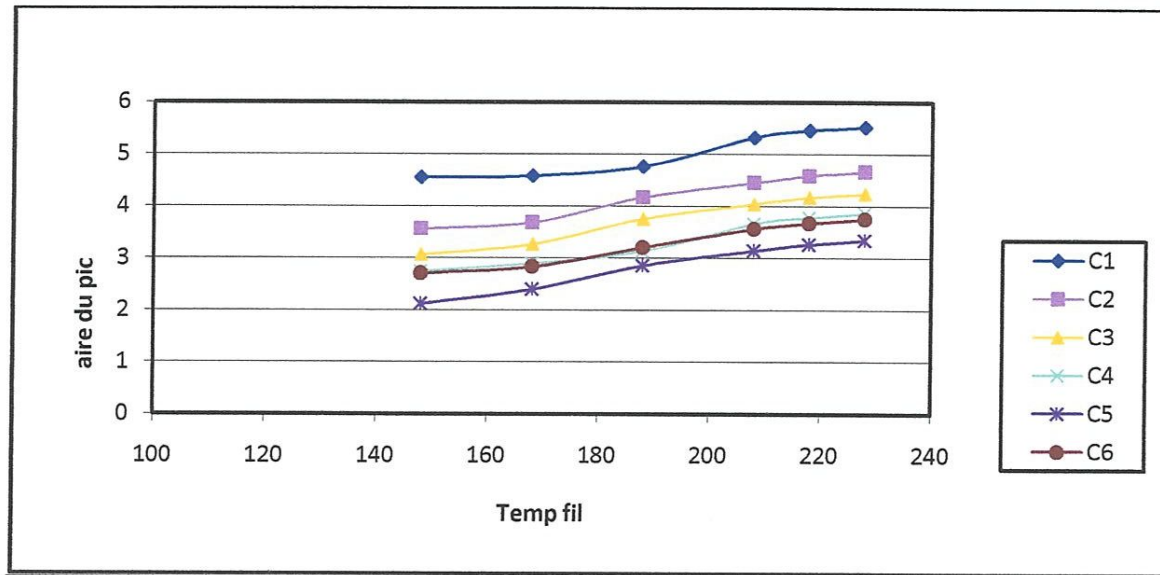


figure.III. 6 : Evolution de la température du filament du détecteur en fonction de facteur de réponse

Interprétation:

Le facteur de réponse évolue positivement au fur et à mesure que la température augmente



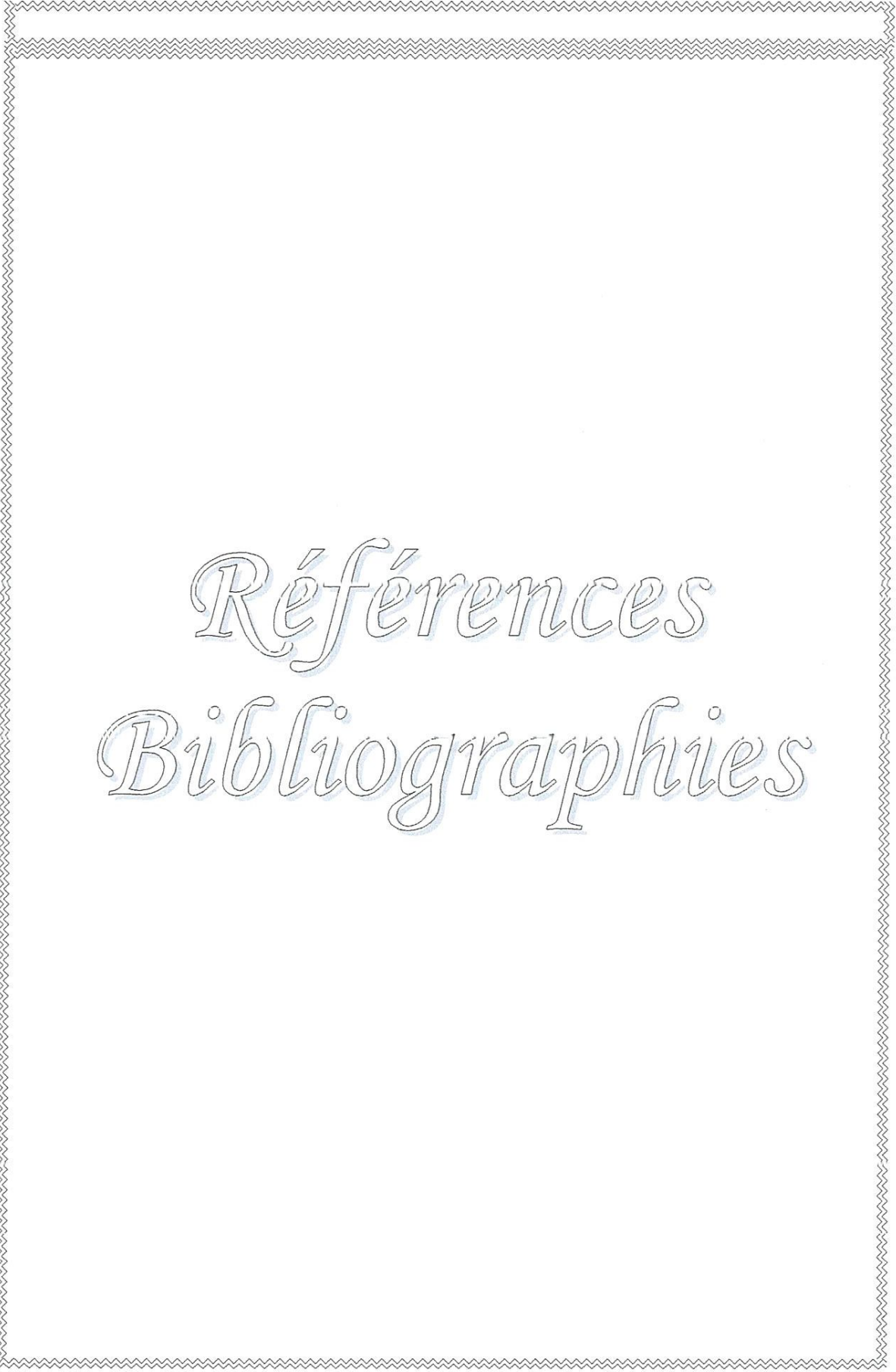
Conclusion

L'importance du gaz naturel en tant que source d'énergie et de matière première pour la production de substances organiques n'est pas à démontrer.

La chromatographie est une technique très avancée et très fiable pour la détermination des constituants de n'importe quel mélange et en particulier les produits de gaz naturel.

La connaissance des performances du chromatographe est une étape très importante pour le bon paramétrage de l'analyseur. Ainsi avant toute analyse une optimisation des conditions opératoire est nécessaire.

Les travaux réalisés ont permis de choisir au mieux les meilleures conditions opératoires qui se résument comme suit : une température comprise entre 80 et 160 °C avec une mention spéciale pour 110°C ; un débit situé entre 20 et 40 ml/min avec une mention spéciale pour 28 ml/min ; une quantité d'échantillons comprise entre 0.25 et 3 ml avec une mention spéciale pour 1 et 1.5 ml/min; une taille des grains situé entre 45-60 et 60-80 mesh avec une mention spéciale pour 60-80 mesh et enfin une température du filament de l'injecteur situé entre 148 et 228 °C avec une mention spéciale pour 208°C.



Références
Bibliographies

Références Bibliographiques:

- 1) Chimie organique industrielle K.Weissermel ; H.J. ARPE edition Masson (1981).
- 2) Obtention d'un gaz traité répondant aux spécifications exigées Traitements et analyses ; mémoire d'ingénieur par Trad Riad et Fares Aisset sous la direction de prof. R.OUMEDDOUR et S.NIGRI, université Guelma (2004).
- 3) Manuel pratique de la chromatographie en phase gazeuse. Tranchant.Jeaun ; 1995, 4ème édition par MASSON.
- 4) Chromatographie par D.R BROWNING EDIT MASSON et cie (1971).
- 5) Technique de l'ingénieur.
- 6) BASIC GAZ CHROMATOGRAPHY ; by Harold M.MCNair and Ernest J.Bonelli; édité par varian arograph.Traduit par AROGRAPH France S.A.