

Collège des Sciences et Technologie pour l'Energie et l'Environnement - STEE

Campus de la Côte Basque

Licence Physique-Chimie

Mise au point d'une méthode d'analyse par chromatographie en phase gazeuse du mélange ternaire équimolaire de n- pentane, n-heptane et n-décane

Passicot Baptiste

**Stage effectué du 3 avril au 8 juin 2018 au
Laboratoire Fluides Complexes et Réservoirs (LFCR)
sous la direction scientifique de Mr Bataller Henri**



*« Le présent rapport constitue un exercice pédagogique qui ne peut en aucun cas engager la
responsabilité de l'Entreprise ou du Laboratoire d'accueil »*

Sommaire

Remerciements	2
Introduction.....	3
I. Le Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs (LFCR)	4
1) Historique	4
2) Présentation	4
II. Pré-requis	6
1) La thermodiffusion	6
2) Le projet SCCO.....	6
3) La Chromatographie en Phase Gazeuse	7
4) Exploitation d'un chromatogramme	9
5) Méthode de l'étalon interne	11
III. Résultats obtenus	12
1) Bilan du matériel déjà présent	12
2) Matériel et produits chimiques achetés pour l'étude.....	14
3) Choix du solvant et de la colonne	17
4) Etalon interne	21
5) Programme d'analyse	22
6) Droites d'étalonnage	23
Conclusion	28
Bibliographie.....	29
Annexes	30

Remerciements

Je remercie mon maître de stage Mr Henri Bataller de m'avoir accueilli au sein de son équipe du Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'UPPA, et permis d'effectuer mon stage de 3^{ème} année de Licence Physique-Chimie.

Je remercie aussi les autres membres de l'équipe, Fabrizio et Loreto, qui ont facilité mon intégration dans le groupe.

Je remercie aussi Mr Thierry Pigot, Professeur au collège STEE, pour tous ses conseils et sa patience à répondre à nos questions.

Je remercie aussi Mme Bossuet-Planté Sabine, technicienne au collège STEE, et qui nous a facilité la prise en main du chromatographe.

Je remercie aussi Mme Florence Niquet, responsable de la 3^{ème} année de Licence et aussi mon Professeur référent au collège STEE, pour son suivi.

Je tenais finalement à remercier le Centre National d'Etudes Spatiales qui a financé cette étude, permettant que le stage se déroule dans de très bonnes conditions.

Introduction

Dans l'industrie du pétrole et du gaz, une évaluation précise de la distribution initiale (pré-exploitée) des hydrocarbures dans les couches souterraines et dans les sédiments est un des pré-requis nécessaires pour une exploitation réussie d'un puit. Ce n'est pas un travail simple étant donné que les fluides pétroliers sont des mélanges très complexes, composés d'une grande variété d'espèces chimiques, et confinés dans un milieu poreux sous haute pression. La distribution des espèces chimiques dans un réservoir est influencée par plusieurs phénomènes [1, 2]; traditionnellement la ségrégation gravitationnelle a été supposée être la plus importante, du moins dans un réservoir fermé sans convection. Plus récemment, la thermodiffusion a été considérée comme étant un autre phénomène pouvant influencer majoritairement la distribution initiale des espèces chimiques [1, 2].

La thermodiffusion, parfois appelée thermophorèse ou effet Soret dans les phases denses, est un phénomène qui a été découvert il y a plus de 100 ans [3] et observé dans les mélanges gazeux, liquides et même solides, quand ils sont soumis à un gradient de température. Dans un environnement absent de convection, l'application d'un gradient de température produit un gradient de concentration dans un mélange, les espèces chimiques migrant soit vers le côté chaud soit vers le côté froid. Cette séparation a lieu aussi dans les milieux poreux, et il a été montré que le milieu poreux a un effet négligeable sur l'amplitude de la thermodiffusion, et par conséquent les mesures de thermodiffusion en milieu libre peuvent être utilisées pour les applications pétrolières [1, 2].

La thermodiffusion a lieu dans la plupart des réservoirs car les fluides en place, sur des périodes géologiques, sont soumis à un gradient thermique vertical d'approximativement 0.03K/m [1, 2]. De plus, les fluides sont confinés dans des milieux poreux peu perméables ce qui évite la convection. Dans certains réservoirs de gaz ou de pétrole, il a même été mis en évidence que la thermodiffusion peut-être plus importante que la ségrégation gravitationnelle [1, 2] et par conséquent ne doit pas être négligée lors de l'évaluation de la distribution initiale des hydrocarbures dans un réservoir.

Henri Bataller, Maître de Conférences au laboratoire, étudie depuis plus de 10 ans le phénomène de thermodiffusion dans des fluides modèles en condition de réservoirs. Il a contribué notamment à développer des méthodes optiques pour la mesure de coefficients de diffusion et de thermodiffusion de mélanges binaires et ternaires. Il est également impliqué dans le projet international "Soret Coefficient measurements of Crude Oil" (SCCO), dont l'objectif principal est de mesurer en conditions de microgravité les coefficients de thermodiffusion de mélanges multiconstituants d'intérêt pétrolier. Des mesures au sol sont également envisagées afin de les confronter avec les mesures faites dans l'espace. Les mélanges retenus dans le projet SCCO se sont avérés difficiles à analyser optiquement. Mr Bataller était intéressé par la mise au point d'une méthode d'analyse des mélanges du projet par chromatographie en phase gazeuse (CPG), tout spécialement pour l'analyse du mélange ternaire équimolaire de n-pentane, n-heptane et n-décane. La technique de la CPG n'était pas une compétence encore acquise dans l'équipe de Mr Bataller. Sous forme de stage, Mr Bataller m'a proposé de mettre au point un protocole d'analyse par CPG du ternaire, avec comme contrainte de le faire avec l'équipement déjà présent sur le site de la Côte Basque du Collège des Sciences et Technologie pour l'Énergie et l'Environnement de l'Université de Pau.

Dans la première partie du rapport le laboratoire dans lequel le stage s'est déroulé sera présenté. Dans la deuxième partie, quelques rappels pour une bonne compréhension du rapport seront faits. La troisième partie est consacrée à l'exposé des résultats obtenus.

I. Le Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs (LFCR)

1) Historique

Le Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs est issu d'une série de regroupements d'équipes de recherche qui se sont déroulés entre les années 2000 et 2010 [4]. En 2000, la fusion de deux anciens laboratoires de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour a provoqué la création d'une Unité Mixte de Recherche qui a pu à son tour concrétiser le partenariat qu'entretenaient les divers acteurs du laboratoire avec la société ELF AQUITAINE, connue aujourd'hui sous le nom de TOTAL.

En 2007, le laboratoire a voulu se diversifier et créer le développement d'une thématique « Géomécanique » sur le site d'Anglet afin de concrétiser les projets l'associant à TOTAL au sein de l'IPRA.

Le laboratoire était donc à la base centré sur l'étude des fluides pétroliers mais l'apparition de projets portant sur les milieux poreux et la genèse des réservoirs géologiques l'a conduit à devenir le « Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs- LFC-R » en janvier 2011 puis LFCR en janvier 2016.

2) Présentation

Sous la direction actuelle de Guillaume Galliéro, le LFCR est un laboratoire de taille moyenne (environ 90 personnes) spécialisé dans la thermodynamique des fluides complexes en lien avec la production de pétrole et de gaz, la géo-mécanique et la géologie des réservoirs où se trouvent ces fluides. On compte environ 2 millions d'euros de ressources propres par an. [4]

Cette UMR est organisée en quatre équipes de recherche :

- « Interfaces et systèmes dispersés » dirigée par Daniel Broseta
- « Propriétés thermophysiques » dirigée par Hervé Carrier
- « Géomécanique et Milieux poreux » dirigée par David Grégoire
- « Caractérisation des Réservoirs géologiques » dirigée par Daniel Brito

mais aussi deux axes transverses :

- « Imagerie » dirigé par Peter Moonen
- « Approches multi-échelles » dirigé par Guillaume Galliéro

A noter que le LFCR est membre de la fédération de recherche Institut Pluridisciplinaire de Recherches Appliquées (IPRA) et membre fondateur de l'institut Carnot ISIFoR (Institute for the Sustainable Engineering of Fossil Resources).

ORGANIGRAMME 2018 - LFCR

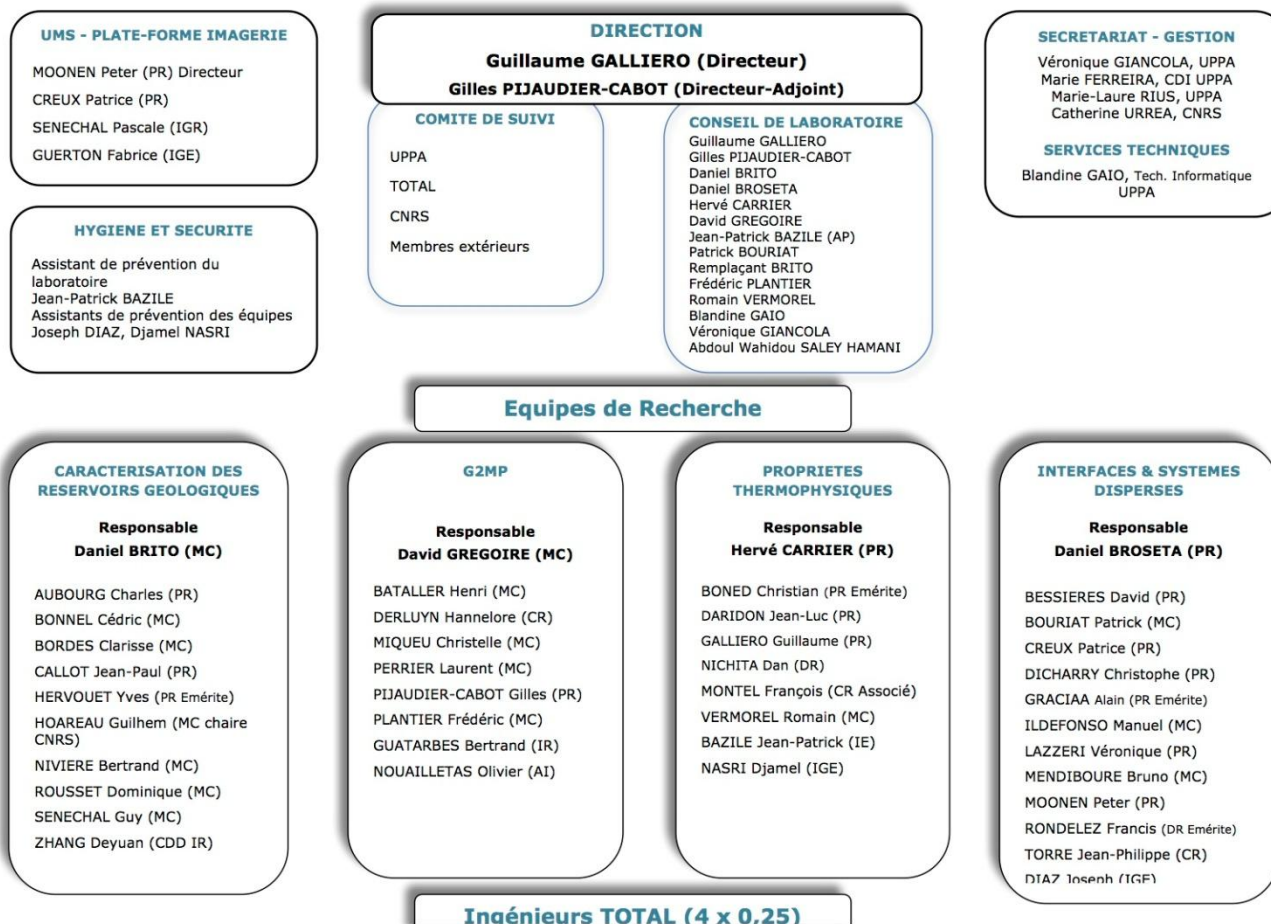


Figure 1 : Organigramme 2018 du LFCR [4]

II. Pré-requis

1) La thermodiffusion

Lorsqu'un gradient de température est appliqué à un mélange fluide initialement homogène, il se produit un gradient de concentration en l'absence de convection. Il en résulte une migration sélective des composés chimiques soit vers le côté froid soit le côté chaud. Ce phénomène est appelé thermodiffusion ou effet Soret. La séparation relative du composé i que l'on peut obtenir est caractérisée par le coefficient Soret noté S_{Ti} . Plus précisément, compte tenu de l'expansion thermique, le gradient de température génère un gradient de densité. L'effet Soret, qui induit un gradient de concentration, vient modifier le gradient de densité. En fonction de l'orientation relative du gradient de densité par rapport au champ de gravité, de la convection peut se produire sur Terre.

Il existe deux familles de montages expérimentaux pour étudier l'effet Soret: les colonnes de thermogravitation qui mettent à profit la convection et les cellules Soret dans lesquelles, à l'état stationnaire, le seul mécanisme de transfert thermique est la conduction. Bien que des progrès aient été faits dans la précision des mesures des coefficients de thermodiffusion, ils restent limités au cas des mélanges binaires et à la pression atmosphérique [3]. Récemment des mesures ont été effectuées sur des mélanges ternaires [3] et sous haute pression [3]. Comme il n'est pas possible d'étudier expérimentalement tous les mélanges, la modélisation du phénomène reste capitale. Malgré des efforts faits en simulation numérique et en modélisation [3], du travail reste à faire pour pouvoir prédire le comportement des fluides pétroliers en conditions de réservoirs. Les raisons pour lesquelles nous en sommes là aujourd'hui sont à attribuer à : (i) la difficulté à analyser ou modéliser le phénomène pour des fluides multiconstituants et (ii) l'amplitude petite du phénomène en conditions normales de laboratoire et son extrême sensibilité à la convection. Ce dernier point peut-être amélioré en effectuant des expériences en condition de microgravité [2]. Pour une description plus détaillée du phénomène, modélisation et principaux résultats expérimentaux obtenus à la date d'aujourd'hui, nous renvoyons le lecteur à la référence n°3 et les références qui sont citées dedans.

2) Le projet SCCO

Le projet "Soret Coefficient measurements of Crude Oil" (SCCO) a été mis au point afin de produire des données de référence de coefficients de thermodiffusion pour le développement et la validation des modèles théoriques. L'objectif principal était de mesurer les coefficients de thermodiffusion de six mélanges fluides multiconstituants d'intérêt pétrolier, sous haute pression en utilisant un montage expérimental embarqué dans le satellite chinois SJ-10 [1, 2]. Le projet SCCO est le fruit d'un partenariat unique entre l'Agence Spatiale Européenne et le Centre National des Sciences Spatiales Chinois renforcé par la collaboration d'universités françaises (Université de Pau et des Pays de l'Adour, Université Paris-Sud et le CNRS), d'Espagne (Université de Mondragon et Université Complutense), du Royaume-Uni (Imperial College de Londres), de Chine (Académie des sciences chinoise), du groupe pétrolier français (TOTAL) et du groupe pétrolier chinois (PETROCHINA, RIPED).

Les expériences de thermodiffusion en conditions de microgravité ont été réalisées en avril 2016. Après un lancement réussi, suivi d'un vol en orbite de 12 jours et récupération des échantillons, seulement deux cellules se sont avérées exploitables [2]. Une contenait un mélange ternaire équimolaire de n-pentane, n-heptane et n-décane et l'autre un condensat composé de méthane, n-pentane, n-heptane et n-décane. Les analyses des échantillons ont été faites par CPG dans les laboratoires de RIPED à Pékin. Les résultats du mélange quaternaire sont en accord avec les simulations numériques effectuées dans le cadre du projet SCCO. Cependant, le désaccord pour le mélange ternaire nous a motivé pour effectuer des mesures expérimentales supplémentaires sur Terre.

Des études préliminaires au sol ont montré que les méthodes optiques n'étaient pas adaptées à l'analyse du mélange, compte tenu d'un faible facteur de contraste optique. Les équipes au sol ont pensé à combiner la technique de la colonne de thermogravitation avec une analyse par CPG (tout comme pour les échantillons qui ont volé) des séparations produites dans la colonne. Comme étape préliminaire, il est important de mettre au point un dispositif expérimental et une procédure d'analyse. Ce sont les objectifs de mon stage.

3) La Chromatographie en Phase Gazeuse

La chromatographie est une méthode physico-chimique permettant la séparation et de dosage de composés chimiques ou biochimiques en phase gazeuse ou liquide. C'est une technique basée sur la différence d'affinité des espèces entre deux phases non-miscibles, une stationnaire et l'autre mobile. [5]

En CPG, le principe est le suivant : une phase mobile gazeuse (dit gaz vecteur) entraîne le mélange à analyser à l'état vapeur dans la colonne chromatographique. Les interactions se font entre la phase stationnaire et les solutés. Les constituants sortiront de la colonne les uns après les autres si leurs affinités avec la phase stationnaire sont différentes. Un ensemble détecteur, amplificateur, intégrateur livrera le résultat sous forme d'une succession de pics constituant le chromatogramme du mélange.

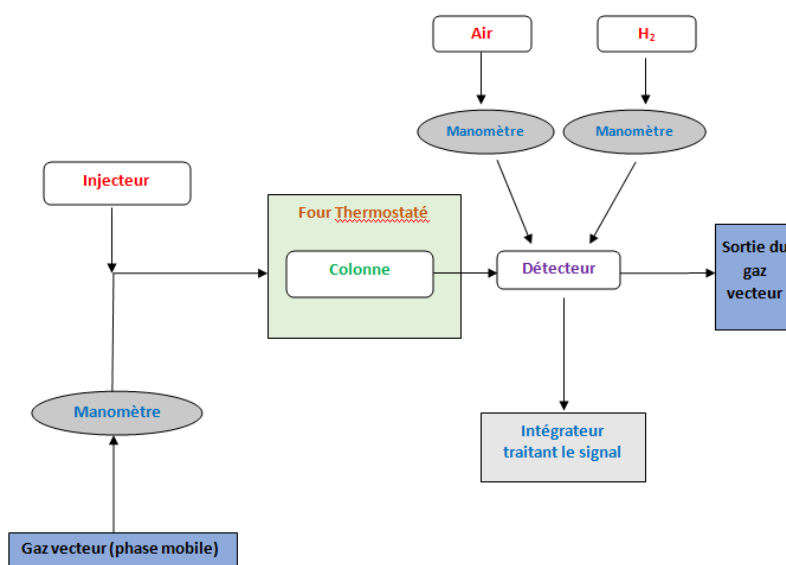


Figure 2 : Principe de fonctionnement de la CPG

La CPG est une méthode analytique souvent utilisée mais présente certains inconvénients. En effet seulement 20% des produits organiques sont analysables (obligation de passer les composés à l'état gazeux, or certains ont un point d'ébullition très élevé et certaines colonnes ne supportent pas de telles températures) et les interactions ne se font qu'entre la phase stationnaire et le soluté. Trois parties importantes se retrouvent dans la CPG : l'**injecteur**, la **colonne** et le **détecteur**.

a) L'injecteur :

Il permet de porter l'échantillon à l'état de vapeur et de l'amener en tête de colonne. On trouve différents injecteurs avec différents modes d'injection selon la colonne que l'on utilise. En effet, pour les colonnes remplies (colonne utilisée dans cette étude), on introduit en général un volume de solution à analyser de 1 μ L.

Cependant, il est souvent préférable de ne pas prendre le risque de saturer la colonne, c'est pourquoi on peut utiliser un injecteur à diviseur de flux. Cet injecteur permet en fait de n'injecter qu'une infime partie du mélange à analyser (environ 1% de l'échantillon introduit dans l'injecteur). Ce type d'injecteur fonctionne donc suivant deux modes (avec division = **mode split** / sans division = **mode splitless**). Le split correspond donc à un ratio entre la partie réellement injectée dans la colonne et celle dirigée vers l'extérieur de l'appareil. En mode split, on balaie la chambre d'injection avec un appoint de gaz vecteur pour dévier hors de la colonne la majeure partie de l'échantillon qui vient d'être vaporisée. [5, 6, 7]

b) La colonne :

C'est la partie essentielle du chromatographe. Il existe deux types de colonnes : les **colonnes remplies** et les **colonnes capillaires**. Elles n'ont pas les mêmes performances et la phase stationnaire n'est pas déposée de la même façon suivant la colonne utilisée. Une colonne remplie se présente sous la forme d'un tube en acier de diamètre 3,18 mm ou 6,35 mm et de 1 à 3 mètres de long dont la paroi interne est traitée pour éviter d'éventuels effets catalytiques sur l'échantillon. Enfin, le débit de gaz vecteur (ici de l'azote) varie de 10 à 40 mL/min. [5]

Afin que les composés passent à l'état gazeux dans la colonne, cette dernière est placée dans un four à température régulée, température qui dépend de la température maximale supportée par la colonne, des points d'ébullition et du degrés de séparation des composés. [5,6]

On a la règle suivante : $T^{\circ}\text{ébullition du composé le moins volatil} < T^{\circ}\text{four} < T^{\circ}\text{ébullition de la phase stationnaire}$

Avec une colonne remplie, la phase stationnaire est déposée sur grains de support poreux (diamètre=0,2 mm). Ces grains sont le plus souvent issus de silicates fossiles dont le squelette est chimiquement comparable à de la silice amorphe [8]. L'un des plus connus porte le nom de « Chromosorb ». Ainsi, pour les colonnes remplies, plus de 50 phases stationnaires commerciales peuvent être choisies ; elles sont composées de molécules de masses molaires très variables et sont utilisables entre une température minimum et une température maximum. Les phases stationnaires actuelles peuvent être réparties en trois catégories de polarité croissantes : les *polysiloxanes*, les *polyéthylèneglycols* et les *liquides ioniques*.

c) Le Détecteur à Ionisation de Flamme (FID : Flame Ionization Detector) :

C'est un détecteur universel pour les composés organiques et il est insensible aux composés inorganiques.[5] Le courant gazeux provenant de la colonne arrive au niveau d'un petit brûleur dont la flamme est alimentée par un mélange d'hydrogène et d'air.

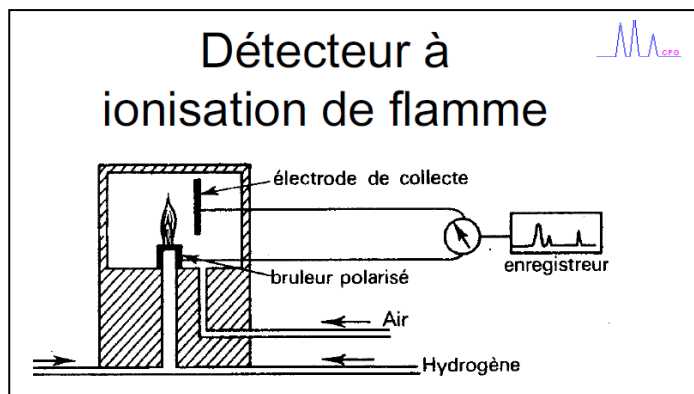


Figure 3 : Schéma du détecteur FID [5]

L'éluat pénètre dans la flamme ; la combustion des composés organiques via cette flamme produit des ions qui provoquent un courant entre deux électrodes : une électrode de collecte portée à un potentiel positif et une autre électrode placée à l'extrémité du brûleur et portée à un potentiel négatif. Enfin, ce courant est amplifié puis transformé en tension par un électromètre, tension qui sera par la suite enregistrée et qui constituera le signal. [5]

Le FID doit être stable (pas d'oscillation de la ligne de base) et doit fournir la même réponse pour un même composé dans les mêmes conditions opératoires (répétabilité).

4) Exploitation d'un chromatogramme

Un chromatogramme est une courbe qui traduit la variation au cours du temps d'un paramètre relié à la concentration ou à la quantité du soluté en sortie de la colonne. Le temps est porté en abscisse (l'origine du temps correspondant à l'introduction de l'échantillon dans le système d'injection) alors que la réponse du détecteur est portée en ordonnée. La ligne de base correspond à la réponse du détecteur en dehors de tout passage de soluté. On dira qu'une séparation entre deux composés sera bonne et complète lorsque le chromatogramme présentera deux pics revenant chacun à la ligne de base. [6]

Un constituant sera caractérisé par son **temps de rétention t_R** qui représente le temps écoulé entre l'instant de l'injection et celui qui correspond sur le chromatogramme au maximum du pic qui lui est lié. [6] Le temps de rétention est indépendant de la quantité de soluté injectée. Le but de nos analyses était dans un premier temps de séparer les composés du mélange afin dans un deuxième temps de pouvoir les doser.

Un constituant non retenu sortira de la colonne au temps t_M appelé **temps mort**.

Le schéma suivant illustre cela avec un chromatogramme simplifié de deux composés notés 1 et 2.

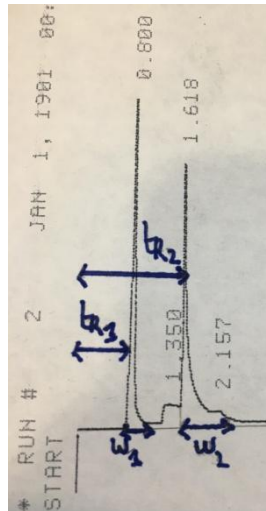


Figure 4 :Exemple de chromatogramme obtenu dans cette étude où l'on peut voir les pics caractéristiques du pentane et de l'heptane

La qualité du chromatogramme peut-être quantifiée avec le concept de **résolution**. donné par la relation:

$$R_s(1/2) = 2 \times \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_2 + w_1} \quad (1)$$

où $R_{1/2}$ donne la résolution entre les composés 1 et 2, t_{Ri} le temps de rétention du composé i et w_i la largeur à la base du pic du composé i. La résolution dépend de la finesse des pics et de l'écartement relatif entre les sommets des pics. Comme on peut le voir sur la figure 5, plus la résolution est proche ou supérieure à 1,5, meilleure sera la séparation. Cependant, il faut faire attention à ce que la résolution ne soit pas trop élevée car pour des valeurs de R beaucoup plus grande que 1,5 le temps de la séparation devient inutilement long. Il faut donc en quelque sorte trouver un juste milieu.

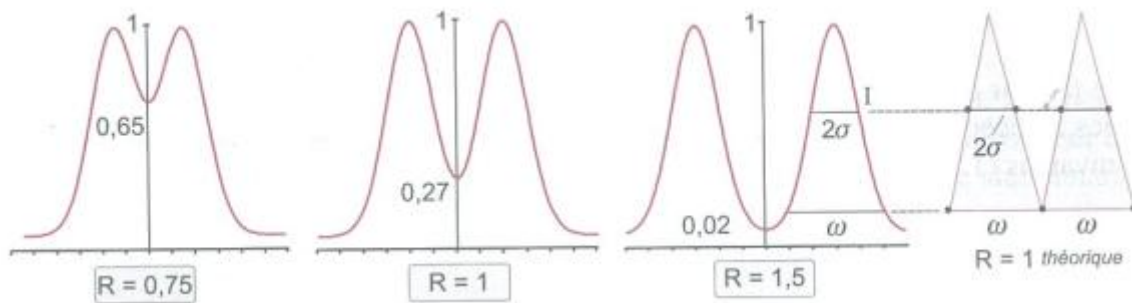


Figure 5: Facteur de résolution [6]

5) Méthode de l'étalon interne

Les aires des pics des produits à quantifier sont comparées avec celle d'un composé de référence appelé *étalon interne*, introduit à une concentration connue dans l'échantillon [6]. Pour une gamme de concentrations données et ayant préalablement calibré les rapports des surfaces en fonction de la concentration du composé i que l'on cherche à doser, pour un échantillon donné il suffit par la suite d'estimer le rapport des surfaces du pic du composé i et du pic de l'étalon interne pour estimer la concentration du composé. La méthode suppose une réponse linéaire entre le rapport des surfaces et la concentration du type :

$$\frac{A_i}{A_E} = a_i \times C_i \quad (2)$$

avec a_i le coefficient de réponse pour i et donné par la calibration. Cette méthode générale et reproductible exige un bon choix de l'étalon interne. En effet, :

- il doit être pur et ne pas se trouver initialement dans l'échantillon
- son pic d'élution doit être bien résolu par rapport à tous les autres pics formant le chromatogramme
- son temps de rétention doit être proche de ceux des solutés à doser
- sa concentration doit être proche ou supérieure à celle des autres solutés afin d'être dans les conditions d'une réponse linéaire du détecteur
- il doit avoir des propriétés physiques et chimiques proches de celles des composés de l'échantillon
- il doit être inerte vis-à-vis des composés de l'échantillon

Le point fort de cette méthode est de ne pas avoir besoin d'une reproductibilité parfaite des injections ce qui permet de faire des injections manuelles si l'appareil ne possède pas d'injecteur automatique.

III. Résultats obtenus

1) Bilan du matériel déjà présent

- Nous avons utilisé le chromatographe du site de la Côte Basque du collège STEE de référence 4890 D de chez Agilent Technologie, et principalement dédié aux TP de Chimie de la Licence de Physique-Chimie. Le collège n'a jamais fait l'acquisition du module de split, nous obligeant à diluer les échantillons dans un solvant afin de ne pas saturer le détecteur lors des analyses. Aussi le module supplémentaire de cryogénisation des échantillons n'a jamais été acheté, par conséquent, grâce au système de refroidissement par ventilation de l'appareil, la température minimale que nous pouvions atteindre est de 30°C
- Un intégrateur de référence HP 3396C de chez Agilent Technologie est relié par des câbles au chromatographe. Les chromatogrammes sortent imprimés sur papier au fur et à mesure de la séparation. Le papier défile à la vitesse de 1cm/min. Sur le rapport en fin de séparation il est indiqué aussi le temps de rétention, la largeur des pics à la base et la surface des pics.



Figure 6: Façade avant du Chromatographe 4890 D de chez Agilent et de son intégrateur tous deux placés sous une sorbonne dans le laboratoire

- La colonne initialement en place était une colonne remplie du type Carbowax de chez Supelco. Sa phase stationnaire est du Carbowax qui est un des représentants les plus connus de la famille des polyéthylène-glycols [9]. Nous avons commencé nos tests avec cette colonne. Sur le tableau suivant nous reportons les caractéristiques principales de la colonne et sur la figure 7 nous donnons une photo de la colonne.

Type de colonne	Carbowax
Nature de la phase stationnaire	Polyéthylène glycol
Grains de support	Chromosorb (silice amorphe)
Tube	Acier inoxydable
Polarité	Polaire
Longueur (m)	2
Diamètre interne (mm)	3,2
Températures d'utilisation	30°C à 225 °C
Domaine(s) d'utilisation	glycols, solvants, impuretés organique, acides gras, parfums, arômes

Tableau 1 : Caractéristiques de la colonne Carbowax [10]

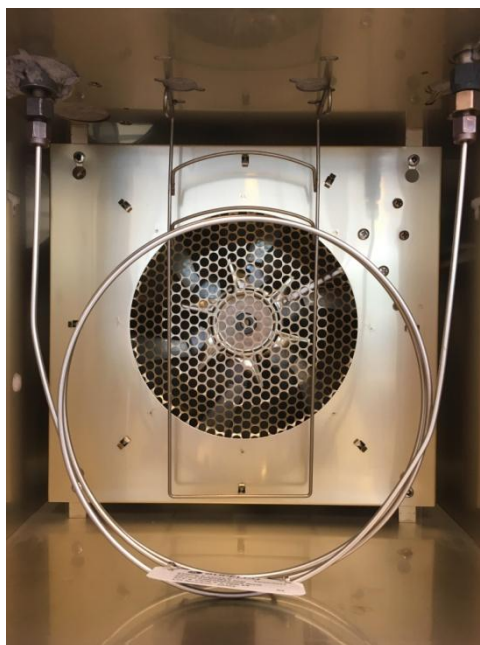


Figure 7: Colonne Carbowax et ventilateur du four permettant la régulation et l'homogénéisation de la température dans le four

- Le gaz vecteur utilisé est de l'azote. Il était conditionné sous pression et dans une bouteille placée à l'extérieur du bâtiment.
- Pour alimenter la flamme du détecteur il y avait à notre disposition de l'hydrogène et de l'air sous pression. La bouteille d'H₂ était placée aussi à l'extérieur du bâtiment. Par contre la bouteille d'air était à côté du chromatographe dans le laboratoire.
- Des manomètres en sortie des bouteilles et des manomètres en entrée du chromatographe étaient présents. Egalement des capillaires de connexion entre les bouteilles et le chromatographe étaient présents. Des vannes de sécurité pour tous les gaz avaient été placées dans les circuits.

La notice de mise en marche et d'arrêt du chromatographe est donnée dans l'annexe 1.

2) Matériel et produits chimiques achetés pour l'étude

- Du normal pentane (nC5), normal heptane (nC7) et normal décane (nC10) ont été achetés. Le tableau suivant récapitule quelques propriétés des trois alcanes étudiés :

Composé	nC5	nC7	nC10
Masse molaire (g/mol)	72,15	100,21	142,29
Densité (g/L)	626	684	730
Température d'ébullition (°C)	36	98	174
Fournisseur	Chem-Lab	Sigma Aldrich	Sigma Aldrich
Pureté	> 99%	> 99%	> 99%

Tableau 2: Masse molaire, densité, température d'ébullition et fournisseur des composés étudiés pendant le stage

- Nous avons utilisé des petits flacons de 2 mL pour préparer les échantillons et les diluats avant injection. Nous avons le choix entre des bouteilles avec des bouchons à vis (Sigma-Aldrich, référence 29654-U) ou des bouteilles avec bouchons à sertir (Fisher Scientific, références 10326042 et 11595864). Une pince pour sertir les bouchons a été achetée (Fisher Scientific, référence 11757577).



Figure 8: Vial avec son bouchon à visser (en haut à gauche), vial avec son bouchon à sertir (en haut à droite) et pince permettant de sertir

- Nous avons utilisé une micropipette 10-100 μL (Labbox, référence EASD-10P-001), une micropipette 100-1000 μL (Labbox, référence EASD-1K-001) et une micropipette 500-5000 μL (Labbox, référence EASD-5K-001) pour le prélèvement des liquides. Des pointes adaptées ont été commandées. Chaque jour la calibration a été vérifiée par des pesées d'eau pure prélevée au laboratoire et en suivant la procédure indiquée dans la notice fournie.

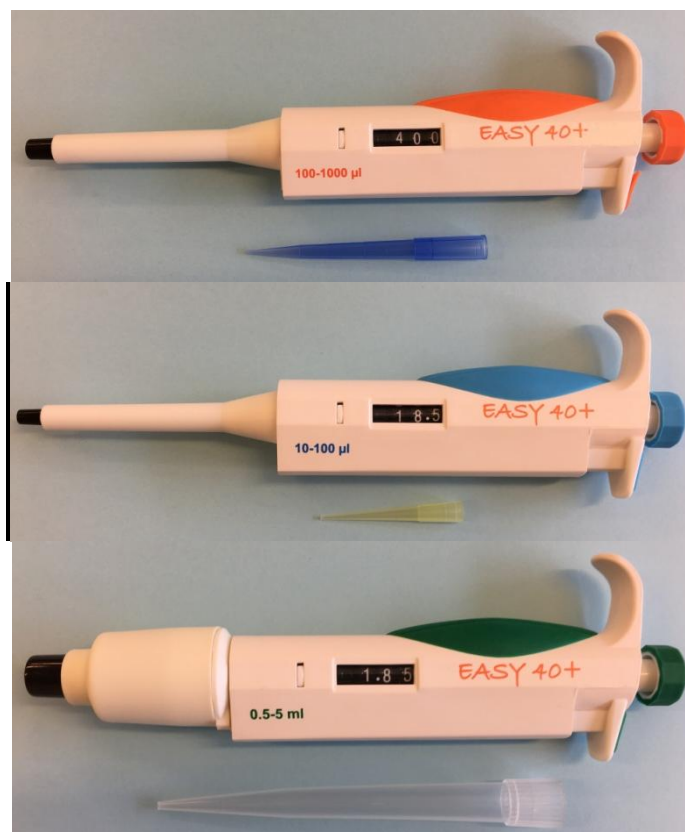


Figure 9: Les différentes micropipettes utilisées

- Pour les injections en CPG une seringue Hamilton (Sigma-Aldrich, référence 20734) a été utilisée.



Figure 10: Seringue d'injection CPG

- Enfin, nous avons commandé une colonne Petrocol B (Sigma-Aldrich, référence 12449) spécialement conçue pour l'étude des hydrocarbures.



Figure 11 : Colonne Petrocol B

Ses caractéristiques sont données dans le tableau suivant :

Type de colonne	SUPELCO Petrocol B
Nature de la phase stationnaire	-
Grains de support	-
Tube	Acier inoxydable
Polarité	Polaire
Longueur (m)	0,52
Diamètre interne (mm)	3,2
Températures d'utilisation	-25°C à 350°C
Domaine(s) d'utilisation	Alcanes du nC6 au nC44

Tableau 3 : Caractéristiques de la colonne Petrocol B [11]

Parmi les recommandations du constructeur, il est précisé de faire démarrer les programmes d'analyses à partir de -25°C pour une bonne séparation des hydrocarbures les plus volatiles, ce qui sous-entend de disposer d'un système de cryogénisation. Malgré cela nous avons voulu la tester.

3) Choix du solvant et de la colonne

Nous avons effectué des programmes d'analyse qui se caractérisent par une température initiale du four T_i , un temps de palier initial t_{pi} , une rampe de chauffe (en $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), une température finale du four T_f et un temps de palier final t_{pf} . Sur la figure suivante nous représentons la schématisation d'un programme d'analyse.

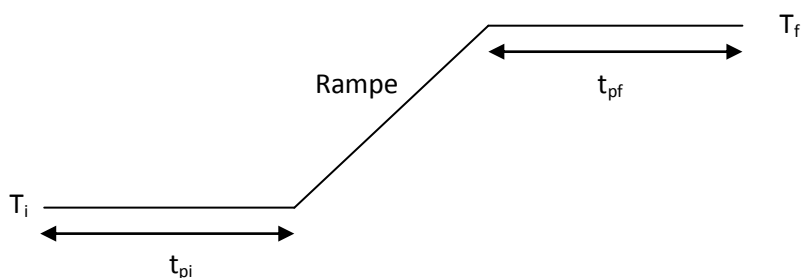


Figure 12 : Schématisation d'un programme d'analyse

Compte tenu des propriétés physiques des composés à étudier (Tableau 2) nous avons fixé la température de l'injecteur $T_{inj} = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ et la température du détecteur $T_d = 180^{\circ}\text{C}$.

On nous a demandé de ne pas toucher au débit de gaz vecteur qui est de $2,6\text{ mL}/\text{min}$ (car optimisé pour les TP de Chimie faits dans le cadre de la Licence de Physique-Chimie du collège STEE, nous l'avons vérifié à l'aide d'un débit-mètre de chez Agilent Technologie (modèle ADM 1000)).

Avec des mesures préliminaires en diluant à 1% en volume les composés à étudier dans de l'éthanol, avec la colonne Carbowax initialement en place et avec un programme d'analyse initial de :

- $T_i = 30^{\circ}\text{C}$
- $t_{pi} = 5\text{ min}$
- rampe = $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- $T_f = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$
- $t_{pf} = 2\text{ mn}$

nous avons pu vérifier que le temps de rétention du pentane était inférieur à celui de l'heptane et qui était inférieur à celui du décane.

a) Préparation des échantillons

Compte tenu de la nature chimique des molécules du système à étudier, l'étalon interne doit être aussi un alcane et pour éviter des temps de rétention trop longs et devoir augmenter la température finale du four et les températures d'injection et de détection, nous avons le choix entre l'hexane (nC6), l'octane (nC8) et le nonane (nC9). Les flacons utilisés ont une contenance de 2 mL . Nous avons adopté comme règle de rajouter $1/3$ en volume d'étalon interne au mélange équimolaire de nC5-nC7-nC10 (en gros pour avoir la même quantité de matière pour les 4 composés). Un rapide calcul permet de voir que, afin de ne pas dépasser 2 mL d'échantillon (le mélange ternaire + étalon interne), un bon compromis est de préparer des mélanges avec $3 \times 10^{-3}\text{ mol}$ de nC5, de nC7 et de nC10. Cela

donne un volume total d'échantillon de 1,827 mL laissant un tout petit peu de "ciel" dans le flacon. A l'aide des micropipettes, les composés ont été introduits dans les flacons du plus lourd au plus léger. Homogénéisés à la main, les échantillons ont été de suite dilués à 1% en volume dans un solvant. Pour cela, toujours à l'aide des micropipettes, 18,5 μ L ont été prélevés et mis dans un flacon dans lequel a été rajouté 1850 μ L de solvant.

b) Observations qualitatives

Un bon solvant ne doit pas interagir avec les composés de l'échantillon et avoir un temps de rétention trop proche de celui des composés à analyser. Une première série de mesures a été effectuée avec la colonne Carbowax (qui était place quand nous avons démarré l'étude). A l'aide de la seringue d'injection 1 μ L du diluat a été injecté dans le chromatographe à chaque fois (la seringue à été rincée 5 fois avec le diluat avant prélèvement et injection dans l'appareil). Les résultats sont consignés dans le table suivant.

Solvant	Etalon interne	T_i; t_{pi}	Rampe	T_f; t_{pf}	Observation(s)
Chloroforme	nC6	40°C ; 2min	5°C/min	100°C ; 3min	Pics du nC5 et nC6 chevauchent avec celui du chloroforme
Toluène	nC6	40°C ; 2min	5°C/min	100°C ; 3min	Pic du nC10 englobé par celui du toluène
Cyclohexane	nC6	40°C ; 2min et 35°C; 2min	5°C/min et 20°C/min	100°C ; 3min et 180°C; 3min	Pic du nC7 englobé par celui du cyclohexane
Isobutylbenzène	nC6	40°C ; 2min et 35°C; 2min	5°C/min et 20°C/min	100°C ; 3min et 180°C; 3min	Pic du nC10 forme une "bosse", peut être réaction avec l'IBB?
Ethanol absolu (EtOH)	nC6	30°C; 2min	20°C/min	100°C ; 3min et 180°C; 3min	A T=180°C il y a une dérive de la ligne de base et le pic du nC10 est englobé par celui de EtOH
Disulfure de carbone (CS ₂)	nC6	30°C ; 5min	20°C/min	180°C; 2min	Les pics du nC5, du nC6 et du nC7 se chevauchent et ne reviennent pas à la ligne de base
Disulfure de carbone (CS ₂)	nC8	30°C ; 5min	20°C/min	180°C; 2min	Le pic du nC8 se chevauche avec un pic d'une impureté
Disulfure de carbone (CS ₂)	nC9	30°C; 5min	20°C/min	180°C; 2min	Le pic du nC7 est légèrement perturbé à la base par des impuretés

Tableau 4 : Dilution à 1% du mélange équimolaire ternaire de nC5-nC7-nC10 dans différents solvants Colonne Carbowax

Le chloroforme et l'éthanol absolu ont été achetés dans le cadre de cette étude. Les autres solvants étaient déjà présents au laboratoire. Dans l'expérience originelle du projet SCCO, le CS₂ avait déjà été utilisé pour l'analyse du mélange ternaire [2]. Dans l'annexe 2 nous donnons à titre d'information les propriétés physiques des solvants testés. Les programmes d'analyses sont consignés dans le tableau 4. D'après nos premières observations qualitatives, à part le CS₂, les solvants testés présentent un problème de chevauchement de pic avec un des pics caractéristiques du mélange ternaire. Sur la figure suivante nous donnons le chromatogramme avec le CS₂ comme solvant et le nC9 comme étalon interne.

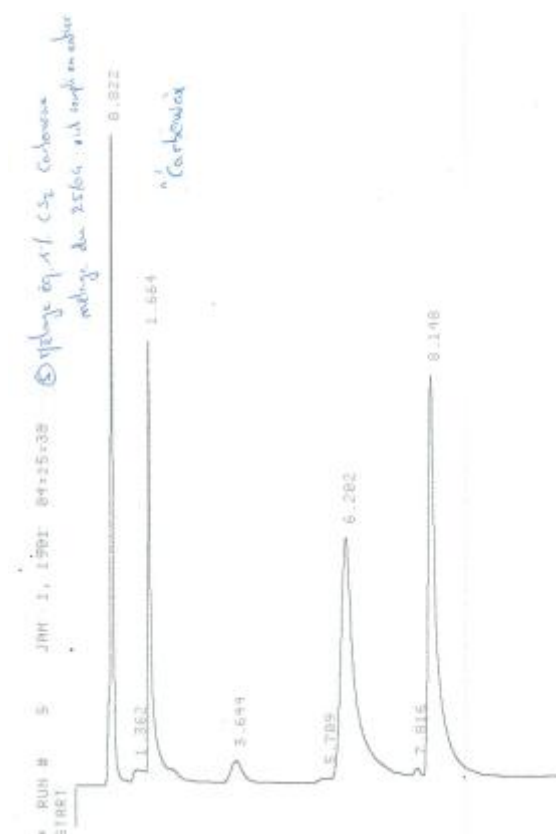


Figure 13 : Chromatogramme pour le mélange équimolaire ternaire de nC5-nC7-nC10 avec du nC9 comme étalon interne et dilué à 1% en volume dans du CS₂ ($T_i - t_{pi} = 30^\circ\text{C} - 5 \text{ min}$; Rampe = 20°C/min ; $T_f - t_{pf} = 180^\circ\text{C} - 2 \text{ min}$; $T_{in} = 180^\circ\text{C}$; $T_d = 180^\circ\text{C}$). Colonne Carbowax

Ne contenant pas d'hydrogènes, le CS₂ est une molécule qui ne brûle pas et par conséquent n'est pas détectable. Ce solvant ne doit pas en principe présenter de pic caractéristique au niveau des chromatogrammes. Les quatre pics principaux sur la figure 13 correspondent au nC5, au nC7 au nC9 et au nC10 dans l'ordre d'apparition. Les petites "bosses" visibles sur le chromatogramme sont attribuables à des impuretés présentes dans le solvant. La base du pic du nC7 est légèrement affectée, malgré cela nous avons effectué des calculs de résolution décidant de ne pas tenir compte de l'erreur sur la largeur à la base et sur la surface du pic. Les temps de rétention t_{ri} , largeurs des pics à la base l_i et aires des pics A_i calculés par l'intégrateur sont donnés dans le tableau suivant.

Composé	<i>t_R</i> (min)	<i>Largeur à la base</i> (min)	<i>Air</i> (pA*s)
nC5	0,822	0,065	8500192
nC7	1,664	0,064	5161482
nC9	6,202	0,362	16503592
nC10	8,148	0,206	15536368

Tableau 5 : Temps de rétention t_{Ri} , largeur des pics à la base l_i et aire des pics A_i pour le mélange équimolaire ternaire de nC5-nC7-nC10 avec du nC9 comme étalon interne et dilué à 1% en volume dans du CS₂ ($T_i - t_{pi} = 30^\circ\text{C} - 5 \text{ min}$; Rampe = $20^\circ\text{C}/\text{min}$; $T_f - t_{pf} = 180^\circ\text{C} - 2 \text{ min}$; $T_{in} = 180^\circ\text{C}$; $T_d = 180^\circ\text{C}$). Colonne Carbowax

Les calculs de résolutions ont été reportés dans la tableau suivant:

$R_s(\text{nC5/nC7})$	13,05
$R_s(\text{nC5/nC10})$	54,07
$R_s(\text{nC7/nC10})$	48,03
$R_s(\text{nC5/nC9})$	25,20
$R_s(\text{nC7/nC9})$	21,31
$R_s(\text{nC10/nC9})$	6,85

Tableau 6 : Résolutions pour le mélange équimolaire ternaire de nC5-nC7-nC10 avec du nC9 comme étalon interne et dilué à 1% en volume dans du CS₂ ($T_i - t_{pi} = 30^\circ\text{C} - 5 \text{ min}$; Rampe = $20^\circ\text{C}/\text{min}$; $T_f - t_{pf} = 180^\circ\text{C} - 2 \text{ min}$; $T_{in} = 180^\circ\text{C}$; $T_d = 180^\circ\text{C}$). Colonne Carbowax

Les valeurs sont bien supérieures à 1 dans le cas de la colonne Carbowax laissant sous entendre une analyse possible. Afin de voir si nous pouvions améliorer les résultats, la colonne Pétrocol B a été testée. Préalablement il a fallu la conditionner, nous avons suivi pour cela la notice technique délivrée par le fournisseur, mais aussi le manuel d'instruction du chromatographe (annexe 1). Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant.

Solvant	Etalon interne	T_i; t_{pi}	Rampe	T_f; t_{pf}	Observation(s)
Toluène	nC6	30°C ; 2min	$10^\circ\text{C}/\text{min}$	180°C ; 3min	Pic du nC7 englobé par celui du toluène
Ethanol absolu (EtOH)	nC6	30°C ; 2min	$10^\circ\text{C}/\text{min}$	180°C ; 3min	Pic de EtOH englobe celui du C5
Disulfure de carbone (CS ₂)	nC9	30°C ; 5min	$20^\circ\text{C}/\text{min}$	180°C ; 2min	pics des impuretés placés entre les pics du nC5 et nC7 plus visibles

Tableau 7 : Dilution à 1% du mélange équimolaire ternaire de nC5-nC7-nC10 dans différents solvants. Colonne Pétrocol B

Le toluène et l'éthanol présentent des problèmes de superposition de pics. Sur la figure suivante nous donnons le chromatogramme avec le CS₂ comme solvant et le nC9 comme étalon interne.

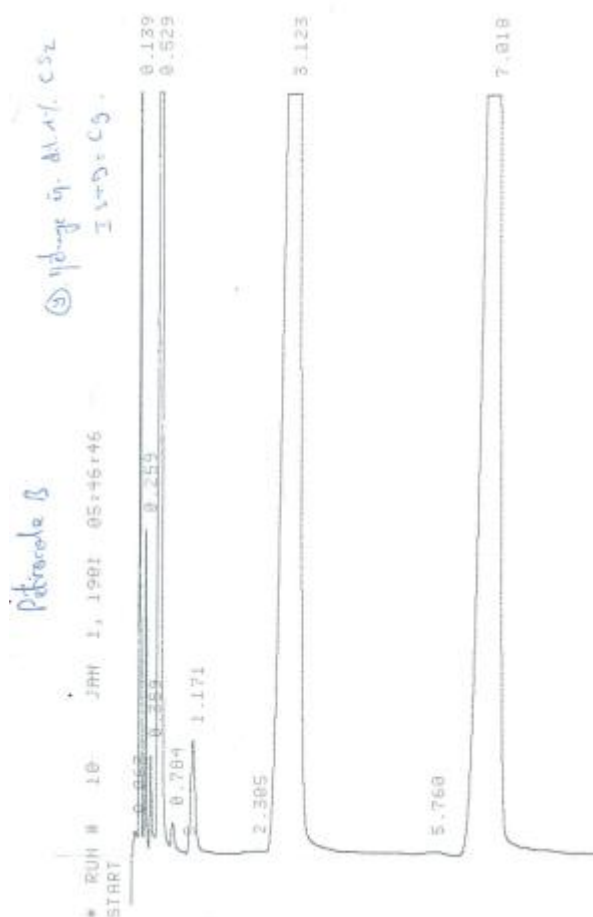


Figure 14 : Chromatogramme pour le mélange équimolaire ternaire de nC5-nC7-nC10 avec du nC9 comme étalon interne et dilué à 1% en volume dans du CS₂ ($T_i - t_{pi} = 30^\circ\text{C} - 5 \text{ min}$; Rampe = $20^\circ\text{C}/\text{min}$; $T_f - t_{pf} = 180^\circ\text{C} - 2 \text{ min}$; $T_{in} = 180^\circ\text{C}$; $T_d = 180^\circ\text{C}$). Colonne Pétrocol B

Ici aussi nous observons 4 pics principaux, mais cette fois ci les impuretés sont mieux définies en terme de pic. Le temps de rétention du nC5 nous a semblé extrêmement court, de plus nous avons estimé que les pics des impuretés placés entre les pics du nC5 et nC7 allaient perturber les mesures de largeur à la base et de surface pour ces deux composés.

Sur la base de toutes ces observations, nous avons décidé de retenir la colonne Carbowax et le CS₂ comme solvant.

4) Etalon interne

Colonne et solvant choisis, nous avons le choix entre le nC6, le nC8 et le nC9 comme étalon interne. D'après le tableau 4 nous pouvons voir que le nC6 et le nC8 présentent des problèmes de chevauchement de pics. Par conséquent nous avons décidé d'utiliser le nC9 comme étalon interne.

5) Programme d'analyse

Un programme d'analyse se caractérise par une température initiale du four T_i , un temps de palier initial t_{pi} , une rampe de chauffe (en $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), une température finale du four T_f , un temps de palier final t_{pf} et aussi par un débit de gaz vecteur (voir figure 12). Compte tenu des contraintes d'appareillage dont nous disposons, il n'était possible de jouer que sur le temps de palier initial et la rampe de chauffe. Le temps de palier final a été fixé à 2 mn afin d'avoir un « lavage » de la colonne en fin d'analyse. Sur les figures suivantes nous reportons les temps de rétention des composés obtenus en fonction du temps de palier initial pour une rampe de $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ (a) et $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (b).

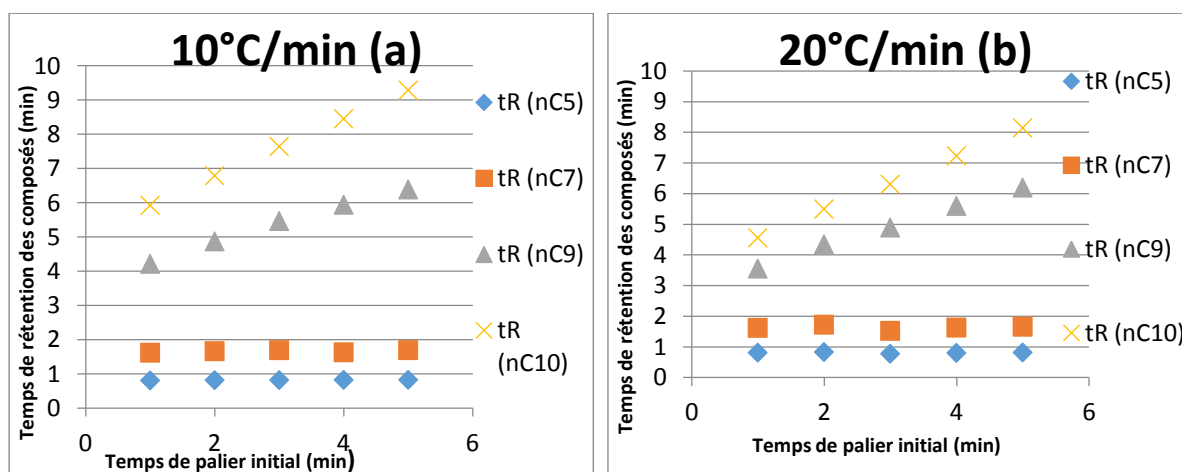


Figure 15 : Temps de rétention des composés en fonction du temps de palier initial pour une rampe de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (a) et $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (b)

Le temps de palier initial n'a aucun effet pour les deux molécules les plus volatiles. Pour les deux molécules les plus lourdes, le temps de rétention augmente linéairement en fonction du temps de palier. D'après le tableau 6 nous pouvons voir que la résolution entre le nC10 et le nC9 est de 6,85, ce qui est légèrement supérieur au critère de 1,5. Comme compromis permettant d'avoir un temps d'analyse plus court nous avons décidé de maintenir la rampe à $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et le temps de palier initial à 5 min afin d'avoir la résolution la plus forte entre le nC10 et le nC9.

6) Droites d'étalonnage

Nous avons suivi le tableau de calibration suivant:

<i>Echantillon n°</i>	<i>Volume nC5 (μL)</i>	<i>Volume nC7 (μL)</i>	<i>Volume nC9 (μL)</i>	<i>Volume nC10 (μL)</i>	<i>Volume Total (μL)</i>
1	200	400	400	600	1600
2	200	400	365	500	1465
3	200	300	300	400	1200
4	300	600	400	300	1600
5	400	500	365	200	1465
6	600	200	400	400	1600
7	500	200	365	400	1465
8	400	200	300	300	1200
9	300	300	400	600	1600
10	200	400	365	500	1465
11	400	600	400	200	1600
12	400	500	365	200	1465
13	300	400	300	200	1200
14	600	300	400	300	1600
15	500	200	365	400	1465

Tableau 8 : Volumes des composés pour la calibration

Les compositions correspondantes sont données dans le tableau suivant:

<i>Echantillon n°</i>	<i>[nC5] (mol/L)</i>	<i>[nC7] (mol/L)</i>	<i>[nC9] (mol/L)</i>	<i>[nC10] (mol/L)</i>
1	1,085	1,706	1,371	1,924
2	1,184	1,864	1,366	1,751
3	1,446	1,706	1,371	1,710
4	1,627	2,560	1,371	0,962
5	2,369	2,330	1,366	0,700
6	3,254	0,853	1,371	1,283
7	2,961	0,932	1,366	1,401
8	2,892	1,138	1,371	1,283
9	1,627	1,280	1,371	1,924
10	1,184	1,864	1,366	1,751
11	2,169	2,560	1,371	0,641
12	2,369	2,330	1,366	0,700
13	2,169	2,275	1,371	0,855
14	3,254	1,280	1,371	0,962
15	2,961	0,932	1,366	1,401

Tableau 9 : Compositions des 15 échantillons pour la calibration

Pour commencer nous avons préparé 3 fois l'échantillon #2 que nous avons injecté 1 fois chacun dans le chromatographe. La moyenne du rapport de la surface du pic du composé sur celle de l'étalon interne est donnée dans la première ligne du tableau suivant :

Nombre de préparations et d'injections	A_5/A_9	A_7/A_9	A_{10}/A_9
3 préparations/1 injection	$0,379 \pm 0,012$ (3,22%)	$0,381 \pm 0,012$ (3,17%)	$1,158 \pm 0,022$ (1,92%)
1 préparation/3 injections	$0,384 \pm 0,006$ (1,50%)	$0,385 \pm 0,002$ (0,42%)	$1,116 \pm 0,007$ (0,65%)
1 préparation/5 injections	$0,391 \pm 0,009$ (2,31%)	$0,392 \pm 0,008$ (2,08%)	$1,117 \pm 0,008$ (0,76%)

Tableau 10 : Rapports des aires des composés sur celles de l'étalon interne avec les incertitudes absolues et relatives

L'incertitude correspond à la valeur absolue de l'écart maximum par rapport à la moyenne. L'incertitude relative est donnée par le chiffre entre parenthèse et indiquée à côté de la valeur. Dans la deuxième ligne nous avons les résultats pour l'échantillon préparé 1 fois et injecté 3 fois. Dans la dernière ligne nous avons les résultats pour l'échantillon préparé 1 fois et injecté 5 fois. Pour ce dernier test l'incertitude correspond à la valeur moyenne des écarts par rapport à la moyenne. Les incertitudes relatives les plus petites sont obtenues lorsque l'on prépare 1 seul échantillon que l'on injecte 3 fois. Nous avons gardé cette procédure pour l'établissement des droites d'étalonnage.

Sur les trois figures suivantes nous reportons les valeurs moyennes du rapport des surfaces en fonction de la concentration du composé à analyser.

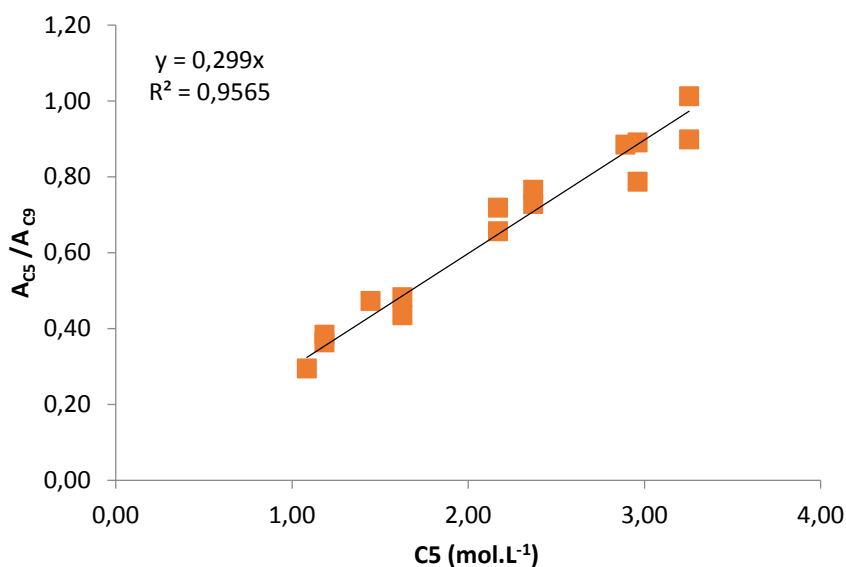


Figure 16: Rapport des surfaces des pics du nC5 et du nC9 en fonction de la concentration de nC5

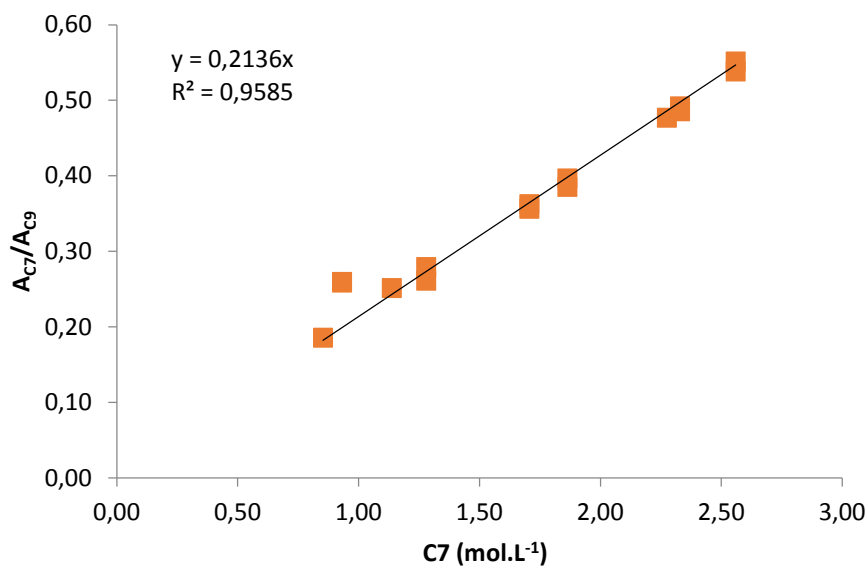


Figure 17: Rapport des surfaces des pics du nC7 et du nC9 en fonction de la concentration de nC7

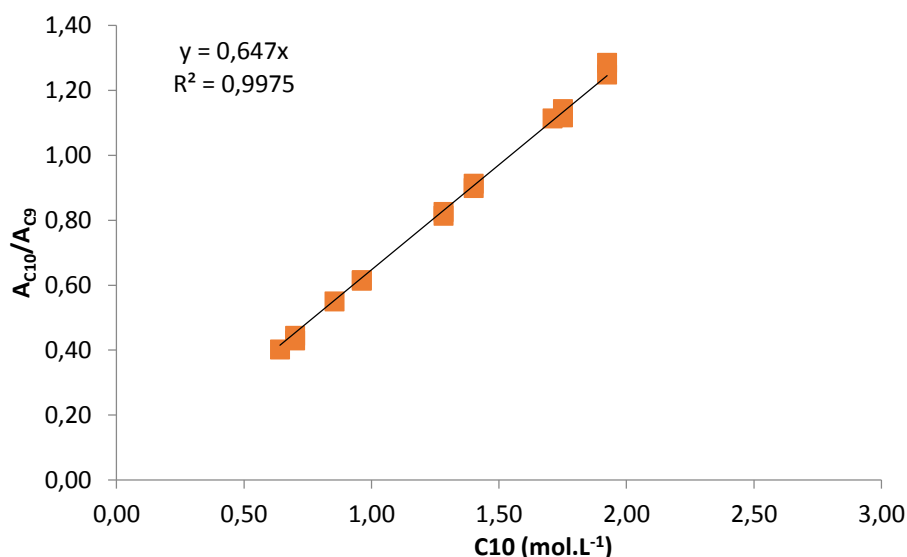


Figure 18: Rapport des surfaces des pics du nC10 et du nC9 en fonction de la concentration de nC10

Les points expérimentaux ont été ajustés par une droite qui passe par l'origine et représentée par le trait noir sur les figures. L'équation de la droite ainsi que le coefficient de régression linéaire sont indiqués sur les graphes. Les pentes des droites correspondent aux coefficients de réponse. Nous obtenons la meilleure régression linéaire pour le nC10. Les moins bons résultats pour les deux autres molécules sont sans doute attribuables à leur plus grande volatilité.

Afin de tester la validité de la calibration, nous avons préparé trois échantillons et vérifié si les prélèvements faits par l'opérateur étaient corrects. Pour cela, nous avons préparé trois échantillons de mélanges ternaires équimolaire de nC5, nC7 et nC10 à 3×10^{-3} mol [cf III) 3°) a)] avec du nC9 comme étalon interne.



Figure 19 : Trois échantillons du mélange ternaire équimolaire préparés dans des vials à sertir pour vérifier la validité de la calibration

Chaque échantillon a été injecté 3 fois, nous reportons les résultats suivants :

Vial n°...	A5/A9 (pA*s)	A7/A9 (pA*s)	A10/A9 (pA*s)
1	0,446 ± 0,017 (3,81%)	0,3849 ± 0,0014 (0,36%)	1,10 ± 0,01 (0,91%)
2	0,50 ± 0,06 (12%)	0,41 ± 0,04 (9,76%)	1,10 ± 0,03 (2,73%)
3	0,51 ± 0,07 (13,72%)	0,39 ± 0,02 (5,13%)	1,10 ± 0,02 (1,82%)

Tableau 11 : Rapports des aires des composés sur les aires de l'étalon interne avec leurs incertitudes

Grâce à l'équation (2) et aux coefficients de réponse obtenus par calibration nous avons pu calculer les concentrations respectives en nC5, nC7 et nC10 grâce à la relation :

$$C_i = \frac{A_i/A_9}{a_i} \quad (3)$$

Les incertitudes sont données par la relation :

$$\Delta C_i = C_i \times \left[\frac{\Delta(A_i/A_9)}{A_i/A_9} + \frac{\Delta a_i}{a_i} \right] \quad (4)$$

Pour l'incertitude sur le coefficient de réponse a_i nous avons utilisé l'erreur standard donné par l'ajustement linéaire fait avec Excel.

Nous obtenons les résultats suivants:

Vial n°...	[nC5] (mol/L)	[nC7] (mol/L)	[nC10] (mol/L)
1	1,49 ± 0,08 (5,37%)	1,80 ± 0,03 (1,67%)	1,70 ± 0,02 (1,18%)
2	1,66 ± 0,20 (12,05%)	1,90 ± 0,22 (11,58%)	1,70 ± 0,05 (2,94%)
3	1,70 ± 0,25 (14,71%)	1,80 ± 0,13 (7,22%)	1,70 ± 0,04 (2,35%)

Tableau 12 : Concentrations des composés avec leurs incertitudes

Puis les fractions molaires dans le mélange ternaire ont été estimées avec la relation :

$$x_i = \frac{C_i}{\sum C_l} \quad (5)$$

Où $\sum C_l$ représente la somme des concentrations en nC5, nC7 et nC10.

Les incertitudes sont donc :

$$\Delta x_i = x_i \times \left[\left| \frac{1}{C_i} - \frac{1}{C_i + C_j + C_k} \right| \times \Delta C_i + \frac{\Delta C_j}{C_i + C_j + C_k} + \frac{\Delta C_k}{C_i + C_j + C_k} \right] \quad (6)$$

Où C_i , C_j , C_k représentent respectivement les concentrations en espèces i, j et k.

Nous obtenons les résultats suivants :

Vial n°...	x_5	x_7	x_{10}
1	$0,299 \pm 0,014$ (4,68%)	$0,36 \pm 0,01$ (2,78%)	$0,34 \pm 0,01$ (2,94%)
2	$0,32 \pm 0,04$ (12,5%)	$0,36 \pm 0,04$ (11,11%)	$0,32 \pm 0,03$ (9,38%)
3	$0,33 \pm 0,04$ (12,12%)	$0,35 \pm 0,04$ (11,43%)	$0,33 \pm 0,03$ (9,09%)

Tableau 13 : Fractions molaires des composés avec leurs incertitudes

Hormis l'échantillon #1 les fractions molaires des trois composés correspondent aux incertitudes près à la fraction de 1/3, ce qui est cohérent pour un mélange ternaire équimolaire. Pour l'échantillon #1 un léger désaccord est obtenu pour le nC5 et le nC7 qui sont les molécules les plus légères. Une erreur dans la préparation de l'échantillon peut-être à l'origine de ce désaccord.

Remarquons pour finir que l'ensemble des mesures est effectué à 10% près. Cela laisse sous entendre que les mesures de coefficient de thermodiffusion se feront à minima à 10% près, dans l'état actuel de la méthode d'analyse.

Conclusion

Dans le cadre du projet SCCO, nous avons voulu mettre en place une méthode d'analyse par chromatographie en phase gazeuse du mélange ternaire équimolaire de n-pentane, n-heptane et n-décane. Nous avons travaillé avec le chromatographe 4890 D de chez Agilent Technologie, relié à un intégrateur HP 3396 C et équipé avec une colonne remplie Carbowax de chez Supelco. L'appareil ne disposant pas de mode split et de système de cryogénisation nous avons utilisé un solvant pour diluer les échantillons et démarré les programmes d'analyse à 30 °C. Les échantillons ont été dilués à 1% en volume dans le CS₂ et 1 µL a été injecté. L'injection étant manuelle nous avons pratiqué la méthode de l'étalon interne avec le n-nonane comme étalon. De l'azote a été utilisé comme gaz vecteur, avec un débit de 2,6 mL/min. Le programme d'analyse finalement retenu est :

- température de l'injecteur $T_{inj} = 180\text{ °C}$,
- température du détecteur $T_d = 180\text{ °C}$,
- température initiale $T_i = 30\text{ °C}$,
- temps de palier initial $t_{pi} = 5\text{ min}$,
- rampe = 20 °C/min ,
- température finale $T_f = 180\text{ °C}$,
- temps de palier final $t_{pf} = 2\text{ mn}$.

La calibration a permis d'obtenir les coefficients de réponse nécessaires pour la quantification de la concentration des composés. Comme vérification, nous avons retrouvé la concentration d'un mélange équimolaire ternaire de n-pentane, n-heptane et n-décane. Les mesures se sont avérées précises à 10% près, ce qui laisse sous entendre que les mesures de coefficient de thermodiffusion se feront à minima à 10% près, dans l'état actuel de la méthode d'analyse.

A l'heure actuelle nous faisons une étude du conditionnement des échantillons. Par manque de temps cette partie n'a pas été traitée dans le rapport mais sera présentée lors de la soutenance.

Ainsi j'ai pu effectuer mon stage de fin d'études de Licence Physique-Chimie au sein du LFCR à Anglet. Pendant ce stage de 10 semaines, j'ai pu mettre en pratique mes connaissances théoriques acquises durant ma formation et donner une visibilité de terrain à mon parcours d'études universitaires. Mon stage s'est déroulé dans un contexte de travail sachant concilier échanges et entraide. Je garde en mémoire ce stage, qui constitue désormais une expérience professionnelle valorisante, enrichissante et encourageante pour mon avenir.

Bibliographie

- [1] G. Galliero, H. Bataller, F. Croccolo, R. Vermorel, P.-A. Artola, B. Rousseau, V. Vesovic, M. Bou-Ali, J.M. Ortiz de Zárate, S. Xu, K. Zhang, F. Montel, *Impact of thermodiffusion on the initial vertical distribution of species in hydrocarbon reservoirs*, Microgravity Sci. and Technol. **28**, 79 (2016)
- [2] G. Galliero, H. Bataller, , J-P. Bazile, J. Diaz, F. Croccolo, H. Hoang, R. Vermorel, P.-A. Artola, B. Rousseau, V. Vesovic, M. Bou-Ali, J.M. Ortiz de Zárate, S. Xu, K. Zhang, F. Montel, A. Verga, O. Minster, *Thermodiffusion in multicomponent n-alkane mixtures*, Nature Microgravity **3**, 20 (2017)
- [3] W. Köhler, K.I. Morozov, The Soret effect in liquid mixtures - A review. *J. Of Non-Equilib. Thermodynamics* **41**, 151 (2016)
- [4] <https://lfc.univ-pau.fr/fr/index.html>
- [5] **Rapport de stage de Mr Baptiste PASSICOT, IUT Chimie Montpellier-Sète** : Optimisation d'une méthode d'analyse d'hydrocarbures par chromatographie en phase gazeuse (30p.2016)
- [6] Analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales
F.Rouessac, A.Rouessac, 8^{ème} édition, Dunod
- [7] <http://culturesciences.chimie.ens.fr/la-chromatographie-en-phase-gazeuse-principe-et-exemples-dapplications-12#colonne>
- [8] https://www.google.fr/search?q=silice+amorphe&rlz=1C1GGRV_enFR754FR754&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjtgMSuz7baAhXGyaQKHYYvcA0wQ_AUICigB&biw=1242&bih=602#imgrc=Jqcq-Py6hUJ0pM:
- [9] https://www.google.fr/search?rlz=1C1GGRV_enFR754FR754&biw=1242&bih=557&tbm=isch&sa=1&ei=IVDQWtTAMZGQkwWggqeoBQ&q=PEG+formule&oq=PEG+formule&gs_l=psy-ab.3..0i24k1.10169.13481.0.14268.12.9.3.0.0.0.132.921.4j5.9.0....0...1c.1.64.psy-ab..0.11.880...0j0i67k1j0i19k1j0i8i30i19k1j0i30k1j0i8i30k1.0.rXf50IAEa_g#imgrc=KrzfxYr43I2iDM:
- [10] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/21032?lang=fr®ion=FR>
- [11] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/12449?lang=fr®ion=FR>

Mode opératoire simplifié du système Chromatographe HP 4890/ Intégrateur HP 3396C

A) Mise en route

1. Vérifier que l'intégrateur et le chromatographe ne sont pas sous tension
2. Allumer l'intégrateur (interrupteur à gauche de l'appareil)
3. Appuyer simultanément sur les touches **[CTRL]** et **[DEL]** :
 - un message s'imprime et se termine par «... unit will accept commands when KEYBD led is on ».
 - attendre que le voyant noté KEYBORD à gauche sur le clavier de l'intégrateur s'allume en vert
4. Ajuster certains paramètres :
 - le threshold réglé à 5 : appuyer sur **[THRSH] [5] [ENTER]**
 - l'atténuation réglée à 8 : appuyer sur **[ATT] [2^] [8] [ENTER]**
 - la vitesse de déroulement du papier réglée par le paramètre CHT SP (1cm/min)
5. Appuyer deux fois consécutivement sur la touche **[LIST]**, cela a pour effet de déclencher l'impression des paramètres, et permet ainsi de vérifier la prise en compte des modifications.
6. Allumer le chromatographe (interrupteur sur la façade droite, en bas et vers l'arrière)
Le message suivant s'imprime :
« Configuring, Wait for LOOP UP message » puis « ***<LOPP UP>*** »
L'intégrateur est prêt à recevoir les informations en provenance du chromatographe
7. Ouvrir les vannes d'arrivée de l'azote et de l'hydrogène situées dans l'armoire rouge fixée au mur gauche de la salle de TP.
8. Ouvrir la vanne d'arrivée de l'azote située sur la paillasse, à gauche du chromatographe.
Le manomètre de la paillasse doit indiquer 0,9 bar. Eventuellement ajuster la pression à cette valeur.
9. Régler la température du four à 30°C et 180°C : **[INIT TEMP] [30] [ENTER]** et **[FINAL TEMP] [180] [ENTER]**
La montée en température commence et on peut la suivre en appuyant sur la touche **[OVEN TEMP]**
10. Régler la température de l'injecteur A à 180°C : **[INJ A TEMP] [180] [ENTER]**
11. Régler la température du détecteur A à 180°C : **[DET A TEMP] [180] [ENTER]**
12. Avant de procéder à l'allumage de la flamme, vérifier que le détecteur est hors service. Dans le cas contraire, appuyer successivement sur les touches **[DET]** et **[OFF]**.
Avant de procéder à l'allumage de la flamme, attendre que le détecteur ait atteint la température affichée.

13. Vérifier que les vannes « **AIR** » et « **HYDROGEN** », situées en haut à gauche sur le panneau avant du chromatographe soient fermées (vers off). La vanne « **AUX GAS** » est quant à elle ouverte à fond.
14. Ouvrir la vanne d'arrivée de l'hydrogène située sur la paillasse, à droite du chromatographe. Le manomètre de la paillasse doit indiquer 1,1 bar.
15. Ouvrir la bouteille d'air.
Le manomètre doit indiquer 2,4 bar.
16. Ouvrir complètement les vannes « **AIR** » et « **HYDROGEN** », situées en haut à gauche sur le panneau avant du chromatographe.
17. Enfoncer le bouton **[FID IGNITOR]** situé à côté des vannes « **AIR** », « **HYDROGEN** » et « **AUX GAS** ». Ceci provoque l'allumage de la flamme.
Vérifier que la flamme est bien allumée en plaçant un objet métallique froid au-dessus de l'orifice de sortie des gaz. On doit observer de la buée.
18. Mettre le détecteur en service en appuyant successivement sur les touches **[DET]** et **[ON]**.
19. Contrôler la valeur du courant d'ionisation sur l'affichage numérique en appuyant sur la touche **[SIG 1]**. La valeur affichée doit être constante et en principe de l'ordre de 10.
20. Dès que le courant d'ionisation est stable et que les températures du four, de l'injecteur et du détecteur sont atteintes, un voyant vert s'allume au dessus du mot « **RUN** ». L'acquisition est prête et vous pouvez piquer 1µL de votre analyte en appuyant en même temps sur la touche **[START]**. L'acquisition s'arrête en appuyant sur la touche **[STOP]** ou lorsque le programme d'analyse est terminé.

B) Arrêt

1. Mettre le détecteur hors service en appuyant successivement sur les touches **[DET]** et **[OFF]**.
2. Fermer la vanne d'arrivée de l'hydrogène située sur la paillasse.
3. Fermer la bouteille d'air.
4. Dès que les manomètres air et hydrogène sont à zéro (la flamme est alors éteinte), fermer les vannes « **AIR** » et « **HYDROGEN** », situées en haut à gauche sur le panneau avant du chromatographe.
5. Programmer le refroidissement de l'injecteur à 30°C : **[INJ A TEMP] [30] [ENTER]**
6. Programmer le refroidissement du détecteur à 30°C : **[DET A TEMP] [30] [ENTER]**
7. Programmer le refroidissement du four à 30°C : **[INIT TEMP] [30] [ENTER]** et **[FINAL TEMP] [30] [ENTER]**
En appuyant sur la touche **[OVEN TEMP]**, on peut suivre la baisse de température du four.
8. Dès que la température du four est égale à 30°C, fermer la vanne d'arrivée de l'azote située sur la paillasse.
9. Mettre le chromatographe hors tension (l'interrupteur est situé sur la façade droite, en bas et vers l'arrière).
10. Mettre l'intégrateur hors tension (l'interrupteur est situé à gauche, à l'arrière de l'appareil).
11. Fermer les vannes d'arrivées d'hydrogène et d'azote situées dans l'armoire rouge fixée au mur gauche de la salle de TP.

Annexe 2 : Propriétés physiques des différents solvants utilisés

Solvant	Masse molaire (g.mol⁻¹)	Densité (g.cm⁻³)	Température d'ébullition (°C)	Caractéristiques	Précautions
Chloroforme	119,38	1,49	62	Toxique, irritant, sensibilisant, narcotique, CMR	Gants, lunettes, blouse et sous la hotte
Toluène	92,14	0,867	110,58	Inflammable, toxique, irritant, sensibilisant, narcotique, CMR	Gants, lunettes, blouse et sous la hotte
Cyclohexane	84,16	0,779	80,75	Inflammable, toxique, irritant, sensibilisant, narcotique CMR, danger pour le milieu aquatique	Gants, lunettes, blouse et sous la hotte
Isobutylbenzène	134,22	0,85	173	Inflammable, irritant pour la peau et les yeux	Gants, lunettes, blouse et sous la hotte
Ethanol absolu	46,07	0,793	79	Inflammable	Gants, lunettes, blouse et sous la hotte
Disulfure de carbone	76,14	1,26	46	Inflammable, toxique, irritant, sensibilisant, narcotique, CMR	Gants, lunettes, blouse et sous la hotte

Résumé

Dans ce travail une méthode d'analyse du mélange ternaire équimolaire de n-pentane, n-heptane et n-décane par chromatographie en phase gazeuse a été mise au point. Pour la quantification de la concentration des composés la méthode de l'étalon interne avec le n-nonane a été pratiquée. Les concentrations ont été mesurées à 10% près, dans l'état actuel de la méthode.

Abstract

In this work a method for the analysis of the equimolar ternary mixture of n-pentane, n-heptane and n-decane by gas chromatography has been developed. For the measurement of the concentration of the components the method of the internal standard with n-nonane was practiced. The accuracy on the concentration measurements has been estimated at 10%, in the current state of the method.

Mots clés : mélange ternaire équimolaire, alcanes, chromatographie en phase gazeuse, méthode de l'étalon interne, calibration.