

Jean-Jacques TRESCASES

Analyse par chromatographie en  
phase gazeuse : Application à  
l'étude des gaz occlus dans les  
roches .

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ET TECHNIQUE OUTRE-MER

-----

Analyse par chromatographie en phase gazeuse :  
Application à l'étude des gaz occlus dans les roches.

Jean-Jacques TRESCASES

Chargé de recherches stagiaire

Décembre 1964

### ABSTRACT

La technique de chromatographie en phase gazeuse est intéressante, pour un géologue, à plusieurs points de vue :

- Pétrographique, car en séparant totalement les gaz occlus dans les roches, en particulier, He ou A, elle permet d'obtenir ces derniers très purs afin de déterminer les rapports isotopiques, ce qui conduit à l'évaluation de l'âge absolu des roches.
- Géochimique, car on peut doser très simplement, et avec précision, les gaz dissous dans les eaux de ruissellement ; et on sait quelles sont les difficultés de dosage des eaux pour le géochimiste.

Après un rappel sommaire de la théorie d'une séparation par chromatographie en phase gazeuse, et du principe du détecteur choisi, une brève description de l'appareillage indique le matériel indispensable à l'équipement d'un laboratoire : Echantillonneur, colonnes de séparation, gaz vecteur, enregistrement ainsi que les divers montages nous intéressant.

Quelques exemples permettent d'avoir une idée des possibilités de la technique :

- Limite de sensibilité des analyses, par dosage de l'hydrogène dans l'hélium.
- Analyse de l'air
- Analyse du gaz d'éclairage
- Analyse du gaz d'un briquet RONSON

L'analyse des gaz occlus dans les roches est examinée plus en détail, en particulier les problèmes d'extraction et de piégeage de ces gaz, ainsi que celui posé par leur dosage.

L'examen du prix de revient de l'installation d'un tel laboratoire, permet de constater que l'on peut : soit s'adresser à une maison spécialisée, soit assembler soi-même les éléments indispensables achetés séparément, éléments très couramment employés par ailleurs, cette dernière solution diminuant de plus de la moitié les investissements nécessaires. La sensibilité, la précision, la rapidité et le prix de revient de la chromatographie en phase gazeuse, associés au fait que cette technique dans les cas qui nous intéressent, est souvent la seule susceptible d'apporter des données valables, font que cette méthode peut-être très intéressante pour le géologue.

PLAN

Table des illustrations	.... page	6
I Introduction	.... page	7
II Théorie sommaire de la méthode	.....	9
a - Principe	.....	9
b - Séparation	.....	9
1 - Volume de rétention		
2 - Equilibre entre les phases		
3 - Répartition des constituants		
4 - Caractéristiques des bandes		
c - Détection	.....	13
1 - Cellule de conductivité thermique		
2 - Relation conductibilité titre molaire		
3 - Mesure		
III Appareillage	.....	16
a - Montages	.....	16
1 - chromatographie en isotherme		
2 - chromatographie avec programme de température		
b - Echantillonneur	.....	16
1 - gaz		
2 - liquide		
c - Colonnes	.....	18
1 uniques		
2 plusieurs colonnes		
d - gaz vecteur	.....	19
e - enregistrement	.....	20
IV Exemples	.....	27
a - limite de sensibilité des analyses	.....	21

b - Analyse de l'air	..... page	23
c - Analyse du gaz d'éclairage	.....	26
d - Analyse du gaz d'un briquet	.....	
RONSON	.....	26
V Analyse des gaz occlus dans les roches	.....	29
a - Broyage des roches	.....	29
b - Analyse	.....	31
1 - Argon		
2 - Hélium		
VI Prix de revient - Conclusions	.....	32
VII Bibliographie	.....	34

TABLE DES ILLUSTRATIONS

1 - Isotheme de Nernst	... page	10
2 - Isotherme de Langmuir	.....	10
3 - Variations de X avec le débit	.....	13
4 - Variations de X, Y et S avec la quantité injectée	.....	13
5 - Relation entre la conductibilité et le titre molaire	.....	15
6 - Chromatographe à température constante	.....	17
8 - Chromatographe avec programme de température	.....	17
8 - Chromatographe avec deux colonnes en séries.....		19
9 à 16 Chromatogrammes du dosage de H <sub>2</sub> dans A	.....	22
17 à 22 Chromatogrammes de l'analyse de l'air	.....	24
23 à 24 Chromatogrammes de l'analyse du gaz d'éclairage	.....	27
25 à 26 Chromatogrammes de l'analyse du gaz RONSON	.....	28
27 Installation du broyage des roches et du piégeage des gaz occlus	.....	30

## I - INTRODUCTION

Le travail dont ce rapport rend compte entre dans le cadre de la préparation de ma future mission en Nouvelle - Calédonie. Cette mission comportera une étude pétrographique des péridotites, et une étude géochimique de leur altération, ce qui implique les analyses des eaux d'infiltration et de ruissellement. La technique de chromatographie en phase gazeuse, ainsi que la mise au point au laboratoire de chimie analytique de l'Université Libre de Bruxelles Monsieur ELSKENS, était intéressante pour ces deux aspects : Elle permet de doser avec une très grande précision les gaz dissous dans les eaux, et rend également très facile l'analyse et la séparation des gaz occlus dans les roches. On peut alors recueillir la totalité de chacun des constituants du mélange gazeux occlus, ainsi, en particulier, la totalité de l'Argon, et la totalité de l'Hélium, chacun de ces gaz étant très pur. Il est alors facile de passer cet échantillon au spectrographe de masse de manière à déterminer leur rapport isotopique. On sait en effet que les désintégrations en série s'accompagnent de la formation de He et  $^{40}\text{Ar}$ , les rapports isotopiques permettant d'évaluer l'âge absolu de la roche. Dans le cas des péridotites de Nouvelle-Calédonie cette détermination peut-être extrêmement intéressante, ces roches étant souvent localisées dans le voisinage de roches volcaniques de composition basalt-andésitiques. Selon certains auteurs les deux formations auraient une origine commune. Les mesures d'âge absolu de ces deux types de roche pourraient peut-être apporter un nouvel argument dans la discussion. On voit donc que cette technique pouvait se révéler très intéressante pour mon travail futur.

Il avait alors été convenu avec Monsieur ELSKENS que j'effectuerais à Bruxelles un stage d'une quinzaine de jours.

Malheureusement, la bonne marche du service de chimie analytique est fort gênée depuis plusieurs mois, en raison de travaux de rénovation. Comme il s'est finalement avéré que ceux-ci ne seraient pas terminés avant mon départ pour Nouméa, un stage de longue durée devenait impossible. Nous avons donc limité le programme à une visite de quatre jours, durant lesquels j'ai pu me rendre compte de l'intérêt de la méthode pour mes travaux, de l'appareillage nécessaire ainsi que des techniques.

Je tiens avant tout à remercier tous ceux qui m'ont si cordialement reçus, au service de chimie Analytique, et, tout particulièrement, Monsieur ELSKENS, qui, malgré toutes les difficultés et les dérangements occasionnés par les travaux, a bien voulu me consacrer une grande partie de son temps pour m'initier à une technique toute nouvelle pour moi. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

## II THEORIE SOMMAIRE DE LA METHODE

### a) Principe

Il ne s'agit pas ici de faire une étude théorique détaillée de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse. Nous nous contenterons d'un exposé schématique du principe de la méthode, renvoyant, pour plus de détails, à la bibliographie (1, 7; 10 et 11).

Le mélange à analyser se présente sous forme gazeuse. Il est dilué dans un gaz vecteur, phase mobile, et passé sur, ou au travers, un solide ou un liquide absorbé sur un solide inerte, phase stationnaire. Cette dernière retient sélectivement les différents constituants du mélange initial en relation avec leur comportement chimique et physique, qui sortent séparément de l'appareil et sont alors détectés et dosés.

### b) Séparation

#### 1) Volume de rétention

Elle se réalise dans une colonne, remplie par la phase stationnaire. L'échantillon gazeux est introduit dans un courant gazeux porteur, qui traverse la colonne à un débit parfaitement réglé. Le gaz vecteur n'est pratiquement pas affecté par la phase stationnaire. On appelle Volume de rétention  $V_r$  la quantité de gaz porteur nécessaire pour éluer chaque fraction à travers la colonne.

$$V_r = v ( t_k - t_l )$$

$v$  (ml / mn) débit dans la colonne

$t_l$  temps mis pour une molécule de gaz porteur pour traverser la colonne.

$t_k$  temps mis pour un molécule de constituant pour traverser la colonne, (temps de rétention).

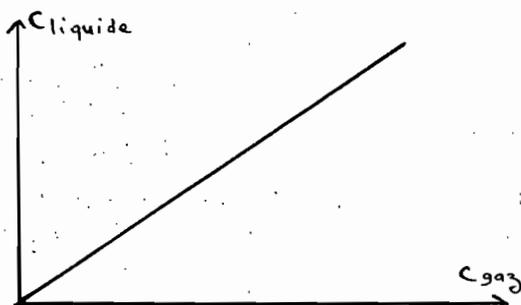
Les  $t_k$  sont caractéristiques de chaque constituant.

## 2) Equilibre entre les phases

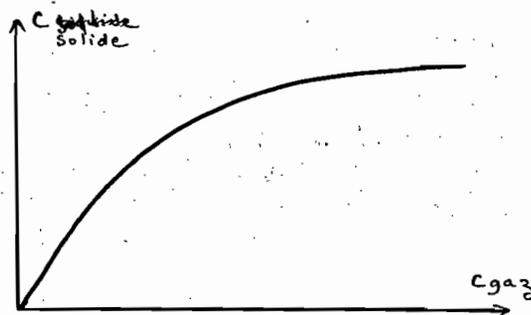
Nous avons vu que l'échantillon à analyser était distribué, dans la colonne, soit entre une phase gazeuse et une phase liquide adsorbée sur un support inerte (chromatographie de partition gaz-liquide) soit entre une phase gazeuse et une phase solide (chromatographie d'adsorption, ou chromatographie de partition gaz-solide). Les concentrations des deux phases, à l'équilibre se répartissent sur des courbes isothermes :

Isotherme de Nernst dans le cas de la chromatographie de partition gaz-liquide.

Isotherme de Langmuir dans le cas de la chromatographie d'adsorption. (Figures 1 et 2)



1 - Isotherme de Nernst



2 - Isotherme de Langmuir

Selon la pression partielle des constituants on se trouve dans une certaine zone de l'isotherme. Si la température varie, l'isotherme se modifie.

## 3) Répartition des constituants

Examinons maintenant la répartition des différents constituants à l'intérieur des colonnes. On peut retrouver celle-ci par un long calcul, mais J.G. Feinberg et I. Smith (4) proposent pour l'expliquer, un modèle analogique très simple : Considérons une série de 3 tubes à essais, contenant tous la même quantité d'un solvant, représentant la phase stationnaire. On introduit dans le tube 1 une petite quantité d'échantillon dissoute dans la même quantité de solvant que contiennent les tubes (phase mobile). Après agitation on transvase dans le tube 2

la moitié de ce que contient le tube 1, et on rajoute dans le tube 1 la même quantité de phase mobile (sans échantillon dissous cette fois). Après agitation la répartition de l'échantillon est la suivante :

tube 1 = contient  $1/4$  d'échantillon  $3/4$  de solvant  
 tube 2 = contient  $1/4$  d'échantillon  $3/4$  de solvant  
 tube 3 = contient  $4/4$  de solvant

On recommence :

tube 1 = contient  $1/8$  d'échantillon  $7/8$  de solvant  
 tube 2 = contient  $1/4$  d'échantillon ...  
 tube 3 = contient  $1/8$  d'échantillon ...

On voit apparaître une courbe en cloche. Selon la solubilité de l'échantillon la répartition sera évidemment différente. La définition sera bien-entendu meilleure si le nombre de tube augmente. Ainsi pour deux constituants A (20 % soluble dans la phase mobile) et B (80 % soluble), et 10 tubes, les maxima des courbes en cloche seront : dans le 3ème tube pour A, dans le 9ème tube pour B. Les deux constituants sont donc complètement séparés.

#### 4) Caractéristiques des bandes

C'est un phénomène tout à fait analogue qui se produit dans la colonne : Les différents constituants de l'échantillon introduit se séparent progressivement pour former des bandes distinctes, contenant chacune un constituant pur. Chaque bande a une forme définie, qui peut-être caractérisée par sa "largeur"  $X$  et sa "hauteur"  $Y$  (R. Jottrand et R. Wollast - 9) -  $X$  représente la durée de passage du constituant à l'extrémité de la colonne et  $Y$  la concentration maxima du constituant dans le gaz porteur, à cet endroit.

Si  $Y$  est la concentration du constituant  $N$  à chaque instant, et  $u$  le débit gazeux :

$$Z = u \int y(t) dt$$

Z quantité de N dans l'échantillon.

La forme de la répartition étant une courbe en cloche, admettant un axe de symétrie, chaque demi-courbe admettant elle-même le point d'inflexion comme centre de symétrie, on peut écrire

$$\int y(t) dt = y \times I/2$$

$\times I/2$  largeur à mi-hauteur

$$\times I/2 = \frac{2 tk}{\sqrt{L/H}}$$

L longueur de la colonne

H hauteur d'un "plateau théorique" (par analogie avec les colonnes à plateaux, de distillation fractionnée).

H correspond au pouvoir séparateur d'une colonne.

$$tk = \frac{L}{u} (e + kf)$$

K coefficient de partage

e fraction de volume de la colonne occupé par le gaz

f fraction du volume de la colonne occupé par le liquide.

La valeur de la longueur équivalente à un plateau théorique H est donnée par l'équation de Van Deemter :

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu$$

- A dépend surtout de la forme, de la dimension et de la disposition des grains du support solide : Il provient de la diffusion par turbulence.
- $\frac{B}{u}$  exprime la diffusion moléculaire du gaz dans la phase stationnaire, phénomène prépondérant pour les petits débits.
- Cu provient du retard à l'équilibre entre la phase mobile et la phase stationnaire, phénomène prépondérant pour les grands débits.

On en déduit :

$$X I/2 = \frac{2(e + Kf) \sqrt{L}}{u} \sqrt{\frac{A + B + Cu}{u}}$$

et 
$$Y = \frac{Z}{u X I/2} = \frac{Z}{2 (e + Kf) \sqrt{L} \sqrt{\frac{A + B + Cu}{u}}}$$

La figure 3 représente les variations de la largeur avec le débit  
 La figure 4 représente les variations de la largeur, de la hauteur et de la surface des pics, en fonction de la quantité injectée : Aux petits débits Y suffit à représenter Z, aux grands débits il faut prendre, surface du pic.

Y varie avec la nature du constituant, les caractéristiques de la colonne, la pression et la température.

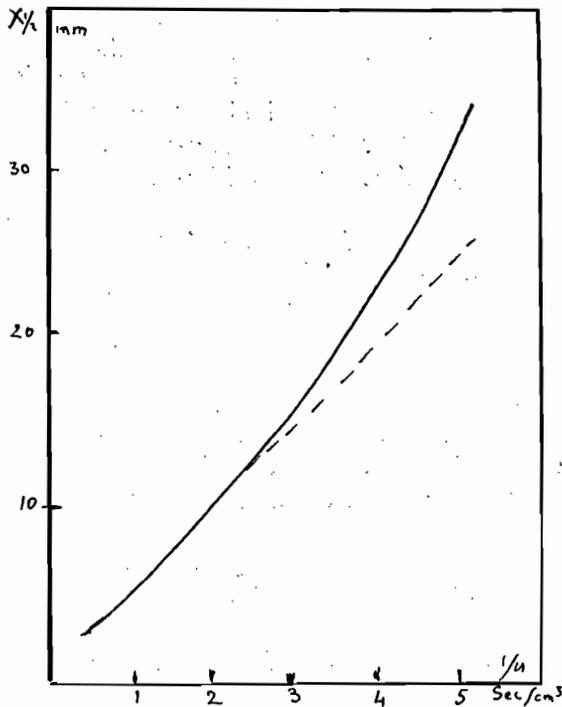


Fig 3

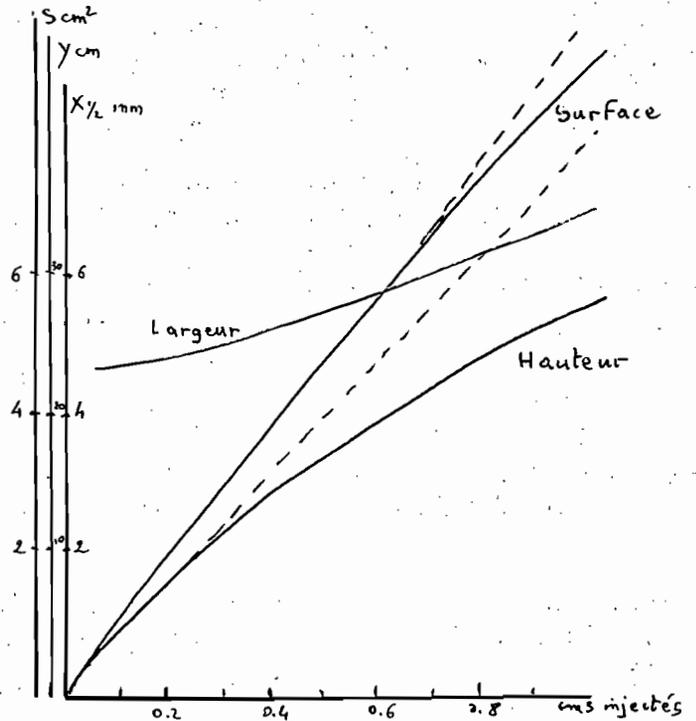


Fig 4.

(d'après Jottrand)

**C) Détection**

**1) Cellule de conductivité thermique**

On emploie en général la cellule de conductibilité

thermique : Elle comporte un élément chauffé, situé dans une chambre entourée par une paroi thermostatisée. La température de l'élément central dépend de la transmission de chaleur, à travers la chambre, vers les parois. Cette transmission peut s'exprimer :

$$W = k \frac{\partial T}{\partial x} Q_x$$

W puissance fournie à l'élément chaud  
 k conductibilité du gaz qui remplit la chambre  
 Q<sub>x</sub> aire d'une surface isotherme située dans cette chambre  
 $\frac{\partial T}{\partial x}$  gradient de température normalement à cette surface

On emploie plutôt la formule globale de Lindsay-Bromley :

$$W = \alpha \Delta T Q$$

$\alpha$  Coefficient global de transfert de chaleur  
 $\Delta T$  différence de température entre l'élément chaud et la paroi  
 Q surface arbitrairement choisie

En général  $\alpha$  est proportionnel à k (cellule idéale).

## 2) Relation conductibilité - titre molaire

Cette relation doit être linéaire pour pouvoir utiliser la cellule à l'analyse de la composition du mélange gazeux. En réalité,  $\alpha$  n'est pas fonction linéaire du titre molaire : figure 5 :  $\alpha$  du mélange H<sub>2</sub> - N<sub>2</sub> en fonction de son titre.

(cf page 15)

En fait en considérant la relation linéaire, on assimile la courbe à sa tangente. En prenant des gaz de conductibilité très différentes, comme H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>, l'approximation est valable pour les faibles concentrations.

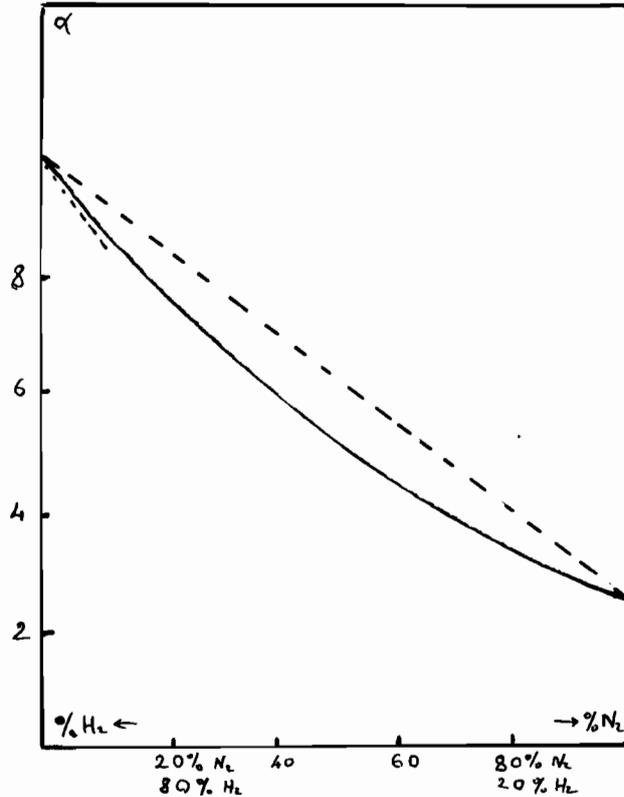


Fig. 5  
 $\alpha = f(\%)$

### 3) Mesure

Si  $\alpha$  varie, la température de l'élément chaud varie aussi, ce qui modifie sa résistivité électrique. En incluant cet élément dans un pont de Wheatstone on peut mesurer et enregistrer le déséquilibre du pont, qui correspond à la variation de résistance, donc, finalement, à la quantité du constituant gazeux présent dans l'échantillon à analyser. Le détecteur est alors une thermistance.

### III APPAREILLAGE

#### a) Montages

On emploie différents montages selon les conditions expérimentales :

##### 1 - Chromatographie en isotherme

cf figure 6 page 17

On voit que l'on a mis dans le pont de Wheatstone deux thermistances : l'une située avant la séparation et l'autre située après. De cette façon on évite les erreurs dues aux variations de débit du gaz vecteur.

##### 2 - Chromatographie avec programme de température.

cf figure 7 page 17

Il est nécessaire d'utiliser deux colonnes, sinon, la colonne étant chauffée, les débits gazeux seraient différents entre la première thermistance et la deuxième, en conservant le montage de la figure 6.

#### b) Echantillonneur

##### 1) Gaz :

Il est constitué par un tube en acier au Cr - Ni, de volume 0,25 ml. Un robinet en téflon à plusieurs voies permet de le remplir, après purgeage de l'air qu'il contenait, puis d'injecter l'échantillon, de volume et pression connus, dans la colonne.

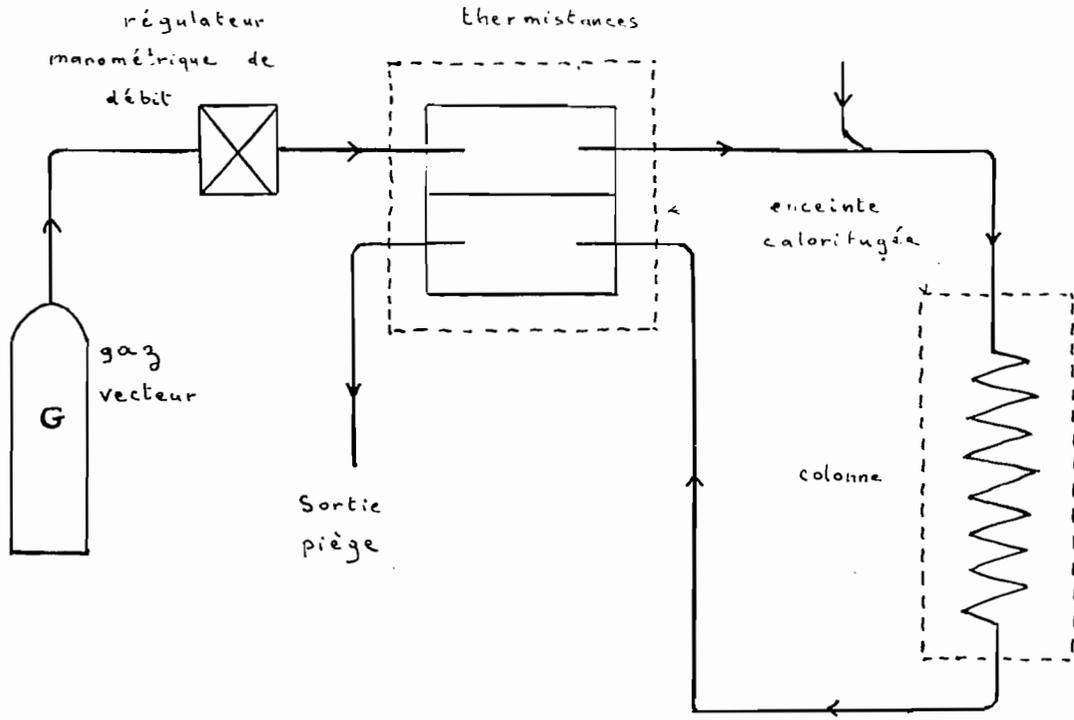


Figure 6 :  
Chromatographie en isotherme .

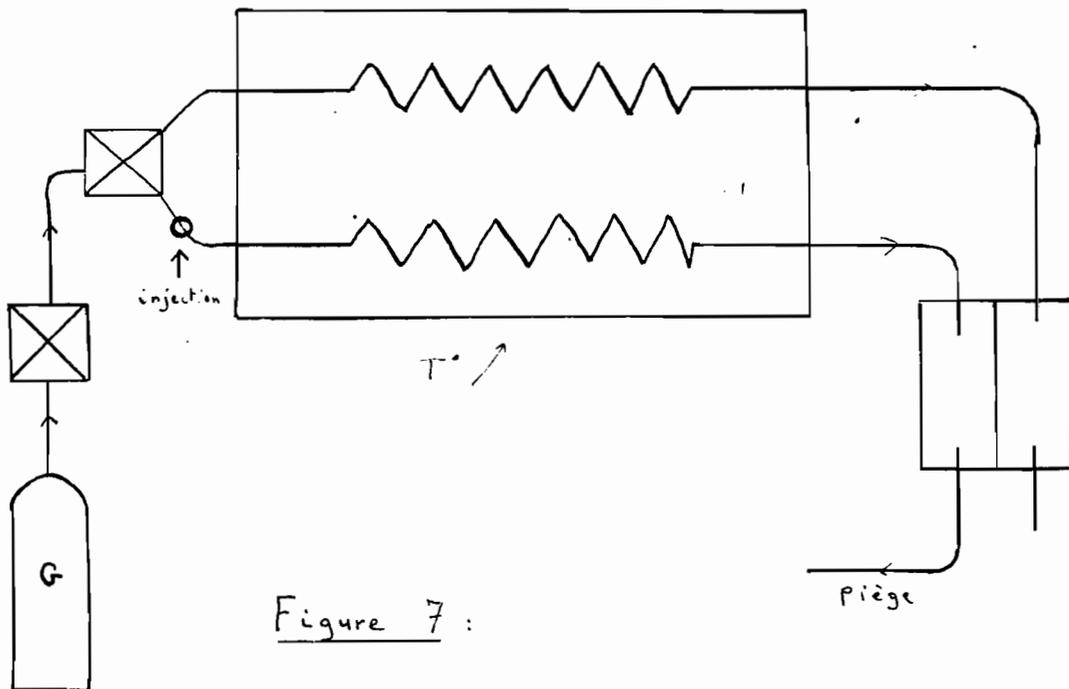


Figure 7 :  
Chromatographe avec programme de température .

## 2- Liquide

On utilise une microseringue, avec laquelle on perce une capsule en Téflon. Le liquide injecté est alors vaporisé dans une enceinte chaude, et analysé en phase gazeuse.

### c) Colonnes

#### 1) uniques

Elles sont en général en cuivre, de 6 mm de diamètre, leur longueur variant de 2 à 5 m selon les analyses. La phase stationnaire varie également selon l'analyse : Dans les cas qui nous intéressent, détermination des gaz rares, on emploie : (J. Janak - 6 - S.A. Greene - 8 - ).

- pour l'Argon des tamis moléculaires ;  
Ce sont des zéolites de granulométrie bien déterminée.
- pour l'Hélium du charbon actif.

CO, lui, est souvent dosé sur du silicagel.

#### 2) Plusieurs colonnes

Les phases stationnaires variant selon les gaz à analyser il peut être intéressant d'utiliser plusieurs colonnes, en séries, de caractéristiques différentes (R.M. Bethea ... 2)

Ainsi le tamis moléculaire convient à l'analyse de  $H_2$  -  $O_2$  -  $N_2$  -  $CH_4$  - CO mais retient  $H_2O$  -  $H_2S$  -  $SO_2$  -  $CO_2$ .

On réalise donc le montage de la figure 8 page 19.

La première colonne est remplie de dibutyl-sebacate 10%

elle donne :

- 1 pic pour  $CO_2$
- 1 pic pour  $H_2S$
- 1 pic pour  $SO_2$
- 1 pic pour le mélange  $H_2$  -  $O_2$  -  $N_2$  -  $CH_4$  -  $CO$

La colonne 2 est un piège pour  $H_2O$  -  $H_2S$  -  $SO_2$  -  $CO_2$  ; elle contient KOH 25% en solution alcoolique, absorbée sur du chromosorb (brique pilée).

La colonne 3 contient des tamis moléculaires 13 X, et sépare  $H_2 - O_2 - N_2 - CH_4 - CO$

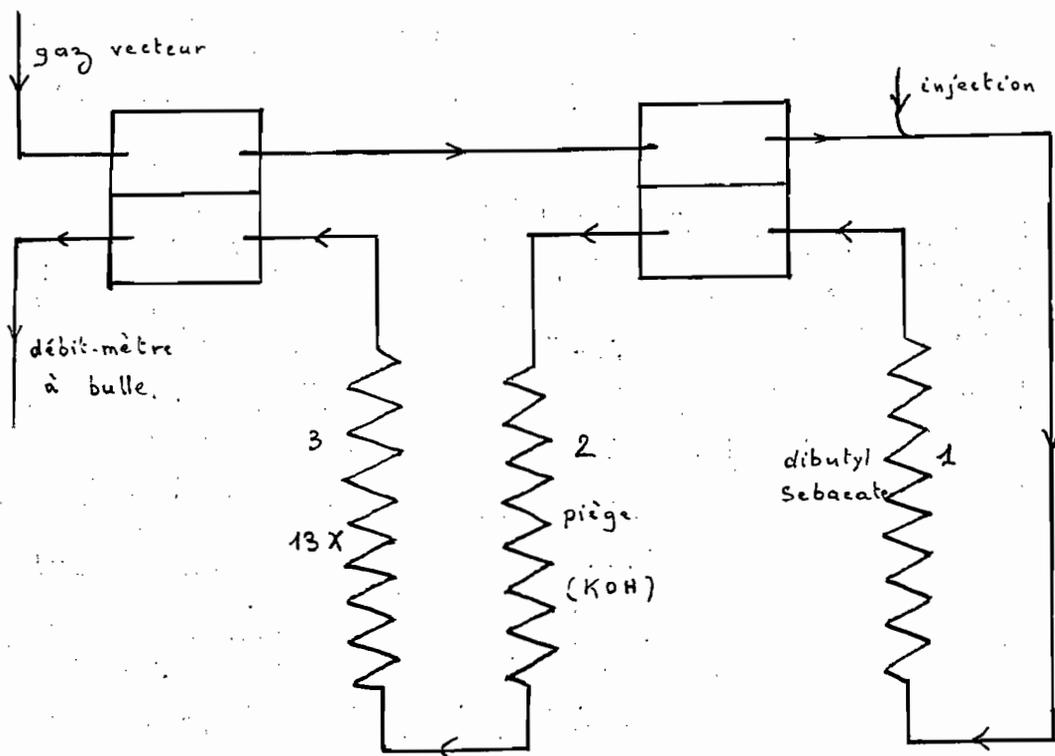


Figure 8

On verra dans le chapitre suivant une application de cette technique.

d) Gaz vecteur

On emploie comme gaz vecteur un gaz de  $\alpha$  très différent du  $\alpha$  des gaz à analyser.

Les débits optima sont les suivants :

Gaz vecteur	u ml/mn	P kg/cm
H <sub>2</sub>	30	0,2
He	27	0,3
A	100	1,1

e) enregistrement

On utilisait à Bruxelles des enregistreurs Moseley, model 680, de sensibilité 2,5 m V ou 5 m V fond d'échelle à vitesse de déroulement du papier millimétré variable.

#### IV EXEMPLES

Il ne s'agit pas ici d'une étude systématique de la technique, puisque nous en étions matériellement empêchés, mais de quelques exemples simples, pas nécessairement en rapport avec l'analyse des gaz occlus dans les roches, destinés à me familiariser avec cette méthode.

##### a) Limite de sensibilité des analyses :

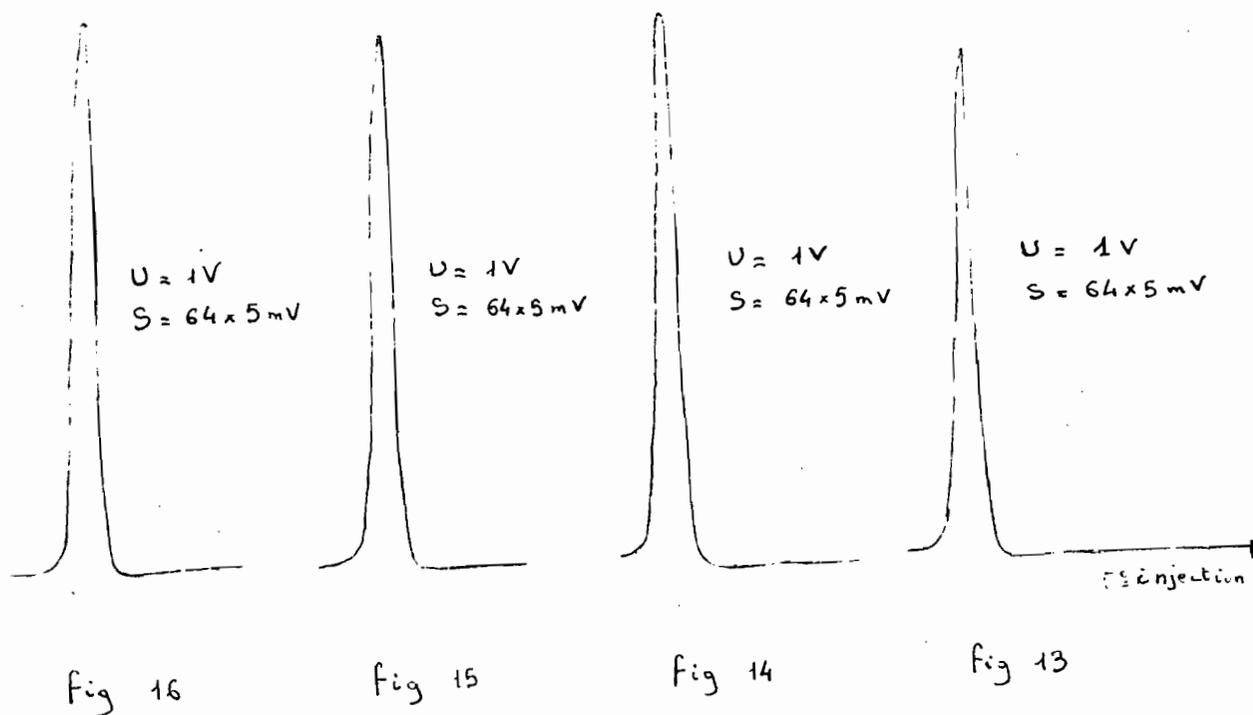
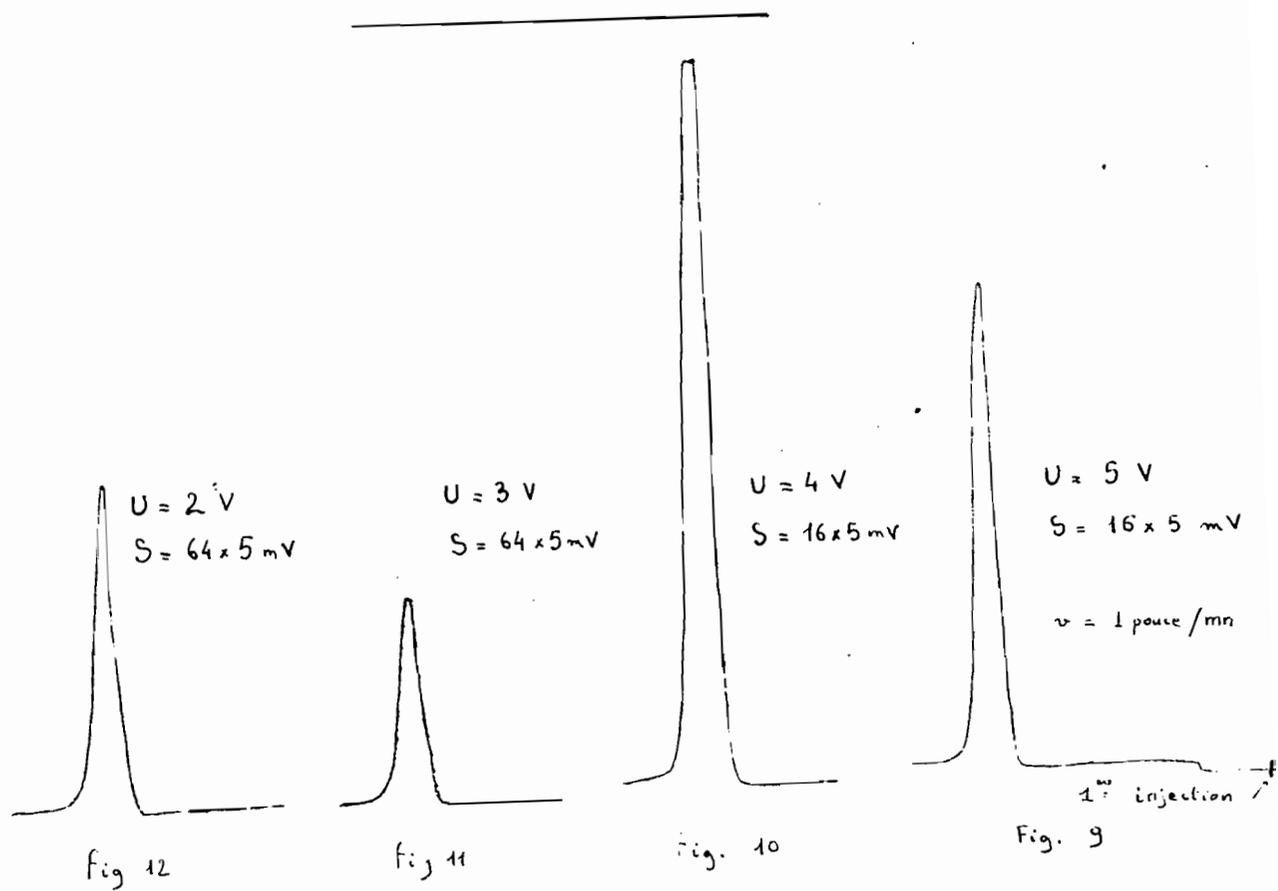
Exemple : dosage de l'hydrogène dans l'Argon gaz vecteur, température 50° - Colonne de dinonyl phthalate sur chromosorbe. On trouvera les chromatogrammes à la page 22. Vitesse de déroulement du papier : 1 pouce/minute. Les trois derniers enregistrements montrent un pic plus fort ; On a en-effet changé le sens de l'échantillonneur : H<sub>2</sub> est injecté en-bas, et la sortie à p atmosphérique du tube de 0,25 ml est dirigée vers le haut : Ce sont là les meilleures conditions.

On a commencé avec une différence de potentiel de U = 5 V ce qui était trop élevé et faisait chauffer excessivement le filament. En réduisant la différence de potentiel on a augmenté la sensibilité. Celle-ci devenant rapidement trop forte pour l'enregistreur on l'a réduite en agissant sur le potentiomètre : Toute la largeur de l'enregistrement, qui correspondait au-début à une d.d.p de 16 x 5 m V (S 16) correspond ensuite à 64 x 5 m V (S64). De cette manière on a en même temps l'appareil réglé dans ses conditions optima de sensibilité, et on peut enregistrer. Il est facile de calculer la plus petite quantité d'hydrogène dosable.

On a injecté 0,25 ml d'H<sub>2</sub> à p atmosphérique. Cette quantité donne un pic de 7,2 cm alors que toute la largeur du chromatogramme (11,5 cm) correspond à 5 x 64 m V.

La d.d.p créée par 0,25 ml d'H<sub>2</sub> est alors

$$\frac{320 \times 7,2}{11,5} = 200 \text{ mV}$$

Chromatogrammes de  $H_2$  dans A.

Mais, avec l'enregistreur le plus sensible disponible au laboratoire, la largeur du chromatogramme, 25 cm, correspond à 1x 1 mV. Comme on peut estimer déceler au minimum un pic de 1 cm de hauteur, la d.d.p minimum enregistrable est  $\frac{1}{25}$  mV; ce qui correspond à :

$$\frac{0,25 \times 1}{200 \times 25} = \frac{5 \cdot 10^{-5} \text{ ml}}{5 \cdot 10^{-2} \mu\text{l}}$$

Cette quantité est évidemment infime, et l'on voit tout de suite la grande sensibilité de cette technique. Celle-ci est telle que les produits habituellement "réputés purs pour analyses" ne le sont pas assez pour la chromatographie, et qu'il est nécessaire d'utiliser des produits "chromatographiquement purs" préparés eux-mêmes par chromatographie.

#### b) Analyse de l'air

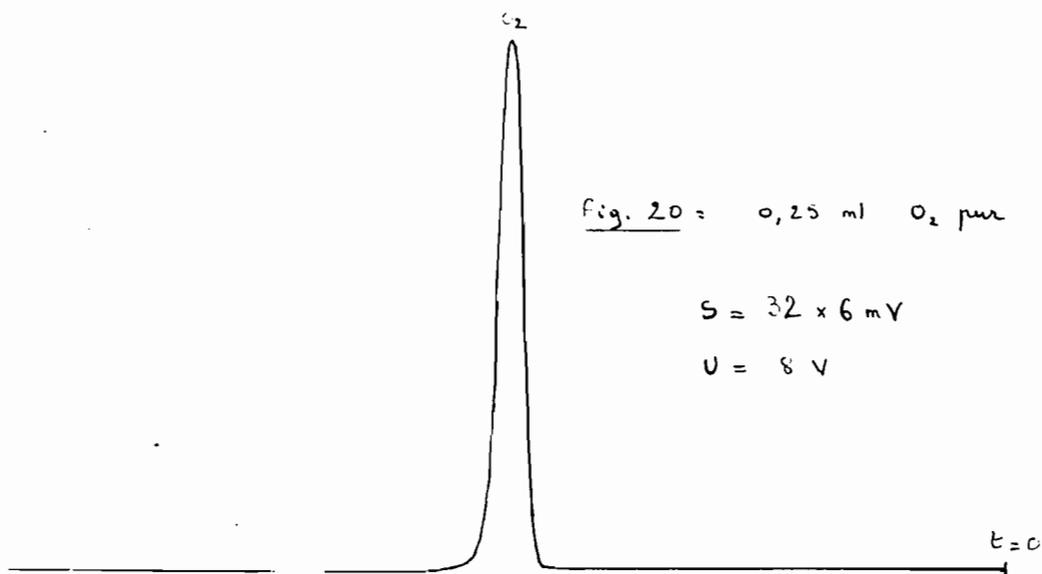
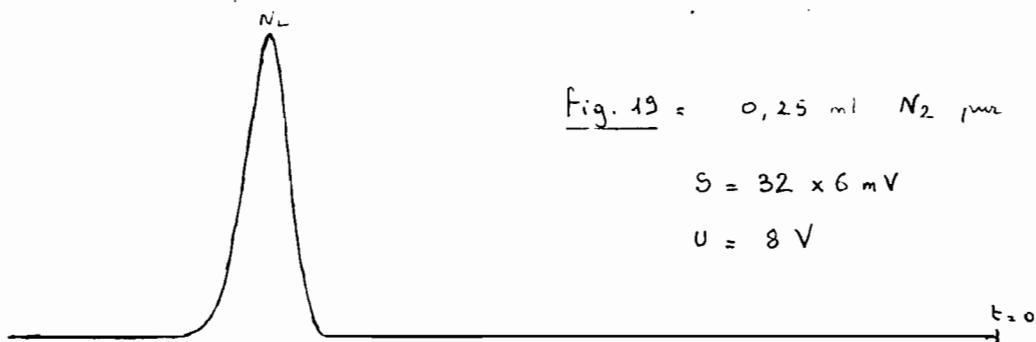
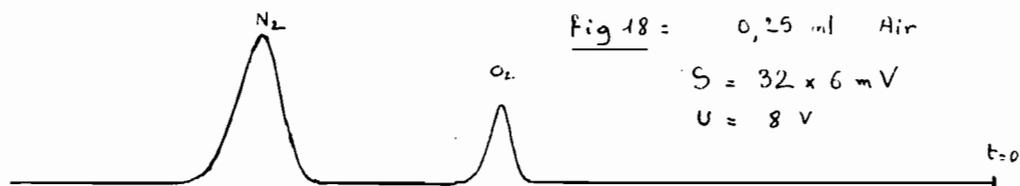
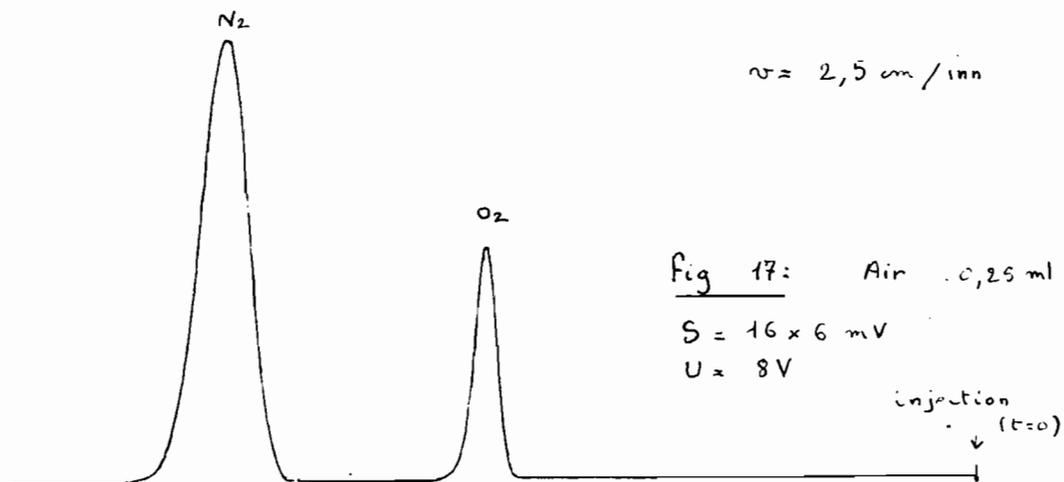
Conditions expérimentales : Colonne de tamis moléculaire Linde 5A - température ordinaire. H<sub>2</sub> gaz vecteur (débit 75 ml / mn). Injection de 0,25 ml d'air à p atmosphérique. On trouvera les chromatogrammes aux pages 24 et 25 . Vitesse de déroulement du papier : 2,5 cm/mn; la largeur (11,5 cm) de l'enregistrement correspond à 6 x 3 m V.

Les valeurs caractéristiques qui permettent de reconnaître les gaz sont les temps de rétention, que l'on mesure très facilement sur les chromatogrammes.

On constate bien que N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> sortent séparés sur les chromatogrammes 17 et 18. On vérifie sur les chromatogrammes 19 et 20 qu'il s'agit bien d'azote et d'Oxygène.

La méthode est en même temps quantitative et l'on peut doser les proportions 4/5 N<sub>2</sub> et 1/5 O<sub>2</sub> dans l'air. Notons toutefois un défaut de la valver d'échantillonnage : l'air est injecté

# Analyse de l'Air



# Analyse de l'Air (suite)

$$v = 2,5 \text{ cm / mn}$$

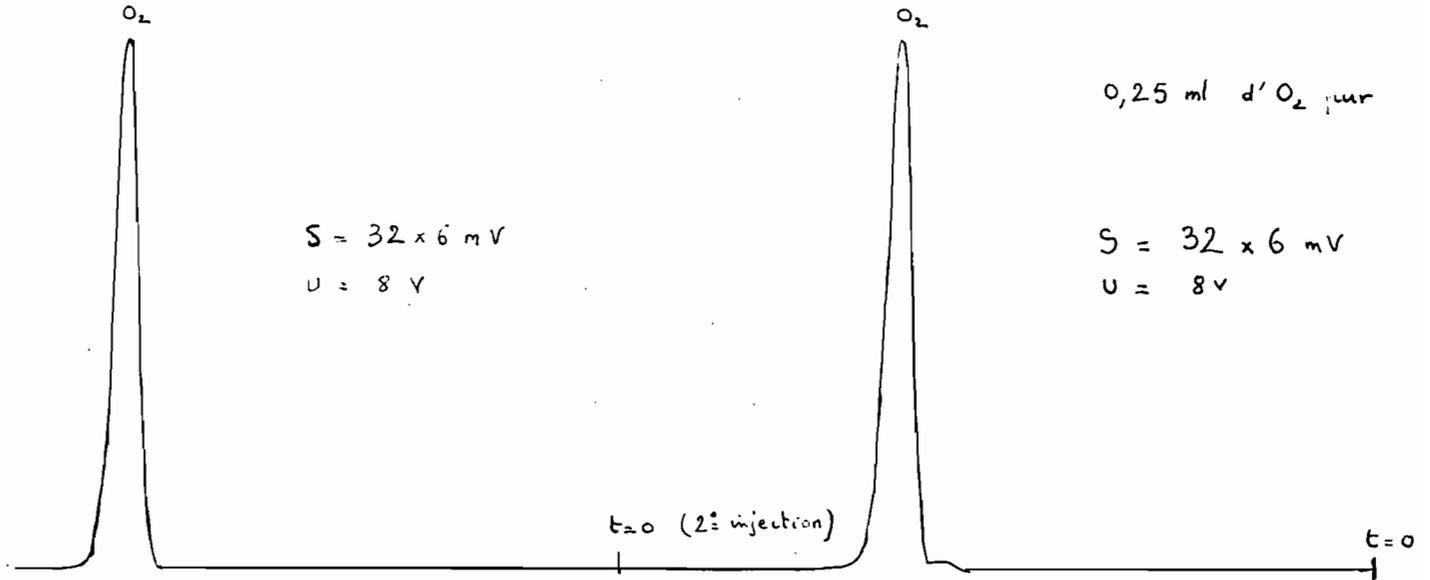
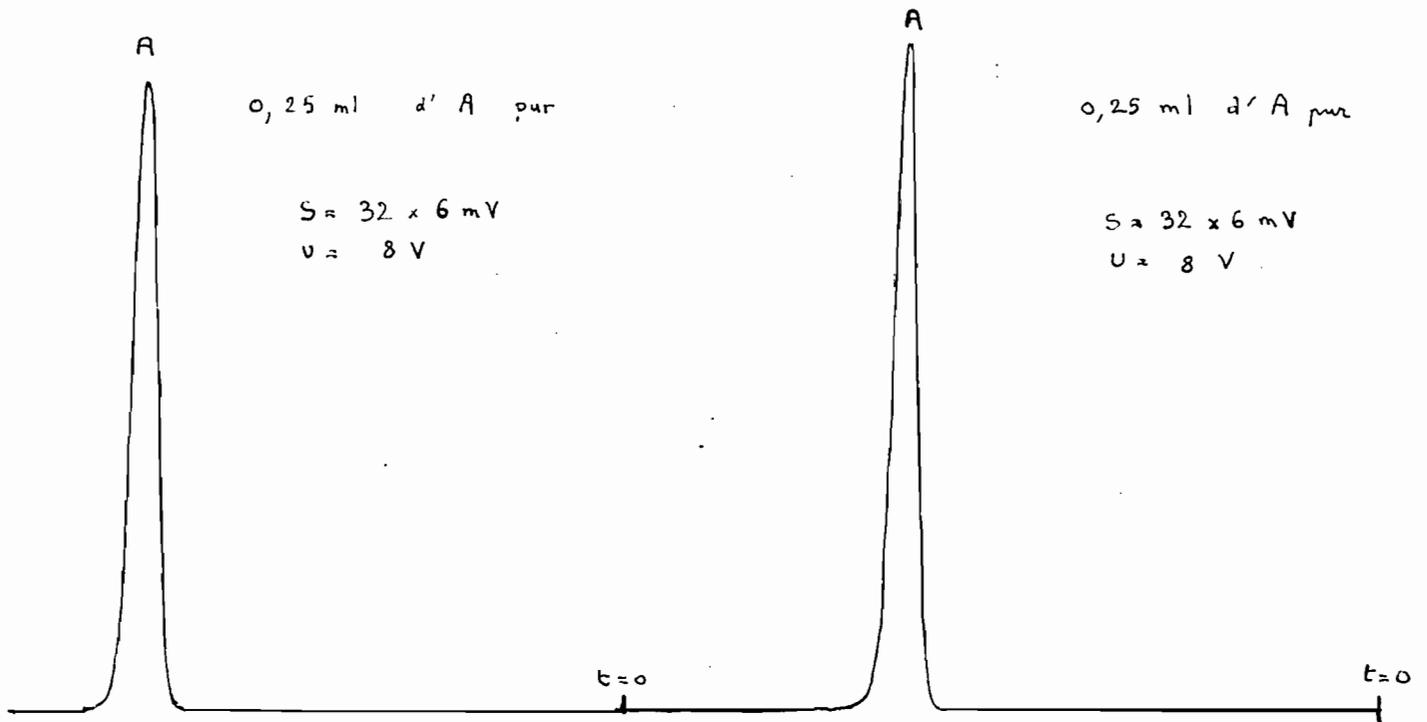


fig. 21



à la main, alors que  $O_2$  ou  $N_2$  pur proviennent de bouteilles : Le volume analysé n'est pas rigoureusement 0,25 ml dans les deux cas, les quantités échantillonnées à la main étant systématiquement plus faibles que celles provenant de bouteilles sous pression.

Enfin sur les chromatogrammes 21 et 22 on peut voir que l'oxygène et l'Argon ont des temps de rétention très voisins. Nous verrons au chapitre suivant comment lever l'indétermination.

#### c) Analyse du gaz d'éclairage

On utilise cette fois-ci le montage à deux colonnes en séries séparées par une colonne piège, précédemment décrit à la page 19.

L'hydrogène étant le gaz vecteur n'apparaît pas sur les chromatogrammes. La première colonne, emplie de dinonyl-phtalate sur chromosorbe, est à 50° C. Elle permet de doser  $CO_2$  -  $H_2S$  -  $SO_2$  -  $C_2H_4$ . La deuxième colonne, piège  $H_2O$  -  $H_2S$  -  $SO_2$  -  $CO$ , la troisième colonne, remplie de tamis moléculaire Linde 5A, à température ordinaire, sépare  $O_2$ ;  $N_2$  -  $CO$ . Les chromatogrammes sont à la page 27. On a injecté 0,25 ml d'air à p atmosphérique. Vitesses de déroulement du papier 1 pouce/mn pour le premier chromatogramme (fig. 23) 2,5 cm / mn pour le second (Fig. 24)

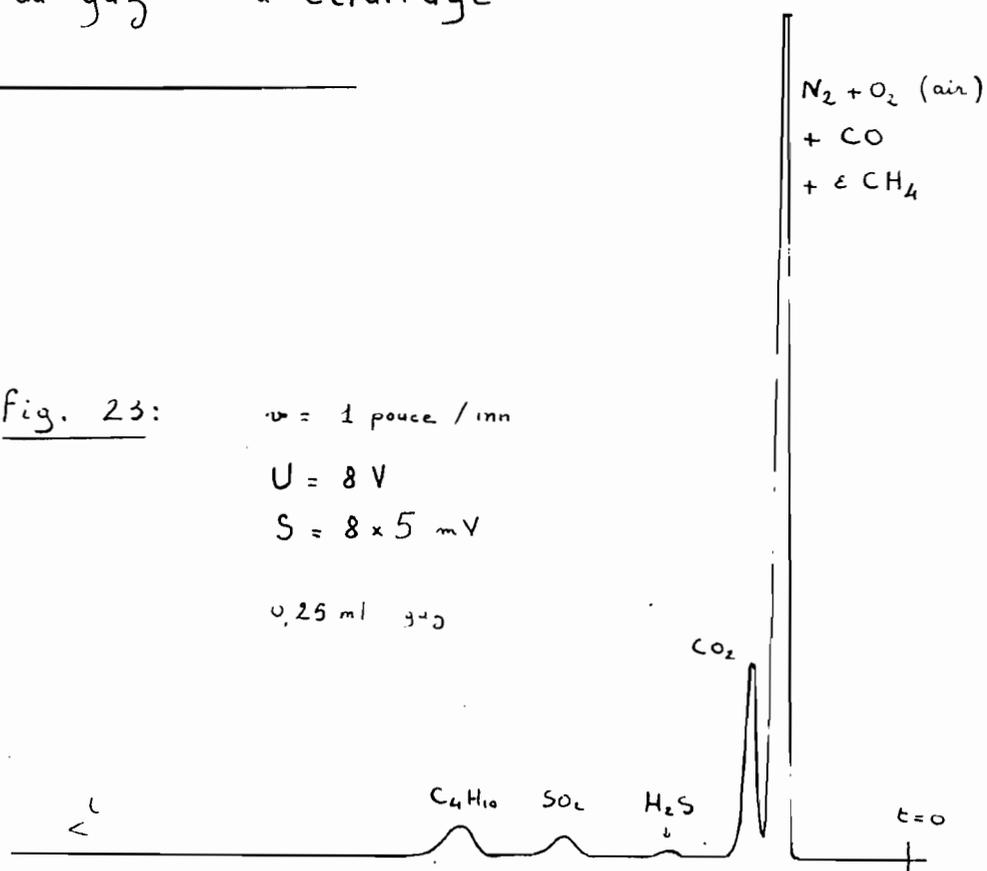
#### d) Analyse du gaz d'un briquet RONSON

Seule la première colonne, à dinonyl-phtalate, est utilisée  $H_2$  est toujours le gaz vecteur. On trouvera les enregistrements à la page 28. Pour le premier chromatogramme (fig. 25), on a injecté 3 ml d'un mélange Air + gaz RONSON, la sensibilité étant  $S = 8 \times 5 \text{ m V fond d'échelle}$ . L'appareil était alors beaucoup trop sensible pour les constituants majeurs (Butane, Propane, Ethene), mais a permis de déceler des traces de buthène. Pour le deuxième chromatogramme (fig 26) on a injecté 1 ml du mélange Air + gaz RONSON, la sensibilité étant réduite à  $S : 64 \times 5 \text{ m V fond d'échelle}$ .

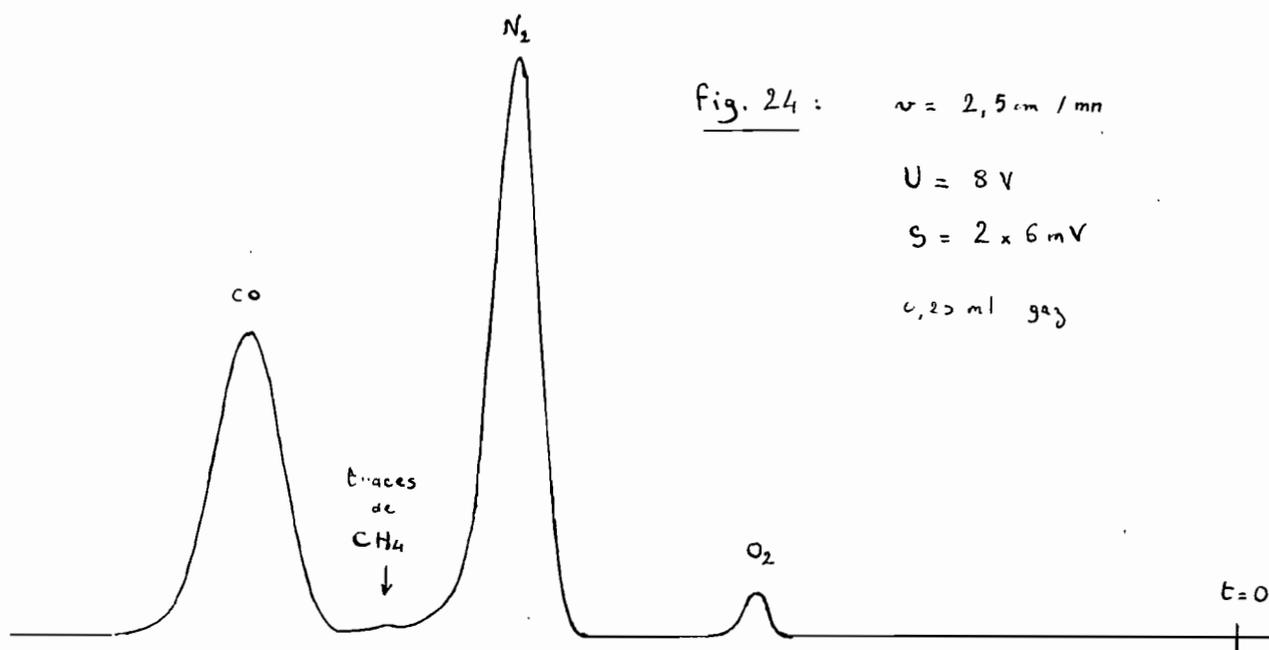
## Analyse du gaz d'éclairage

Fig. 23: $v = 1 \text{ pouce / mn}$  $U = 8 \text{ V}$  $S = 8 \times 5 \text{ mV}$ 

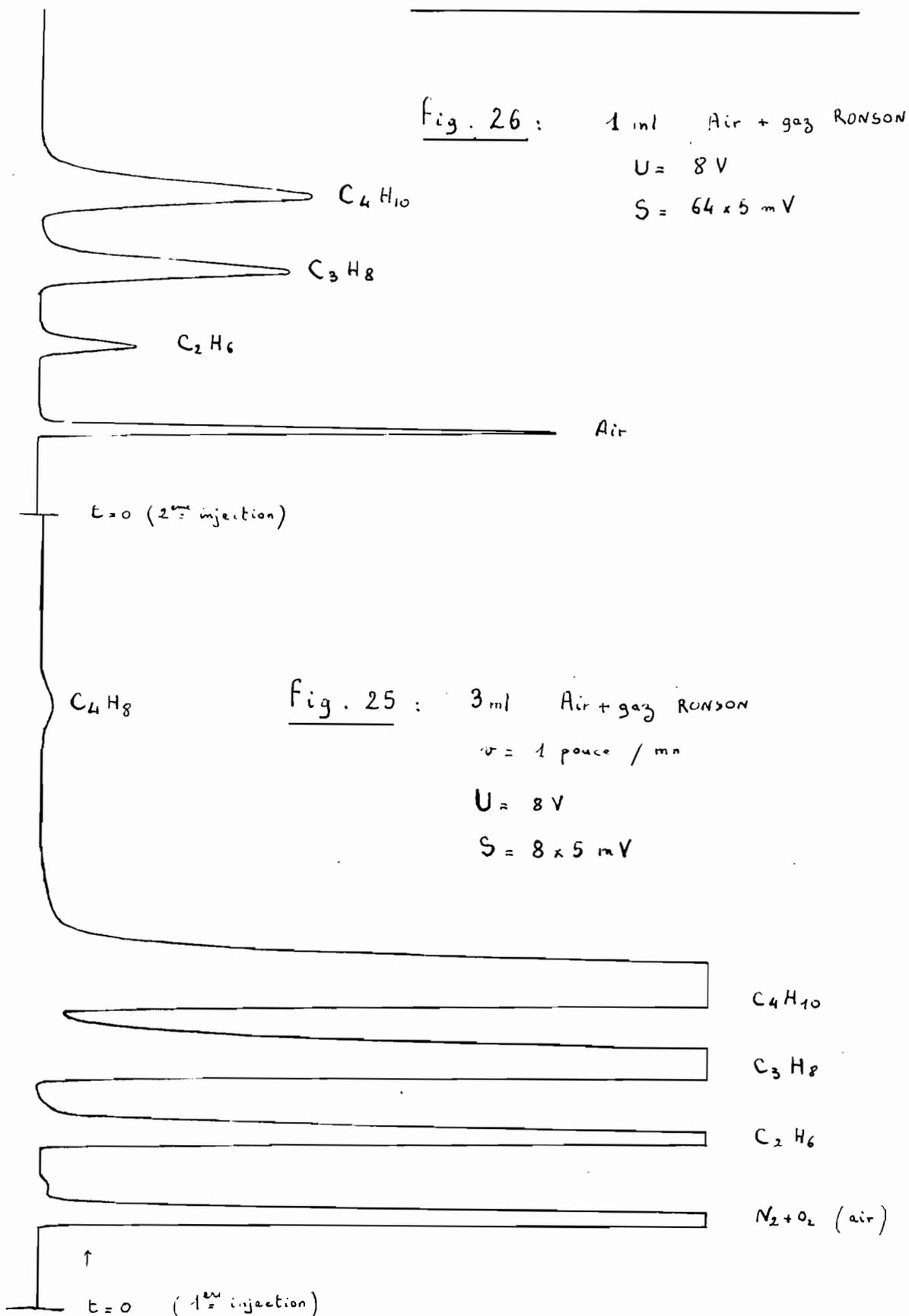
0,25 ml gaz

Fig. 24: $v = 2,5 \text{ cm / mn}$  $U = 8 \text{ V}$  $S = 2 \times 6 \text{ mV}$ 

0,25 ml gaz



# Analyse du gaz d'un briquet RONSON



## V ANALYSE DES GAZ OCCLUS DANS LES ROCHES

La bibliographie concernant l'analyse des gaz rares est assez abondante : Bayer (1) déjà cité, Janak (6), Greene (8). On pourra également se reporter à Data of Géochimistry (3), ou aux publications du Symposium de chromatographie gazeuse d'Essen (12). L'analyse des gaz occlus dans les roches, par contre est un sujet bien restreint. J'ai pu consulter au laboratoire de chimie analytique de l'U.L. Bruxelles un rapport intérieur inédit (5), de D. Gausset, alors étudiant, qui avait mis au point une technique d'analyse des gaz occlus dans les roches volcaniques.

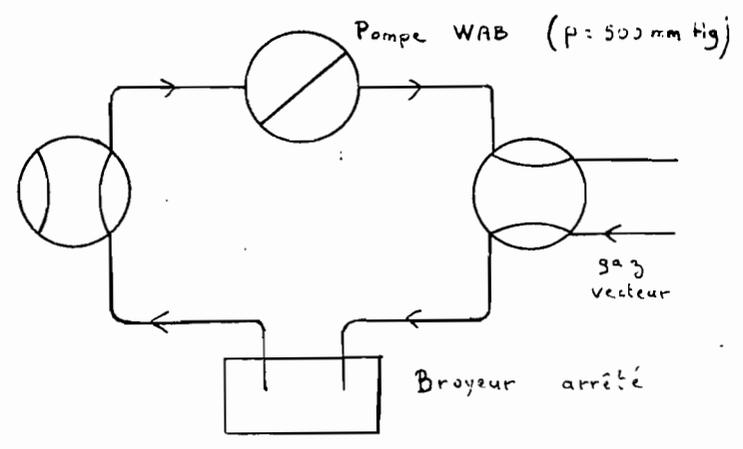
### a) Broyage des roches

Les gaz occlus sont récupérés par broyage de la roche. Celui-ci est opéré dans un mortier en agate à boules d'agates, monté sur excentrique et entraîné par un moteur. On utilise en général des mortiers de 100 ml de capacité, permettant le broyage de 10 g de roche.

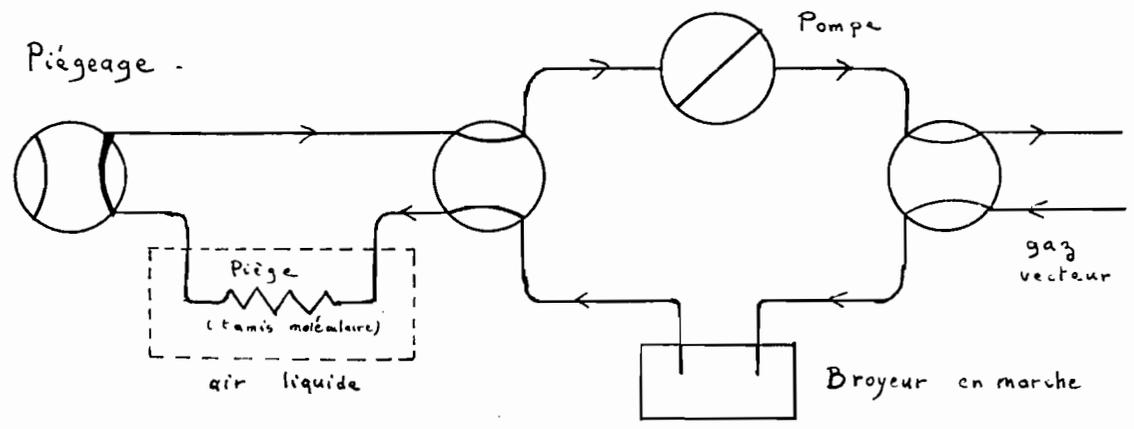
Avant de broyer il est nécessaire de purger tout le circuit de l'air qu'il contient, au moyen du gaz vecteur. La figure 27 montre, page 30, le montage et les diverses positions des robinets en Téflon, double-carotte, qui permettent le purgeage du circuit, puis lorsque le broyage est commencé, le piègeage des gaz. Ceux-ci sont fixés dans une colonne de tamis moléculaire plongée dans l'air liquide. Une fois la totalité des gaz contenue dans un certain poids de roche (10 g) fixée, on ferme la communication avec le broyeur, retire l'air liquide et ouvre la valve vers la colonne, ce qui démarre l'analyse. La circulation des gaz du broyeur vers le piège est facilitée par une pompe péristaltique WAB.

# Extraction et piégeage des gaz occlus dans les roches

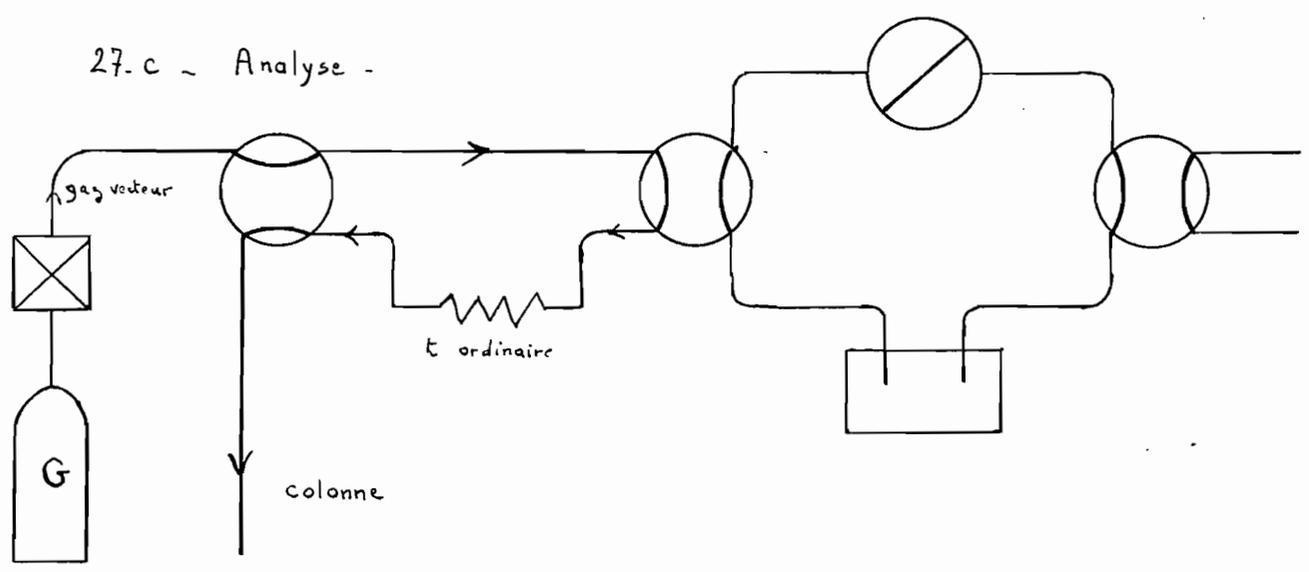
Fig. 27.a - Purgeage du circuit -



27.b - Piégeage -



27.c - Analyse -



## b) Analyse

### 1) ARGON

Le gaz vecteur peut-être  $H_2$  ou  $He$ , la colonne est remplie de tamis moléculaire Linde 5A. On a vu dans le chapitre précédent que l'Argon et l'Oxygène avaient des temps de rétention très voisins. On peut remédier à cet inconvénient par deux procédés :

- En faisant la séparation à  $-80^\circ C$

On maintient la colonne dans la neige carbonique et l'acétone.

On obtient alors trois pics nettement distincts pour  $A$ ,  $O_2$  et  $N_2$ .

- En faisant la séparation à t ordinaire, mais en éliminant  $O_2$  chimiquement par passage dans une colonne de BTS (Cu réduit sur Kieselghur à  $150^\circ C$ )

### 2) Hélium

Celui-ci est dosé sur une colonne de charbon actif, à  $77^\circ K$  avec  $H_2$  comme gaz porteur = (débit 60 ml/mn).

## VI PRIX DE REVIENT CONCLUSIONS

Un des buts de mon stage était de me rendre compte des possibilités, et facilités, d'installation d'un tel laboratoire. Une étude, au-moins rapide, des prix de revient, s'imposait donc. Je n'ai envisagé que les frais d'investissement, pour l'installation d'un laboratoire, et non les frais de fonctionnement, qui, de toutes façons, étaient beaucoup moins intéressants dans une telle étude.

Les prix des appareils sont ceux qui sont facturés à l'Université de Bruxelles, et sont donc calculés en Francs Belges. Je n'ai pas jugé nécessaire de faire la conversion, puisqu'il s'agit de matériel étranger (allemand en général), et que les taxes varient selon les pays. La valeur en Francs Belges (F.B.) donne donc un ordre de grandeur. On rappellera que 1 nouveau franc = 10 F.B.

### Broyeur

Broyeur à boule d'agate, capacité 100 ml  
avec le moteur

.... II 000 FB

### Robinets

Robinets double-carotte

.... 525 FB

### Chromatographe (Fraktometer)

Le chromatographe utilisé à Bruxelles était un  
PERKIN-ELMER (BODENSEEWERK PERKIN-ELMER & CO  
GMBH.

ÜBERLINGEN/SEE)

### Type II6 E

Pour le genre d'analyses intéressant le géologue le F6 - 3, à éléments séparés, est plus intéressant. On peut, de toutes façons, toujours le compléter par la suite.

Fraktometer PERKIN - ELMER F6 - 3

.... 200 000 FB

### Enregistreur

Moseley - model 680 de 2,5 ou 5 m V  
fond d'échelle

.... 45 000 FB

### Conclusions

En achetant uniquement ce type de matériel on voit que le montant s'élève environ à

Broyeur	11 000
Chromatographe	200 000
Enregistreur	45 000

---

Total 256 000 F.B.

Soit plus de 25 000 Nouveaux Francs. Ce chiffre peut paraître élevé, aussi je ferai remarquer, que l'on peut, avec une relative facilité, monter un laboratoire de chromatographie gazeuse pour beaucoup moins cher. Il suffit d'acheter un petit nombre d'appareils indispensables, que l'on montera de façon à reconstituer un chromatographe "économique" :

Broyeur	11 000 F.B.	
Alimentation 24 V = très stabilisée		8 000 FB
Détecteur à thermistance double, petite chambre		10 000 FB
Boîtier de commande potentiométrique		2 000 FB
Enregistreur		45 000 FB

---

76 000 FB

Soit, avec les colonnes (tubes en cuivre), les robinets, les joints..., un laboratoire complet pour moins de 10 000 NF, ce qui est tout de même raisonnable, eu égard à l'intérêt des résultats obtenus, que l'on ne peut espérer obtenir autrement.

Nous avons vu en-effet la sensibilité, la précision de la méthode. Les analyses étant pratiquement instantanées le problème temps n'intervient pas non plus. On peut ajouter à cela que cette méthode est, au-moins dans les cas que nous avons cités dans notre introduction, actuellement la seule susceptible d'apporter quelques données valables. Je pense donc, au terme de cette visite, que la technique de chromatographie en phase gazeuse peut-être exceptionnellement intéressante pour le pétrographe, le géochimiste, le géochronologiste, et, d'une façon plus générale pour tous ceux qu'intéressent la géologie moderne.

VII BIBLIOGRAPHIE

- 1 - E. Bayer 1961  
Gas chromatography  
Elsevier Publishing Co New-York
- 2 - R.M. Bethea - L.A. Robbins - T.D. Wheelock 1964  
Single detector and forecolumn trap for series  
gas-chromatography analysis  
Journal of chromatography - 13 - 1964  
pp 361 - 365
- 3 - Data of géochimistry - 1963  
6th ed. U.S. Gov. Print-Off - Washington
- 4 - J.G. Feinberg - I. Smith 1962  
Chromatography and electrophoresis on paper  
Shandon - London  
pp 11 - 15
- 5 - D. Gausset 1963  
Analyse des gaz occlus dans les roches volcaniques  
par chromatographie en phase gazeuse.  
Université Libre de Bruxelles-Laboratoire de chimie  
analytique - rapport intérieur inédit.
- 6 - J. Janak 1954  
Collection Czechoslov. - chem - communs - 19 (1954) 917
- 7 - Gas chromatography 1960  
B.P.W. Scott Editeur  
Butterworth - Washington
- 8 - S.A. Greene 1959  
Anal - chem - 31 (1959) 480
- 9 - R. Jottrand R. Wollast  
Interprétation quantitative des analyses par chromatogr  
phie gazeuse.  
Extrait du Compte-rendu du XXXI Congrès International  
de Chimie Industrielle - Liège - Septembre 1958

IO - A.I.M. Keulemans 1959

Gas chromatography 2ème ed.  
Reinhold Publ - Corporation New-York

II - C. Phillips 1956

Gas chromatography  
Académie press - New-York

I2 - Symposium de chromatographie gazeuse 1961

Essen

Revue : Journal of chromatography