

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 14.01.02.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 18.07.03 Bulletin 03/29.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
LYON I — FR.

72 Inventeur(s) : JOSE JACQUES et MOKBEL ILHAM.

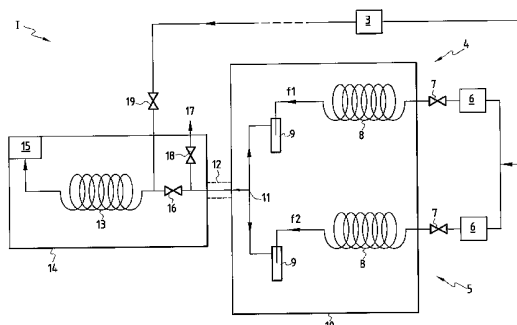
73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : BEAU DE LOMENIE.

54 APPAREILLAGE ET PROCEDE DE MESURE DE PRESSION DE VAPEUR.

57 La présente invention a pour objet un appareillage,
ainsi qu'un procédé pour mesurer la pression de vapeur
d'un composé à une température donnée.

Cet appareillage met en oeuvre la méthode par saturation
et permet, simultanément, d'étalonner l'appareillage et
d'étudier le composé.



La présente invention concerne le domaine des techniques analytiques de produits chimiques et vise plus particulièrement un appareillage et un procédé destiné à mesurer des pressions de vapeur, également nommées tensions de vapeur.

La pression de vapeur à une température donnée d'un produit chimique est une
5 grandeur thermodynamique fondamentale, qu'il est nécessaire de connaître pour toute opération de séparation, purification, extraction, mettant en oeuvre un changement de phase. Aussi, les techniques de mesure de pressions de vapeur, et en particulier de faibles pressions de vapeur correspondant à des composés peu volatils, intéressent de nombreux secteurs industriels tels que l'industrie pétrolière, l'industrie
10 pharmaceutique, l'industrie agrochimique et les industries liées à la protection de l'environnement.

Pour mesurer des pressions de vapeur inférieures à 100 Pa, trois types de méthodes sont généralement utilisées :

- Les méthodes dites « statiques » dans lesquelles la phase condensée liquide ou
15 solide du composé à étudier est soigneusement dégazée et placée dans une enceinte préalablement vidée d'air et maintenue à une température constante. Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, la pression de vapeur est mesurée à l'aide de capteurs dont le principe repose sur le déplacement d'une membrane sous l'effet de la pression de vapeur du composé étudié. Cette
20 technique permet de mesurer des pressions de vapeur comprises entre 1 Pa et 200 KPa.
- Les méthodes par évaporation dans lesquelles les pressions de vapeur sont déterminées en mesurant la vitesse d'évaporation du composé à étudier, ou bien la vitesse d'effusion de ce composé à travers un orifice. Ces méthodes présentent des
25 difficultés, d'une part, d'ordre théorique, car le processus cinétique qui intervient est complexe, et d'autre part, d'ordre expérimental, dû à l'incertitude sur le taux d'effusion liée à la difficulté de connaître le temps à partir duquel commence et finit l'effusion. Ces méthodes restent donc peu précises.
- Les méthodes par saturation, dans lesquelles le produit à étudier est évaporé dans
30 une enceinte, les vapeurs étant entraînées par un gaz inerte. La pression de vapeur est obtenue après détermination de la concentration de la vapeur dans le gaz inerte saturé.

Divers appareillages mettant en oeuvre la méthode par saturation pour la mesure de faibles pressions de vapeur, inférieures à 100 Pa, sont décrits dans l'art antérieur. Ce type d'appareillage comprend une source de gaz inerte, des moyens de saturation du gaz inerte en composé à étudier, ces moyens étant maintenus à

5 température constante correspondant à la température à laquelle la pression de vapeur doit être déterminée, des moyens de mesure du débit du gaz inerte et des moyens de détermination de la concentration en vapeur du composé étudié dans le gaz inerte saturé. En particulier, J.L.Hales *et al.* dans J.Chem.Thermodynamics 1981, 13, 591-601 décrivent un tel appareillage dans lequel les moyens de détermination de

10 la concentration sont constitués d'une colonne pour chromatographie phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme plus généralement appelé appareil d'analyse CPG (chromatographie phase gazeuse). La concentration des composés est déterminée à partir de la surface des pics des courbes délivrées par l'appareil d'analyse CPG. Dans ce cas, il est nécessaire de procéder à un étalonnage à la

15 seringue de l'appareil d'analyse CPG lors de chaque mesure. Aussi, la reproductibilité et la précision des mesures ne sont pas satisfaisantes. De plus, les mesures effectuées avec l'appareillage décrit par J.L.Hales *et al.* sont limitées et ne peuvent atteindre des valeurs inférieures à 10^{-3} Pa. En effet, pour des mesures de faibles pressions de vapeur, des solutions étalons de très faible concentration sont

20 injectées à la seringue entraînant une mauvaise intégration des pics due à une surface de solvants très importante par rapport à celle de l'étalon.

Par conséquent, il existe un besoin pour un appareillage et un procédé de mesure de pression de vapeur mettant en oeuvre d'autres techniques d'étalonnage et autorisant de ce fait des mesures de pressions de vapeur plus précises.

25 Dans ce contexte, l'un des objectifs de la présente invention est justement de fournir un appareillage qui soit simple à mettre en oeuvre, et qui permette de mesurer des pressions de vapeur de manière fiable.

Un autre objectif de la présente invention est de fournir un appareillage qui permette d'effectuer des mesures dans le domaine des faibles pressions de vapeur et

30 notamment jusqu'à des pressions de l'ordre de 10^{-5} Pa.

La présente invention a pour objet un appareillage mettant en oeuvre une méthode relative qui permet simultanément d'étalonner l'appareillage et d'étudier le

composé dont la pression de vapeur est à déterminer. La présente invention a donc pour objet un appareillage pour mesurer la pression de vapeur P_1^0 d'un composé à une température donnée T_1 comprenant :

- 5 • un premier circuit assurant la circulation d'un gaz inerte dans un sens donné entre une entrée et une sortie et muni de moyens de mesure du débit D_1 du gaz inerte et de moyens de saturation, à la température T_1 , du gaz inerte en composé dont la pression de vapeur P_1^0 est à mesurer,
- 10 • un deuxième circuit assurant la circulation du gaz inerte dans un sens donné entre une entrée et une sortie et muni de moyens de mesure du débit D_2 du gaz inerte et de moyens de saturation, à une température T_2 , du gaz inerte en un étalon de pression de vapeur P_2^0 à la température T_2 ,
- 15 • une canalisation surchauffée, sur laquelle les deux circuits se rejoignent à leur sortie, et qui assure le transport du gaz inerte saturé à la fois en composé et en étalon vers une colonne pour chromatographie en phase gazeuse,
- 20 • des moyens pour modifier la température de ladite colonne chromatographique pour que cette dernière assure tout d'abord le piégeage du composé et de l'étalon puis leur libération vers des moyens assurant leur détection de manière quantitative.

20 Ainsi, le composé à étudier et l'étalon sont chacun entraînés au niveau des moyens de saturation, par le gaz inerte, puis piégés sur une colonne chromatographique. Lorsque le piégeage sur la colonne chromatographique est suffisant, l'élévation de la température de la colonne chromatographique permet la libération du composé à étudier et de l'étalon, qui sont simultanément quantifiés

25 grâce au détecteur.

La présente invention a également pour objet un procédé pour mesurer la pression de vapeur P_1^0 d'un composé à une température T_1 , comprenant les étapes suivantes :

- 30 a) faire circuler un gaz inerte, avec un débit D_1 et à la température T_1 , au travers de moyens de saturation en composé dont la pression de vapeur P_1^0 est à mesurer, ces moyens de saturation étant maintenus à la température T_1 ;

- b) en parallèle, faire circuler le gaz inerte avec un débit D_2 au travers de moyens de saturation en un étalon dont la pression de vapeur P_2^0 à une température T_2 est connue, ces moyens de saturation étant maintenus à la température T_2 ;
- 5 c) réunir le gaz inerte obtenu à l'étape a) qui est saturé en composé et le gaz inerte obtenu à l'étape b) qui est saturé en étalon ;
- d) piéger dans une colonne chromatographique, pendant un temps de piégeage t , le gaz inerte obtenu à l'étape c) qui est saturé en composé et en étalon, le volume de composé piégé étant égal au produit du temps t de piégeage par le débit D_1 et le volume d'étalon piégé étant égal au produit
- 10 du temps t de piégeage par le débit D_2 ;
- e) élever la température de la colonne chromatographique pour libérer le composé et l'étalon piégés à l'étape d) vers un détecteur assurant leur analyse quantitative et ainsi déterminer la masse m_1 de composé piégée et
- 15 la masse m_2 d'étalon piégée ;
- f) calculer la pression de vapeur P_1^0 à la température T_1 du composé à partir notamment des valeurs de P_2^0 , m_1 , m_2 , D_1 et D_2 .

Diverses autres caractéristiques ressortent de la description faite ci-dessous en référence au dessin annexé qui montre, à titre d'exemple non limitatif, une forme de

20 réalisation de l'objet de l'invention.

La **figure unique** est une vue schématique d'un exemple de réalisation d'un appareillage conforme à l'invention.

La présente invention consiste donc à mesurer la pression de vapeur P_1^0 d'un composé **1** à une température T_1 , de façon relative, c'est-à-dire en étudiant

25 simultanément un étalon **2** dont la pression de vapeur P_2^0 à une température T_2 est connue. Le composé **1** peut être un produit pur ou un mélange de produits. Les données de faibles pressions de vapeur, comprises entre 20 Pa et 10^{-5} Pa, sont pratiquement inexistantes dans la littérature. Les quelques produits étudiés ont des pressions de vapeur très mal connues car peu précises. L'erreur est presque toujours

30 supérieure à 10 % au voisinage de 20 Pa et est encore plus importante pour les faibles pressions de vapeur pour atteindre plus de 100 %. Pour constituer une banque de données expérimentales fiables permettant de constituer des étalons, des pressions

de vapeur supérieures ou égales à 1 Pa ont été mesurées avec un appareil statique. Ces premiers étalons « primaires » obtenus avec l'appareil statique permettent de déterminer avec l'appareillage selon l'invention des étalons « secondaires », présentant des pressions de vapeur de l'ordre de 10^{-2} Pa. Ces étalons « secondaires »
5 permettent ensuite d'effectuer des mesures de pressions de vapeur pouvant atteindre 10^{-4} Pa, voire 10^{-5} Pa.

La **figure unique** est une vue schématique d'un exemple de réalisation d'un appareillage **I** selon l'invention. Ledit appareillage comporte une source **3** en gaz inerte comme l'hélium ou l'azote jouant le rôle de gaz vecteur. Cette source de gaz
10 alimente un premier circuit **4** destiné à assurer la saturation du gaz inerte en composé **1**, et un deuxième circuit **5** destiné à assurer la saturation du gaz inerte en étalon **2**. Le premier circuit **4** et le deuxième circuit **5** comportent chacun des moyens pour modifier le débit de gaz inerte et des moyens **6** pour mesurer ce débit. Dans l'exemple de réalisation présenté à la **figure unique**, ces moyens se présentent sous
15 la forme d'un débitmètre **6**. Ce débitmètre peut être relié par un système de vanne **7** aux moyens **8** de saturation situés sur chacun des deux circuits **4** et **5**.

Les moyens **8** de saturation sont, par exemple, des colonnes habituellement utilisées pour les analyses CPG. Différents types de colonnes peuvent être utilisés et de préférence :

- 20 • des colonnes dites « remplies » constituées par un tube inox de diamètre compris entre 3 mm et 6 mm environ, de longueur variant entre 1 m et 3 m environ et remplies d'un support poreux inerte de granulométrie comprise entre 50 μ m et 300 μ m. Le support poreux est imprégné avec le composé **1** à étudier ou avec l'étalon **2**,
- 25 • des colonnes dites « capillaires » constituées par un tube en silice ou en inox de diamètre intérieur variant entre 0,2 mm et 0,5 mm environ, de longueur comprise entre 5 m et 50 m environ et dont la paroi intérieure est tapissée avec le composé **1** à étudier ou avec l'étalon **2**. Les techniques de dépôt sont celles classiquement utilisées pour préparer les colonnes capillaires et sont bien connues de l'homme
30 de l'art.

Dans les explications techniques suivantes, le composé **1** et l'étalon **2** sont nommés indifféremment « produit ».

Les colonnes capillaires nécessitent moins de produit (environ 0,1 g) que les colonnes remplies (environ 1 g), ce qui est un avantage si le produit est rare ou très cher. En revanche, la préparation de la colonne est beaucoup plus délicate. Aussi, les colonnes remplies sont particulièrement préférées dans la présente invention.

5 Pour l'imprégnation des colonnes remplies, les deux techniques suivantes peuvent, par exemple, être mises en œuvre :

- la technique d'imprégnation en « batch » qui est classiquement utilisée en CPG : le support est mis en suspension dans un solvant contenant le produit dissous. Le solvant est ensuite évaporé et le support ainsi imprégné est introduit dans la
10 colonne comportant deux petits tampons de laine de verre à chaque extrémité ;
- la technique d'imprégnation « *in situ* » qui n'est pas utilisée en CPG mais qui est une technique connue : une fois la colonne remplie de support, une certaine quantité de produit à l'état liquide est introduite par une des extrémités. Le produit migre ensuite lentement dans la colonne sous la poussée du gaz de saturation.

15 En fonction des moyens 8 de saturation utilisés, l'homme du métier choisira les débits D_1 pour le gaz inerte dans le circuit assurant la saturation en composé 1 et D_2 dans le circuit assurant la saturation en étalon 2. Par exemple, dans le cas de moyens de saturation de type colonne remplie, des débits compris entre 0,5 cm³/min et 20 cm³/min, voire 50 cm³/min seront de préférence utilisés. Dans le cas de moyens
20 de saturation de type colonne capillaire, des débits beaucoup plus faibles, de l'ordre de 0,1 cm³/min, pourront être utilisés.

Afin d'atteindre les températures T_1 ou T_2 désirées, les moyens 8 de saturation sont placés dans un four 10 comme le montre la **figure**. Il s'agit, par exemple, d'un four chromatographique commercial capable de maintenir une température comprise
25 entre 20 et 400 °C avec une bonne stabilité de la température ($\pm 0,1$ °C). Les moyens de saturation peuvent être disposés dans un même four d'évaporation lorsque les températures T_1 et T_2 sont identiques, ou bien, lorsque les températures T_1 et T_2 sont différentes, dans deux fours d'évaporation distincts. Une alimentation cryogénique pourrait également être prévue dans le but d'étudier le composé 1 à basse
30 température (- 20 °C voire - 30 °C). Il pourrait aussi être envisagé d'utiliser un cryostat à la place du four pour étudier le composé 1 à température encore plus basse.

La température habituelle de travail d'un four CPG varie de 20 à 400 °C, éventuellement de - 30 à 400 °C si le four est équipé d'une alimentation cryogénique.

En sortie des moyens 8 de saturation, le premier circuit 4 et le deuxième circuit 5 peuvent être munis d'un décanteur 9. La fonction des décanteurs 9 est d'éliminer par décantation les particules liquides pouvant éventuellement être entraînées par le courant gazeux au cas où les moyens 8 de saturation auraient été « trop chargés » en composé 1 ou en étalon 2. Ces décanteurs 9 permettent également de protéger la colonne chromatographique 13 de piégeage et d'analyse, et surtout les moyens 15 de détection qui lui font suite, d'une arrivée trop importante de composé 1 et d'étalon 2 risquant de contaminer le détecteur 15 et nécessitant son démontage complet.

Ensuite, une jonction ou connexion entre le premier circuit 4 et le deuxième circuit 5 se fait de manière classique, par exemple, à l'aide d'un connecteur 11 en forme de « Té » bien connu en CPG. Dans l'exemple de réalisation présenté à la figure unique, la jonction 11 ainsi que les décanteurs 9 sont situés à l'intérieur du four 10.

Après la jonction 9, le gaz inerte saturé à la fois en composé 1 et en étalon 2 issu de la réunion du gaz inerte saturé en composé 1 venant du premier circuit 4 et du gaz inerte saturé en étalon 2 venant du deuxième circuit 5 est amené au moyen d'une canalisation 12 surchauffée vers une colonne chromatographique 13 de piégeage et d'analyse.

Cette canalisation 12 surchauffée est indispensable car il est impossible de connecter directement les moyens 8 de saturation qui se trouvent aux différentes températures T_1 et T_2 et la colonne chromatographique 13 qui se trouve à une température T_3 adaptée au piégeage du composé 1 et de l'étalon 2. Pour éviter d'importantes erreurs dues à des phénomènes de condensation, cette canalisation est chauffée à une température supérieure à celle du four 10 d'évaporation, par exemple de 40 °C environ, sans atteindre pour cela une température supérieure à 300 ou 350 °C, ce qui risquerait d'engendrer la décomposition thermique du composé 1 ou de l'étalon 2 évaporé.

La colonne chromatographique 13 de piégeage et d'analyse est une colonne d'analyse CPG classique. Là encore, une colonne remplie ou capillaire pourra être utilisée. Une colonne remplie contient un support poreux imprégné par une

substance « absorbante » ou par un support poreux capable d'adsorber le composé 1 et l'étalon 2 à sa surface. L'homme du métier sera à même de choisir la nature de la substance absorbante qui est généralement un liquide très peu volatil appelé en CPG « phase stationnaire », ou la nature du support adsorbant en fonction du composé 1 à
5 étudier et de l'étalon 2. Une colonne « capillaire » est constituée par un tube capillaire tapissé intérieurement par un film de liquide absorbant ou par un support poreux adsorbant (éventuellement imprégné par un liquide absorbant). Un grand nombre de colonnes CPG est disponible dans le commerce. Lors du piégeage, la colonne chromatographique 13 se trouve à une température T_3 inférieure aux
10 températures T_1 et T_2 des moyens 8 de saturation. Il existe de préférence au moins 20 à 30 °C d'écart entre la température T_3 de piégeage et les températures T_1 et T_2 de saturation.

L'homme du métier sera à même de déterminer le temps t de piégeage approprié qui doit être à la fois suffisamment long pour obtenir un signal d'analyse
15 correct, en particulier pour le produit le moins volatil et pas trop long pour éviter la saturation du signal d'analyse par le produit le plus volatil. Le temps t de piégeage sera de préférence compris entre 3 minutes et 120 minutes. Le temps t de piégeage n'a d'ailleurs pas besoin d'être connu avec précision, car seul le débit D_1 du gaz inerte dans le premier circuit 4 destiné au composé 1 et le débit D_2 du gaz inerte dans le
20 deuxième circuit 5 destiné à l'étalon 2 seront pris en compte dans le mode de calcul. Une vanne 16 permet, lorsque le temps de piégeage est suffisant, d'interrompre l'arrivée de gaz saturé sur la colonne chromatographique 13.

Il peut également être prévu avant de commencer l'étape de piégeage, d'évacuer le gaz saturé vers une sortie 17 située en amont de la vanne 16 afin d'atteindre
25 l'équilibre dans la canalisation 12 surchauffée. L'accès du gaz inerte saturé à cette sortie 17 est contrôlée par une vanne 18 qui est ouverte pendant l'évacuation, alors que la vanne 16 est fermée. Lorsque le piégeage commence, la vanne 16 est alors ouverte et la vanne 18 est fermée.

Lorsque le piégeage est terminé, il est alors nécessaire, grâce à des moyens 14,
30 d'élever la température de la colonne chromatographique 13 afin de libérer le composé 1 et l'étalon 2. Comme pour les moyens 8 de saturation, la colonne 13 de piégeage et d'analyse est, par exemple, placée dans un four 14, afin de travailler à la

température désirée. Pour l'analyse, la température de la colonne CPG est progressivement élevée de la température de piégeage T_3 jusqu'à 350-400 °C grâce au programmeur de températures du four 14.

La colonne chromatographique 13 est également reliée à la source de gaz inerte

5 3. Ceci permet, lorsque le piégeage est terminé, de faire circuler du gaz inerte à l'intérieur de la colonne chromatographique 13 grâce à l'ouverture d'une vanne 19. Ainsi, lorsque la température de la colonne chromatographique 13 est suffisante, le gaz inerte entraîne le composé 1 et l'étalon 2 vers un détecteur 15, auquel la colonne 13 d'analyse et de piégeage est reliée et qui permet de déterminer les masses m_1 de

10 composé 1 piégé et m_2 d'étalon 2 piégé.

Différents types de détecteurs 15 peuvent être utilisés soit des détecteurs dits « universels », c'est à dire permettant la détection de pratiquement tous les produits, soit des détecteurs dits « spécifiques », c'est à dire ne détectant que certains types de produits. Comme détecteur universels, on pourra citer les détecteurs à ionisation de

15 flamme (FID), les détecteurs à conductivité thermique (TCD), les spectromètres de masse (MS) et comme détecteurs spécifiques les détecteurs à capture d'électrons (ECD), les détecteurs à photométrie de flamme (FPD), les détecteurs à plasma induit par micro-ondes (MIP), les détecteurs à émission atomique (AED), les détecteurs à chimiluminescence du soufre (SCD), les détecteurs azote/phosphore dit

20 thermoioniques (NPD), les détecteurs à photoionisation (PID). L'analyse par ces détecteurs 15 chromatographiques en phase finale permet notamment de vérifier que l'étalon 2 et le composé 1 à étudier n'ont pas subi de dégradation.

En particulier, un détecteur 15 FID est utilisé. Ce détecteur permet de délivrer un signal comportant deux pics, l'un représentant le composé 1, l'autre l'étalon 2.

25 Bien entendu, lorsque le composé 1 est un mélange, différents pics seront obtenus. La surface de chacun de ces pics peut être corrélée à la masse de produit piégé selon la relation suivante :

$$m_i = k_i S_i$$

avec :

- 30 • S_i = surface chromatographique du produit i,
- et k_i = facteur de réponse du FID pour le composé i.

Selon l'invention, la pression P_1^0 du composé 1 est alors calculée à partir des valeurs de P_2^0 , m_1 , m_2 , D_1 et D_2 . Plus précisément, l'équation (II) suivante peut être utilisée :

$$P_1^0 = P_2^0 \frac{m_1 M_2 D_2}{m_2 M_1 D_1} \exp \left[\left(\frac{V_{L2}}{RT_2} - \frac{V_{L1}}{RT_1} \right) P \right] \quad (\text{II})$$

5 dans laquelle :

- M_1 = masse molaire du composé,
- M_2 = masse molaire de l'étalon,
- V_{L1} = volume molaire du composé,
- V_{L2} = volume molaire de l'étalon,
- 10 • R = constante des gaz parfaits,
- P = pression du gaz inerte.

Selon une première variante, lorsque $T_1 = T_2$, la pression P_1^0 est calculée à partir de l'équation (III) suivante :

$$P_1^0 = P_2^0 \frac{m_1 M_2 D_2}{m_2 M_1 D_1} \exp \left[\frac{V_{L2} - V_{L1}}{RT_1} P \right] \quad (\text{III})$$

15 dans laquelle M_1 , M_2 , V_{L1} , V_{L2} et P sont tels que définis pour (II).

Etant donné que le facteur correctif :

$$\exp \left[\frac{V_{L2} - V_{L1}}{RT_1} P \right]$$

est proche de 1, selon une autre variante, la pression P_1^0 est calculée à partir de l'équation (IV) suivante :

$$20 \quad P_1^0 = P_2^0 \frac{m_1 M_2 D_2}{m_2 M_1 D_1} \quad (\text{IV})$$

dans laquelle M_1 et M_2 sont tels que définis pour (II).

Le calcul de la pression de vapeur consiste à calculer un rapport de pressions, l'une des deux pressions, celle de l'étalon, étant connue.

Différents exemples de mesures ont été effectués dans les conditions
25 expérimentales suivantes :

1) On utilise les colonnes 8 de saturation suivantes :

- tube inox : diamètre extérieur = 3,2 mm, diamètre intérieur = 2,2 mm, longueur = 3 m,
- remplissage constitué par du support chromatographique type chromosorb p 80/100 mesh imprégné en batch par le composé **1** étudié (hydrocarbure) à un
5 taux de 30 % environ, ou par l'étalon **2**.
- les deux colonnes **8** de saturation, l'une contenant l'étalon et l'autre le composé à étudier, sont disposées dans un four **10** d'évaporation constitué par le four d'un appareil CPG HP5890 (Société AGILENT TECHNOLOGIES) :
 - température $T_1 = T_2$: variable selon l'essai,
 - 10 – débits d'azote (gaz inerte utilisé pour la saturation) : variable selon l'essai
- 2) Canalisation **12** surchauffée à une température de 240 °C.
- 3) Dispositif de piégeage et d'analyse constitué par un appareil CPG HP6890, comportant un détecteur FID **15** et une colonne chromatographique **13** de piégeage et d'analyse : colonne commerciale Macrobore (fournisseur : SGE)
15 présentant les caractéristiques suivantes :
 - longueur : 10 mètres,
 - épaisseur de film : 2,65 μm ,
 - diamètre intérieur : 0,53 mm,
 - diamètre extérieur : 0,68 mm,
 - 20 • type : phase greffée, BPX1 (non polaire),
 - température T_3 de piégeage : 45 °C,
 - conditions analytiques :
 - température de l'injecteur : 240 °C,
 - température du détecteur FID **15** : 320 °C,
 - 25 – température du four **14** : rampe linéaire de température de 45 °C à 270 °C à la vitesse de 30 °C/min ; isotherme final à 270 °C maintenu pendant 15 minutes puis retour aux conditions initiales de piégeage (45 °C),
 - débits dans le FID : air = 300 ml/min, H_2 = 30 ml/min, débit gaz vecteur (N_2) = 4 ml/min.
- 30 Dans ces conditions, l'équation (III) devient l'équation (IIIa) suivante :

$$P_1^0 = P_2^0 K \frac{S_1 M_2 D_2}{S_2 M_1 D_1} \exp \left[\frac{(V_{L2} - V_{L1})}{RT_1} P_{N2} \right] \quad (\text{IIIa})$$

dans laquelle :

- P_i^0 = tension de vapeur du corps pur i ,
- S_i = surface chromatographique du composé i ,
- 5 • M_i = masse molaire du composé i ,
- D_i = débit volumique de i ,
- V_{Li} = volume molaire de i en phase liquide,
- i = 1 (données relatives au composé 1) ou 2 (données relatives à l'étalon 2),
- R = constante des gaz parfait,
- 10 • P_{N2} = pression d'azote (gaz inerte d'évaporation),
- K = facteur de réponse massique relatif déterminé par étalonnage.

L'appareillage selon l'invention est, par exemple, utilisé sur des n -alcane de grande masse molaire. L'étude de tous les n -alcane comprenant de 12 (n -C₁₂) à 40 (n -C₄₀) atomes de carbone a permis de calculer le facteur de réponse K du détecteur
 15 FID 15 qui est égal à 1 aux incertitudes des mesures près ($\pm 1\%$), ce qui correspond à la valeur théorique. Dans les exemples qui suivent, on utilise l'équation (IV) pour le calcul des pressions de vapeur. Cette équation devient donc :

$$P_1^0 = P_2^0 \frac{S_1 M_2 D_2}{S_2 M_1 D_1} \quad (\text{IVa})$$

Un premier exemple de mesure a été réalisé en prenant le n -alcane n -C₁₈
 20 comme étalon pour mesurer la pression de vapeur à 100 °C du n -alcane n -C₂₀.

Dans ce cas, le gaz inerte utilisé est l'azote et $P_{N2} = 2\text{bar} = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

A titre indicatif, le facteur correctif :

$$\exp \left[\frac{(V_{L2} - V_{L1})}{RT} P_{N2} \right]$$

a été calculé et est égal à 1,002.

25 La valeur connue dans la littérature (C. VITON, M. CHAVRET, E. BEHAR, J. JOSE "Vapor pressures of normal alkanes from decane to eicosane", Eldata : Int. Electron. J. Phys-Chem. Data (1996), 2, 150-161) pour la pression de vapeur de n -C₁₈ à 100 °C est $P_2^0 = 23,25 \text{ Pa}$

Avec des débits $D_2 = 4,19$ ml/min et $D_1 = 4,02$ ml/min et un temps de piégeage de 60 minutes, on obtient par l'analyse chromatographique une surface pour $n\text{-C}_{18}$ de $6,88 \cdot 10^6$ et pour $n\text{-C}_{20}$ de $1,61 \cdot 10^6$. L'unité de ces surfaces est arbitraire et l'incertitude est estimée à 2 %. On en déduit, à partir de l'équation (IVa) la pression de $n\text{-C}_{20}$ à 100 °C qui est $P_1^0 = 5,11$ Pa, soit un écart relatif de 3 % par rapport aux valeurs expérimentales données par Karim SASSE, dans Thèse de Doctorat, Lyon 21 juillet 1988, "Réalisation et essai d'un appareil statique permettant la mesure de faibles tensions de vapeur. Application à l'étude d'hydrocarbures aliphatiques et polyaromatiques" et par MACKNICK A.B., PRAUSNITZ J.M., dans "Vapor pressures of high-molecular-weight hydrocarbons", Journal of Chemical Engineering Data, 1979, vol. 24, n° 3, 175-178.

Un deuxième exemple de mesure a été effectué en prenant le n -alcane $n\text{-C}_{18}$, comme étalon pour mesurer la pression de vapeur à 80 °C du n -alcane $n\text{-C}_{24}$.

La pression de vapeur saturante du $n\text{-C}_{18}$ à 80 °C est connue de C. VITON, M. CHAVRET, E. BEHARD, J. JOSE "Vapor pressures of normal alkanes from decane to eicosane", Edata : Int. Electron. J. Phys-Chem. Data (1996), 2, 150-16 : $P_2^0 = 5,06$ Pa (± 3 %).

L'analyse chromatographique des composés piégés dans les conditions suivantes :

- temps de piégeage = 30 min,
- $D_2 = 7,77$ ml/min, $D_1 = 8,01$ ml/min,

donne les surfaces suivantes (unité arbitraire, incertitude estimée à 2 %) :

$$S_2 = 720\,000 \text{ et } S_1 = 7\,650$$

On en déduit donc, à partir de l'équation (IVa), la pression de vapeur de P_1^0 de $n\text{-C}_{24}$ à 80 °C : $P_1^0 = 0,0392$ Pa, soit un écart de 6 % par rapport aux données extrapolées de "Prediction of vapor pressures of alkanes from C_{20} to C_{30} through a group contribution equation of state", T. GUETACHEW, J. JOSE, E. RAUZY, I. MOKBEL, The sixteenth thermodynamics conference : Thermodynamics and statistical, Mechanics with industrial application, 14-16 Avril 1999, Imperial College London. Cet écart est relativement important, essentiellement à cause de l'extrapolation, ces auteurs n'ayant pas effectué des mesures pour des pressions aussi faibles.

- Ces résultats montrent que, dans le cas des hydrocarbures, la pression minimale mesurable, avec un temps de mesure raisonnable, est d'environ 10^{-4} Pa. En effet, on peut estimer qu'en CPG les surfaces doivent avoir au moins une valeur de 500 unités avec les systèmes habituels d'intégration. Dans le cas du n -C₂₄, par simple proportionnalité, en admettant un temps de piégeage de 120 minutes et un débit de 16 ml/min, une telle surface conduit à une pression de l'ordre de 10^{-4} Pa. Pour d'autres composés, par exemple les pesticides, on peut utiliser des détecteurs nettement plus sensibles que le FID. Pour de tels composés, la pression limite serait alors de 10^{-5} Pa.
- 10 L'invention n'est pas limitée à l'exemple décrit et représenté car diverses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

REVENDEICATIONS

1 - Appareillage (I) pour mesurer la pression de vapeur P_1^0 d'un composé (1) à une température donnée T_1 comprenant :

- 5 • un premier circuit (4) assurant la circulation d'un gaz inerte dans un sens donné entre une entrée et une sortie et muni de moyens (7) de mesure du débit (D_1) du gaz inerte et de moyens (8) de saturation, à la température T_1 , du gaz inerte en composé (1) dont la pression de vapeur P_1^0 est à mesurer,
- 10 • un deuxième circuit (5) assurant la circulation du gaz inerte dans un sens donné entre une entrée et une sortie et muni de moyens (7) de mesure du débit (D_2) du gaz inerte et de moyens (8) de saturation, à une température T_2 , du gaz inerte en un étalon (2) de pression de vapeur P_2^0 à la température T_2 ,
- 15 • une canalisation surchauffée (12), sur laquelle les deux circuits (4 et 5) se rejoignent à leur sortie, et qui assure le transport du gaz inerte saturé à la fois en composé (1) et en étalon (2) vers une colonne (13) pour chromatographie en phase gazeuse,
- 20 • des moyens (14) pour modifier la température de ladite colonne chromatographique (13) pour que cette dernière assure tout d'abord le piégeage du composé (1) et de l'étalon (2) puis leur libération vers des moyens (15) assurant leur détection de manière quantitative.

2 - Appareillage selon la revendication 1, caractérisé en ce que les moyens (8) de saturation du gaz inerte en composé (1) et les moyens (8) de saturation en étalon (2) sont à la même température T_1 .

25 3 - Appareillage selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le débit du gaz inerte dans le premier circuit est égal au débit du gaz inerte dans le second circuit.

4 - Appareillage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les moyens, assurant la détection (15) du composé (1) et de l'étalon (2) de manière quantitative, sont constitués d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

30 5 - Appareillage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le premier (4) et le second (5) circuit sont munis, après les moyens (8) de saturation, de moyens (9) de décantation du gaz inerte saturé.

6 - Appareillage selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les moyens (8) de saturation du gaz inerte en composé (1) et ceux en étalon (2) sont des colonnes capillaires ou remplies pour chromatographie en phase gazeuse.

7 - Procédé pour mesurer la pression de vapeur P_1^0 d'un composé (1) à une température T_1 , comprenant les étapes suivantes :

- a) faire circuler un gaz inerte, avec un débit D_1 et à la température T_1 , au travers de moyens (8) de saturation en composé (1) dont la pression de vapeur P_1^0 est à mesurer, ces moyens de saturation étant maintenus à la température T_1 ;
- b) en parallèle, faire circuler le gaz inerte avec un débit D_2 au travers de moyens (8) de saturation en un étalon (2) dont la pression de vapeur P_2^0 à une température T_2 est connue, ces moyens de saturation étant maintenus à la température T_2 ;
- c) réunir le gaz inerte obtenu à l'étape a) qui est saturé en composé (1) à la température T_2 , et le gaz inerte obtenu à l'étape b) qui est saturé en étalon (2) ;
- d) piéger dans une colonne chromatographique (13), pendant un temps de piégeage t , le gaz inerte obtenu à l'étape c) qui est saturé en composé (1) et en étalon (2), le volume de composé (1) piégé étant égal au produit du temps t de piégeage par le débit D_1 et le volume d'étalon (2) piégé étant égal au produit du temps t de piégeage par le débit D_2 ;
- e) élever la température de la colonne chromatographique (13) pour libérer le composé (1) et l'étalon (2) piégés à l'étape d) vers un détecteur (15) assurant leur analyse quantitative et ainsi déterminer la masse m_1 de composé (1) piégée et la masse m_2 d'étalon (2) piégée ;
- f) calculer la pression de vapeur P_1^0 à la température T_1 du composé (1) à partir notamment des valeurs de P_2^0 , m_1 , m_2 , D_1 et D_2 .

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que $T_1 = T_2$ et en ce qu'à l'étape f) la pression P_1^0 est calculée à partir de l'équation (III) suivante :

$$P_1^0 = P_2^0 \frac{m_1 M_2 D_2}{m_2 M_1 D_1} \exp \left[\frac{V_{L2} - V_{L1}}{RT_1} P \right] \quad \text{(III)}$$

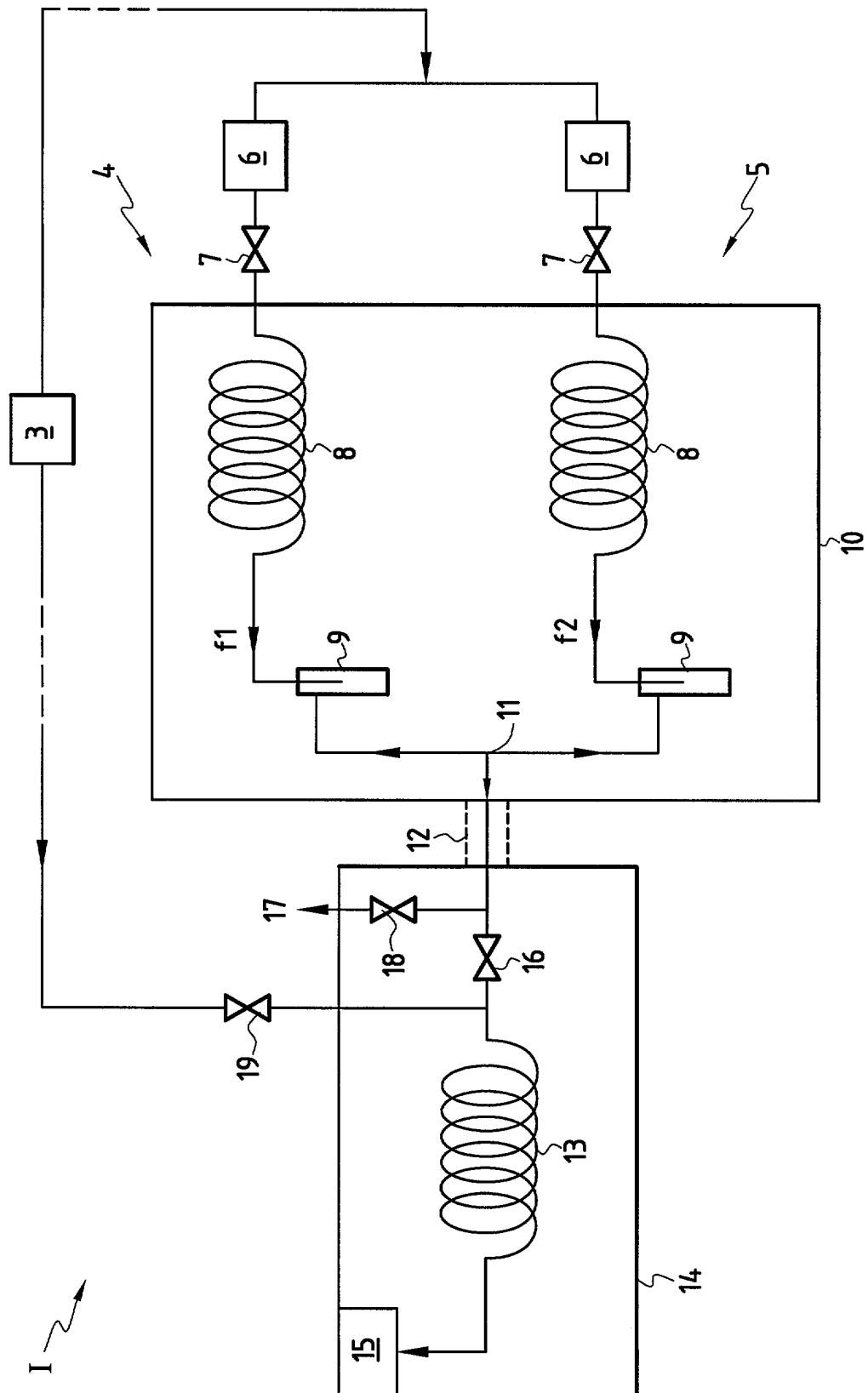
dans laquelle :

- M_1 = masse molaire du composé (1),
- M_2 = masse molaire de l'étalon (2),
- V_{L1} = volume molaire du composé (1),
- 5 • V_{L2} = volume molaire de l'étalon (2),
- R = constante des gaz parfaits,
- P = pression du gaz inerte.

9 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que $T_1 = T_2$ et en ce qu'à l'étape f), la pression P_1^0 est calculée à partir de l'équation (IV) suivante :

$$10 \quad P_1^0 = P_2^0 \frac{m_1 M_2 D_2}{m_2 M_1 D_1} \quad (\text{IV})$$

dans laquelle M_1 et M_2 sont tels que définis pour (III).



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 613927
FR 0200354

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	ALLESSANDRO DELLE SITE: "The vapor pressure of environmentally significant organic chemicals: a review of methods and data at ambient temperature" JOURNAL OF PHYSICAL AND CHEMICAL REFERENCE DATA, vol. 26, no. 1, janvier 1997 (1997-01), pages 157-193, XP008009670 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, NEW YORK, NY,, US ISSN: 0047-2689 * page 161 * * abrégé *	1	G01N30/32
A	US 4 388 272 A (GESTELAND ROBERT C) 14 juin 1983 (1983-06-14) * abrégé; figure 4 *	1	
A	ZELLERS E T ET AL: "Evaluating porous-layer open-tubular capillaries as vapor preconcentrators in a microanalytical system" SENSORS AND ACTUATORS B, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. 67, no. 3, 1 septembre 2000 (2000-09-01), pages 244-253, XP004229027 ISSN: 0925-4005 * abrégé; figure 1 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			G01N
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 novembre 2002		Zinngrebe, U	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 613927
FR 0200354

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	I. MOKKBEL ET AL.: "vapor pressures of 12 alkylcyclohexanes, cyclopentane, butylcyclopentane and trans-decahydronaphthalene down to 0.5 Pa. Experimental results, correlation and prediction by an equation of state" FLUID PHASE EQUILIBRIA, vol. 108, 1 juillet 1995 (1995-07-01), pages 103-120, XP001115089 Elsevier Science B.V. * abrégé; figure 1 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
A	N. BUREAU ET AL.: "Vapour pressure measurements and prediction for heavy esters" JOURNAL OF CHEMICAL THERMODYNAMICS., vol. 33, 2001, pages 1485-1498, XP001115088 ACADEMIC PRESS, LONDON., GB ISSN: 0021-9614 * abrégé; figure 1 *	1	
D,A	J.L.HALES ET AL.: "a transpiration-g.l.c. apparatus for measurement of low vapour concentration" JOURNAL OF CHEMICAL THERMODYNAMICS., vol. 13, no. 5, mai 1981 (1981-05), pages 591-601, XP008009684 ACADEMIC PRESS, LONDON., GB ISSN: 0021-9614 * abrégé; figure 1 *	1	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 novembre 2002		Zinngrebe, U	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1

EPO FORM 1503 12.98 (P04C14)

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

EPO FORM P0465