

CHROM. 9161

Note

Dosage rapide de l'ortho- et parahydrogène par chromatographie gaz-solide

JACQUES DERICBOURG

Centre de Cinétique Physique et Chimique du C.N.R.S., Route de Vandoeuvre, 54600 Villers-Nancy (France)

(Reçu le 6 février 1976)

Le principe de la méthode usuelle de dosage des isomères de l'hydrogène repose sur la conductivité thermique du mélange, les deux isomères ayant des chaleurs spécifiques différentes¹. Les avantages de ce procédé sont sa grande précision et la possibilité d'utiliser de très faibles quantités de gaz par le mode opératoire décrit par Farkas². Néanmoins cette méthode exige une grande pureté des gaz et ainsi son domaine d'application se limite en pratique aux mélanges binaires.

Depuis 1958, la séparation des isomères par chromatographie gaz-solide a fait l'objet de nombreuses études³⁻¹⁴. Les séparations effectuées sur des colonnes remplies sont généralement incomplètes, les activation et désactivation des adsorbants complexes, les temps d'analyse trop longs. Malgré la remarquable analyse de Mohnke et Saffert⁷, effectuée sur une colonne capillaire et de ce fait faisant appel à une technologie délicate, la chromatographie n'a jamais constitué une véritable méthode de dosage des isomères de l'hydrogène, alors qu'elle est très largement utilisée pour le dosage de ses isotopes; les utilisateurs de la réaction de conversion lui préférant le dosage par conductivité thermique.

L'objet de ce travail consiste en la recherche de l'activation et la réactivation optimales d'un adsorbant déjà utilisé, en l'occurrence l'alumine, en considérant plus spécialement les points suivants de l'analyse: rapidité, précision, simplicité de mise en oeuvre, utilisation de faibles prises d'essai. Une telle étude se justifie dans le cadre de travaux de cinétique de la réaction de conversion¹⁵.

La séparation chromatographique des isomères présente, outre les difficultés inhérentes à la chromatographie gaz-solide, une difficulté supplémentaire du fait que l'activation de la colonne est de nature à rendre l'adsorbant actif vis à vis de la conversion et ainsi à modifier la composition de l'échantillon. Lorsque la séparation chromatographique est "quasi complète", la conversion par la colonne se traduit par l'apparition d'un plateau entre les deux pics^{16,17}, mais lorsque la séparation est incomplète, il est impossible d'affirmer par un simple examen visuel du chromatogramme, qu'il n'y a pas conversion dans la colonne, d'où la nécessité d'obtenir une séparation complète, c'est à dire un retour de la valeur du signal entre les deux pics à la valeur correspondant à la ligne de base. Ainsi il ressort que l'activation revêtera dans ce cas, une importance toute particulière.

PARTIE EXPERIMENTALE¹⁵

L'appareillage utilisé est désormais classique en chromatographie gaz-solide, néanmoins le montage réalisé présente l'avantage de pouvoir soutenir un vide dynamique de 10^{-4} torr. Le système d'introduction des échantillons permet l'introduction de quantités variables de gaz, comprises entre 10^{-6} et 0.4 cm^3 . Le détecteur est un catharomètre, modèle Pretzel (Gow-Mac No. 9285) à semi-diffusion, que nous avons modifié pour obtenir une meilleure régulation de sa température. Un intégrateur électronique (L.T.T., No. 8735) permet d'obtenir l'aire des pics avec une résolution de $1 \mu\text{Vsec}$. Quant aux fluctuations de la ligne de base, toutes les précautions ont été prises, pour qu'elles ne dépassent pas $10 \mu\text{V}$.

Le gaz porteur est soit le néon, soit l'hélium; sa purification doit être particulièrement poussée car la colonne chromatographique étant à la température de l'azote liquide, les impuretés risquent en s'accumulant dans la colonne de modifier les performances de la colonne, voire de catalyser la conversion, aussi faisons-nous passer le gaz porteur successivement sur du cuivre très divisé maintenu à 500°C afin de fixer l'oxygène, puis sur du tamis moléculaire 5A à 77°K , lequel a été préalablement activé sous vide à 150°C . Le gaz porteur ainsi purifié est détendu à travers des vannes à aiguille permettant un réglage précis du débit, dont la valeur se situe entre 100 et $200 \text{ cm}^3/\text{min}$.

La colonne chromatographique est en pyrex, son diamètre intérieur de 3 mm, sa forme celle d'un U, éliminant ainsi l'une des causes de la formation de chemins préférentiels.

RÉSULTATS

On remarque que tous les auteurs ont, à la suite de Moore et Ward³, transformé l'hydrogène en eau avant la détection par le catharomètre. Cette transformation a lieu sur l'oxyde de cuivre vers 600°C . Cette pratique présente l'avantage d'augmenter la sensibilité d'un facteur 30 environ dans le cas où le gaz porteur est l'hélium, et de s'affranchir d'un étalonnage car les isomères ont ainsi le même coefficient de réponse. Pour éviter la condensation de la vapeur d'eau dans les parties postérieures au four de combustion, celles-ci sont chauffées à 150°C , y compris le catharomètre qui se trouve alors dans de mauvaises conditions de fonctionnement¹². Les expériences que nous avons faites avec transformation de l'hydrogène en eau ont montré que la forme des pics dépendait de la taille des échantillons¹⁸. La Fig. 1 représente le chromatogramme correspondant à un échantillon de 20 mm^3 d'hydrogène normal, on remarque que le premier pic est très nettement réduit, laissant apparaître un point anguleux. Quand la prise d'essai augmente, le phénomène disparaît progressivement mais la séparation se dégrade par suite de la saturation de la colonne; la transformation en eau se traduit également par une dissymétrie plus accentuée des pics, le front étant plus abrupt et la traînée plus longue. Nous n'avons pas pu déterminer si cet effet était dû à l'adsorption de la vapeur d'eau sur les parois ou à la réaction de transformation proprement dite, mais même un chauffage à 150°C des parties postérieures au tube de combustion, ne permet pas de faire disparaître ce phénomène parasite. La transformation étant de nature à fausser les résultats, nous l'avons abandonnée pour l'étude de l'activation de la colonne; en effet nous avons constaté qu'une séparation

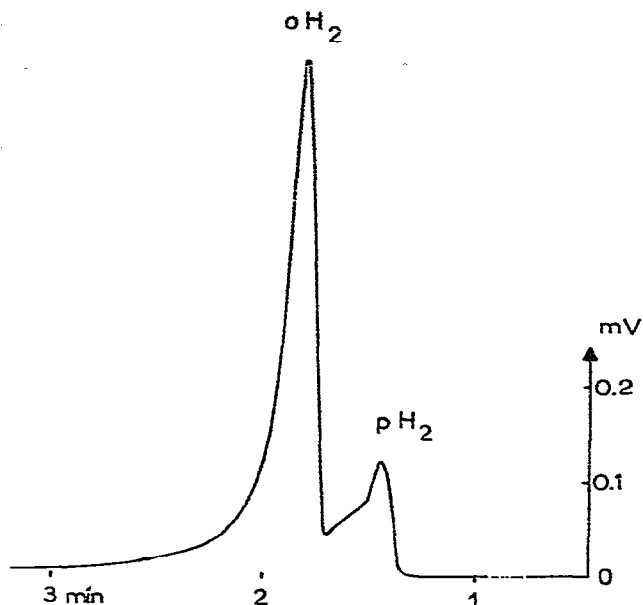


Fig. 1. Modification de la forme des pics à la suite de la transformation de l'hydrogène en eau. Gaz porteur: hélium. Prise d'essai: 20 mm³ d'hydrogène normal (1/4 para, 3/4 ortho).

qui était complète sans transformation devenait incomplète avec transformation à cause du phénomène de traînée; il s'ensuit une perte du pouvoir séparateur.

Activation de l'adsorbant

L'activation est faite *in situ* par palier de température croissante. A chaque température se produit un dégagement gazeux, probablement CO₂ et H₂O, que l'on observe avec le détecteur. Lorsque la ligne de base est stable, étant parvenu à un état stationnaire, on réalise à 77 °K des séparations chromatographiques avec différentes valeurs de la vitesse du gaz porteur. On détermine ainsi approximativement la température optimale d'activation. Des durées de traitement de une heure environ sont généralement suffisantes pour obtenir un état stationnaire.

Parmi toutes les alumines essayées, c'est l'alumine acide γ de Merck qui se révèle être la plus efficace. Une température d'activation de 80 °C est suffisante pour réaliser des séparations complètes. À des températures de traitement supérieures à 120 °C, il apparaît le signe de la conversion par la colonne, que même un balayage de gaz carbonique ne permet pas d'éliminer. Cette activation est beaucoup moins énergique mais aussi beaucoup plus efficace que celles réalisées jusque maintenant.

Réactivation de l'adsorbant

Il est nécessaire pour utiliser cette séparation comme un instrument de dosage destiné à effectuer de nombreuses analyses, d'examiner l'évolution des caractéristiques de la colonne, cette évolution ayant lieu par suite d'un phénomène de vieillissement. Si la description de l'activation est d'autant plus empirique que l'on connaît mal les différents traitements que subit l'adsorbant lors de sa fabrication, par contre celle de

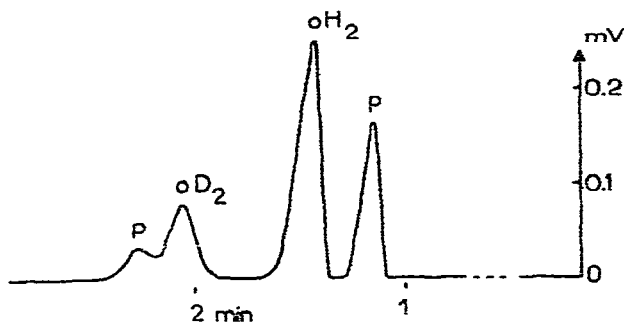


Fig. 2. Séparation chromatographique des isomères de l'hydrogène et du deutérium. Gaz porteur, hélium, débit $150 \text{ cm}^3/\text{min}$. Colonne, $150 \text{ cm} \times 3 \text{ mm}$. Adsorbant, alumine γ acide (Merck), granulométrie $140\text{--}150 \mu\text{m}$. Prise d'essai, 300 mm^3 d'hydrogène normal. Température, 77°K .

la réactivation est beaucoup plus simple. La connaissance des propriétés de l'alumine ainsi activée et des causes de modification permet de définir un procédé de réactivation. L'alumine activée est très sensible à l'humidité, elle perd son efficacité lors d'une simple exposition à l'air, à la température ambiante. La désactivation provient probablement d'une purification insuffisante du gaz porteur. Un chauffage de la colonne à 80°C pendant quelques minutes, permet à l'adsorbant de recouvrer son efficacité. Vu la simplicité et la rapidité de la réactivation, il est conseillé de réaliser la réacti-

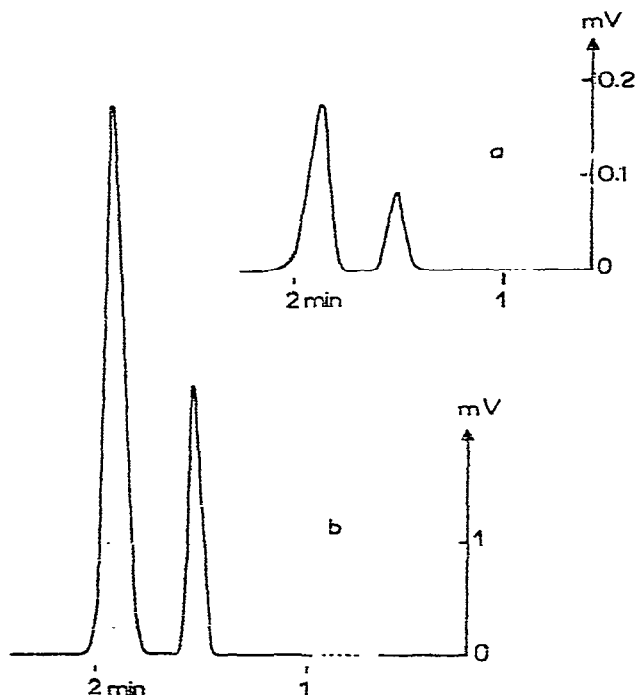


Fig. 3. Séparation chromatographique des isomères de l'hydrogène. Gaz porteur, néon, débit $130 \text{ cm}^3/\text{min}$. Prise d'essai (a) 4 mm^3 , (b) 100 mm^3 d'hydrogène normal.

vation très souvent avant même que de remarquer un changement dans les caractéristiques de la colonne. Notons à ce sujet que certains coefficients d'étalonnage dépendent de l'état d'activation de la colonne, d'où l'intérêt d'avoir des caractéristiques constantes. Pour notre part nous avons effectué cette opération tous les jours, et les propriétés de la colonne sont restées constantes pendant plusieurs années.

Les chromatogrammes

Les chromatogrammes sont représentés sur les Figs. 2 et 3. La séparation est complète pour les isomères de l'hydrogène et amorcée pour ceux du deutérium. Qualitativement les chromatogrammes sont semblables que l'on utilise le néon ou l'hélium comme gaz porteur, la différence provient de la sensibilité de détection; ainsi l'emploi de l'hélium nécessite un échantillon de 300 mm³ alors qu'avec le néon 10 mm³ suffisent.

Le temps d'analyse est ici de 2 min, mais il peut être ramené à 1 min en utilisant une colonne de 80 cm de long.

Dosage

Le calcul du pourcentage de parahydrogène peut être effectué soit avec les hauteurs, soit avec les surfaces des pics, dans les deux cas il nécessite un étalonnage car les isomères n'ont pas le même coefficient de réponse. Ainsi on peut utiliser des relations du type¹⁹:

$$\% \text{ para} = 100 \times \frac{i}{1 + \alpha R}$$

où R est le rapport des hauteurs ou des surfaces des pics de l'ortho et du para et α le coefficient d'étalonnage. Dans le cas du néon et avec les hauteurs, nous avons trouvé $\alpha = 1.35$ mais ce coefficient dépend de l'état d'activation de la colonne. La détermination de α , se fait par l'intermédiaire d'échantillons de composition connue. Dans ce but, on réalise l'équilibre thermodynamique ortho \rightleftharpoons para à différentes températures, la composition selon la température étant parfaitement connue²⁰. La précision du dosage est d'environ 1%.

CONCLUSION

Le dosage ainsi réalisé a les caractéristiques suivantes: précision, 1%; échantillon, 10 mm³ avec le néon comme gaz porteur; temps d'analyse, 2 min pouvant être ramené à 1 min; mise en oeuvre simple; avantage de la chromatographie, dosage en présence d'autres gaz.

La chromatographie tant par ses caractéristiques que ses avantages propres, nous apparaît comme la méthode de dosage des isomères par excellence et devrait remplacer chez les utilisateurs de la réaction de conversion, la méthode utilisant la conductivité thermique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 K. F. Bonhoeffer et P. Harteck, *Z. Phys. Chem., Abt. B*, 4 (1929) 113.
- 2 A. Farkas, *Z. Phys. Chem., Abt. B*, 22 (1933) 334.

- 3 W. R. Moore et H. R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2909.
- 4 W. A. van Hook et P. H. Emmett, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 673.
- 5 F. Botter, G. de la Perrière et S. Tistchenko, *Rapport C.E.A.*, No. 1962, 1961.
- 6 L. Bachmann, E. Bechtold et E. Cremer, *J. Catal.*, 1 (1962) 113.
- 7 M. Mohnke et W. Saffert, dans M. van Swaay (Redacteur), *Proc. 4th Int. GC Symp.*, Butterworth, Washington, D.C., 1962.
- 8 E. H. Carter, Jr. et H. A. Smith, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 1512.
- 9 S. Akhtar et H. A. Smith, *Chem. Rev.*, 64 (1964) 261.
- 10 M. L. Conti et M. Lesimple, *J. Chromatogr.*, 29 (1967) 32.
- 11 J. Turkevich et S. Ciborowski, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 3208.
- 12 K. Fujita et T. Kwan, *Int. Chem. Eng.*, 8 (1968) 552.
- 13 H. Inokuchi, N. Wakayama, T. Kondow et Y. Mori, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 837.
- 14 C. Cercy et F. Botter, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 3383.
- 15 J. Dericbourg, *Thèse*, Nancy, 1975, C.N.R.S., No. A.0.11.113.
- 16 J. C. Giddings, *Dynamics of Chromatography*, Vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1967.
- 17 E. Cremer et R. Kramer, *J. Chromatogr.*, 107 (1975) 253.
- 18 J. Dericbourg, *Diplôme d'Études Approfondies*, Université de Nancy, Nancy, 1968.
- 19 J. Dericbourg, *J. Chromatogr.*, 94 (1974) 325.
- 20 A. Farkas, *Orthohydrogen, parahydrogen and heavy hydrogen*, University Press, Cambridge, 1935.