

SÉPARATION ET DOSAGE DE L'HÉLIUM ET DE L'HYDROGÈNE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

R. AUBEAU, L. CHAMPEIX ET MME J. REISS

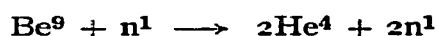
*Commissariat à l'Énergie Atomique, Centre d'Études Nucléaires de Saclay,
Département de Métallurgie,
Gif-sur-Yvette, S. et O. (France)*

(Reçu le 26 juillet. 1961)

INTRODUCTION

Lors de travaux antérieurs^{1,2}, nous avons montré que la chromatographie en phase gazeuse réalise la séparation et le dosage de tous les constituants d'un mélange comportant: H₂, O₂, N₂, CH₄, CO, Kr et Xe. Toutefois, le mode opératoire utilisé (colonne de tamis moléculaire 5 A longue de 2 mètres, température comprise entre 30 et 100°), ne permettait pas de distinguer l'hélium de l'hydrogène; aussi le présent travail a-t-il été entrepris dans le but de résoudre ce problème particulier.

En effet, la séparation entre hélium et hydrogène est nécessaire dans un certain nombre d'études: ainsi, le mélange gazeux extrait de l'oxyde de béryllium irradié contient, entre autres, de l'hydrogène et de l'hélium, ce dernier étant issu de la réaction (n, 2n)* :



RECHERCHE DES CONDITIONS D'UNE BONNE SÉPARATION

Quelques auteurs se sont préoccupés de la séparation chromatographique hydrogène-hélium dans certains cas particuliers, soit sur charbon actif^{4, 5, 6} soit sur tamis moléculaire 5 A⁷, à la température ambiante^{4, 5, 7} ou à température plus basse⁶. Les séparations obtenues étaient plus ou moins complètes.

Tous nos essais ont été effectués au moyen d'un chromatographe Jobin et Yvon équipé d'un groupe réfrigérant et d'un détecteur à catharomètres. Une modification simple nous a permis d'opérer à —80°.

Tenant compte des travaux antérieurs, nous nous sommes limités à l'étude de trois adsorbants: les tamis moléculaires 4 A et 5 A, ainsi que le charbon actif. Toutefois, le tamis moléculaire 4 A n'a conduit à aucune séparation dans les diverses conditions étudiées, et a donc été abandonné.

A priori, l'un des gaz usuels (oxygène, argon, azote) peut être choisi comme gaz

* Ce mélange contient également du tritium, mais celui-ci est généralement dosé par comptage. Dans une colonne chromatographique, le tritium se comporte exactement comme l'hydrogène, du moins au-dessus de —80°. A très basse température (—160°), H₂, HT et T₂ seraient séparés sur tamis moléculaire 5 A, avec l'hélium comme gaz porteur³.

porteur. Leurs conductibilités thermiques faibles devant celles de l'hydrogène et de l'hélium permettent une détection très sensible par catharomètre; par contre leur adsorption notable à basse température est probablement défavorable à une bonne séparation. Le néon, au contraire, est faiblement adsorbé, même à basse température, mais sa forte conductibilité thermique diminue la sensibilité; il est d'autre part relativement coûteux. Nous avons donc choisi l'argon, à cause de sa pureté généralement satisfaisante; l'azote et le néon n'ont été utilisés qu'à titre comparatif.

Le Tableau I résume les principaux essais effectués.

TABLEAU I
CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET RÉSULTATS

Colonne		Gaz porteur				Séparation	Temps de rétention (sec)		Sensibilité** (mm ³ /cm)	
Nature de l'adsorbant (granulométrie)	Longueur (m)	T (°C)	Nature	Débit (cm ³ /min)	I* (mA)		He	H ₂	He	H ₂
T.M. 4 A (0.3-0.5 mm)	2	-80	Argon	50	70	nulle	42	42		
T.M. 5 A (0.2-0.4 mm)	0.50	-80	Argon	50	70	incomplète	30	40		
		-80	Argon	20	70		70	90		
T.M. 5 A (0.2-0.4 mm)	1	-80	Argon	50	70	incomplète	40	50	0.10	0.05
		-80	Argon	20	70		80	120	0.10	0.05
		-80	Néon	50	70	complète	60	90	0.45	0.35
		-80	Néon	20	70		100	180	0.55	0.45
T.M. 5 A (0.2-0.4 mm)	2	-80	Argon	50	70	complète	60	100	0.12	0.07
		-80	Argon	20	70		120	210	0.14	0.08
T.M. 5 A (0.2-0.4 mm)	2	0	Argon	50	70	incomplète	90	110		
		0	Argon	30	70		100	140		
T.M. 5 A (0.2-0.4 mm)	3	0	Argon	40	70	incomplète	90	110		
T.M. 5 A (0.2-0.4 mm)	4	0	Argon	40	70	complète	120	160	0.17	0.10
		0	Argon	20	70		180	250	0.17	0.10
		30	Argon	50	70		100	140	0.17	0.10
		40	Argon	50	70		95	130	0.17	0.10
		50	Argon	50	70		100	130	0.17	0.10
T.M. 5 A (0.2-0.4 mm)	4	0	Azote	50	70	complète	100	140	0.40	0.25
		30	Azote	50	70		100	140	0.40	0.25
		40	Azote	50	70		95	120	0.40	0.25
		50	Azote	50	70		90	100	0.40	0.25
Charbon actif N.C. (0.2-0.4 mm)	2	-80	Argon	50	70	complète	48	78	0.10	0.07
		20	Argon	50	70	incomplète	36	51		
Charbon actif N.C. (0.2-0.4 mm)	3	0	Argon	50	70	complète	66	102	0.10	0.07
		20	Argon	50	70	incomplète	48	72		
		30	Argon	50	70		48	69		
		40	Argon	50	70		48	66		
		50	Argon	50	70		48	63		

* Intensité totale dans le pont de mesure.

** mm³ N.T.P. de gaz dosé par cm de hauteur de pic à la sensibilité maximum de l'enregistreur.

*Séparation sur colonne de tamis moléculaire 5 A**

Avec une colonne de 4 m de longueur, thermostatée à une température comprise entre 0° et 50°, et l'argon étant le gaz porteur, la séparation est totale (Fig. 1). Lorsque la température croît, on note cependant une séparation moins bonne et des temps de rétention plus courts. Dans les mêmes conditions, l'emploi de l'azote comme gaz porteur conduit à une séparation et à une sensibilité moins bonnes (Fig. 2).

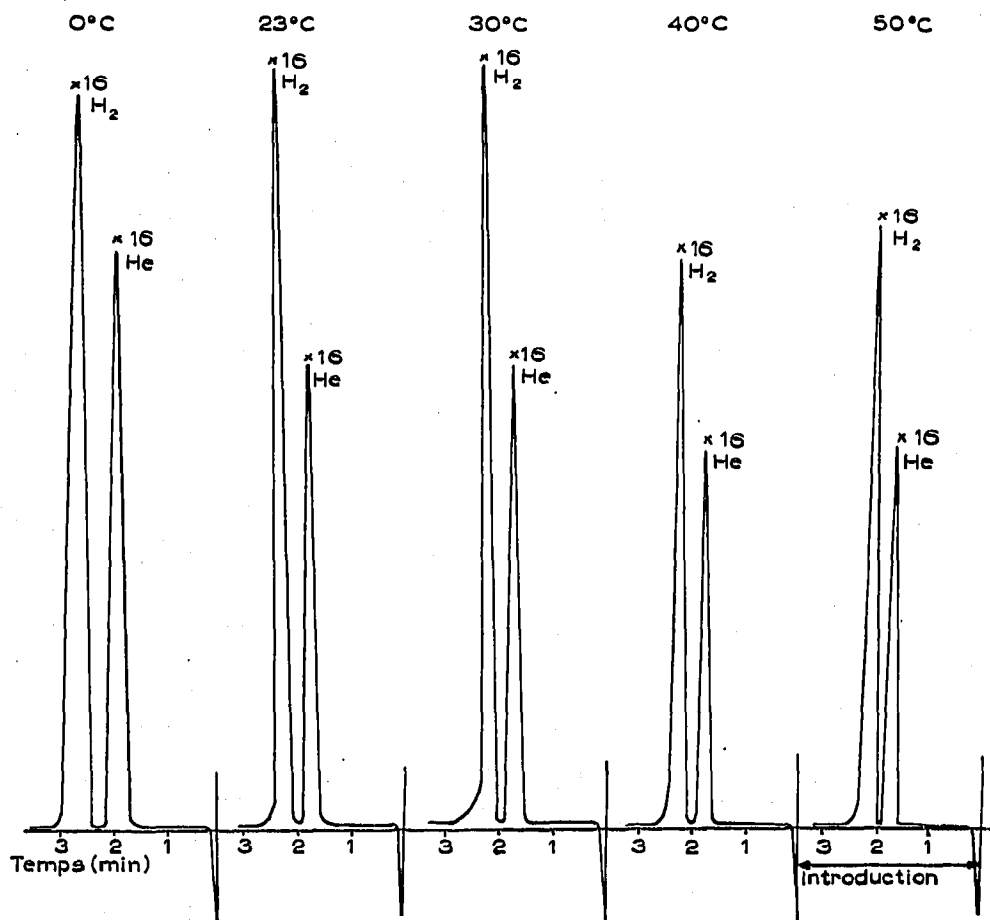


Fig. 1. Séparation hydrogène-hélium sur tamis moléculaire 5 A. Colonne: T.M. 5 A (4 m). Gaz porteur: argon 50 cm³/min. Intensité: 70 mA. Températures: °C.

Il est possible d'utiliser une colonne plus courte, mais il faut alors abaisser la température. Une colonne de 2 m de longueur, thermostatée à -80°, avec l'argon comme gaz porteur, permet une bonne séparation (Fig. 3). La Fig. 4 représente deux chromatogrammes obtenus avec deux gaz porteurs différents, l'argon et le néon: on note d'une part l'effet favorable sur la séparation d'un gaz porteur peu adsorbé tel que le néon, et d'autre part la diminution de sensibilité évoquée plus haut, lorsque l'on remplace l'argon par le néon.

* Linde Air Production Co. Granulométrie: de 0.2 à 0.4 mm.

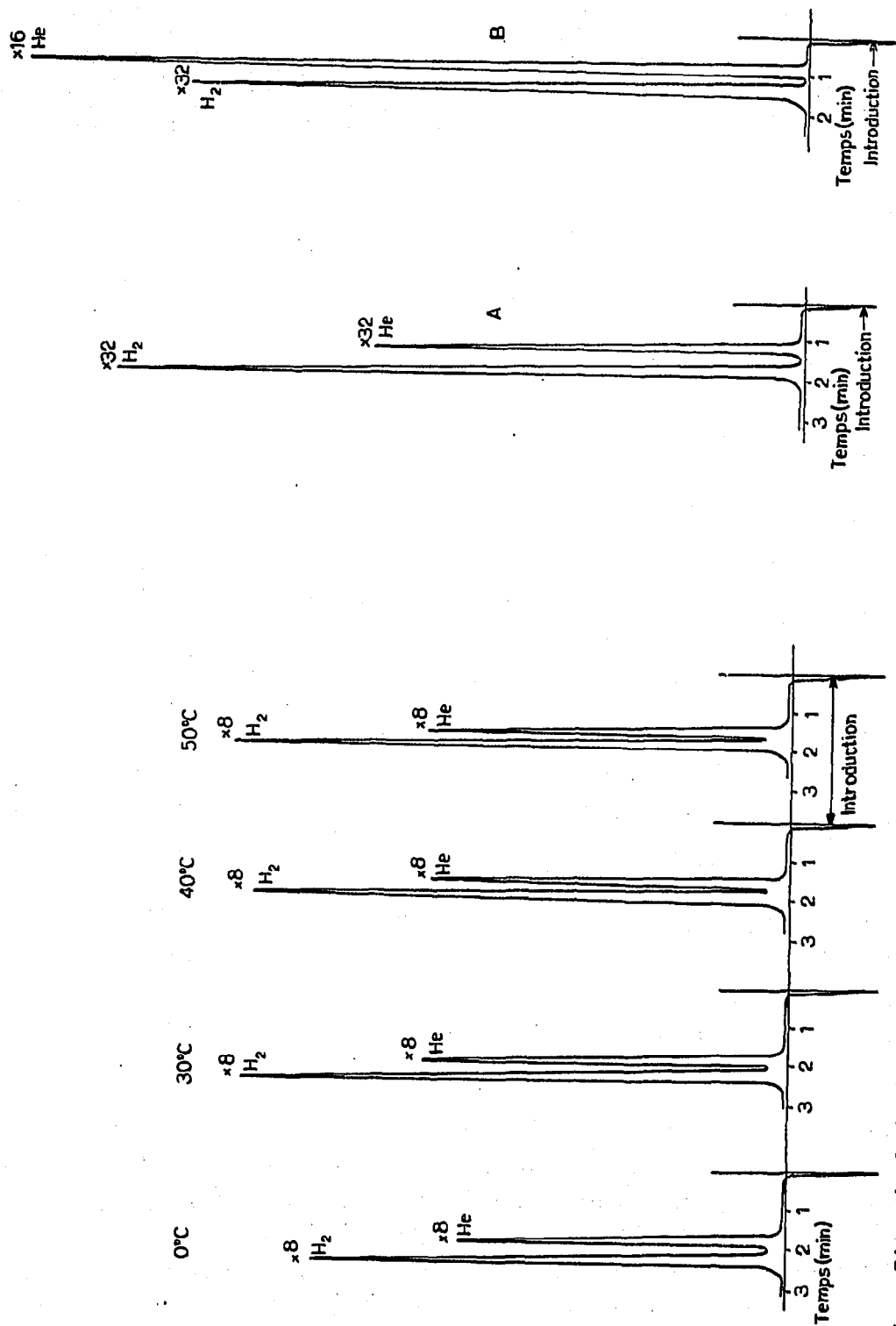


Fig. 2. Séparation hydrogène-hélium sur tamis moléculaire 5 A. Colonne: T.M. 5 A (4 m). Gaz porteur: azote 50 cm³/min. Intensité: 70 mA. Températures: °C.

Fig. 3. Séparation hydrogène-hélium à -80°C. Gaz porteur: argon 50 cm³/min. Intensité: 70 mA. (A) Colonne: T.M. 5 A (2 m). He: 52 mm³ N.T.P. H₂: 52 mm³ N.T.P. (B) Colonne: charbon actif (2 m). He: 30 mm³ N.T.P. H₂: 30 mm³ N.T.P.

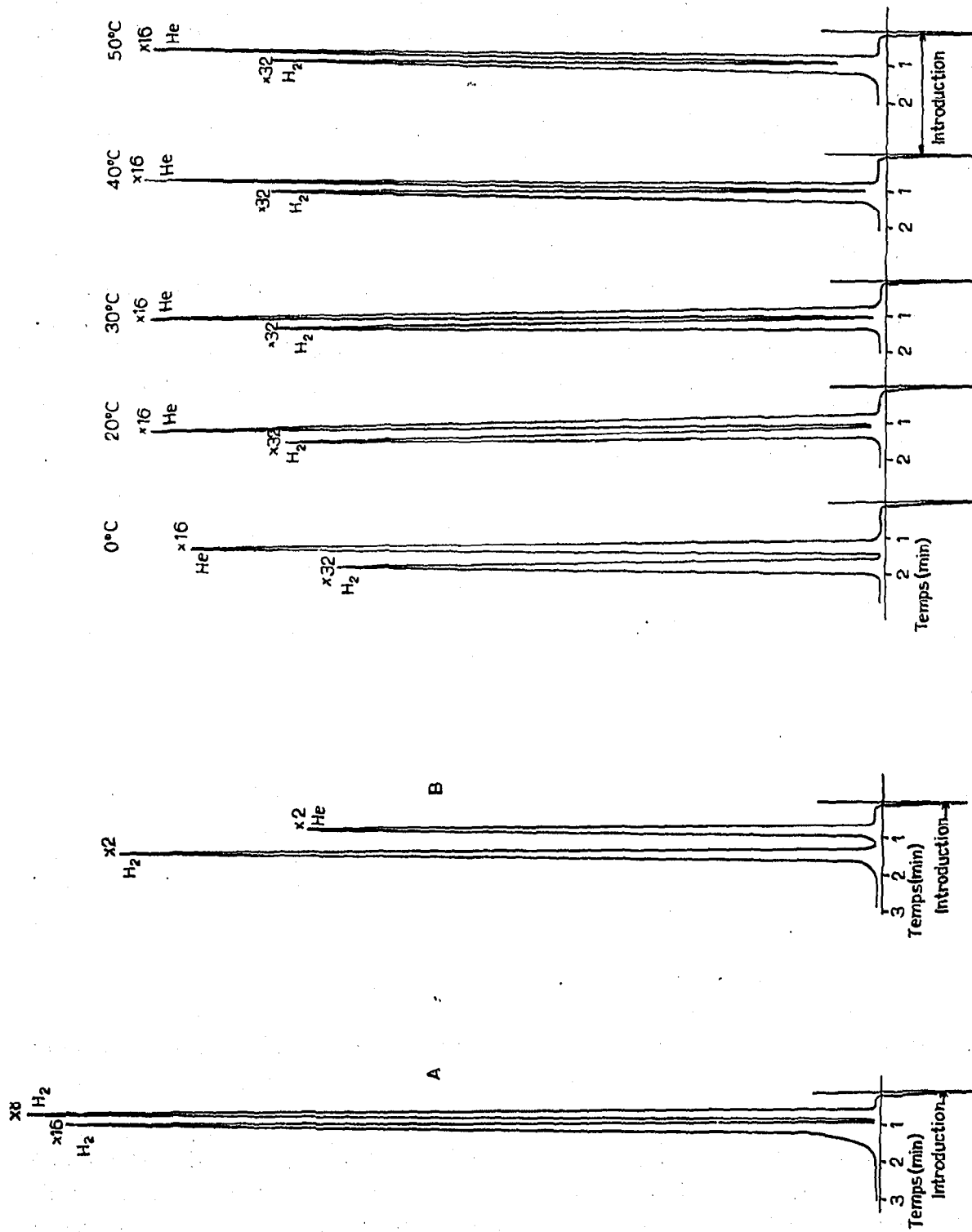


Fig. 5. Séparation hydrogène-hélium sur charbon actif. Colonne: charbon actif (3 m). Gaz porteur: argon $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Intensité: 70 mA. Température: $^{\circ}\text{C}$.

Fig. 4. Séparation hydrogène-hélium sur tamis moléculaire 5 A. Colonne: T.M. 5 A (1 m). Intensité: 70 mA. Température: -80° . (A) Gaz porteur: argon $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. He: $12 \text{ mm}^3 \text{ N.T.P.}$. H₂: $12 \text{ mm}^3 \text{ N.T.P.}$. (B) Gaz porteur: néon $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. He: $12 \text{ mm}^3 \text{ N.T.P.}$. H₂: $12 \text{ mm}^3 \text{ N.T.P.}$.

*Séparation sur colonne de charbon actif**

Nos essais ont été effectués avec l'argon comme gaz porteur. Une colonne de 3 m de longueur thermostatée à 0° a sensiblement le même pouvoir séparateur, vis à vis du mélange hélium-hydrogène, qu'une colonne de 4 m de tamis moléculaire 5 A à la même température (Fig. 5). Par contre à température plus élevée, la séparation devient très vite incomplète.

A -80° , le charbon actif et le tamis moléculaire 5 A conduisent à une séparation similaire (Fig. 3B).

ANALYSE QUANTITATIVE

La réalisation des mélanges de gaz nécessaires à l'étalonnage a été effectuée avec l'appareil décrit précédemment^{1,2}. Étant donné les faibles quantités nécessaires, l'hydrogène et l'hélium ont été dilués dans l'argon (composition du mélange: argon: 99 %, H_2 : 0.5 %, He: 0.5 %). Des corrections tenant compte des impuretés présentes dans les gaz utilisés ont été apportées. Les Figs. 6 et 7 représentent les courbes d'éta-

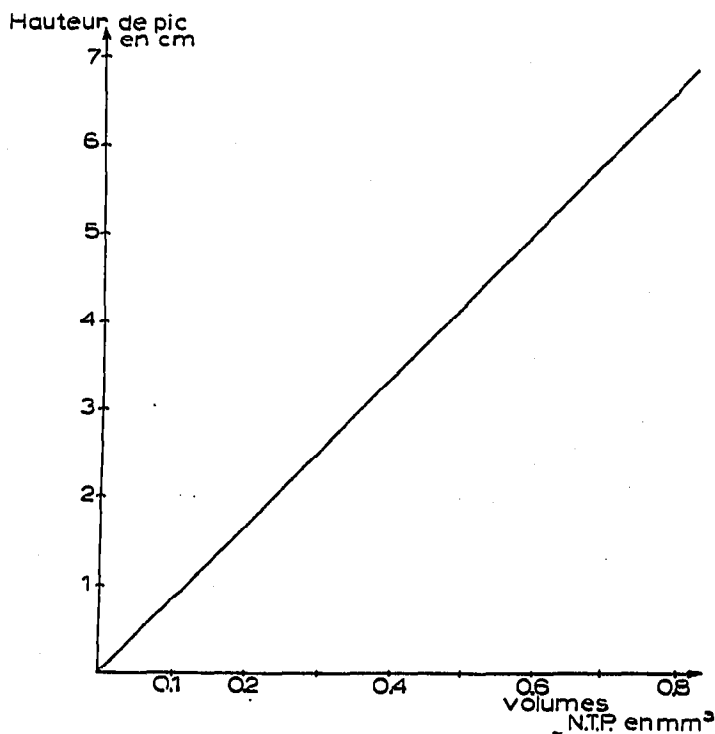


Fig. 6. Étalonnage: hélium. Colonne: T.M. 5 A (4 m). Gaz porteur: argon $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Intensité: 70 mA. Température: 0° .

lonnage obtenues. On remarque la très faible dispersion des points ($< 5\%$), et la grande sensibilité de la méthode, puisque 0.1 mm^3 N.T.P. de chacun des deux gaz conduit sensiblement à une déviation de 1 cm sur l'enregistreur. Toutes les conditions opératoires qui permettent la séparation, avec l'argon comme gaz porteur, conduisent à une sensibilité analogue.

* Type N.C., Sté Dufour et Herber, Paris. Granulométrie de 0.2 à 0.4 mm.

Soulignons enfin qu'un étalonnage utilisant la surface des pics plutôt que leur hauteur conduirait à une plus grande imprécision, étant donné la forme très aiguë de ceux-ci.

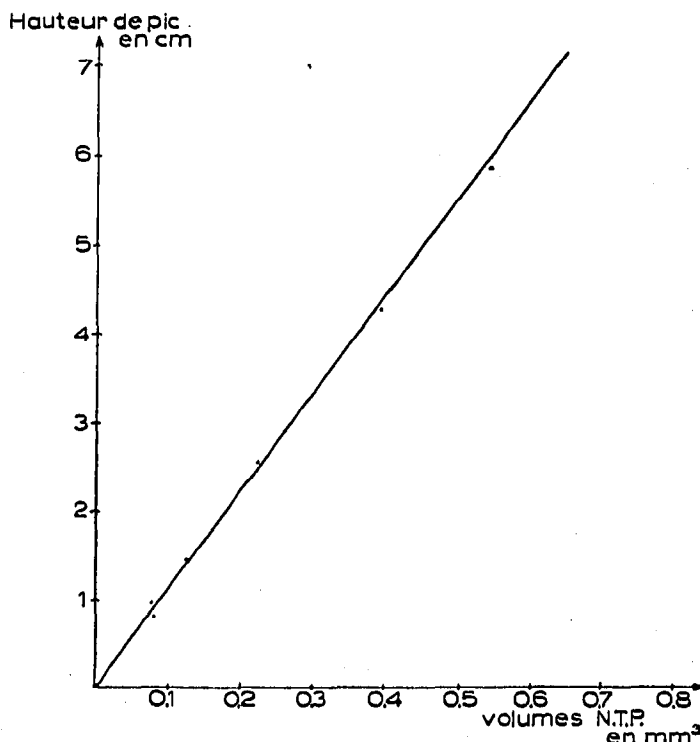


Fig. 7. Étalonnage: hydrogène. Colonne: T.M. 5 A (4 m). Gaz porteur: argon 50 cm³/min. Intensité: 70 mA. Température: 0°.

CONCLUSION

L'analyse d'un mélange hydrogène-hélium par chromatographie gazeuse d'adsorption peut donc s'effectuer, soit sur colonne de tamis moléculaire 5 A, soit sur charbon actif, à des températures voisines de l'ambiante (entre 0° et 50°) ou plus basses (—80°). Employant l'argon comme gaz porteur, des volumes de chacun de ces deux gaz de l'ordre de 0.1 mm³ N.T.P. peuvent être dosés avec une erreur relative voisine de $\pm 5\%$.

RÉSUMÉ

On montre dans quelles conditions la séparation hélium-hydrogène est possible sur colonne de tamis moléculaire 5 A ou charbon actif: suivant la longueur de la colonne, la séparation est totale avec les deux adsorbants aux températures voisines de l'ambiante ou à —80°. L'argon étant employé comme gaz porteur, il est alors possible de doser 0.1 mm³ N.T.P. de chacun des gaz considérés, avec une précision de l'ordre de 5%.

SUMMARY

Operating conditions suitable for the separation of helium and hydrogen using 5 A molecular sieves or activated carbon columns, are described. According to the length

of the column separation is complete with these two adsorbents at the ambient temperature or at -80° . With argon as carrier gas, it is possible to determine 0.1 mm^3 N.T.P. of each gas with an accuracy of about 5 %.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ R. AUBEAU ET L. CHAMPEIX, *Industries Atomiques (Suisse)*, 11 (1960) 78.
- ² R. AUBEAU, L. CHAMPEIX ET J. REISS, *J. Chromatog.*, 6 (1961) 209.
- ³ P. L. GANT ET K. YANG, *Science*, 129 (1959) 1548.
- ⁴ J. JANÁK, *Chem. listy*, 47 (1953) 464.
- ⁵ J. JANÁK ET K. TESARIK, *Chem. listy*, 48 (1954) 1051.
- ⁶ J. TOTH ET L. GRAF, *Magyar Kém. Folyóirat*, 63 (1957) 216.
- ⁷ M. KREJČI, K. TESARIK ET J. JANÁK, *ISA (Instr. Soc. Am.) Proc. Anal. Instr. Div., 2nd Intern. Gas Chromatography Symposium*, Juin 1959, Preprints, 2, p. 105-110.

J. Chromatog., 7 (1962) 447-454