

CHROM. 7474

Note

Dosage rapide des isotopes de l'hydrogène par chromatographie gaz-solide

JACQUES DERIBOURG

Centre de Cinétique Physique et Chimique du CNRS, Route de Vandoeuvre, 54600 Villers-Nancy (France)

(Reçu le 18 mars 1974)

La séparation par chromatographie d'élution gaz-solide des isotopes de l'hydrogène a fait l'objet depuis 1958 de nombreuses études, lesquelles ont abouti à la réalisation d'une analyse dont le précision est de l'ordre de 1 %. L'examen visuel des chromatogrammes montre que les pics chromatographiques, en général très dissymétriques, présentent une traînée importante. Ce phénomène est révélateur de l'utilisation d'un adsorbant trop activé, et par conséquent trop hétérogène. Il semble donc *a priori* possible de traiter un adsorbant plus modérément afin de limiter les traînées des pics, cette pratique ayant pour principal avantage une réduction du temps d'analyse, qui à notre connaissance n'a pas été jusqu'alors inférieur à 8 min, et dont la durée moyenne se situe plus généralement aux environs de 20 min¹⁻⁶.

L'objet de ce travail est la recherche de l'activation optimale d'un adsorbant déjà utilisé, en l'occurrence l'alumine, en vue de l'obtention d'un temps d'analyse plus court. Une telle étude se justifie dans le cadre de travaux de cinétique.

DETAIIS EXPÉRIMENTAUX

L'appareillage utilisé est désormais très classique en chromatographie gaz-solide, néanmoins le montage réalisé présente l'avantage de pouvoir soutenir un vide dynamique de 10⁻⁴ torr.

L'utilisation de l'hydrogène comme gaz porteur a été préférée à celle de l'hélium, afin d'éviter une séparation parasite de l'*ortho*- et du *para*-hydrogène; un soin tout particulier a été apporté à la régulation de son débit et à sa purification, laquelle a lieu lors de son passage à la température de l'azote liquide sur du tamis moléculaire 5 Å préalablement activé sous vide à 150°.

Le système d'introduction des échantillons à analyser permet d'injecter des quantités de gaz comprises entre 10⁻⁶ et 0.2 cm³ T.P.N.⁷

Le détecteur est un catharomètre, modèle Pretzel, de marque 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.

D'une manière générale, toutes les précautions ont été prises pour que les fluctuations de la ligne de base ne dépassent pas 10 µV.

⁷ T.P.N. = Température et pression normales.

Pour diminuer le temps d'analyse, nous avons utilisé des colonnes en Pyrex relativement courtes, 90 cm environ, de diamètre intérieur 3 mm, remplies d'alumine γ acide Merck. Cette faible longueur permet de leur donner la forme d'un U, éliminant ainsi l'une des causes de la formation de chemins préférentiels.

La séparation se fait à la température de l'azote liquide.

RÉSULTATS

Activation de l'adsorbant

Il faut distinguer d'une part l'activation de la colonne, d'autre part sa réactivation. En effet, les caractéristiques des colonnes ont tendance à évoluer par suite d'un phénomène de vieillissement; il est donc nécessaire de les traiter périodiquement de sorte qu'elles conservent leur efficacité. La description de l'activation est d'autant plus imprécise que l'on connaît mal les différents traitements que subit l'adsorbant lors de sa fabrication. A titre d'indication nous donnerons l'activation optimale que nous avons déterminée en ce qui concerne l'alumine γ acide Merck. Ceile-ci se fait naturellement *in situ* par chauffage vers 150 °C pendant 1 h, sous le balayage du gaz porteur et le départ des produits désorbés peut être suivi au moyen du catharomètre. D'une manière générale la température de traitement se situe entre 80 et 200 °C, la durée variant de quelques dizaines de minutes à 1 h. Nous remarquons que les températures d'activation sont plus basses que celles utilisées jusqu'à-lors et les durées d'activation beaucoup plus courtes que dans les études antérieures à la nôtre.

Cette alumine ainsi activée est très sensible à l'humidité, elle perd son efficacité lors d'une simple exposition à l'air, à la température ambiante. Néanmoins un chauffage à 80 °C pendant quelques minutes permet à l'adsorbant de recouvrer ses propriétés antérieures.

Les chromatogrammes

Les chromatogrammes obtenus sont représentés sur la Fig. 1. Il apparaît trois pics, H₂, HD et D₂, bien que le gaz porteur soit l'hydrogène. Le premier pic, attribué à l'hydrogène, est dû à ce que l'échantillon, plus adsorbé que le gaz porteur, déplace l'hydrogène adsorbé, lequel est plus riche en *ortho*-hydrogène que le gaz porteur. Ce déplacement provoque un pic dont l'aire est proportionnelle à la quantité de l'échantillon injectée⁶.

Le pic de deutérium présente un épaulement dû au *para*-deutérium, ce qui montre que la colonne bien que peu activée, est néanmoins efficace. De telles colonnes permettent également de réaliser une très bonne séparation des isomères de l'hydrogène⁷.

La durée de l'analyse est d'environ 1 min. Il est possible de diminuer cette durée, mais cela nécessiterait un appareil de détection et un système d'introduction plus élaborés.

Dosage

L'analyse quantitative peut se faire en utilisant soit les hauteurs soit les aires des pics. Dans nos expériences où le mélange est équimoléculaire en hydrogène et deutérium, le pourcentage d'hydrogène deutérié est donné par la relation:

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

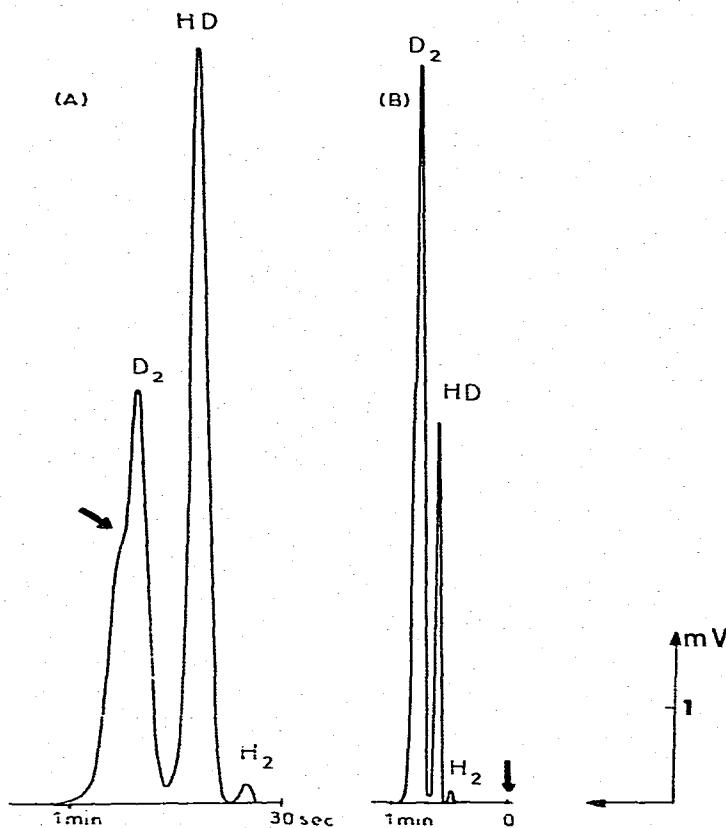


Fig. 1. Séparation des isotopes de l'hydrogène. Pourcentage de HD: (A) 0.495; (B) 0.216. Gaz porteur, hydrogène normal (3/4 *ortho*, 1/4 *para*); débit du gaz porteur, environ $100 \text{ cm}^3/\text{min}$; colonne en Pyrex, longueur 90 cm, diamètre intérieur 3 mm; adsorbant, alumine acide γ ; Merck, granulométrie 120-130 μm ; température de la colonne, 77 $^{\circ}\text{K}$; prise d'essai, environ $30 \mu\text{l}$; durée de l'analyse, environ 1 min; sensibilité de départ et de fin d'intégration, $20 \mu\text{V/sec}$; $\alpha = 1.83$; échelle, $2.5 \text{ cm} = 2 \text{ mV}$.

où R est le rapport des hauteurs des pics de D_2 et de HD et α est une fonction des conductivités thermiques, des facteurs de séparation (elle est indépendante du débit du gaz porteur).

L'établissement de cette relation suppose que le rapport des hauteurs des pics est proportionnel au rapport des quantités des deux constituants HD et D_2 . On peut prétendre par l'utilisation de cette méthode, à une précision de 1%.

La détermination des aires des pics par un intégrateur électronique permet d'obtenir une précision de 0.5%. Un tel chromatogramme se prête facilement au traitement par un intégrateur électronique automatique, car les débuts et fins de pics sont bien déterminés. En effet, la sensibilité de départ de l'intégration peut être choisie à $100 \mu\text{V/sec}$, celle de la fin de l'intégration à $20 \mu\text{V/sec}$, cette dernière valeur représentant 200 fois la sensibilité maximale des appareils commerciaux. Il est bien connu que le problème de la détermination de la fin de l'intégration limite la précision des analyses, et l'expérience montre que l'on n'améliore pas cette précision en cherchant

à réaliser des séparations plus complètes, car dans ce cas les fins des pics sont alors moins bien définies.

CONCLUSION

De part ses caractéristiques durée —1 min— et précision —0.5%—, sa simplicité de mise en oeuvre et son coût peu élevé, la technique chromatographique est une méthode de choix dans l'étude de la plupart des problèmes d'échange.

ANNEXE

Expression de α

Le pourcentage d'hydrogène deutérié est donné par le rapport

$$\% \text{ HD} = 100 \times \frac{(\text{HD})}{(\text{HD}) + (\text{D}_2) + (\text{H}_2)}$$

où () représente la concentration de l'isotope dans l'échantillon, or dans notre cas $(\text{H}_2) = (\text{D}_2)$

$$\% \text{ HD} = 100 \times \frac{1}{1 + 2 \frac{(\text{D}_2)}{(\text{HD})}}$$

Le rapport $(\text{D}_2)/(\text{H}_2)$ n'est autre que le rapport D_2/H_2 des quantités de D_2 et de HD contenues dans l'échantillon, en supposant qu'il est proportionnel à celui des hauteurs de pics correspondants, nous aboutissons à l'expression:

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

Une hypothèse plus restrictive consiste à admettre que la hauteur d'un pic est proportionnelle à la quantité de produit correspondant. Alors

$$\text{D}_2 = k_1 h_{\text{D}_2}$$

$$\text{HD} = k_2 h_{\text{HD}}$$

d'où

$$\alpha = 2 \frac{k_1}{k_2}$$

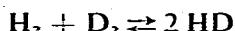
La détermination de α se fait par l'intermédiaire d'un mélange de composition connue. Dans ce but, on réalise l'équilibre thermodynamique du mélange, dont la constante d'équilibre K est donnée par la relation⁸

$$\log_{10} K = 0.6276 - \frac{155}{4.57 T}$$

avec

$$K = \frac{(\text{HD})^2}{(\text{H}_2)(\text{D}_2)}$$

correspondant à l'équilibre



et T représentant la température en degré Kelvin.

REMERCIEMENT

Je remercie Monsieur X. Duval, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, pour l'attention et les critiques dont il a bien voulu me faire bénéficier.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 O. Ohkoshi, Y. Fujita et T. Kwan, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 64 (1958) 770.
- 2 W. R. Moore et H. R. Ward, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 832.
- 3 W. A. van Hook et P. H. Emmett, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 1512.
- 4 J. Turkevitch et S. Ciborowski, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 3208.
- 5 W. R. Schulz et D. J. le Roy, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 2480.
- 6 F. Botter, G. de la Perrière et S. Tistchenko, *Rapport CEA No. 1962*, Commissariat à l'Energie Atomique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, 1961.
- 7 J. Dericbourg, *Diplôme d'Etudes Approfondies*, Nancy, 1968.
- 8 A. Farkas, *Orthohydrogen, parahydrogen and heavy hydrogen*, University Press, Cambridge, 1935.