

SUR LA CONVERSION D'OXYGÈNE EN CO₂, EN VUE DU DOSAGE ISOTOPIQUE DE O

H. HERING, H. LE BAIL, J. SUTTON, A. VANDERCHMITT

Service de Chimie-physique

et

R. BOTTER, G. DUCHEYLARD, M. MAJZOUB

Service des Isotopes stables

*Commissariat à l'Énergie Atomique, Centre d'Études Nucléaires de Saclay,
Seine et Oise, France*

Le dosage du rapport ¹⁸O/¹⁶O se fait habituellement sur CO₂ plutôt que sur O₂, CO étant à rejeter en raison des interférences dues à N₂.

Nous proposons ici une méthode pour transformer O₂ en CO₂ d'une manière simple et quasi-quantitative (environ 99 pour cent) et avec une contamination négligeable de l'échantillon en cours par son prédécesseur: la transformation se fait, évidemment, par réaction avec du carbone.

Or parmi les causes possibles de contamination pouvant affecter une pareille transformation apparaissait au premier chef l'oxygène chimisorbé sur le carbone, fréquemment dénommé "oxyde de surface". On sait¹⁻⁶ que l'oxydation des carbones comporte un premier stade de chimisorption d'oxygène à la surface du carbone: il importait donc de trouver des conditions dans lesquelles cette chimisorption soit la plus faible possible.

Celle-ci se faisant en surface, il convenait de choisir un carbone possédant une surface spécifique faible, et traité à température suffisamment élevée pour l'avoir débarrassé de l'oxygène et de l'hydrogène qu'il pouvait contenir du fait de ses origines. On devait ainsi éliminer d'office les cokes ou charbons provenant de la carbonisation de produits organiques divers, et s'adresser au graphite. Parmi ceux-ci on a rejeté les artificiels qui, contenant des pores fins, pouvaient rendre les dégazages difficiles. On a donc retenu le graphite naturel; pour obtenir une vitesse de transformation suffisante on doit le choisir assez finement broyé; l'augmentation de surface qui en résulte reste très tolérable.

Le dégazage sous vide est d'autant plus complet que la température est plus élevée⁴. Mais cette température est limitée vers le haut par la réaction du graphite avec son support. Lorsque celui-ci est le verre de silice, cette limite est de 900 à 950°.

Bon nombre d'études montrent que le dégazage de graphite artificiel se poursuit jusqu'à des températures notablement plus élevées⁷⁻⁹. Mais une étude¹⁰ à publier, faite par certains des auteurs du présent mémoire en utilisant le marquage par ¹⁸O, montre que le résidu "d'oxydes de surface" restant après le dégazage à 900° est faible; c'est de cette étude que dérive la technique exposée ici.

TECHNIQUE OPÉRATOIRE

La *Figure 1* représente l'appareil utilisé. Il comprend essentiellement une boucle, représentée en gros trait, dans laquelle les gaz circulent sous l'effet d'une pompe à diffusion de vapeur de mercure du type Dunoyer dont la pression de refoulement est de 8 torrs. La boucle a un volume de 1,5 l. environ. L'oxygène contenu dans l'un des ballons-échantillon est introduit

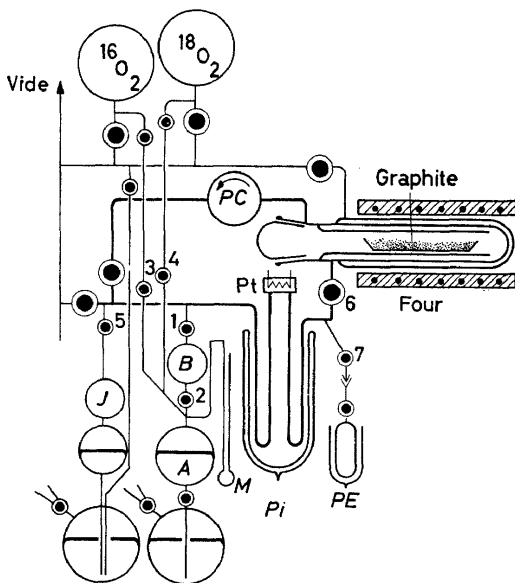


Figure 1. Schéma de l'appareil:

- A* = pompe Toepler
- B* = récipient de transfert (environ 20 ml)
- J* = jauge McLeod
- M* = manomètre
- PC* = pompe de circulation à vapeur de mercure
- PE* = ampoule pour transférer l'échantillon au spectromètre de masse
- Pi* = pièges refroidis dans N_2 bouillant
- Pt* = filament de platine chauffé à 750°

Pour transférer de l'oxygène de l'un des ballons de stockage à la ligne de transformation, on abaisse le mercure dans *A* suffisamment pour que, 1 étant fermé, il passe, par ouverture des robinets 3 ou 4, dans *A* + *B*, préalablement évacués, une quantité d'oxygène plus que suffisante. On élève alors le mercure dans *A* jusqu'à lire sur le manomètre *M* une pression telle que le volume *B* contienne la quantité d'oxygène voulue. Fermant 2 et ouvrant 1 on met cette réserve en communication avec la ligne où l'oxygène se trouve transformé en CO_2 qui se condense dans les deux pièges *Pi*, d'où il est transféré à *PE* et au spectromètre de masse.

La jauge McLeod *J* permet de mesurer les pressions régnant dans la ligne. Après mesure, le gaz prélevé est à nouveau refoulé dans la ligne à travers le robinet 5.

en quantité convenable (à l'ordinaire 5 ml P.T.N.), par le jeu de la pompe Toepler *A* de 100 ml et le volume jaugé *B* de 20 ml environ. Ce dispositif a été choisi pour permettre l'introduction d'oxygène à robinets pleinement ouverts, et éviter ainsi les séparations isotopiques pouvant être provoquées par le passage de gaz à travers des orifices de faible section.

LA CONVERSION DE O₂ EN CO₂

L'oxygène circule sur environ 0,5 à 1,5 g de graphite étalé dans une nacelle sur une surface d'environ 10 cm², ce graphite ayant été préalablement dégazé par chauffage à 900° pendant 4 heures sous une pression inférieure à 10⁻⁵ torr. La nacelle est contenue dans un tube laboratoire en verre de silice à double paroi entre lesquelles on maintient un bon vide afin d'éviter la diffusion jusqu'au graphite de l'oxygène atmosphérique, notable dès 800°.

Au contact du graphite l'oxygène se transforme en CO₂ et CO. CO₂ formé est piégé dans un premier tube en U refroidi à -196°. CO et l'oxygène résiduel passent sur la spirale de platine portée à 750°; CO y est transformé en CO₂, et se condense dans le deuxième tube en U également refroidi à -196°. L'oxygène résiduel arrive de nouveau au contact du graphite. Lorsque la pression résiduelle, mesurée de temps à autre à l'aide de la jauge McLeod *J*, est devenue inférieure au centième de la pression de départ (voir *Tableau 1* les durées de transformation), il suffit de transférer CO₂ dans l'ampoule *PE*, aux fins d'analyse.

Deux spectromètres de masse ont été mis en oeuvre :

(i) un appareil Métropolitain Vickers type MS 2 permettant la mesure des rapports isotopiques C¹⁶O¹⁸O/C¹⁶O₂ dans un large domaine de concentrations, avec une précision relative de 0,1 à 0,3 pour cent ;

(ii) un appareil Thomson-Houston, type Argon, à double faisceau, permettant la mesure des rapports isotopiques s'écartant de moins de 10 pour cent de la valeur naturelle. Dans ce cas le rapport isotopique est mesuré avec une précision relative de 0,02 pour cent.

JUSTIFICATIONS EXPERIMENTALES

Choix de la température pour la transformation de l'oxygène en gaz carbonique

Le *Tableau 1* indique, pour différentes températures, les taux de transformation de O₂ en CO₂ au bout de temps donnés. On voit que l'oxydation à 900° offre une rapidité convenable, et l'avantage supplémentaire que l'on

Tableau 1. Durées et taux de transformation de O₂ en CO₂ (Mis en oeuvre: 5 ml P.T.N. d'oxygène et 1,5 g de graphite)

Température d'oxydation (°C)	550	600	700	800	900
Durée de l'oxydation (h)	7,5	6,5	4	1,2	0,3
Oxygène transformé en CO ₂ (%)	92 à 96	99,4 à 99,7	98,5 à 99,2	98,8 à 99	98,5 à 99

† Pour des raisons liées à notre étude sur "les oxydes de surface" nous avons mis en oeuvre un graphite de très haute pureté et finement broyé (qualité SPI de la National Carbon Company, États-Unis, titrant moins de 5 p.p.m. de cendres et ayant une surface BET d'environ 3 m² par gramme). Pour l'usage proposé ici des graphites finement broyés mais de pureté chimique moindre pourront convenir; les premières oxydations (à faire vers 550° de manière à obtenir une oxydation uniforme à travers la masse) débarrasseront l'échantillon d'éventuelles contaminations organiques.

puisse passer, dès l'achèvement de l'oxydation, au dégazage, sans avoir à modifier la température du four.

Effet du taux de transformation en CO₂ sur le titre isotopique

Le *Tableau 2* rapporte des résultats obtenus à 550° pour trois taux de transformation; on voit le titre isotopique augmenter lorsque la transformation en CO₂ devient plus complète. Les taux de fractionnement isotopique que l'on peut en tirer sont respectivement de: $1,05 \pm 0,025$; $1,08 \pm 0,04$; $1,01 \pm 0,09$. Ces résultats n'ont qu'une signification indicative; on en

Tableau 2. Titres isotopiques de CO₂ pour différentes températures d'oxydation et divers degrés d'avancement de la réaction (Mis en oeuvre: 5 ml P.T.N. d'oxygène + 1,35 g de graphite)

Température d'oxydation (°C)	O ₂ résiduel (%)	¹⁸ O/ ¹⁶ O dans CO ₂ (moyennes)	Nombre de mesures
550	7,5	$1,454 \pm 0,003$	3
	3,2	1,456	1
	1,3	1,469	1
600	0,8	$1,466 \pm 0,001$	2
	0,4	1,467	1
700	1,3	1,469	1
	1,05	$1,472 \pm 0,000$	2
	0,75	1,456	1
	0,75	1,474	1
800	1,1	1,470	1
	1,0	1,465	1
	0,6	1,470	1
900	1,6	1,468	1
	1,3	1,475	1
	1,1	1,467	1

Analyses faites au spectromètre Metropolitan-Vickers; imprécision instrumentale aux concentrations ci-dessus: $\pm 0,005$.

tirera simplement la conclusion qu'il est important de pousser la transformation en CO₂ suffisamment loin pour n'être pas gêné par l'effet isotopique. Le *Tableau 2* montre que, pour de l'oxygène à 1,5 pour cent environ, les aberrations de la composition isotopique deviennent inférieures à l'erreur instrumentale du spectromètre Metropolitan-Vickers lorsque plus de 98,5 pour cent environ de l'oxygène a été transformé; on a vu qu'il est facile d'aller au-delà lorsqu'on travaille à température élevée.

On voit encore sur le *Tableau 2* que l'approche vers les températures élevées n'a pas d'effet visible sur la composition isotopique, montrant qu'un possible échange d'oxygène avec la silice est négligeable, de même qu'un enrichissement pouvant résulter de sa diffusion à travers les parois de silice.

Résidus d'oxygène chimisorbés après dégazage sous vide à 900°

Pour déterminer l'importance de ces résidus, on a procédé aux essais suivants:

LA CONVERSION DE O₂ EN CO₂

Du graphite a d'abord été soumis à une série d'oxydations à une température *T* dans l'oxygène normal, alternant avec des dégazages à 900° durant 4 heures†, sous un vide meilleur que 10⁻⁵ torr; chaque échantillon de CO₂ résultant de l'oxydation était soumis à l'analyse isotopique (opérations *A*). Puis a suivi une série similaire utilisant de l'oxygène enrichi (opérations *B*). La constance de la composition isotopique indique que le graphite est "conditionné" par rapport à l'oxygène utilisé, et l'on obtient simultanément le titre isotopique de celui-ci.

On fait alors alterner les oxydations dans l'oxygène normal et l'oxygène enrichi, interposant chaque fois des dégazages, selon le schéma :

- (1) Dégazage
- (2) Oxydation dans l'oxygène enrichi
- (3) Dégazage
- (4) Oxydation dans l'oxygène normal.

La composition isotopique de CO₂ formé dans (4) comparée à celle de (A) indique un éventuel résidu laissé sur le graphite par le dégazage (3). Les mesures ont été faites au spectromètre à double faisceau; les résultats sont résumés au *Tableau 3*.

Tableau 3. Enrichissement isotopique provoqué par une oxydation précédente dans ¹⁸O¹⁶O (Oxydations faites à 700°, mettant en oeuvre 1,35 g de graphite et 5 ml P.T.N. d'oxygène)

Série	Nombre de mesures	Titre approché de O ₂ enrichi en ‰ (intervalle de confiance à 95%)	Température du dégazage (°C)	¹⁸ O/ ¹⁶ O en δ† (intervalle de confiance à 95%)	Oxygène résiduel moyen (μl/m ³ BET de graphite)
A	11	O ₂ naturel	900	64,4 ± 0,3	
I	3	0,4206 ± 0,0009	900	65,1 ± 1,1	0,9 ± 1,8
II	2	0,4206 ± 0,0009	25	73,2 ± 2,8	11 ± 4
III	8	1,469 ± 0,008	900	69,5 ± 2,4	1,0 ± 0,5

$$\dagger \delta = \frac{R_e - R_r}{R_r} 1000$$

où *R_e* est le rapport C¹⁸O¹⁸O/C¹⁶O₂ relatif à l'échantillon, et *R_r* le même rapport pour le gaz de référence. On généralise cette définition au cas des différences de titres de deux échantillons. Pour les mesures faites au spectromètre de masse Thomson-Houston à double faisceau, l'erreur absolue sur δ est de ±0,2, et donc d'environ ±0,3 pour la comparaison entre deux échantillons. Dans les présentes expériences on a *R_r* = (0,206 ± 0,005) pour cent.

La première ligne donne la moyenne des écarts δ§ obtenue pour le gaz carbonique de 11 opérations successives du type *A*; l'intervalle de confiance est égal à la précision instrumentale.

Les lignes suivantes rapportent les compositions isotopiques mesurées sur des CO₂ d'opérations (4) (voir supra) après mise en oeuvre au cours des opérations (2) d'oxygène diversement enrichi; les oxydations étaient faites à 700°. On remarque (série II) la variation de titre notable qu'entraîne

† En faisant dégazer le graphite sous vide statique, dans la boucle préalablement vidée, on a constaté que la pression devenait constante au bout de trois heures; on a donc jugé qu'un dégazage de 4 h sous pompage continu était suffisant.

§ Voir la définition donnée en pied du *Tableau 3*.

l'absence de dégazages sous vide à 900°. Mais même lorsqu'il y a eu dégazage, la moyenne des δ se trouve accrue au-delà de l'imprécision instrumentale, indiquant que le dégazage laisse subsister un léger résidu d'oxygène sur le graphite. On notera que l'intervalle de confiance s'élargit avec le titre de l'oxygène utilisé en (2), et ce bien au-delà de l'imprécision instrumentale; les causes n'en sont pas élucidées à l'heure actuelle.

Ce défaut, auquel nous nous évertuons de porter remède, ne devrait pas empêcher la méthode ici décrite de convenir dans les très nombreux cas où les variations de rapports isotopiques sont d'étendue limitée: pour les conditions opératoires utilisées ici (1,5 g de graphite totalisant une surface BET d'environ 5 m²) la contamination d'un échantillon par le précédent dont le titre différerait de 20 pour cent resterait inférieure à l'imprécision du spectromètre à double faisceau utilisé au cours de la présente étude.

Bibliographie

- ¹ T. F. B. Rhead et R. V. Wheeler. *J. Chem. Soc.* **101**, 831, 846 (1912); **103**, 461, 1210 (1913).
- ² E. A. Gulbransen et K. F. Andrew. *Ind. Eng. Chem.* **44**, 1039 (1952).
- ³ S. Ergun. *J. Phys. Chem.* **43**, 480 (1956).
- ⁴ L. Bonnetain. *J. Chim. Phys.* **58**, 34 (1961); *Thèse*, Nancy (1958).
- ⁵ L. R. Laine, F. J. Vastola, et P. L. Walker, Jr. *Proc. 5th Carbon Conference*, Vol. 2, Pergamon Press, New York, 211 (1962).
- ⁶ H. Le Bail. *J. Chim. Phys.* **60**, 703 (1963).
- ⁷ R. C. Asher. *U.S./U.K. Meeting on the Compatibility Problems of Gas-cooled Reactors*, 503, Oak-Ridge (1960).
- ⁸ E. G. Oversholser et J. R. Blakeley. *Proc. 5th Carbon Conference*, Vol. 1, Pergamon Press, New York, 194 (1962).
- ⁹ F. M. Lang et P. Magnier. *6th Carbon Conference*, Pittsburgh (1963). à paraître dans *Carbon* **1** (1964).
- ¹⁰ H. Hering, H. Le Bail, J. Sutton, et A. Vanderchmitt. Présentation orale devant le Groupe Français d'Etudes des Carbones, Les TROIS-EPIS (septembre 1963) (à publier au *Symposium on Carbon*, Tokyo, July, 1964).