

Le dosage de l'oxyde de carbone par l'oxyde d'argent

par

Ad. VAN TIGGELEN,

Docteur en Sciences,

Attaché à l'Institut National des Mines à Paturages.

La détermination de l'oxyde de carbone dans les mines présente un grand intérêt, d'abord ~~ou~~ point de vue hygiénique et, dans ce cas, les méthodes usuelles semi-quantitatives de détermination des traces de CO sont suffisantes. Ces méthodes sont principalement : celle de Montluçon, basée sur l'apparition d'une coloration verte produite lors du passage d'un courant d'air renfermant des traces de CO à travers un tube contenant du pentoxyde d'iode sur un support en présence d'acide sulfurique fumant; la méthode de Draeger, où on voit apparaître une coloration brune dans un tube contenant un sel de palladium.

Au contraire, lorsqu'il s'agit de suivre les progrès d'un incendie minier circonscrit derrière un serrement, un des moyens les plus couramment employés est la détermination exacte, à différents intervalles de temps, des petites quantités de CO présentes derrière le barrage.

Une excellente méthode a été mise au point à l'Institut National des Mines par notre prédécesseur L. Coppens (*). Cette méthode est basée sur l'oxydation complète et sélective du CO en CO₂ en

(*) *Annales des Mines de Belgique*, t. 39, p. 129, 1938.

présence d'un catalyseur binaire formé d'oxyde de cuivre et de quartz.

Nous avons constaté que le catalyseur utilisé au laboratoire de notre Institut, dans la pratique courante, s'est trouvé altéré dans ses propriétés, après de nombreuses années d'usage d'ailleurs, et ne permettait plus d'effectuer des dosages exacts.

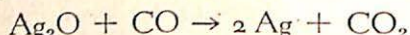
Il suffisait naturellement de le remplacer par une nouvelle préparation, mais nous avons entretemps essayé un nouveau catalyseur à base d'oxyde d'argent, nous fournissant des résultats aussi exacts que le catalyseur à base de CuO et de quartz.

L'objet de cette note est la description de la préparation de l'oxyde d'argent et du mode opératoire dans le dosage du CO.

I. — Préparation du catalyseur et mode opératoire.

a) Préparation de l'oxyde d'argent.

Remarquons tout d'abord que l'appellation « catalyseur » est impropre pour l'oxyde d'argent en ce qui concerne l'oxydation du CO en CO₂, puisqu'il s'agit d'une simple réaction chimique entre un solide et un gaz :



Nous maintiendrons cependant cette appellation pour des raisons d'usage et de commodité.

Le catalyseur est formé d'oxyde d'argent précipité par une solution de KOH sur un support de pierre-ponce en grains, à partir d'une solution de nitrate d'argent.

On dissout 8 gr. de AgNO₃ dans 100 cm³ d'eau et on met en contact pendant 2 jours avec 10 gr. de pierre-ponce en grains passant le tamis de 25 mailles/cm² et retenus au tamis de 100 mailles/cm². Ces grains ont été préalablement traités par du HNO₃ bouillant, lavés puis séchés.

On précipite alors l'oxyde d'argent en ajoutant petit à petit, et en agitant constamment, une solution de 4 gr. de KOH dans 50 cm³ d'eau.

Après avoir laissé déposer une heure, on décante et on lave avec environ 200 cm³ d'eau en agitant 10 minutes; on laisse déposer une heure et on décante à nouveau. Ce lavage est répété environ 10 fois.

Le brouet, formé d'oxyde d'argent et de pierre-ponce, est séché

à l'étuve à 100° pendant 5 heures. On le place alors dans un exsiccateur à vide, pendant 4 jours, en présence de P_2O_5 .

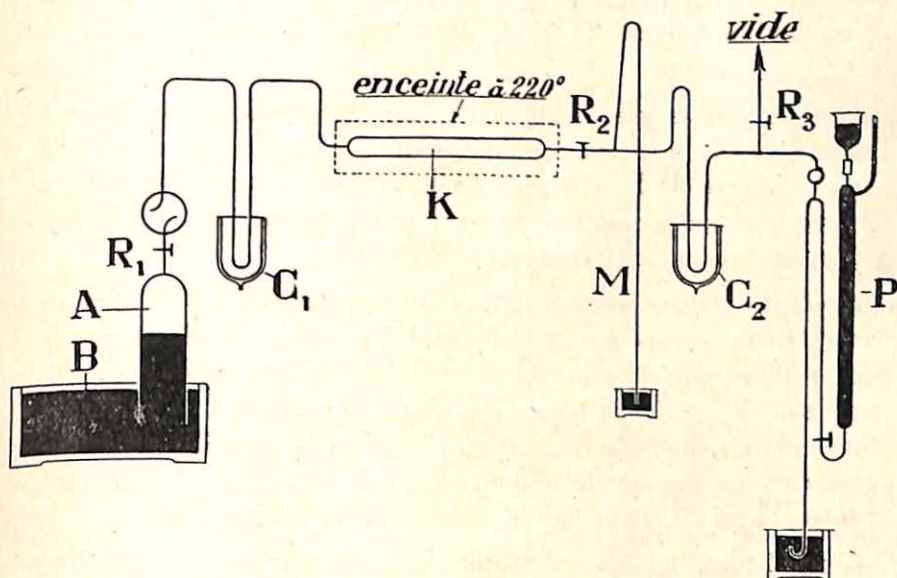
Le catalyseur pèse ainsi environ 15 grammes.

On l'introduit ensuite dans l'appareil de dosage, dont la description va suivre, où il est chauffé pendant 2 jours à la température de 270° en maintenant un vide de 10^{-3} cm. Hg environ. Il se dégage une grande quantité d'humidité. On interrompt le chauffage lorsque tout dégagement gazeux a cessé.

b) *Mode opératoire.*

Le mode opératoire est en tout point semblable à celui qui a été décrit par L. Coppens; la seule différence consiste en ce que le catalyseur est chauffé à 220° au lieu de 270°, température d'emploi du catalyseur $CuO + quartz$.

Nous reprendrons cependant brièvement la description de l'appareil et du mode opératoire déjà décrit dans la publication citée plus haut.



Appareil pour la détermination des traces d'oxyde de carbone.

Une cloche à mercure A, d'une contenance de 500 cm³ environ, placée sur une cuve à mercure B, sert à l'introduction de l'échantillon à analyser (généralement 300 cm³ environ). Le condenseur C₁,

refroidi à -80° par le mélange neige carbonique-acétone, est destiné à retenir l'humidité. Le gaz passe ensuite sur le catalyseur placé dans le tube K chauffé à 220° par un four en aluminium. Passant à travers le condenseur C_2 refroidi par l'air liquide, le CO_2 formé par l'oxydation du CO est condensé et la trompe à mercure P permet d'extraire l'échantillon gazeux.

Une dérivation placée derrière le robinet R_3 permet de faire rapidement un vide complet par une pompe à vapeur de mercure suivie d'une pompe rotative à l'huile.

Le mode opératoire est très simple : un échantillon exactement mesuré (300 cm^3 environ) et soigneusement débarrassé du CO_2 (par condensation dans l'air liquide, ce qui élimine en plus tous les hydrocarbures autres que le méthane) est introduit en A, l'appareil étant soigneusement vidé et le mercure en A dépassant légèrement le robinet R_1 . En ouvrant légèrement ce robinet, le gaz pénètre lentement dans l'appareil en passant à travers le condenseur C_1 , où il se débarrasse de l'humidité; à travers le catalyseur en K, à 220° , où se produit la réaction $CO \rightarrow CO_2$; à travers le condenseur C_2 où le CO_2 est retenu.

Lorsque tout le gaz est introduit dans l'appareil, on commence à l'extraire par la trompe à Hg P et lorsque la moitié est retirée à la partie inférieure de la pompe P, on la réintroduit en A. L'oxydation est terminée après quelques passages; en pratique, nous effectuons 5 passages, ce qui est largement suffisant.

Après le dernier passage, on élimine complètement le gaz en ouvrant R_3 et on pousse le vide dans l'appareil jusqu'à ce que la pompe P ne permet plus d'extraire la moindre trace de gaz. On ferme alors R_2 et R_3 , on retire l'air liquide de C_2 et le CO_2 se dégage et peut être extrait par la pompe P, où on le recueille dans une éprouvette. La mesure du volume de CO_2 nous donne directement la quantité de CO initialement présente dans l'échantillon.

Il est évident que le catalyseur doit être renouvelé lorsque tout l'oxyde d'argent est réduit; il permet d'effectuer un très grand nombre d'analyses, puisque les échantillons qui nous sont soumis contiennent généralement moins de 1 % de CO. Le catalyseur passe d'ailleurs d'une teinte brun noire à une teinte gris pâle presque blanche.

II. — Vérification de la méthode.

Nous avons effectué plusieurs expériences de contrôle à partir de teneurs connues en CO. A cet effet, nous introduisons en A environ 270 cm³ d'air contenant un volume bien connu de CO.

Dans certaines de ces expériences (voir colonne remarques du tableau I), nous avons ajouté du méthane et de l'hydrogène afin de réaliser la composition des gaz ordinairement soumis à nos analyses. On peut constater que la présence de CH₄ et de H₂ n'influence guère les résultats. Il faut remarquer cependant que l'hydrogène est également oxydé quantitativement par l'oxyde d'argent à la température de 220°.

TABLEAU I

N° de l'essai	CO mis en oeuvre	CO retrouvé	Ecart Δ	Remarques
	cm ³	cm ³	cm ³	
1	0,162	0,179	+0,017	L'échantillon contenait en plus 0,785 cm ³ de CH ₄ pur.
2	0,280	0,300	+0,020	L'échantillon contenait en plus 20 cm ³ environ de CH ₄ pur.
3	1,268	1,270	+0,002	
4	2,268	2,268	0,000	
5	6,064	6,150	+0,086	L'échantillon contenait en plus 18 cm ³ environ d'H ₂ pur et 46 cm ³ environ de CH ₄ pur.
6	6,590	6,600	+0,010	
7	1,886	1,887	+0,001	
8	0,386	0,413	+0,027	

Les résultats obtenus sont donc excellents et dépassent largement la précision désirée dans ce genre d'analyse. Cette méthode est certainement une des plus exactes pour le dosage de petites quantités de CO.

Il est à remarquer que nous avons étudié par ailleurs la réaction $\text{Ag}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{CO}_2$; celle-ci se produit jusqu'à la température ordinaire avec une vitesse très appréciable.

Le remplacement de l'oxyde de cuivre par l'oxyde d'argent constitue par conséquent une augmentation de sensibilité de la méthode, étant donné que la vitesse de la réaction $\text{Ag}_2\text{O} + \text{CO}$ doit être supérieure à la réaction catalytique d'oxydation du CO en présence du CuO à une même température.

Il nous est très agréable d'adresser ici nos hommages à M. le Professeur Ad. Breyre qui assume la direction éclairée de l'Institut National des Mines.

III. — Conclusions.

L'emploi de l'oxyde d'argent comme moyen d'oxydation du CO permet la mise au point d'une méthode extrêmement sensible de dosage de traces de CO dans des échantillons gazeux.

Nous donnons ici la description de la préparation du catalyseur, de l'appareil de dosage du CO, du mode opératoire et les résultats des expériences de contrôle.

Institut National des Mines, Paturages.

15. — CONCLUSIONS

Par ce court exposé de nos activités, on voit que nous avons consacré notre temps à toutes les possibilités qui se sont présentées; les besoins de contrôle ont naturellement absorbé une grande partie de nos préoccupations; soulignons le contrôle de nos retours d'air au point de vue grisométrie notamment.

Nous avons enregistré un ralentissement important des agrégations du matériel électrique antigrisouteux. Par suite d'une erreur courante, les dépenses de sécurité deviennent facilement des dépenses de luxe dans les temps difficiles pour nombre d'usagers.

Malgré les difficultés du temps, nous avons pu faire honneur à notre mission, malgré les entraves apportées par les circonstances de guerre.

Rendons hommage au zèle et au dévouement de tout notre personnel dans l'accomplissement de sa délicate mission.

Pâturages, le 25 avril 1943.

L'Inspecteur général des Mines
Administrateur-Directeur de l'Institut,
Ad. BREYRE.
