

SÉPARATION ET DOSAGE DU KRYPTON ET DU XÉNON
PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE
APPLICATION AUX GAZ DE FISSION

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 21 décembre 1960)

INTRODUCTION

Le krypton et le xénon sont produits en quantité relativement importante lors de la fission de l'uranium. Leur formation peut entraîner des conséquences graves quant à la stabilité ou à la vie des éléments combustibles; par ailleurs ils abaissent la réactivité de la pile, et peuvent éventuellement contaminer le circuit de refroidissement s'il y a rupture de gaine ou diffusion à travers celle-ci. D'importantes recherches sont donc nécessaires pour connaître les mécanismes de diffusion de ces gaz rares à l'intérieur des solides; ces études exigent des dosages précis du krypton et du xénon généralement dilués dans des gaz usuels.

A cette fin, de nombreuses méthodes ont été utilisées; d'une part, des méthodes de comptage (chambre d'ionisation, compteur Geiger-Müller, spectromètre γ , fil chargé) d'autre part la spectrométrie de masse. Parmi ces méthodes, seule la spectrométrie de masse dispense d'utiliser des gaz très actifs et donne la quantité totale de krypton et de xénon, actifs ou non.

Cependant, la chromatographie en phase gazeuse avec détection par catharomètre permet de doser facilement les différents gaz (H_2 , ($O_2 + A$), N_2 , CO , CH_4) qui diluent en général les gaz de fission extraits des combustibles¹.

La présente étude a été effectuée dans le but de préciser les conditions d'application de la méthode chromatographique au dosage de la totalité du krypton et du xénon, sans faire appel à une technique de comptage.

BIBLIOGRAPHIE

GLUECKAUF² a séparé sur charbon actif un mélange de krypton et de xénon. L'élution du krypton s'effectue à -45° , et celle du xénon en faisant croître la température jusqu'à 50° .

Dans un travail plus récent³, le même auteur a montré, en s'appuyant sur des considérations théoriques, que la séparation du krypton et du xénon sur un adsorbant était affectée par l'activité de ces gaz. En particulier l'absorption du rayonnement

β ferait croître la température de l'adsorbant, ce qui diminuerait la largeur des pics ainsi que les temps de rétention. Si l'activité dans la colonne était supérieure à 14 joules/cm³, la séparation ne serait plus possible. Par contre, des gaz faiblement ou modérément actifs se comporteraient comme des gaz inertes.

GREENE⁴ a réalisé de nombreuses séparations de gaz permanents en utilisant différents adsorbants. Il a, entre autres, montré qu'un mélange d'argon, de krypton, de xénon et d'oxygène pouvait être analysé à l'aide d'une colonne remplie de gel de silice thermostatée à 23° et parcourue par l'oxygène comme gaz porteur. Si ce mélange contient du méthane, la séparation doit se faire sur colonne de tamis moléculaire. L'argon, le krypton et le méthane sont séparés à 20°, le xénon en élevant la température jusqu'à 100° (thermochromatographie).

KREJČÍ, TESARIK ET JANÁK⁵ ont séparé un mélange de krypton, d'azote et de méthane sur une colonne contenant un mélange de charbon actif et de tamis moléculaire Linde (rapport 1/10) à 20°.

KOCH ET GRANDY⁶ ont séparé un mélange de krypton et de xénon radioactifs sur colonne de charbon activé, aux températures de 0° et 20°. Le mélange de ⁸⁵Kr (période 10.3 années) et de ¹³³Xe (période 5.27 jours) est introduit à l'entrée de la colonne dans un courant d'hélium (débit 0.6 l/min). Une mesure de l'activité à la sortie de la colonne renseigne sur l'élution des deux gaz et conduit à des pics s'étalant sur plusieurs minutes. Une telle séparation avec une détection par catharomètre conduirait à une sensibilité très médiocre.

Ainsi, les travaux portant sur la séparation d'un mélange de krypton et de xénon par chromatographie en phase gazeuse sont peu nombreux. On s'est en général borné à exposer les conditions d'une bonne séparation sur divers adsorbants à différentes températures. Certains auteurs ont effectué la séparation avec des mélanges actifs, d'autres avec des mélanges inertes en opérant ou non à température constante. Mais aucun n'a décrit une méthode répondant aux trois critères suivants:

(i) Séparation à température de colonne constante, pour éviter la thermochromatographie qui rend toujours l'analyse quantitative délicate.

(ii) Méthode utilisable en présence d'autres gaz permanents (H₂, O₂, A, N₂, CO, CH₄).

(iii) Dosage quantitatif de l'ensemble des isotopes du Kr et du Xe, actifs ou non, avec une sensibilité suffisante.

RECHERCHE DES CONDITIONS D'UNE BONNE SÉPARATION

Tenant compte des impératifs précédents et des résultats antérieurs¹⁻⁶, nous avons étudié la séparation du mélange Kr-Xe sur différents adsorbants: gel de silice, charbon actif, tamis moléculaire; nous avons ensuite considéré le cas où ce mélange est dilué dans d'autres gaz.

Tous les essais ont été effectués au moyen du chromatographe Jobin et Yvon muni d'une détection par catharomètre à filaments de platine. Les colonnes ont 2 m de long et 3 mm de diamètre intérieur. L'hélium utilisé comme gaz porteur (débit

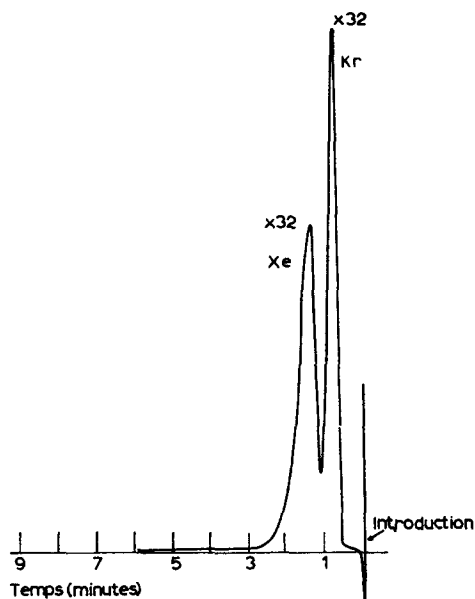


Fig. 1. Séparation krypton-xénon sur gel de silice à 50°. Colonne: gel de silice. Temp.: 50°. Gaz porteur: hélium 50 cm³/min. Intensité: 95 mA. Volume du mélange introduit: 0.70 cm³ N.T.P.; composition: 0.35 cm³ Kr (Kr à 90% L'Air Liquide) + 0.35 cm³ Xe (Xe industriel L'Air Liquide).

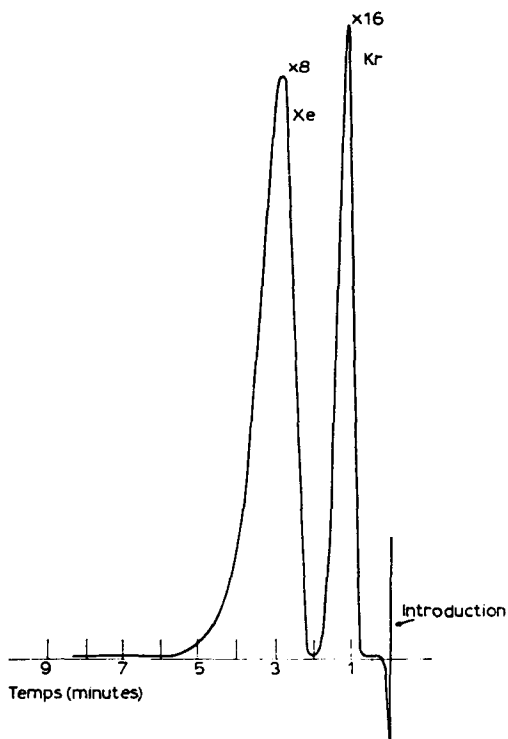


Fig. 2. Séparation krypton-xénon sur gel de silice à 20°. Colonne: gel de silice. Temp.: 20°. Gaz porteur: hélium 50 cm³/min. Intensité: 95 mA. Volume du mélange introduit: 0.690 cm³ N.T.P. Composition: 0.345 cm³ Kr (Kr à 90% L'Air Liquide) + 0.345 cm³ Xe (Xe industriel L'Air Liquide).

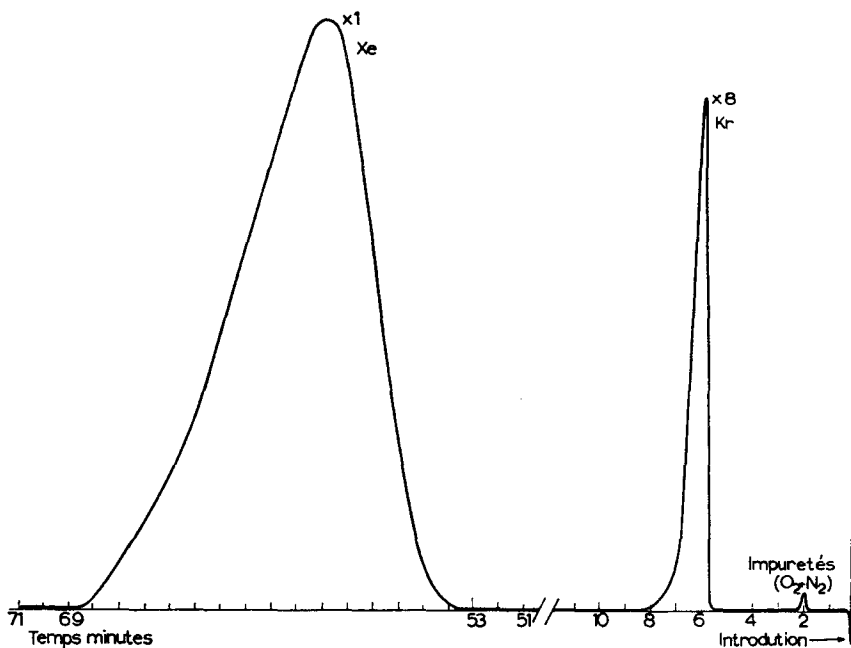


Fig. 3. Séparation krypton-xénon sur charbon actif à 50°. Colonne: charbon actif. Temp.: 50°. Gaz porteur: hélium 50 cm³/min. Intensité: 95 mA. Volume du mélange introduit: 0.72 cm³ N.T.P. Composition: 0.360 cm³ Kr (Kr à 90% L'Air Liquide) + 0.360 cm³ Xe (Xe industriel L'Air Liquide).

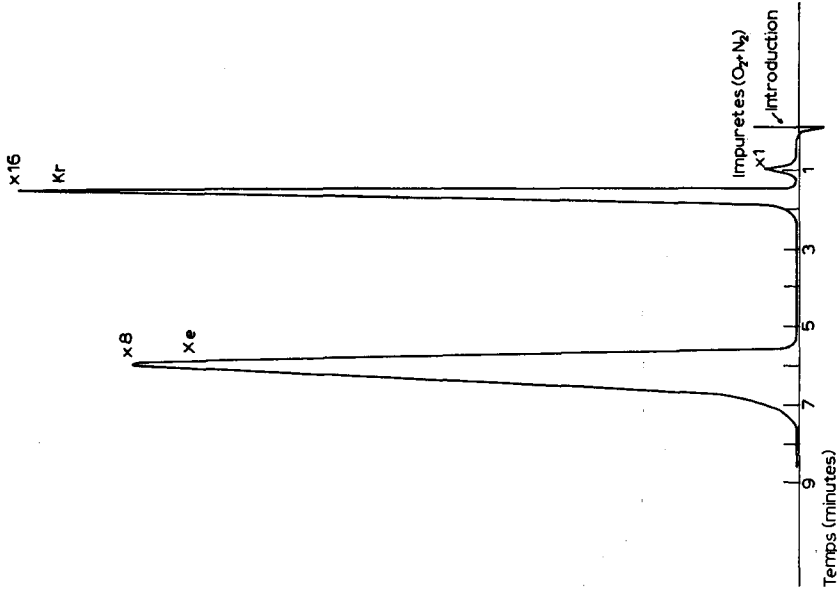


Fig. 5. Séparation krypton-xénon sur charbon actif à 150°. Colonne: charbon actif. Temp.: 150°. Gaz porteur: hélium 50 cm³/min. Intensité: 85 mA. Volume du mélange introduit: 0.70 cm³ N.T.P. Composition: 0.350 cm³ Kr (Kr à 90% L'Air Liquide) + 0.350 cm³ Xe (Xe industriel L'Air Liquide).

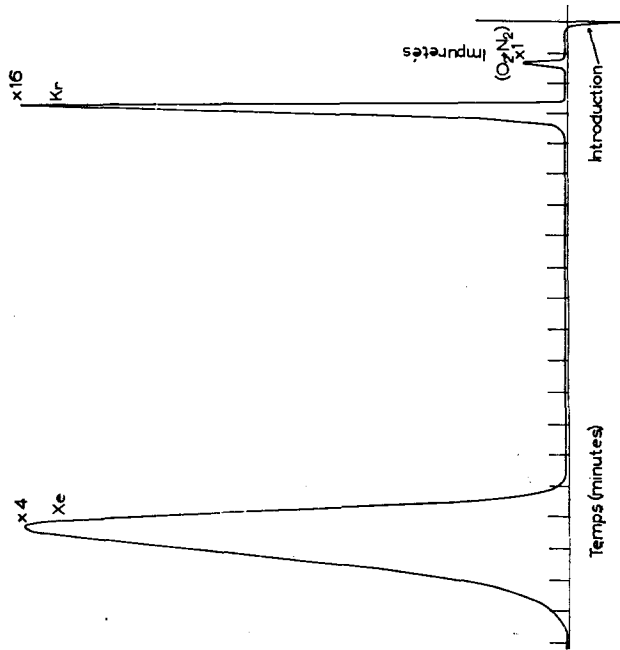


Fig. 4. Séparation krypton-xénon sur charbon actif à 100°. Colonne: charbon actif. Temp.: 100°. Gaz porteur: hélium 50 cm³/min. Intensité: 95 mA. Volume du mélange introduit: 0.70 cm³ N.T.P. Composition: 0.350 cm³ Kr (Kr à 90% L'Air Liquide) + 0.350 cm³ Xe (Xe industriel L'Air Liquide).

50 cm³/min) est purifié sur tamis moléculaire 13 X à -198°. Nous avons toujours opéré avec des gaz rares non actifs.

Séparation du mélange Kr-Xe

La séparation du mélange Kr-Xe sur colonne de gel de silice à 50° n'est pas totale (Fig. 1); par contre à 20° les deux éléments sont séparés convenablement (Fig. 2), mais les pics sont nettement étalés.

Sur colonne de charbon actif, la séparation est totale à 50°, 100° et 150° (Figs. 3, 4 et 5). Toutefois, à 150°, une bonne sensibilité est obtenue, alors qu'à 50° la sensibilité reste faible à cause de l'étalement des pics. Une colonne plus courte utilisée à

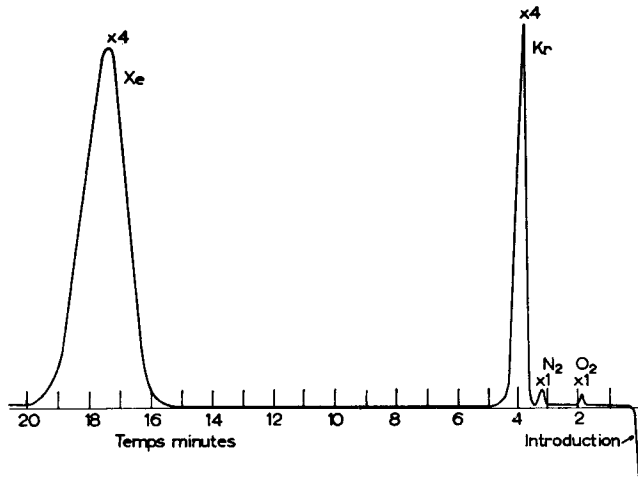


Fig. 6. Séparation krypton-xénon sur tamis moléculaire à 50°. Colonne: T.M. 5 A. Temp.: 50°. Gaz porteur: hélium 50 cm³/min. Intensité: 95 mA. Volume de gaz introduit: 281,5 mm³ N.T.P. Composition: Kr: 60,7 mm³ (Kr à 90% L'Air Liquide) Xe: 220,8 mm³ (Xe industriel L'Air Liquide). Impuretés: O₂ + A:0,22; N₂:0,48 mm³.

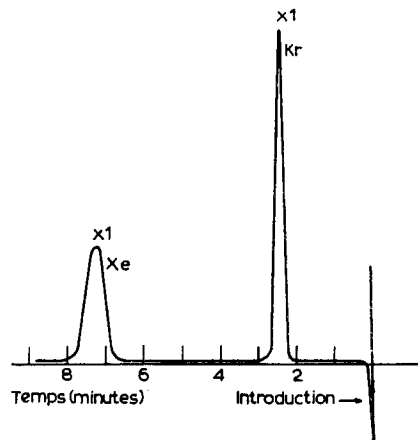


Fig. 7. Séparation krypton-xénon sur tamis moléculaire à 100°. Colonne: T.M. 5 A. Temp.: 100°. Gaz porteur: hélium 50 cm³/min. Intensité: 95 mA. Volume de gaz introduit: 12,4 mm³ N.T.P. Composition: 6,0 mm³ Kr (Kr à 90% L'Air Liquide) + 6,4 mm³ (Xe industriel L'Air Liquide).

une température plus faible⁵ permettrait une séparation analogue, mais les pics seraient très étalés, donc la sensibilité serait faible.

Sur colonne de tamis moléculaire 5 A, la séparation du mélange krypton-xénon est très bonne à 50° comme à 100° (Figs. 6 et 7). Les pics sont très étroits, la sensibilité est très grande.

En somme, la séparation de ces deux gaz est possible sur l'un quelconque des trois adsorbants étudiés. Cependant le charbon actif et le tamis moléculaire conduisent à une meilleure sensibilité, les températures optima étant de 150° pour le charbon actif et de 100° pour le tamis moléculaire 5 A.

Dans un cas comme dans l'autre, l'utilisation d'une température plus élevée n'augmenterait pas la sensibilité. En effet, les temps de rétention seraient plus courts et les pics plus étroits, mais il faudrait diminuer l'intensité dans les filaments du catharomètre pour éviter de les détériorer à température trop élevée.

Séparation du mélange Kr-Xe-H₂-(O₂ + A)-N₂-CH₄-CO

Dans une étude précédente¹ nous avons pu montrer que la séparation du mélange H₂-(O₂ + A)-N₂-CH₄-CO pouvait être réalisée sur colonne de tamis moléculaire

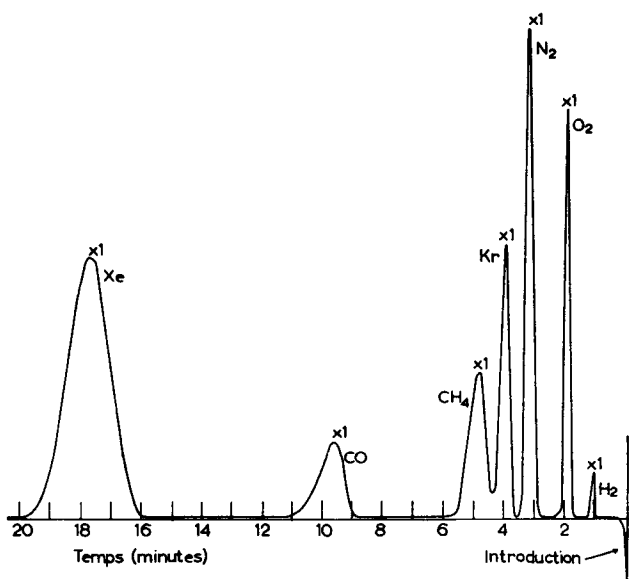


Fig. 8. Séparation sur tamis moléculaire à 50°. Colonne: T.M. 5 A. Temp.: 50°. Gaz porteur: hélium 50 cm³/min. Intensité: 95 mA. Volume du mélange introduit: 182 mm³ N.T.P. Composition: H₂: 52.4; O₂: 11.0; N₂: 44.2; Kr: 11.2; CH₄: 10.8; CO: 11.5; Xe: 40.9 mm³.

5 A thermostatée à 50°, l'oxygène et l'argon sortant en un seul pic. Le gel de silice et le charbon actif ne permettent pas de séparer les constituants d'un tel mélange. Si donc on ajoute à ce mélange du krypton et du xénon, seule une colonne de tamis moléculaire est susceptible de séparer les différents gaz.

A 50° (Fig. 8), les pics du krypton et du méthane se chevauchent légèrement.

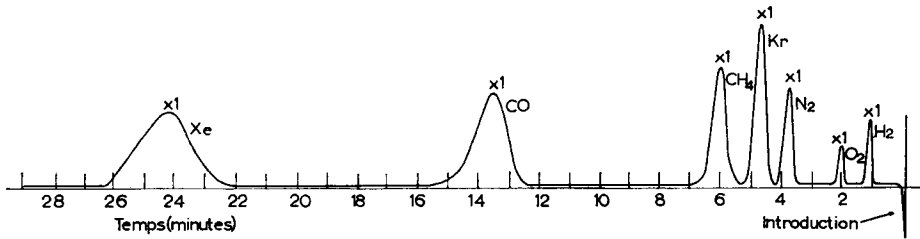


Fig. 9. Séparation sur tamis moléculaire à 40°. Colonne: T.M. 5 A. Temp.: 40°. Gaz porteur: hélium 50 cm³/min. Intensité: 95 mA.

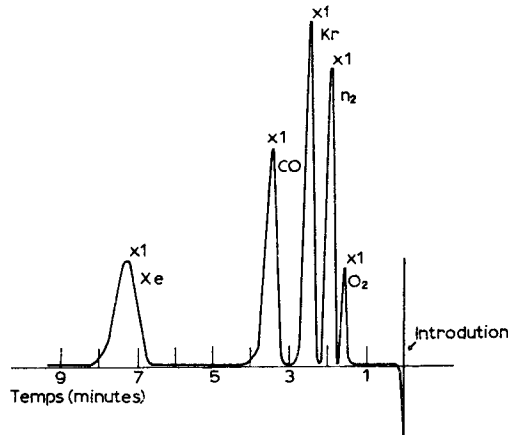


Fig. 10. Séparation sur tamis moléculaire à 100°. Colonne: T.M. 5 A. Temp.: 100°. Gaz porteur: hélium 50 cm³/min. Intensité: 95 mA. Volume du mélange introduit: 1.387 cm³ N.T.P. Composition O₂: 1.22; N₂: 4.88; Kr: 6.00; CO: 6.10; Xe: 6.40 mm³; He: 1.360 cm³.

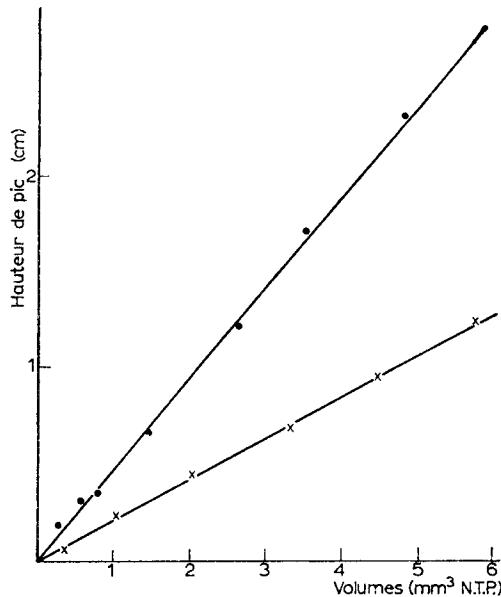


Fig. 11. Étalonnage: xénon. Colonne: T.M. 5 A. Gaz porteur: hélium 50 cm³/min. Intensité: 95 mA. (●) temp.: 100°; (×) temp.: 50°.

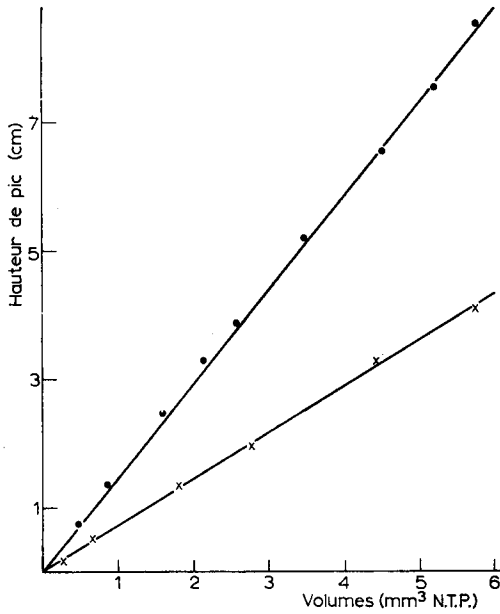


Fig. 12. Étalonage: krypton. Colonne: T.M. 5 A. Gaz porteur: hélium $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Intensité: 95 mA . (●) température 100° ; (×) température 50° .

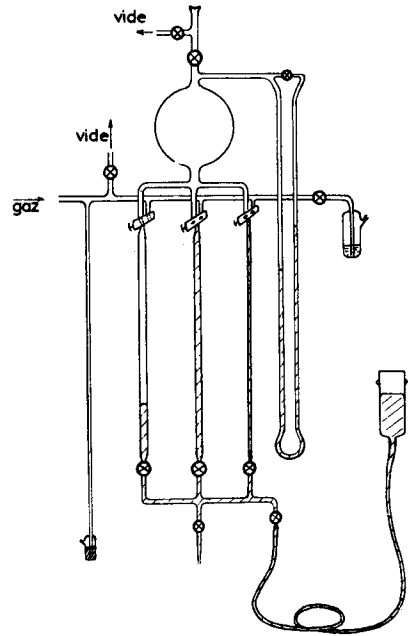


Fig. 13. Appareil utilisé pour la réalisation de mélanges gazeux.

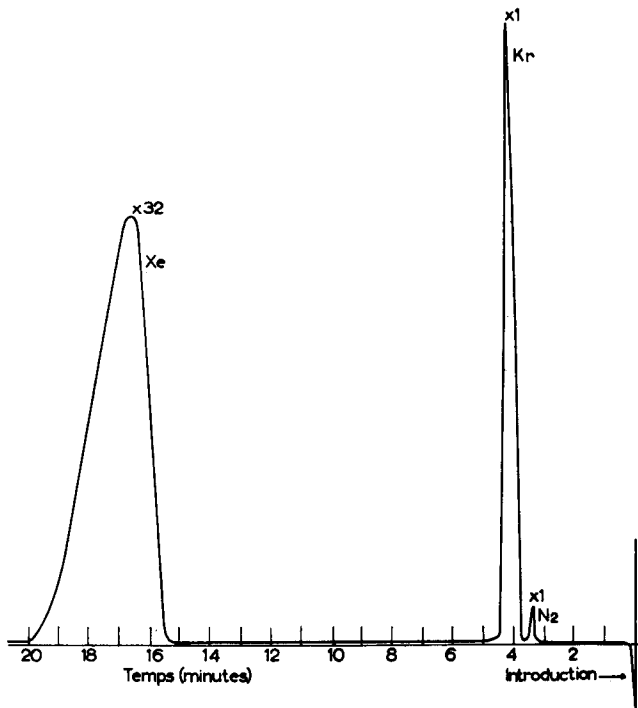


Fig. 14. Chromatogramme des impuretés du xénon. Colonne: T.M. 5 A. Temp.: 50° . Gaz porteur: hélium $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Intensité: 95 mA . Échantillon: $3.00 \text{ cm}^3 \text{ N.T.P.}$ de Xe (Xe industriel L'Air Liquide). Impuretés: N_2 0.05% ; Kr 0.87% .

Par contre à 40° (Fig. 9) la séparation est totale, mais toutefois avec des temps de rétention très grands pour l'oxyde de carbone et surtout le xénon. Si le mélange ne contient pas de méthane, les différents constituants sont bien séparés à 100° (Fig. 10), à condition toutefois que les quantités de chacun d'eux soient faibles ($< 10 \text{ mm}^3$). A cette température, les pics sont étroits, les temps de rétention sont courts, même pour le xénon (7.3 min), et la sensibilité est grande. En présence de méthane, il convient d'opérer à 50° .

ANALYSE QUANTITATIVE

L'étalonnage est effectué à l'aide de mélanges gazeux (Figs. 8, 10, 11, 12) réalisés dans l'appareil représenté par la Fig. 13, suivant le mode opératoire décrit lors d'un travail précédent¹. Pour obtenir les mélanges, on a simplement utilisée de l'air, de l'hydrogène, du méthane, de l'oxyde de carbone, du krypton et du xénon commerciaux. Les impuretés des gaz rares utilisés ont été déterminées (Figs. 14 et 15) et les corrections nécessaires effectuées.

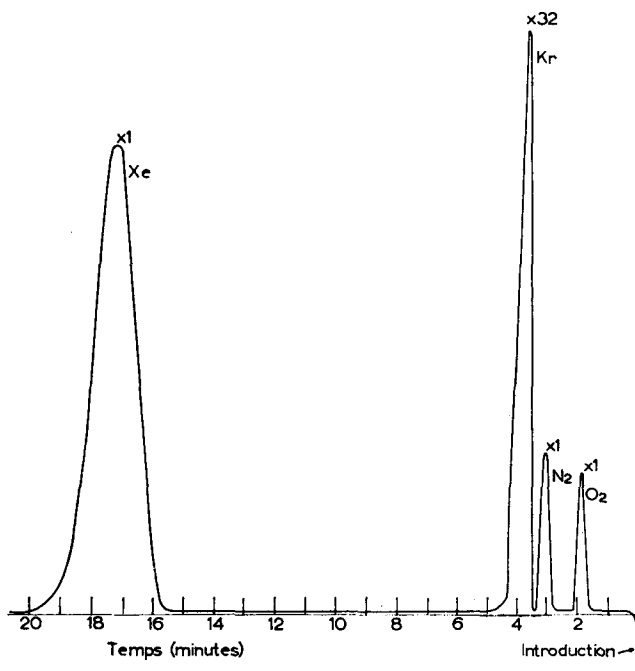


Fig. 15. Chromatogramme des impuretés du krypton. Colonne: T.M. 5 A. Temp.: 50° . Gaz porteur: hélium $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Intensité: $1.03 \text{ cm}^3 \text{ Kr}$ (Kr à 90 % L'Air Liquide). Impuretés: A + O_2 0.36 %; N_2 0.61 %; Xe 7.04 %.

Dans le Tableau I sont indiquées les quantités de chaque constituant nécessaires pour provoquer une déviation de 1 cm sur l'enregistreur, à 50° et à 100° . La reproductibilité est de 10 à 15 % pour un pic de 2 à 3 mm de hauteur, ce qui correspond à 0.2 mm^3 de krypton et 0.5 mm^3 de xénon. Pour des quantités plus importantes, la reproductibilité est meilleure et la dispersion peut devenir inférieure à 5%.

Cependant, l'étalonnage étant ainsi réalisé avec des gaz non actifs, il s'agit de savoir si la faible activité des produits de fission peut modifier ou non l'adsorption sur la colonne de tamis moléculaire 5 A. Or, si on laisse "refroidir" les échantillons de combustibles quelques jours, seuls persistent deux isotopes actifs: un krypton (^{85}Kr :

TABLEAU I
 QUANTITÉ DE CHAQUE GAZ NÉCESSAIRE POUR PROVOQUER
 UNE DÉVIATION DE 1 CM SUR L'ENREGISTREUR
 (mm^3 N.T.P.)
 Gaz porteur: hélium. Débit: $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Intensité: 95 mA.

| Nature du gaz | Température 50° | Température 100° |
|------------------|---------------------------|----------------------------|
| H_2 | 45.0 | |
| O_2 | 0.8 | 0.8 |
| N_2 | 1.4 | 1.0 |
| Kr | 1.4 | 0.9 |
| CH_4 | 2.4 | 1.4 |
| CO | 4.1 | 1.4 |
| Xe | 4.8 | 2.1 |

période 10.3 ans) et un xénon (^{133}Xe : période 5.27 jours). De plus, comme les quantités de gaz de fission sont faibles (quelques mm^3), au bout d'un ou deux mois, le ^{133}Xe aura disparu et il ne restera que la faible activité du ^{85}Kr *. Dans ces conditions, on peut donc admettre que les gaz de fission se comporteront comme des gaz inertes. Comme nous l'avons vu d'ailleurs, GLUECKAUF³ est arrivé à la même conclusion.

CONCLUSION

La chromatographie en phase gazeuse sur colonne de tamis moléculaire 5 A, munie d'une détection par catharomètre permet donc d'analyser quantitativement la totalité du krypton et du xénon, actifs ou non, extraits d'éléments combustibles irradiés, avec la sensibilité souhaitable.

L'analyse d'un échantillon de gaz contenant les gaz de fission (krypton et xénon) seuls ou mélangés à d'autres gaz (H_2 - O_2 -A- N_2 -CO) est effectuée à la température de 100° . En une seule opération, tous ces éléments sont séparés et détectés avec une bonne sensibilité. Si l'échantillon est important (volume supérieur à 200 mm^3), ou si du méthane est présent (cas très exceptionnel, semble-t-il), on opérera à 50° , moyennant une sensibilité plus faible.

Enfin, il serait certainement possible d'améliorer encore la sensibilité de cette méthode. Cependant des quantités minimales de 0.2 mm^3 de krypton et de 0.5 mm^3 de xénon peuvent être dosées dès maintenant.

* Le rayonnement β du ^{85}Kr a une énergie de 0.695 MeV. Sachant que le temps de rétention du krypton dans nos conditions opératoires est de 5 min, l'adsorption du rayonnement émis par 1 mm^3 de ^{85}Kr (quantité supérieure à celle devant être analysée en général) produirait une quantité de chaleur de $1.6 \cdot 10^{-8}$ cal. Il est donc illusoire de soupçonner une élévation de température, conséquence de ce phénomène.

RÉSUMÉ

La chromatographie en phase gazeuse, grâce à laquelle de nombreuses séparations ont déjà été réalisées, permet également de séparer le krypton et le xénon.

L'efficacité de plusieurs types de colonnes est étudiée à différentes températures. Seuls les tamis moléculaires permettent de doser ces gaz rares en présence des principaux gaz usuels. Au moyen de la détection par catharomètre, la totalité des différents isotopes, actifs ou non, de chacun des deux gaz peut être dosée, jusqu'à une quantité minimale de 0.2 mm³ N.T.P. pour le krypton et 0.5 mm³ pour le xénon.

SUMMARY

Gas chromatography, which has been used for the separation of numerous substances, can be applied also for the separation of krypton and xenon.

The efficiency of several types of columns was studied at various temperatures. In the presence of the principal common gases, these rare gases can only be determined with molecular sieves. By using a katharometer as detector, the total amount of the various isotopes, both active and inactive, of each of these gases can be determined. The minimum amounts that can be estimated are 0.2 mm³ N.T.P. for krypton and 0.5 mm³ N.T.P. for xenon.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ R. AUBEAU ET L. CHAMPEIX, *Industries Atomiques (Suisse)*, No. 11/12 (1960) 78.
- ² E. GLUECKAUF, *Analyst*, 77 (1952) 903.
- ³ E. GLUECKAUF, *Atomic Energy Research Establ. (Gt. Brit.)*, C/R (4) 2435 (1958).
- ⁴ S. A. GREENE, *Anal. Chem.*, 31 (1959) 480.
- ⁵ M. KREJČÍ, K. TESARIK ET J. JANÁK, *ISA (Instr. Soc. Am.) Proc. Anal. Instr. Div. Intern. Gas Chromatography Symposium*, Juin 1959, Preprints, 2, p. 105-110; cité dans *Gas Chromatography Abstracts*, Butterworths, London, 1959.
- ⁶ R. C. KOCH ET G. L. GRANDY, *Nucleonics*, 18, No. 7 (1960) 76.