

## ENRICHISSEMENT DES ISOTOPES DU CARBONE ET DU NÉON PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. IÈRE PARTIE

CLAUDE BLANC, CHANH-TRUNG HUYNH ET LUCIEN ESPAGNO

*Laboratoires de Chimie-Physique, Centre de Recherches SNPA, B.P. 127, 64-Pau (France)*

(Reçu le 30 novembre 1966)

## INTRODUCTION

En 1933, TAYLOR, GOULD ET BLEAKNEY<sup>1</sup> ont mis en évidence un effet de sélection isotopique dans les phénomènes d'adsorption. Ces auteurs constatent que la teneur en deutérium d'un mélange hydrogène-deutérium est supérieure après adsorption sur du charbon actif à 77° K.

Cette technique de séparation isotopique fut néanmoins laissée dans l'ombre pendant près de vingt ans. Et il faut attendre le développement de la chromatographie analytique, vers 1956, pour que la chromatographie isotopique conduise à quelques résultats positifs.

Depuis, de nombreuses publications rapportent les résultats d'expériences nouvelles en ce domaine. Mais il faut remarquer que la majeure partie des travaux publiés, dont nous citons plus loin les principaux, concerne les isotopes de l'hydrogène sous forme d'élément ou en combinaison dans les hydrocarbures.

La séparation des isotopes de l'hydrogène par chromatographie de déplacement a été étudiée par: GLUECKAUF ET KITT<sup>2-5</sup>, SALMON<sup>6</sup>, CHADWICK<sup>7</sup>, OHKOSHI, TENMA, FUJITA ET KWAN<sup>8</sup>, THOMAS ET SMITH<sup>9</sup>, PHILLIPS, OWENS ET HAMLIN<sup>10,11</sup>, BOTTER, MENES, TISTCHENKO ET DIRIAN<sup>12</sup>.

La séparation des isotopes et des isomères de l'hydrogène par chromatographie d'élution a été réalisée par: MOORE ET WARD<sup>13,14</sup>, OHKOSHI, TENMA, FUJITA ET KWAN<sup>15,16</sup>, SMITH, HUNT ET CARTER<sup>17-22</sup>, GANT ET YANG<sup>23</sup>, VAN HOOK ET EMMETT<sup>24</sup>, FURUYAMA ET KWAN<sup>25-27</sup>, BOTTER, DE LA PERRIERE, TISTCHENKO ET CERCY<sup>28-31</sup>, ERB<sup>32</sup>, BACHMAN, BECHTOLD ET CREMER<sup>33</sup>, SHIPMAN<sup>34</sup>, MOHNKE ET SAFFERT<sup>35</sup>, PHILLIPS ET OWENS<sup>36</sup>, KING<sup>37</sup>, VENUGOPALAN ET KUTSCHKE<sup>38</sup>.

Enfin, WILZBACH ET RIESZ<sup>39</sup>, dans le cas du cyclohexane, FALCONER, CVETANOVIČ ET DUNCAN<sup>40,41</sup> dans le cas de l'isopentane et de l'éthylène, LIBERTI, CARTONI ET BRUNER<sup>42,43</sup> pour le benzène, ROOT, LEE ET ROWLAND<sup>44</sup>, VAN HOOK ET KELLY<sup>45</sup>, GANT ET YANG<sup>46</sup> pour différents alcanes, ont réalisé la séparation des hydrocarbures simples et de leurs homologues deutérés. Enfin, très récemment SWEeley et ses collaborateurs<sup>47</sup> ont mis en évidence la séparation chromatographique partielle de molécules organiques lourdes marquées en deutérium.

La séparation des isotopes d'éléments autres que l'hydrogène a été peu étudiée. Seuls GLUECKAUF, BARKER ET KITT<sup>48</sup> dans le cas du néon et BRUNER, CARTONI ET LIBERTI<sup>49</sup> pour l'oxygène ont abordé le problème. Nous nous sommes proposés d'étudier la séparation par chromatographie d'élution des isotopes 20 et 22 du néon et 12 et

13 du carbone. Pour ce dernier cas, l'oxyde de carbone a été choisi comme phase gazeuse<sup>50, 51</sup>.

#### GRANDEURS MESURÉES ET MODÈLE

##### *Cas d'un seul constituant*

Au lieu de mesurer des pics de concentration à l'aide d'un détecteur différentiel on peut considérer les intégrales de ces pics qui sont à débit de gaz vecteur constant, proportionnelles au nombre de molécules introduites dans la colonne. Le principe d'une expérience de chromatographie est simple: l'introduction de l'échantillon dans la

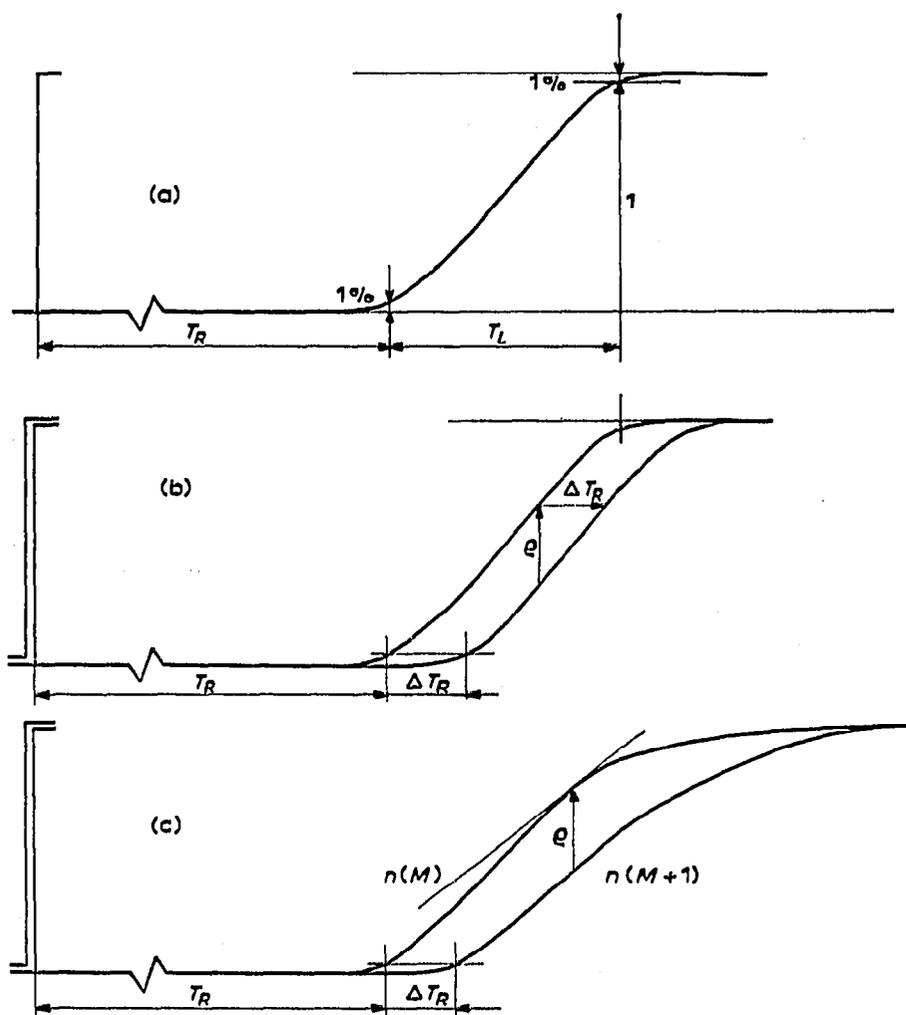


Fig. 1. Pics chromatographiques intégrés: (a) intégrale de pic chromatographique; (b) intégrales de deux isotopes théoriques; (c) intégrales de deux isotopes réels.

colonne est analogue à la création d'un signal rectangulaire que le dispositif chromatographique transmet après un temps  $T_R$  (temps de rétention), sous forme d'un signal déformé d'une quantité  $T_L$  (temps de déformation) (Fig. 1a). Le paramètre  $T_L$  est arbitrairement choisi comme l'intervalle de temps nécessaire au signal pour passer de 1% à 99% de sa valeur finale.

Pour mesurer l'efficacité d'une colonne chromatographique, nous définissons une nouvelle grandeur, le facteur de résolution  $R$ : c'est le rapport du temps de rétention au temps de déformation:

$$R = \frac{T_R}{T_L} \quad (1)$$

Le temps de rétention d'un composé dépend des conditions expérimentales et en particulier du débit du gaz vecteur. On fait alors apparaître une grandeur corrigée  $V_R$  que l'on appelle le volume de rétention: c'est le produit du temps de rétention  $T_R$  (grandeur se rapportant à l'échantillon) par le débit volumique du gaz vecteur  $D$  (grandeur qui ne se rapporte pas à l'échantillon) ramené aux conditions de température et de pression de fonctionnement dans la colonne. L'expression  $V_R$  en fonction des grandeurs mesurées seulement est:

$$V_R = T_R \cdot D \cdot \frac{T_c}{T_0} \cdot 3/2 \cdot \frac{(P_1/P_0)^2 - 1}{(P_1/P_0)^3 - 1} \quad (2)$$

Le facteur:

$$3/2 \cdot \frac{(P_1/P_0)^2 - 1}{(P_1/P_0)^3 - 1}$$

est appelé facteur de JAMES ET MARTIN<sup>52</sup>.

Les causes de la déformation  $T_L$  du pic sont multiples: la diffusion de l'échantillon dans le gaz vecteur entraîne un élargissement du pic, de façon symétrique par rapport à la concentration maximum et égal à

$$\frac{[2\gamma \mathcal{D} T_R (1 + C)]^{\frac{1}{2}}}{\mu}$$

où  $\mathcal{D}$  est le coefficient de diffusion de l'échantillon dans le gaz vecteur,  $\gamma$  le coefficient d'obstruction,  $C$  la constante d'adsorption<sup>53</sup> et  $\mu$  la vitesse du gaz vecteur; la courbure des isothermes fait que les zones d'échantillon à forte concentration avancent plus vite que les zones d'échantillon à faible concentration et provoquent ainsi une "traînée" des pics<sup>54-56</sup>. Cette traînée peut être aussi provoquée par le retard à l'établissement de l'équilibre d'adsorption<sup>57</sup>. Enfin, la géométrie de remplissage entraîne une variation de la vitesse d'avancement avec le chemin parcouru<sup>58</sup>.

### Cas de deux constituants

Considérons le cas de deux constituants que le dispositif chromatographique ne sépare que d'une petite quantité  $\Delta T_R$  telle que  $\Delta T_R/T_R$  soit de l'ordre de quelques pour mille. C'est le cas par exemple de deux isotopes d'un même corps. La Fig. 1b représente le cas théorique où les signaux obtenus à la sortie de la colonne sont deux courbes déduites l'une de l'autre par une translation égale à  $\Delta T_R$ . A partir de ces deux courbes on peut mesurer une quantité associée à l'idée de séparation isotopique et qui s'introduit de la manière suivante.

Supposons que l'on injecte à l'entrée de la colonne chromatographique un échantillon contenant le même nombre  $n(M)$  et  $n(M + 1)$  de deux isotopes de masse  $M$  et  $M + 1$  et que l'on recueille le gaz effluent à la sortie de la colonne chromatographique. La composition isotopique du mélange recueilli dépend du temps  $t$  où l'on

fait le prélèvement. A l'apparition du signal  $n(M)$ , on n'a que des isotopes correspondants à la masse  $M$ ; à partir de l'apparition du signal  $n(M + 1)$  on obtient des molécules  $n(M + 1)$ . Comme l'échantillon initial avait un rapport isotopique  $r$ , aussi longtemps que  $dn(M)/dt > dn(M + 1)/dt$  le mélange effluent est plus riche en isotope  $M$  que l'échantillon initial. Pour  $dn(M)/dt < dn(M + 1)/dt$  au contraire, le mélange effluent est plus pauvre en isotope  $M$ . Au temps  $t$ , pour lequel  $dn(M)/dt = dn(M + 1)/dt$ , le mélange effluent a la même composition que le mélange initial. C'est le temps  $t_m$ , où la différence des courbes  $n(M) - n(M + 1)$  passe par un maximum:

$$\frac{d}{dt} [n(M) - n(M + 1)]_{t_m} = 0 \quad (3)$$

On appelle facteur d'enrichissement  $\rho$  la valeur maximale de la différence  $n(M) - n(M + 1)$  des courbes correspondant à chaque isotope. C'est cette grandeur maximale que l'on mesurera par la suite pour caractériser l'efficacité de la séparation chromatographique. Deux cas particuliers sont à noter: d'une part, le cas de la séparation parfaite où l'on obtient deux pics franchement séparés. Alors  $\rho$  est maximal et égal à  $r$ ; d'autre part, le cas où les deux pics ne sont ni séparés, ni déformés: alors  $\rho$  est nul.

Dans le cas où l'échantillon introduit ne contient pas le même nombre de molécules de masse  $M$  et  $M + 1$ , on définit le facteur d'enrichissement par le maximum de la quantité:

$$\rho_t = \frac{1}{n(M)} \int_0^t dn(M) - \frac{1}{n(M + 1)} \int_0^t dn(M + 1) \quad (4)$$

Le facteur  $\rho$  représente donc dans tous les cas, le maximum de la différence des fractions des populations des isotopes de masse  $M$  et  $M + 1$  issues de la colonne.

Dans une expérience de chromatographie isotopique, on cherche à obtenir des échantillons enrichis ou appauvris par rapport à l'un des isotopes. On peut décider de couper le pic effluent en deux parties seulement. Pour cela on constitue deux fractions l'une formée de tout l'effluent collecté jusqu'au temps  $t_m$  où la différence des intégrales est maximale, l'autre fraction contenant le reste de l'effluent à partir de  $t_m$ . On obtient alors facilement les rapports isotopiques  $R^-$  et  $R^+$  de ces deux fractions à partir de:

$$\begin{aligned} R^- &= R_0 \left( 1 - \frac{n(M)}{n^-(M)} \cdot \rho \right) \\ R^+ &= R_0 \left( 1 + \frac{n(M)}{n^+(M)} \cdot \rho \right) \end{aligned} \quad (5)$$

où  $R_0$  représente le rapport isotopique initial de l'échantillon:

$$R_0 = \frac{n(M + 1)}{n(M)}$$

et  $n^-(M)$  et  $n^+(M)$ , le nombre de molécules sorties dans les intervalles de temps  $(0 - t_m)$  et  $(t_m - \infty)$ .

#### Modèle

Les molécules de l'échantillon sont, dans la colonne, partagées entre la phase

gazeuse et la phase stationnaire. De façon plus précise, si  $N_{PS}$  et  $N_{PG}$  sont les concentrations des molécules d'échantillon dans la phase stationnaire et dans la phase gazeuse, on caractérise l'efficacité de l'adsorbant par le rapport :

$$C = \frac{N_{PS}}{N_{PG}} \tag{6}$$

la constante  $C$  est appelée constante d'adsorption.

Au fur et à mesure de l'avancement de l'échantillon dans la colonne, les molé-

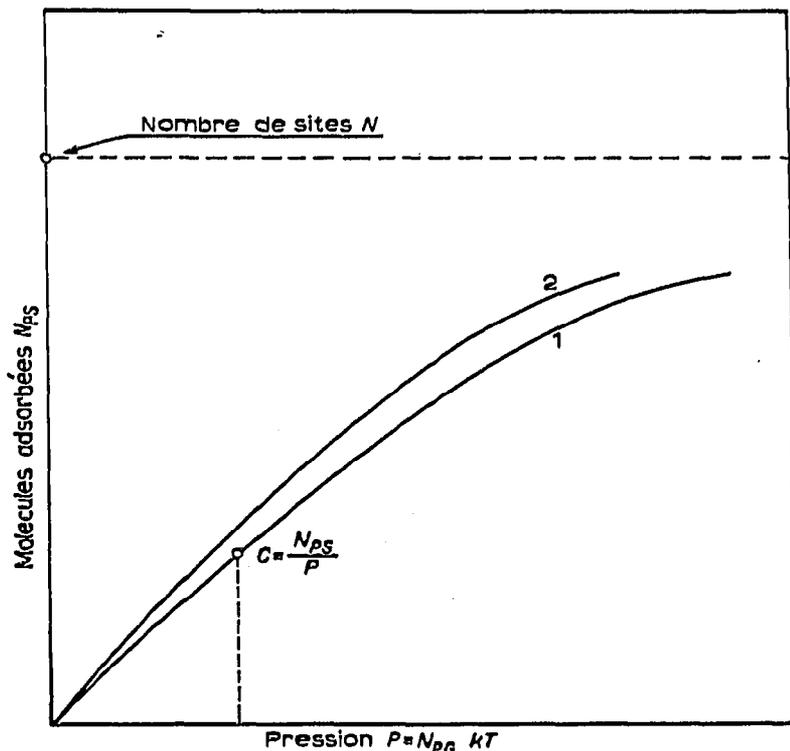


Fig. 2. Schéma de principe des isothermes d'adsorption d'un mélange de molécules d'espèce différente (1 et 2).

cules se trouvent tantôt dans la phase solide tantôt dans la phase gazeuse, mais réparties toujours de façon que le rapport  $N_{PS}/N_{PG}$  soit constant, si l'isotherme d'adsorption correspondante est une droite.

On montre que la constante  $C$  est liée au volume de rétention  $V_R$  par la relation :

$$C = \frac{V_R - V_{PG}}{V_{PS}} \tag{7}$$

en désignant par  $V_{PG}$  et  $V_{PS}$  les volumes de phase gazeuse et de phase stationnaire. Dans le cas de deux corps voisins, on a en négligeant  $V_{PG}$  devant  $V_R$  :

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta V_R}{V_R} = \frac{\Delta T_R}{T_R} \tag{8}$$

L'écart relatif des temps de rétention est égal à l'écart relatif des constantes d'adsorption.

On peut relier de façon simple cet écart relatif des constantes d'adsorption au facteur d'enrichissement  $\rho$  précédemment défini. On déduit en effet de la Fig. 1b la relation suivante:

$$\frac{\rho}{\Delta T_R} = \frac{1}{T_L}$$

soit:

$$\rho = R \cdot \frac{\Delta T_R}{T_R}$$

qui s'écrit en tenant compte de la formule (8):

$$\rho = R \frac{\Delta C}{C} \quad (9)$$

Ainsi donc, ce modèle simplifié fait apparaître la participation de deux grandeurs à l'enrichissement isotopique, d'une part, la sélectivité isotopique de l'adsorbant  $\Delta C/C$ , d'autre part, un paramètre lié à l'efficacité analytique de la colonne remplie d'un adsorbant donné, qui est le pouvoir de résolution  $R$ .

La formule (9) a été établie dans le cas où les deux pics isotopiques sont seulement décalés dans le temps par une translation simple (cas de la Fig. 1b). L'expérience montre que les pics isotopiques sont à la fois décalés et déformés l'un par rapport à l'autre (Fig. 1c). Dans ce cas, nous admettons que la formule (9) reste encore valable en première approximation.

#### Adsorption gaz-solide

A une température donnée, l'équilibre entre un gaz à la pression  $P$  et un solide adsorbant est traduit par une isotherme d'adsorption du type représenté sur la Fig. 2, où l'ordonnée est  $N_{PS}$ , nombre de molécules de gaz adsorbées par unité de volume de phase stationnaire. Pour les fortes valeurs de  $P$ ,  $N_{PS}$  tend vers une limite  $N$  qui est égale à la concentration de centres adsorbants de la phase stationnaire.

D'après LANGMUIR<sup>59</sup> et FOWLER<sup>60,61</sup>, l'isotherme d'adsorption est représentée par l'équation:

$$N_{PS} = N \cdot \frac{P \cdot F(T, M)}{1 + P \cdot F(T, M)} \quad (10)$$

où

$$F(T, M) = \left( \frac{h^2}{2\pi M} \right)^{3/2} \cdot (kT)^{-5/2} \cdot \exp(-E/kT) \quad (11)$$

$M$  est la masse de la molécule,  $T$  la température,  $E$  l'énergie d'adsorption,  $h$  et  $k$  respectivement les constantes de PLANCK et BOLTZMANN. On ne tient pas compte dans les relations précédentes des fonctions de partition correspondant aux mouvements de

vibration et de rotation de la molécule qui sont sensiblement égales à l'état gazeux et à l'état adsorbé dans le domaine de température que l'on considère.

FOWLER a également proposé des équations des isothermes d'adsorption d'un mélange de deux corps. Dans ce cas, si ces corps sont notés 1 et 2, les relations deviennent:

$$N_{PS^1} = N \cdot \frac{P_1 \cdot F_1}{1 + P_1 \cdot F_1 + P_2 \cdot F_2}$$

$$N_{PS^2} = N \cdot \frac{P_2 \cdot F_2}{1 + P_1 \cdot F_1 + P_2 \cdot F_2} \quad (12)$$

ou encore:

$$N_{PS^1} = N \cdot \frac{N_{PG^1} \cdot f_1}{1 + N_{PG^1} \cdot f_1 + N_{PG^2} \cdot f_2} \quad (13)$$

$$N_{PS^2} = N \cdot \frac{N_{PG^2} \cdot f_2}{1 + N_{PG^1} \cdot f_1 + N_{PG^2} \cdot f_2}$$

avec  $f = kTF$ .

Dans les équations ci-dessus, la courbure des isothermes résulte de la présence des termes  $N_{PG} \cdot f$  au dénominateur, présence qui traduit le fait que les sites déjà occupés n'interviennent pas dans la probabilité de capture d'une molécule gazeuse. Dans le cas de deux molécules, on a ainsi le même facteur au dénominateur, soit:  $1 + N_{PG^1} \cdot f_1 + N_{PG^2} \cdot f_2$ , le nombre de sites occupés intervenant seul et non le type de molécules les occupant.

On considère maintenant le cas de deux isotopes dont les isothermes ne sont pas confondues, c'est-à-dire pour lesquelles  $f_2$  est différent de  $f_1$  et on cherche à établir une relation simple liant les fonction  $f$  à l'écart relatif des constantes  $\Delta C/C$ .

Si on pose:

$$C_1 = \frac{N_{PS^1}}{N_{PG^1}} \quad C_2 = \frac{N_{PS^2}}{N_{PG^2}}$$

on déduit la relation suivante:

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{C_2 - C_1}{C_1} = \frac{f_2 - f_1}{f_1} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{M_2 - M_1}{M_1} - \frac{1}{kT} (E_2 - E_1) \quad (14)$$

Ainsi la courbure des isothermes entraîne une variation de la constante d'adsorption avec la pression d'équilibre. La formule (10) montre en effet que la constante d'adsorption diminue quand la pression d'équilibre augmente. Mais pour un mélange de deux corps voisins, des isotopes par exemple, l'écart relatif  $\Delta C/C$  reste constant quelle que soit la pression et égal à l'écart que l'on obtiendrait si les deux isothermes étaient linéaires.

La formule (14) fait apparaître deux termes dont le premier est négatif et le second certainement positif. En effet, les énergies d'adsorption  $E$  sont négatives, et généralement les particules lourdes sont plus liées que les particules légères.

Dans la pratique, si le terme positif l'emporte sur le terme négatif, les particules lourdes sortiraient les dernières de la colonne. Mais il peut se produire une inversion de l'ordre de sortie des pics en fonction de la température, comme l'ont par exemple, remarqué expérimentalement LIBERTI, CARTONI ET BRUNER dans le cas du mélange  $\text{CH}_4\text{-CD}_4$ <sup>62</sup>.

Notons enfin que la séparation isotopique ne fait intervenir les énergies de liaison que par leur différence, mais que la valeur absolue de ces énergies détermine la possibilité même de la chromatographie en phase gazeuse. Une énergie d'adsorption trop grande signifie en effet que les particules piégées ne sont pas réémises de leur piège en des temps raisonnables par rapport au temps de l'expérience.

#### APPAREILLAGE ET TECHNIQUE DE MESURE

L'analyse chromatographique avec détecteur classique n'est possible que si les constituants sont franchement séparés par la colonne. Le spectromètre de masse au contraire, permet de doser en continu la répartition des isotopes dans un pic au fur et à mesure de leur apparition. On a donc associé au chromatographe un spectromètre de

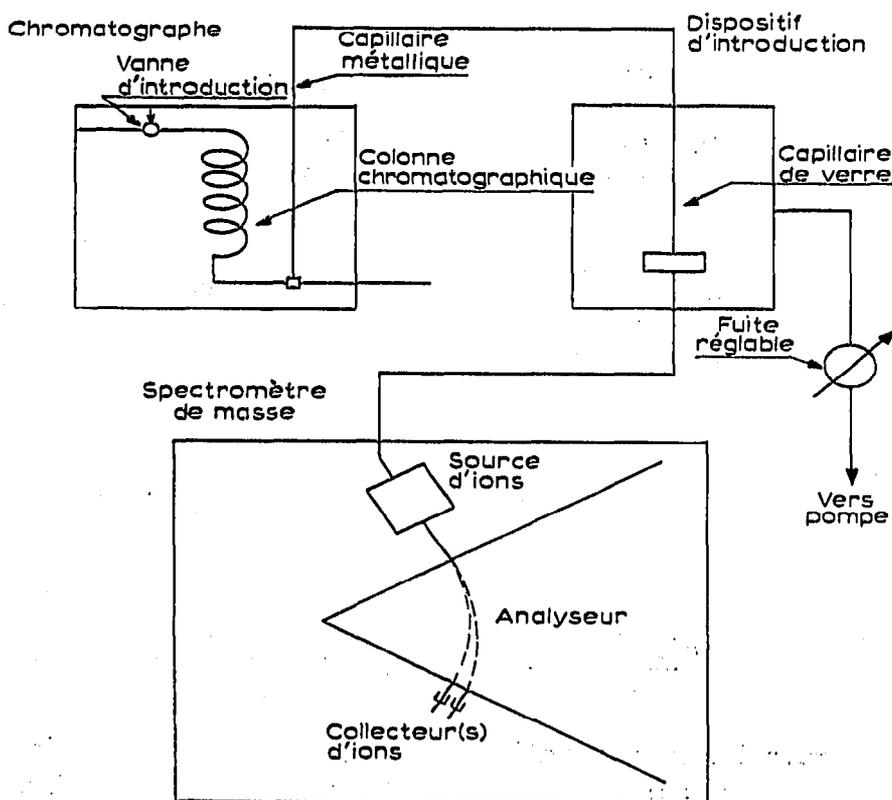


Fig. 3. Schéma de principe de l'appareillage.

masse selon le schéma représenté sur la Fig. 3. Le spectromètre est soit équipé de deux collecteurs d'ions soit d'un seul. Dans le premier cas, le champ magnétique de l'analyseur est réglé pour que les ions de masse  $M$  et  $M + 1$  soient reçus simultanément par chacun des collecteurs. Dans le second cas, on utilise un dispositif de balayage magnétique qui permet de recevoir alternativement sur le collecteur unique les isotopes que

l'on veut étudier. Ainsi, tout se passe comme si deux détecteurs étaient branchés en parallèle à la sortie de la colonne chromatographique. On peut alors déceler des enrichissements isotopiques qui échappent aux autres moyens de détection.

### Chromatographe

Les chromatographes utilisés ont été construits aux laboratoires de Chimie Physique de la SNPA. L'introduction des échantillons dans la colonne se fait par une vanne pneumatique à disque de distribution. La colonne est placée dans une enceinte thermostatée et sa température est réglée entre  $-80^{\circ}\text{C}$  et  $250^{\circ}\text{C}$ . Enfin, un catharomètre est branché à la sortie de la colonne en parallèle avec le spectromètre de masse. Le débit moyen de gaz vecteur est de l'ordre de  $1\text{ cm}^3/\text{sec}$ . On le mesure avec un débitmètre à film de savon.

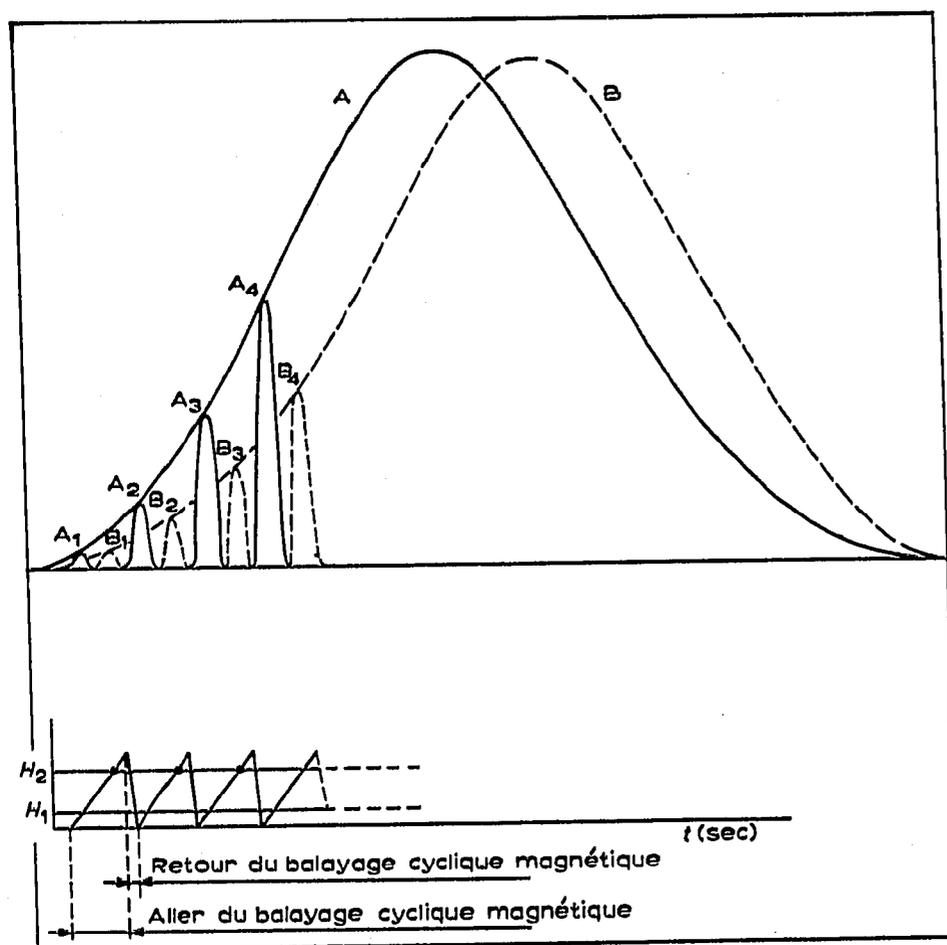


Fig. 4. Représentation schématique des pics chromatographiques donnés par le spectromètre de masse à collecteur unique équipé d'un balayage cyclique magnétique.

### Spectromètre de masse

On utilise deux spectromètres de masse commerciaux ATLAS CH 4 et C.S.F SM 100. Tous les deux sont équipés de source d'ions classique (type NIER).

L'ATLAS CH 4 travaille en double collection; le champ magnétique analyseur est fixé de telle manière que les faisceaux d'ions correspondants aux deux isotopes

étudiés tombent simultanément sur les deux collecteurs d'ions. Chacun de ces derniers est suivi d'un amplificateur à courant continu.

Le C.S.F. SM 100 travaille en simple collection. Pour procéder aux mesures isotopiques, on fait varier le champ magnétique autour de deux valeurs correspondant aux isotopes étudiés à l'aide d'un balayage cyclique magnétique. De cette façon, on reçoit alternativement les ions de chaque isotope sur le collecteur unique; celui-ci est suivi d'un amplificateur à courant continu et d'un dispositif électronique original de traitement d'information.

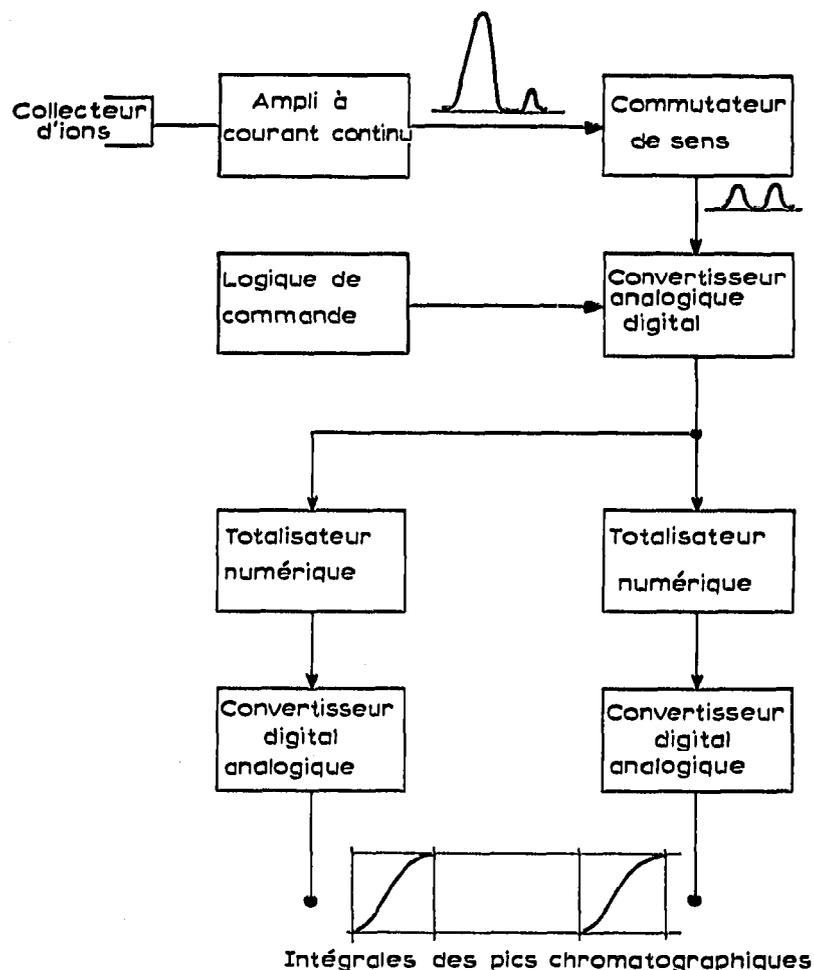


Fig. 5. Montage électronique intégral.

L'information donnée par le spectromètre de masse à collecteur unique équipé d'un balayage cyclique magnétique est schématisée sur la Fig. 4. Le collecteur voit défiler les isotopes A et B et l'on enregistre au cours du premier cycle de balayage par exemple, les signaux  $A_1$  et  $B_1$ . La succession des signaux  $A_1, A_2, \dots, A_p$  reproduit la variation d'amplitude du pic chromatographique du constituant A. La somme des amplitudes  $A_1 + A_2 + \dots + A_p$  est proportionnelle à la surface de ce pic, c'est-à-dire au nombre de molécules A qui ont traversé le détecteur. Il en est de même pour le constituant B.

Le schéma de principe du dispositif de traitement d'information que l'on a

réalisé est reproduit sur la Fig. 5. Un commutateur de sensibilités permet de normaliser les intégrales des signaux A et B. Un convertisseur analogique-digital convertit à chaque instant les signaux en nombre d'impulsions proportionnel à leur hauteur. Deux totalisateurs numériques comptent les nombres totaux des impulsions qui représentent les intégrales des pics chromatographiques. Chaque totalisateur est suivi d'un convertisseur digital analogique. L'ensemble du dispositif est commandé par une logique dont les variables sont engendrées soit par les pics eux-mêmes, soit par un signal de synchronisation à partir du courant magnétisant de balayage cyclique<sup>51</sup>.

On trouve dans la littérature récente<sup>47</sup> la description d'un montage voisin de notre dispositif qui permet d'enregistrer le maximum de chaque pic isotopique. Toutefois notre montage semble présenter l'avantage de la digitalisation des mesures qui permet de résoudre facilement l'intégration des pics et d'autre part celui d'un balayage continu des masses étudiées qui évite le réglage délicat du spectromètre de masse au maximum de chaque pic isotopique.

Dans la suite de cet exposé, on appellera "montage différentiel" le dispositif utilisant les deux collecteurs d'ions, et "montage intégral" celui qui n'en utilise qu'un seul.

#### *Liaison entre le chromatographe et le spectromètre de masse*

La sortie de la colonne chromatographique est au voisinage de la pression atmosphérique; le débit gazeux à cet endroit est de l'ordre du centimètre cube par seconde. La source du spectromètre de masse fonctionne à une pression inférieure à  $10^{-4}$  torr et le débit du gaz à cette pression est de l'ordre de  $10^3$  cm<sup>3</sup>/sec, c'est à dire  $10^{-4}$  cm<sup>3</sup>/sec à la pression atmosphérique. Le dispositif qui relie le chromatographe au spectromètre de masse doit procéder à une détente dans le rapport  $10^7$  et ne prélever, en fait qu'une fraction de l'ordre de  $10^{-4}$  de flux gazeux de la colonne chromatographique. En dernier lieu, dans le type d'expérience qu'on s'est proposé de faire, il convient que le système d'introduction n'apporte pas de perturbations dans les rapports isotopiques.

Différents systèmes ont été proposés par des auteurs<sup>63-67</sup>. Le système original que nous avons construit est représenté schématiquement sur la Fig. 3. Il comporte essentiellement deux étages. Un premier capillaire métallique ( $L = 1$  m,  $\varnothing = 0.2$  mm) est branché sur le chromatographe en amont du détecteur à fils chauds. Il conduit une fraction des effluents à une chambre de détente intermédiaire où débouche un capillaire en verre ( $L = 30$  mm,  $\varnothing = 0.01$  mm) directement raccordé à la source. Un système de pompage relié par une fuite réglable à la chambre de détente intermédiaire permet de modifier la pression dans cette chambre et par suite de régler le débit des gaz qui s'écoulent dans le spectromètre de masse. La Fig. 6 donne le schéma détaillé de la réalisation de ce système d'introduction.

On a vérifié que ce système d'introduction ne modifie pas la forme des pics, dont la surface est une fonction linéaire du volume d'échantillon introduit dans la colonne chromatographique<sup>60</sup>. Enfin, le système n'introduit pas d'erreur dans la mesure des écarts des rapports isotopiques.

#### *Mesure du facteur d'enrichissement*

La relation (4) exprimant le facteur d'enrichissement  $\rho$  peut se mettre sous les deux formes suivantes:

$$\rho_t = \frac{\int_0^t [R_0 dn(M) - dn(M+1)]}{\int_{-\infty}^{+\infty} R_0 dn(M)} \quad (4 \text{ bis})$$

$$\rho_t = \frac{\int_0^t R_0 dn(M) - \int_0^t dn(M+1)}{\int_{-\infty}^{+\infty} R_0 dn(M)} \quad (4 \text{ ter})$$

Ainsi, on peut effectuer la mesure de  $\rho$  par deux voies différentes : à partir de l'intégrale de la différence instantanée des deux signaux isotopiques (relation 4 bis) ou au moyen de la différence instantanée de deux intégrales (relation 4 ter).

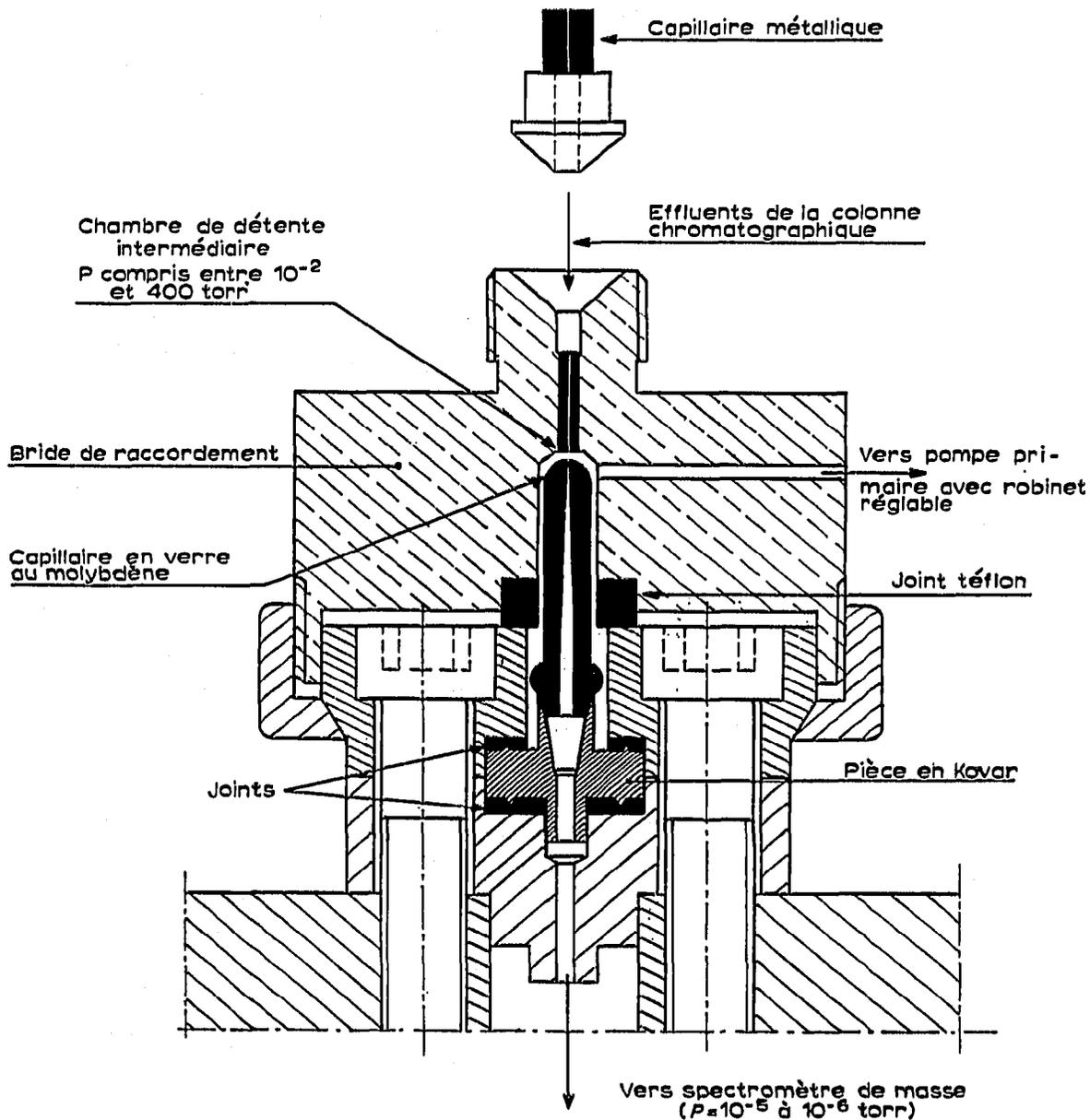


Fig. 6. Schéma détaillé du système d'introduction continue.

On a utilisé les deux méthodes. La première dans le cas du "montage différentiel"; l'autre avec le "montage intégral".

*Montage différentiel.* Dans ce montage, représenté sur la Fig. 7 les deux amplificateurs associés aux collecteurs sont couplés par l'intermédiaire du potentiomètre P et de la résistance  $r'(M + 1)$ . A l'entrée de l'amplificateur A on retranche au courant  $I(M + 1)$ , la fraction:

$$p \frac{r(M)}{r'(M + 1)}$$

du courant  $I(M)$ , d'où le signal de sortie  $\Delta V$ :

$$\Delta V = r(M + 1) \left[ p \frac{r(M)}{r'(M + 1)} I(M) - I(M + 1) \right]$$

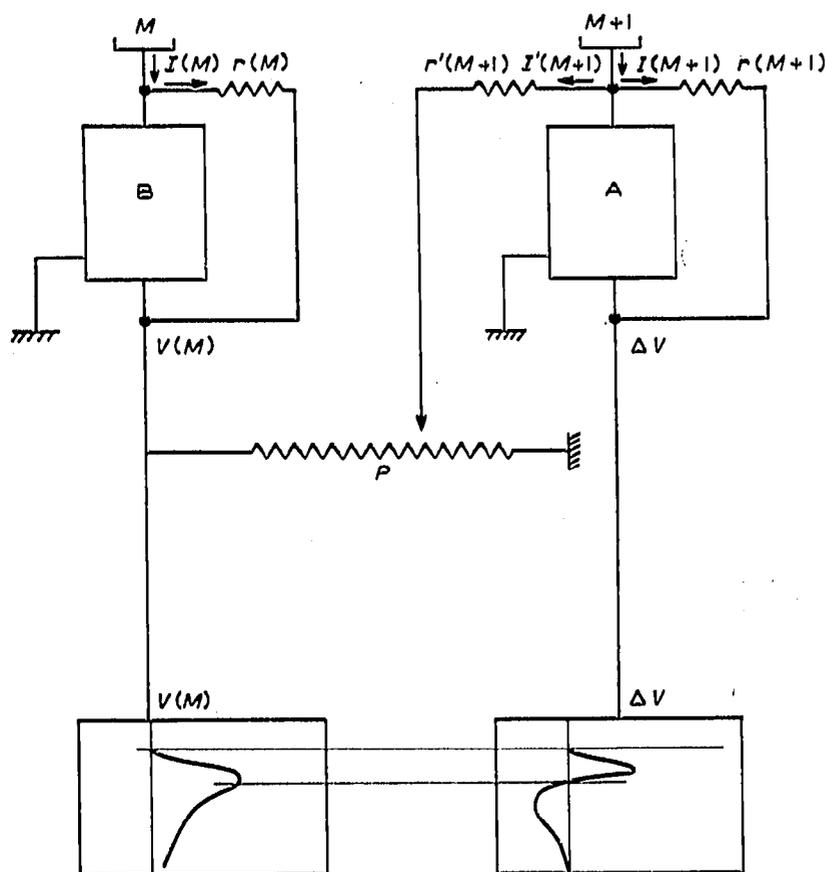


Fig. 7. Montage électronique différentiel.

On règle P sur l'échantillon non enrichi de rapport isotopique  $R_0$  de manière que  $\Delta V$  soit nul. Dans ces conditions on a avec les notations précédemment définies:

$$R_0 = \frac{I(M + 1)}{I(M)} = p \frac{r(M)}{r'(M + 1)}$$

On enregistre alors pour un échantillon enrichi:

$$\Delta V = r(M + 1) [R_0 \cdot I(M) - I(M + 1)]$$

et simultanément sur l'autre canal:

$$V(M) = r(M) \cdot I(M)$$

Les courants ioniques  $I$  étant proportionnels au nombre de molécules instantanées, la formule (4 bis) s'écrit alors, lorsque  $r(M + 1) = r'(M + 1)$ :

$$\rho = \frac{\int_0^{t_m} \Delta V}{P \int_{-\infty}^{+\infty} V(M)} \quad (15)$$

Pratiquement, les mesures de  $\rho$  sont faites à partir de l'intégration manuelle des courbes de la Fig. 7.

*Montage intégral.* Dans ce montage, on oppose les tensions proportionnelles aux intégrales des deux pics isotopiques (Fig. 5) de façon à en faire la différence. On enregistre alors directement cette grandeur qui est proportionnelle au facteur d'enrichissement  $\rho$ .

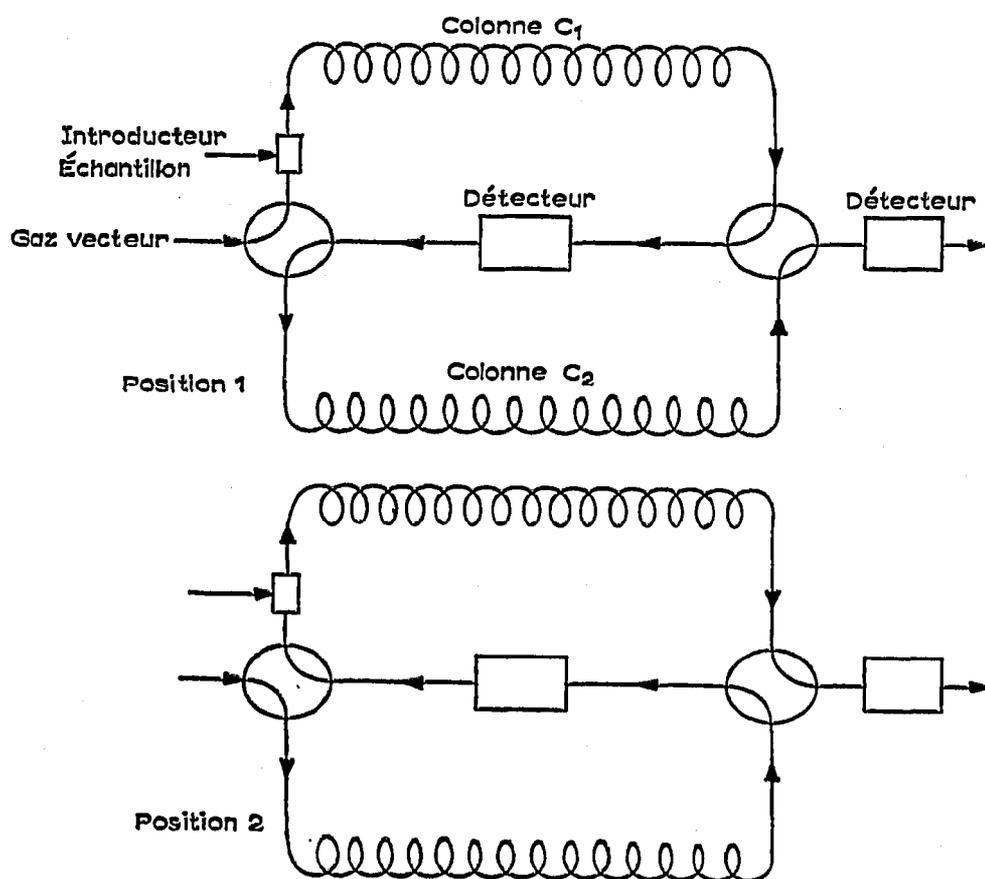


Fig. 8. Schéma de principe de l'appareil de recyclage.

#### *Appareillage annexe*

Cet appareil construit dans notre laboratoire<sup>68</sup> permet de faire circuler un grand nombre de fois un même échantillon sur deux colonnes de chromatographie identiques.

Son principe est voisin de celui d'autres appareils mis au point par différents auteurs<sup>44</sup>. Au moyen d'une double vanne de recyclage pouvant prendre deux positions, on recycle autant de fois qu'on le veut, un même échantillon sur deux colonnes  $C_1$  et  $C_2$  (Fig. 8). Selon la position 1, montrée sur cette figure, l'échantillon gazeux va pénétrer dans la colonne  $C_2$  quand il sortira de la colonne  $C_1$ . Selon la position 2 de la vanne de recyclage, à la sortie de la colonne  $C_2$ , l'échantillon pénétrera dans la colonne  $C_1$ . L'originalité de l'appareil réside dans le fait que la double vanne de recyclage est construite dans le même bloc d'acier qui contient de plus le détecteur à fils chauds intermédiaires. Les deux vannes sont donc commutées ensemble. De plus, les deux détecteurs possèdent des réglages de zéro indépendants.

#### CONCLUSION

L'utilisation d'un spectromètre de masse comme détecteur d'une colonne de chromatographie permet de suivre en continu le rapport isotopique le long d'un pic chromatographique. On a utilisé cette technique pour étudier l'enrichissement des isotopes du carbone et du néon par chromatographie en phase gazeuse. Les résultats et leur comparaison avec le modèle proposé sont décrits dans la IIème partie de ce travail.

#### RÉSUMÉ

La chromatographie de l'oxyde de carbone et du néon nous a permis d'obtenir un enrichissement important des isotopes 12 et 13 du carbone et 20 et 22 du néon, sans atteindre toutefois la séparation complète, en une seule étape.

Pour suivre la répartition des isotopes dans le pic chromatographique, on a associé un spectromètre de masse à un chromatographe à gaz. Le spectromètre fournit en continu deux informations correspondant aux concentrations des deux isotopes choisis.

A partir de ces informations, on définit une nouvelle grandeur qui caractérise une expérience de chromatographie isotopique. On montre que cette grandeur est le produit du pouvoir de résolution qui caractérise l'efficacité analytique de la colonne et de l'écart relatif des constantes d'adsorption des deux isotopes.

#### SUMMARY

The chromatography of carbon monoxide and neon has enabled us to obtain a considerable enrichment of the isotopes carbon-12 and 13 and neon-20 and 22 without attaining a complete separation in one single stage.

In order to determine the distribution of the isotopes in the chromatographic peak, a mass spectrometer is used in conjunction with the gas chromatograph. The spectrometer gives continuous information concerning the concentrations of the two isotopes.

As a result of this information, a new magnitude,  $\rho$ , the factor of enrichment, is defined. This factor  $\rho$  is the product of the resolving power which characterises the analytical efficacy of the column and the relative difference of adsorption constants of the two isotopes.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. TAYLOR, A. GOULD ET W. BLEAKNEY, *Phys. Rev.*, 43 (1933) 496.
- 2 E. GLUECKAUF ET G. P. KITT, *Brit. Pat.*, 825,934, 1956.
- 3 E. GLUECKAUF ET G. P. KITT, *Proc. Intern. Symp. Isotope Separation*, Amsterdam, 1957, publ. 1958, p. 210.
- 4 E. GLUECKAUF, dans H. LONDON (Rédacteur), *Separation of Isotopes*, Londres, 1961, p. 220.
- 5 G. P. KITT, *A.E.R.E. C/M* 311, Harwell, (1957).
- 6 D. SALMON, *U.S. Pat.*, 2,363,526, 9 décembre, 1958.
- 7 J. CHADWICK, *A.E.R.E. I/M* 47, Harwell, (1958).
- 8 S. OHKOSHI, S. TENMA, Y. FUJITA ET T. KWAN, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31 (1958) 773.
- 9 C. THOMAS ET H. SMITH, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 427.
- 10 T. R. PHILLIPS, D. R. OWENS ET A. HAMLIN, *Nature*, 192 (1961) 1067.
- 11 T. R. PHILLIPS ET D. R. OWENS, *U.K. At. Energy Authority Prod. Group P.G. Rept. 386 (CA)*, (1962).
- 12 F. BOTTER, J. MENES, S. TISTCHENKO ET G. DIRIAN, *Rapport C.E.A. No. R. 2545*, (1965).
- 13 W. MOORE ET H. WARD, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2909.
- 14 W. MOORE ET H. WARD, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 832.
- 15 S. OHKOSHI, S. TENMA, Y. FUJITA ET T. KWAN, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31 (1958) 770.
- 16 S. OHKOSHI, S. TENMA, Y. FUJITA ET T. KWAN, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31 (1958) 772.
- 17 H. SMITH ET P. HUNT, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 383.
- 18 H. SMITH ET E. CARTER, dans P. GERIN (Rédacteur), *Tritium in the Physical and Biological Sciences*, Vol. I, Int. At. Energy Agency, Vienne, 1962, p. 121.
- 19 P. HUNT, *Thèse*, Université de Tennessee, 1960.
- 20 P. HUNT ET H. SMITH, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 87.
- 21 E. CARTER, *Thèse*, Université de Tennessee, 1962.
- 22 E. CARTER ET H. SMITH, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 1512.
- 23 P. GANT ET K. YANG, *Science*, 129 (1959) 1548.
- 24 W. VAN HOOK ET P. EMMETT, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 673.
- 25 S. FURUYAMA ET T. KWAN, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 190.
- 26 T. KWAN, *J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ.*, 8 (1960) 18.
- 27 T. KWAN, *Kagaku No Ryoiki Zokan*, 44 (1961) 97.
- 28 F. BOTTER ET G. DE LA PERRIÈRE, *Séparation immédiate et Chromatographie*, G.A.M.S., Tranchant, 1961, p. 255.
- 29 F. BOTTER, G. DE LA PERRIÈRE ET S. TISTCHENKO, *Rapport C.E.A. No. 1962*, (1962).
- 30 C. CERCY, S. TISTCHENKO ET F. BOTTER, *Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 2315.
- 31 C. CERCY ET F. BOTTER, *Publ. Group Avan. Méthodes Spectrog.*, (1964) 26.
- 32 E. ERB, dans H. NOEBELS, R. WALL ET N. BRENNER (Rédacteurs), *Gas Chromatography*, Academic Press, New York, 1961, p. 357.
- 33 L. BACHMANN, E. BECHTOLD ET E. CREMER, *J. Catalysis*, 1 (1962) 113.
- 34 G. SHIPMAN, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 877.
- 35 M. MOHNKE ET W. SAFFERT, dans M. VAN SWAAY (Rédacteur), *Intern. Symp. Gas Chromatog.*, 4th, Butterworths, Londres, 1962, p. 216.
- 36 T. R. PHILLIPS ET D. R. OWENS, *U.K. At. Energy Authority Prod. Group P.G. Rept. 419 (CA)*, (1963).
- 37 J. KING, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 1397.
- 38 V. VENUGOPALAN ET K. KUTSCHKE, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 548.
- 39 K. WILZBACH ET P. RIESZ, *Science*, 126 (1957) 748.
- 40 W. FALCONER ET R. CVETANOVIČ, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 1064.
- 41 R. CVETANOVIČ, F. DUNCAN ET W. FALCONER, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 2095.
- 42 A. LIBERTI, G. CARTONI ET F. BRUNER, *Gas Chromatography 1962*, Butterworths, Londres, 1962, p. 158.
- 43 A. LIBERTI, G. CARTONI ET F. BRUNER, *J. Chromatog.*, 12 (1963) 8.
- 44 J. ROOT, E. LEE ET F. ROWLAND, *Science*, 143 (1964) 676.
- 45 W. VAN HOOK ET M. KELLY, *Anal. Chem.*, 37 (1965) 508.
- 46 P. GANT ET K. YANG, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 5063.
- 47 G. SWEELEY, W. ELLIOT, I. FRIES ET R. RYHAGE, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 1549.
- 48 E. GLUECKAUF, K. BARKER ET G. P. KITT, *Discussions Faraday Soc.*, 7 (1949) 199.
- 49 F. BRUNER, G. CARTONI ET A. LIBERTI, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 298.
- 50 C. BLANC, *Thèse*, Université de Toulouse, 1966.
- 51 C. T. HUYNH, *Thèse*, Université de Toulouse, 1966.
- 52 A. JAMES ET A. MARTIN, *Biochem. J.*, 50 (1962) 679.
- 53 H. KNOX ET L. MC LARREN, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1477.
- 54 D. DE VAULT, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 532.

- 55 E. GLUECKAUF, *Nature*, 156 (1945) 748.  
56 E. CREMER ET H. HUBER, *Gas chromatography*, Academic Press, New York, 1962, 169.  
57 J. VAN DEEMTER, F. ZUYDERWEG ET A. KLINKENBERG, *Chem. Eng. Sci.*, 5 (1956) 271.  
58 A. KLINKENBERG ET F. SJENITZER, *Chem. Eng. Sci.*, 5 (1956) 258.  
59 I. LANGMUIR, *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918) 1361.  
60 R. FOWLER, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 31 (1935) 260.  
61 R. FOWLER, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 32 (1936) 144.  
62 A. LIBERTI, G. CARTONI ET F. BRUNER, *Gas Chromatography 1964*, Inst. Petroleum, 1965, 301.  
63 L. LINDEMAN ET J. ANNIS, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1742.  
64 C. BRUNNEE, L. JENCKEL ET K. KRONENBERGER, *Z. Anal. Chem.*, 189 (1962) 50; *ibid.*, 197 (1963)  
42.  
65 J. WATSON ET K. BIEMANN, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1135.  
66 D. HENNEBERG ET G. SCHOMBURG, *Z. Anal. Chem.*, 211 (1965) 55.  
67 H. EUSTACHE, C. GUILLEMIN ET R. AURICOURT, *Bull. Soc. Chim. France*, (1965) 1386.  
68 C. MALESSET, A. ENJALBERT ET L. ESPAGNO, *Brevet français*, 58,105 (1966).

*J. Chromatog.*, 28 (1967) 177-193