

ENRICHISSEMENT DES ISOTOPES DU CARBONE ET DU NÉON PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. II^e 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)

ENRICHISSEMENT DES ISOTOPES 12 ET 13 DU CARBONE

L'enrichissement des isotopes du carbone a été obtenu par chromatographie de l'oxyde de carbone sur tamis moléculaire 5A. Celui-ci, fabriqué par Union Carbide, est réduit en poudre de granulométrie homogène, puis déshydraté à 200° sous courant d'hélium pendant 15 h.

Mise en évidence de l'enrichissement isotopique

Les conditions chromatographiques sont les suivantes: colonne de longueur 3 mètres, de diamètre intérieur 4 mm et remplie de tamis moléculaire dont les grains ont entre 0.35 mm et 0.42 mm; température 0°; volume d'échantillon 2 cm³ TPN, débit de gaz vecteur (hélium) 1 cm³/sec.

La Fig. 1 est la reproduction photographique de l'enregistrement simultané du signal $V(28)$ correspondant à la molécule $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ et de la quantité $\Delta V = r(M + 1)[R_0 I(28) - I(29)]$ où $I(28)$ et $I(29)$ sont les courants d'ions correspondant aux masses

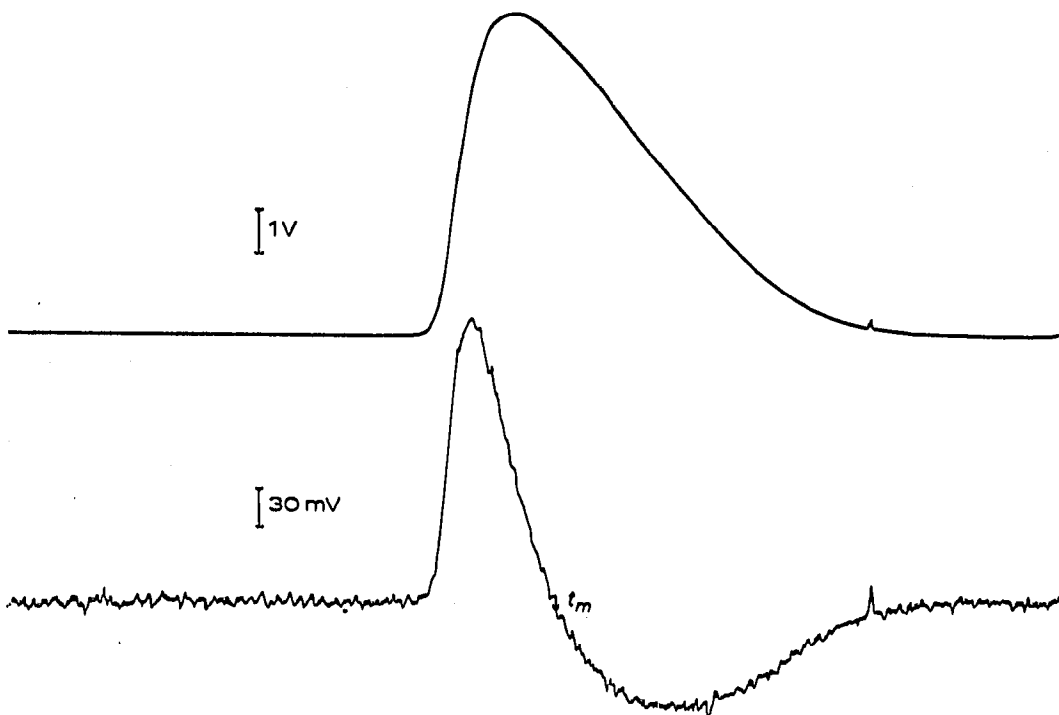


Fig. 1. Reproduction photographique d'un enregistrement simultané de $V(28)$ et ΔV .

28 et 29, R_0 le rapport isotopique initial et $r(M + 1)$ une constante¹. L'enregistrement différentiel présente d'abord une partie positive: les molécules légères sortent de la colonne avec une faible avance sur les molécules lourdes. Au temps t_m , le rapport isotopique instantané est égal au rapport initial; ensuite les lourds "traînant" plus que les légers, on a un enrichissement en isotopes lourds tout le long de la branche négative de la courbe.

La Fig. 2 donne dans les mêmes conditions expérimentales, la photographie de l'enregistrement donné par le "dispositif intégral" de mesure du facteur d'enrichissement. La partie supérieure montre les intégrales $\int_0^t R_0 dn$ (28) et $\int_0^t dn$ (29) qui représentent à chaque instant le nombre total de molécules $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ et $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ sortis depuis le début de l'expérience. Ces intégrales partent de zéro et atteignent leurs valeurs maximales rendues identiques grâce au commutateur de sensibilités. Chaque palier que l'on observe sur ces deux courbes représente un cycle de balayage magnétique. La courbe inférieure représente la différence des deux intégrales précédentes, c'est à dire la variation dans le temps du facteur d'enrichissement. La mesure expérimentale de ρ conduit, pour les deux dispositifs de mesures, à des résultats reproductibles. Dans le cas des Fig. 1 et 2 on trouve:

$$\rho = 0.085 \pm 0.005^*$$

La plus petite valeur de ρ que l'on peut détecter est de l'ordre de 0.001 avec le "montage différentiel" et de 0.005 avec le "montage intégral". Rappelons que, par définition, ce facteur d'enrichissement est nul s'il n'y a aucune séparation et égal à 1 si la séparation est complète.

Température

On a opéré dans les conditions suivantes: colonne de longueur 2 m, de diamètre intérieur 4 mm; granulométrie du tamis comprise entre 0.35 et 0.42 mm; volume d'échantillon 2 cm³ TPN; débit d'hélium: 1 cm³/sec.

On a porté sur la Fig. 3 la variation du logarithme du volume de rétention en fonction de l'inverse de la température absolue. On constate que cette variation est linéaire. La pente de la droite permet de calculer l'énergie d'adsorption E .² On trouve:

$$E = 6,160 \text{ cal.mol}^{-1} = 0.27 \text{ eV}$$

A titre indicatif, DOBYCHIN et ses collaborateurs³ ont trouvé dans les mêmes conditions:

$$E = 6,670 \text{ cal.mol}^{-1} = 0.29 \text{ eV}$$

* Nous n'avons pas tenu compte dans l'interprétation des résultats de la variation de rapport isotopique de l'oxygène 17. Les molécules de masse (28) et (29) de l'oxyde de carbone sont en effet constituées à partir des isotopes ^{12}C et ^{13}C du carbone et des isotopes ^{16}O et ^{17}O de l'oxygène. Le rapport $n(29)/n(28)$ des molécules de masse (29) et (28) s'écrit:

$$\begin{aligned} n(29)/n(28) &= n(^{13}\text{C}^{16}\text{O} + ^{12}\text{C}^{17}\text{O})/n(^{12}\text{C}^{16}\text{O}) = n(^{13}\text{C}^{16}\text{O})/n(^{12}\text{C}^{16}\text{O}) + \\ &+ n(^{12}\text{C}^{17}\text{O})/n(^{12}\text{C}^{16}\text{O}) \end{aligned}$$

^{10.57} Pour passer des rapports expérimentaux $n(29)/n(28)$ au rapport $n(^{13}\text{C}^{16}\text{O})/n(^{12}\text{C}^{16}\text{O})$ il suffit donc de retrancher au rapport expérimental le rapport $n(^{12}\text{C}^{17}\text{O})/n(^{12}\text{C}^{16}\text{O})$. Pour du CO non enrichi, celui-ci est égal à 0.00037 si bien qu'on peut négliger l'influence d'une éventuelle variation de teneur en oxygène 17.

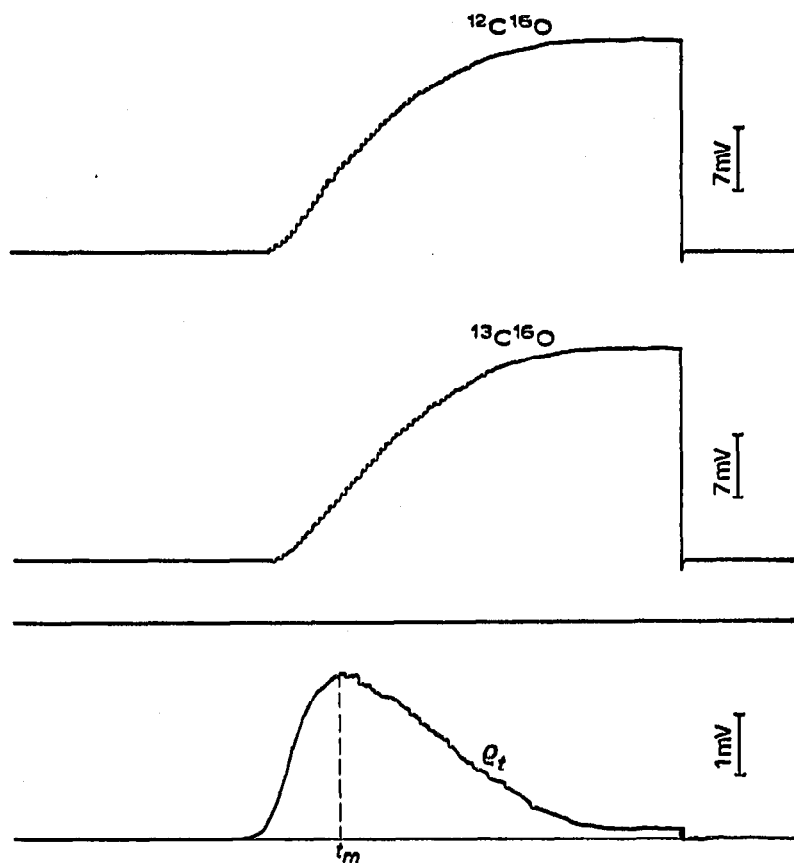


Fig. 2. Reproduction des enregistrements des intégrales des pics correspondant aux isotopes $^{12}\text{C}^{15}\text{O}$ et $^{13}\text{C}^{15}\text{O}$ et du facteur d'enrichissement ρ .

La Fig. 4 donne la variation des facteurs d'enrichissement et de résolution en fonction de la température. Quand la température décroît de 100° à -30° , le facteur d'enrichissement varie fortement: il passe de 1 % à 9 % alors que le facteur de résolution R passe de 1 à 4. D'autre part, il semble que le facteur de résolution passe par un maximum, faiblement marqué.

Longueur de la colonne

On a travaillé à 24° avec du tamis moléculaire 5A broyé entre 0.42 mm et 0.50 mm. Le débit de gaz vecteur a été maintenu constant et égal à $2 \text{ cm}^3/\text{sec}$.

La Fig. 5 montre que les facteurs d'enrichissement et de résolution varient dans le même sens. On constate un accroissement rapide, mais néanmoins non linéaire de ces deux grandeurs avec la longueur de la colonne. Cette variation du facteur de résolution est connue en chromatographie conventionnelle².

Section de la colonne

On mesure le volume de rétention, les facteurs d'enrichissement et de résolution donnés par des colonnes de longueur identique et de section croissante.

Les conditions expérimentales sont les suivantes: échantillon d'oxyde de carbone de 4 cm^3 TPN; température de la colonne 25° ; débit de gaz vecteur $3 \text{ cm}^3/\text{sec}$.

Les colonnes sont en cuivre de longueur de 3 mètres et de section comprise entre

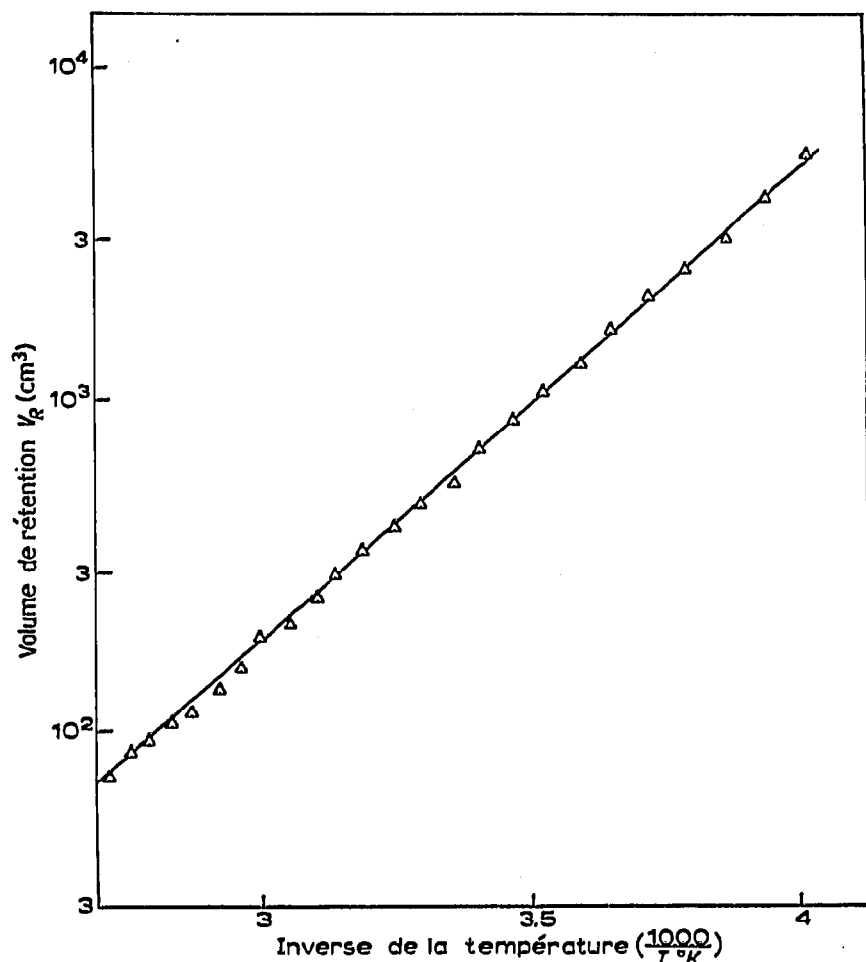


Fig. 3. Variation du volume de rétention en fonction de la température.

3 et 113 mm². Le poids de la phase stationnaire (diamètre des grains compris entre 0.225 et 0.35 mm) nécessaire à leur remplissage est compris entre 6.2 et 224.5 g. On a porté sur le Tableau I les valeurs du volume de rétention, des facteurs de résolution et d'enrichissement pour différentes valeurs de la section des colonnes.

On constate que le volume de rétention augmente avec la section de la colonne. Par contre, le volume de rétention ramené à l'unité de section, reste sensiblement constant. On vérifie ainsi la formule de JAMES ET MARTIN⁴ qui relie le volume de rétention à la section de la colonne:

$$V_R = \frac{aL}{V_s/V_v} = aL \left[1 + C \left(\frac{V_{PS}}{V_{PG}} \right) \right]$$

Le Tableau I donne également les valeurs de ρ et R pour différentes valeurs de la section de la colonne. On constate dans les deux cas, l'existence d'un maximum; celui-ci semble difficile à interpréter car à la fois le débit de gaz vecteur par unité de section droite de la colonne, et le volume relatif de l'échantillon par rapport au volume d'adsorbant ont été modifiés.

Pour lever cette ambiguïté, on a étudié les variations des facteurs de résolution

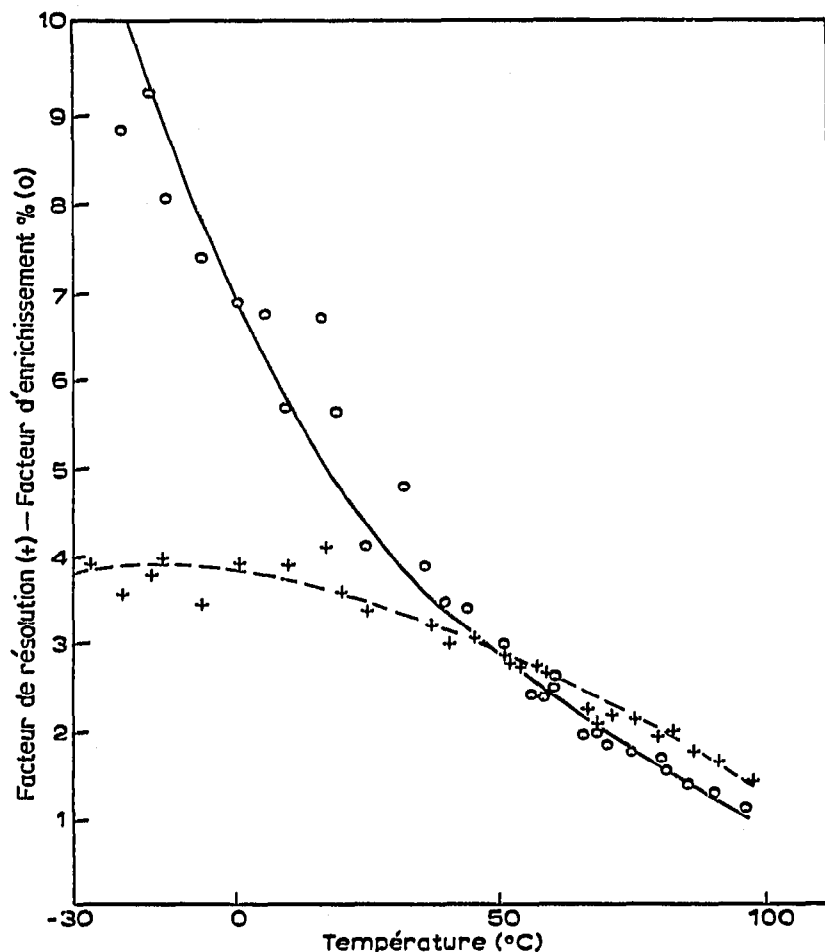


Fig. 4. Variation du facteur de résolution et du facteur d'enrichissement en fonction de la température.

TABLEAU I

VOLUME DE RÉTENTION, FACTEUR DE RÉTENTION ET D'ENRICHISSEMENT POUR DES COLONNES DE DIAMÈTRE CROISSANT

| Section (mm ²) | Poids de tamis (g) | Volume de rétention (cm ³) | Volume de rétention par unité de section | Facteur de résolution R | Facteur d'enrichissement p (%) |
|----------------------------|--------------------|--|--|-------------------------|--------------------------------|
| 3.14 | 6.2 | 454 | 114 | 1.7 | 3.4 |
| 12.5 | 25 | 1543 | 128 | 2.7 | 5.0 |
| 28.3 | 56 | 2696 | 95 | 3.0 | 4.7 |
| 50 | 100 | 5288 | 106 | 3.9 | 4.5 |
| 78.5 | 156 | 7591 | 97 | 4.0 | 2.1 |
| 113 | 224.5 | 10170 | 90 | 2.7 | 1.1 |

et d'enrichissement en fonction de la section droite de la colonne en utilisant un volume d'échantillon et un débit de gaz vecteur proportionnels au volume de phase stationnaire⁵. Les résultats sont portés sur la Fig. 6. On constate que dans ces conditions, le facteur de résolution varie peu. Le facteur d'enrichissement décroît légèrement

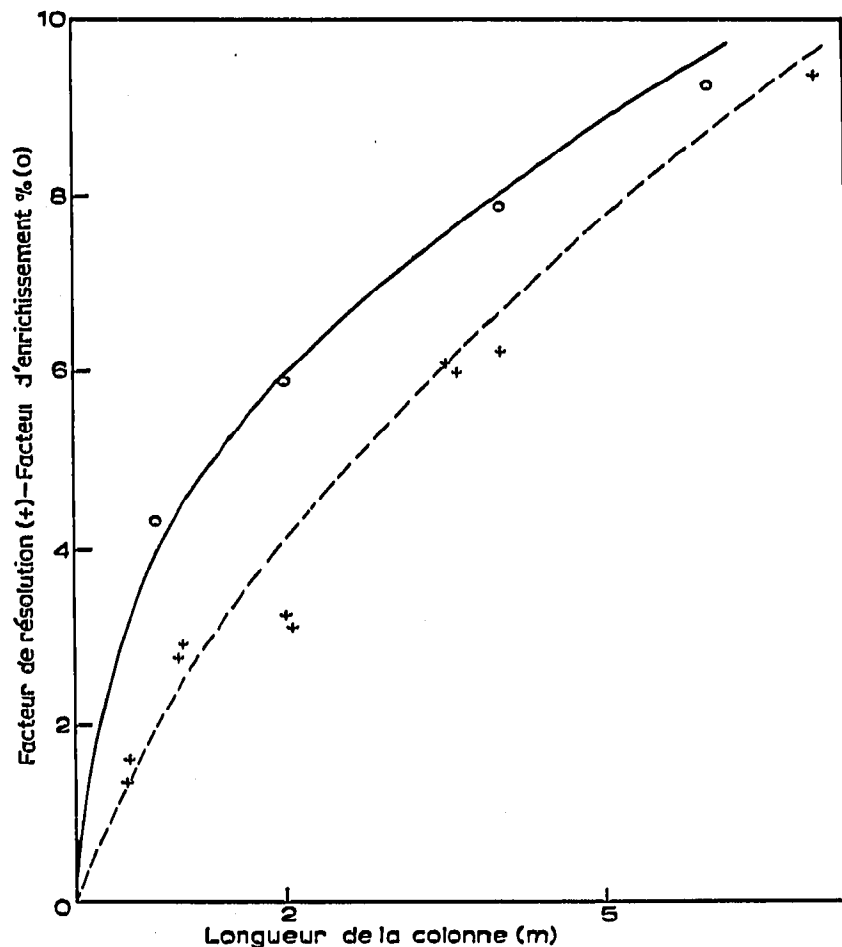


Fig. 5. Variation du facteur de résolution et du facteur d'enrichissement en fonction de la longueur de la colonne.

quand le diamètre des colonnes augmente. A titre indicatif, on passe de $R = 3.2$ et $\rho = 4\%$ avec une quantité de CO de 0.8 cm^3 (température et pression normales) sur une colonne de 2 mm de diamètre, à $R = 2.5$ et $\rho = 3\%$ avec 33 cm^3 de CO sur une colonne de 12 mm de diamètre. Ainsi, dans le domaine étudié, on peut de cette façon augmenter de 40 fois le volume traité de CO et ne diminuer que d'environ 25 % les facteurs de résolution et d'enrichissement.

Volume d'échantillon

Les conditions sont les suivantes:

Colonne: longueur, 2 m; diamètre intérieur, 4 mm; diamètre des grains de tamis, compris entre 0.42 et 0.50 mm; température de la colonne, 0° .

Gaz vecteur: nature, hélium; débit, $1 \text{ cm}^3/\text{sec}$.

On a utilisé des volumes d'échantillon compris entre 1 et 20 cm^3 . La Fig. 7 reproduit les pics de concentration obtenus sur les chromatogrammes. Alors que le début des pics est d'autant plus rapproché de l'introduction que le volume de l'échantillon est grand, les courbes d'éluion comprises entre le sommet et la fin des pics sont confondues. Ce résultat s'explique de façon simple si l'on considère la courbure des isothermes d'adsorption⁶.

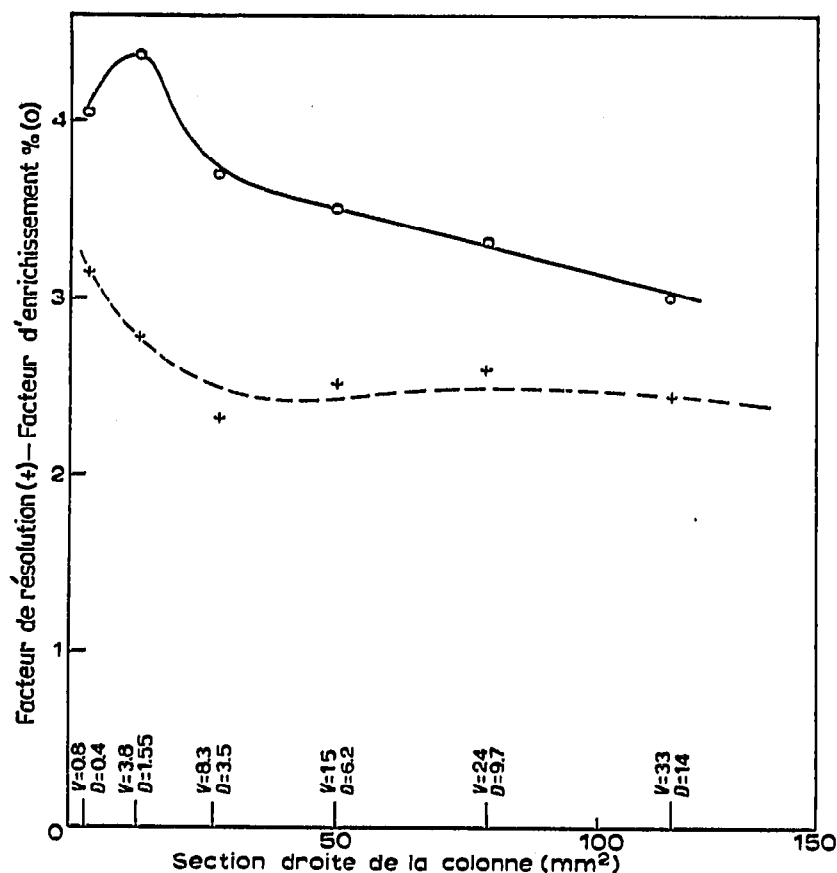


Fig. 6. Variation du facteur de résolution et du facteur d'enrichissement en fonction de la section de la colonne (volume d'échantillon (V) et débit (D) proportionnels au volume de la colonne).

Les variations des facteurs de résolution et d'enrichissement en fonction du volume de CO introduit sont représentées sur la Fig. 8. On constate que ces deux grandeurs varient de façon approximativement parallèle et décroissent quand le volume d'échantillon augmente.

Débit de gaz vecteur

L'augmentation du débit de gaz vecteur diminue le temps de rétention, mais n'affecte pas le volume de rétention.

La Fig. 9 donne la variation de ρ et de R en fonction du débit de gaz vecteur. Les conditions expérimentales sont les suivantes: Colonne: longueur 2 m, diamètre intérieur 4 mm; phase stationnaire: tamis moléculaire 5A broyé entre 0.42 et 0.50 mm; température de la colonne: 0°; volume d'échantillon 2 cm³.

Le gaz vecteur est de l'hélium; on fait varier son débit (mesuré à la pression et à la température ambiantes) de 0.3 cm³/sec à 7 cm³/sec.

On constate que le facteur de résolution passe par un maximum peu marqué.

Quant au facteur d'enrichissement, il diminue légèrement quand on augmente le débit. Il passe de $\rho = 5.5\%$ pour $D = 0.5$ cm³/sec à $\rho = 4\%$ pour $D = 7$ cm³/sec. On peut donc diminuer d'un ordre de 10 le temps d'expérimentation et limiter la perte relative sur l'enrichissement à 25%.

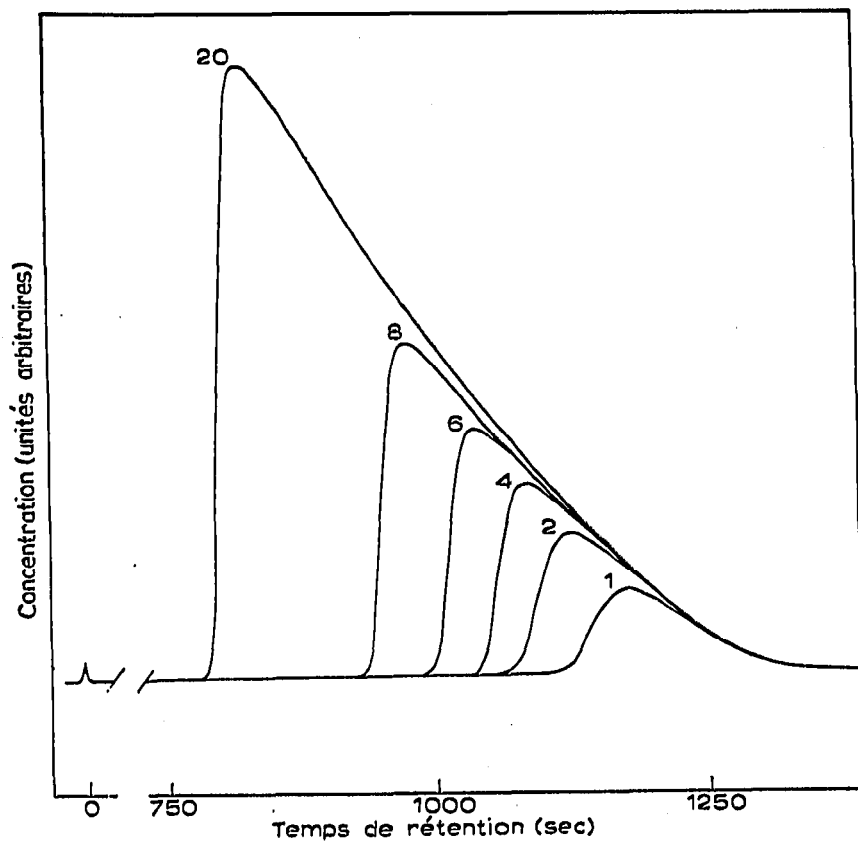


Fig. 7. Forme et position des pics en fonction du volume d'échantillon.

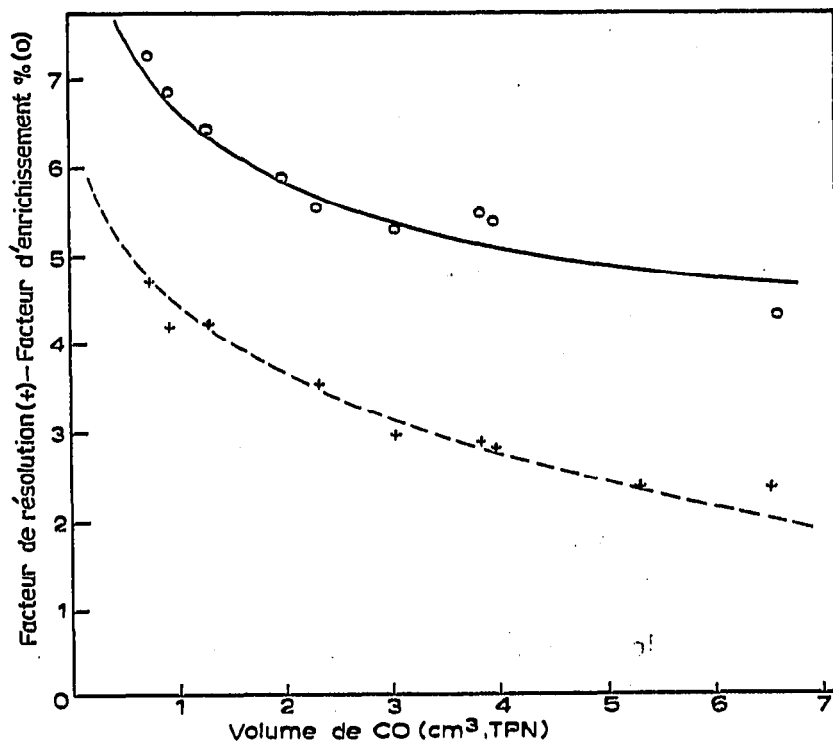


Fig. 8. Variation du facteur de résolution et du facteur d'enrichissement en fonction du volume d'échantillon.

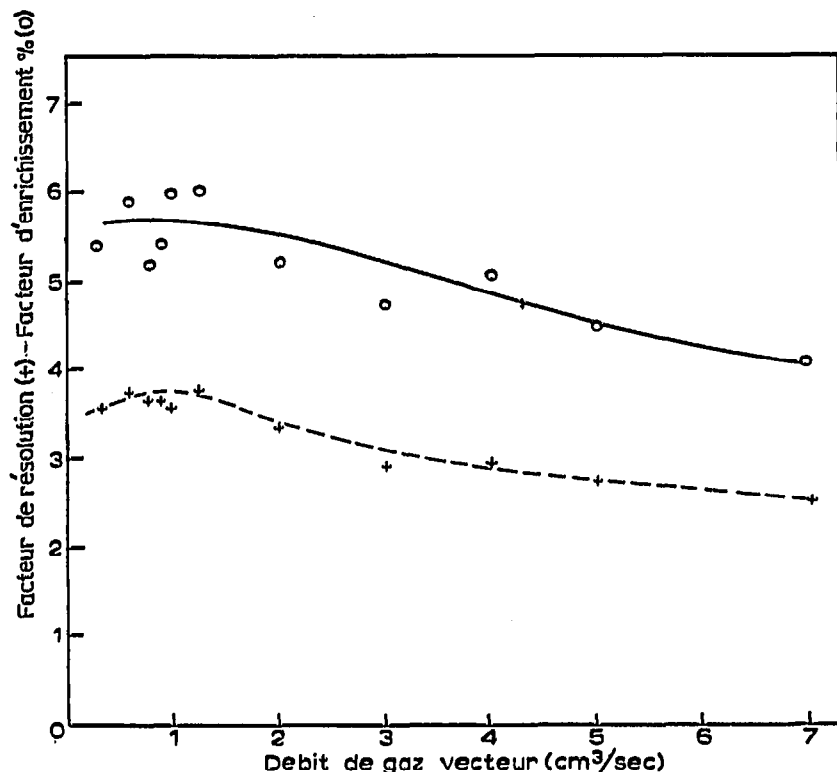


Fig. 9. Variation du facteur de résolution et du facteur d'enrichissement en fonction du débit de gaz vecteur.

Nature du gaz vecteur

On opère à zéro degré centigrade sur la colonne précédente. Le débit du gaz vecteur (hélium, argon et néon) est maintenu à 3 cm³/sec pour chaque gaz. On a porté sur le Tableau II les valeurs du volume de rétention, des facteurs de résolution et d'enrichissement.

TABLEAU II

VOLUME DE RÉTENTION, FACTEURS DE RÉOLUTION ET D'ENRICHISSEMENT POUR DIFFERENTS GAZ VECTEUR

| Nature du gaz vecteur | Volume de rétention | Facteur de résolution | Facteur d'enrichissement (%) |
|-----------------------|----------------------|-----------------------|------------------------------|
| Hélium | 2200 cm ³ | 2.35 | 5 |
| Néon | 1800 cm ³ | 1.87 | 4.8 |
| Argon | 1900 cm ³ | 2.09 | 4.5 |

On constate que ces grandeurs sont, dans les conditions expérimentales où l'on s'est situé, peu affectées par la nature du gaz vecteur.

Échantillons enrichis en carbone-13

On a mesuré le facteur d'enrichissement d'échantillons d'oxyde de carbone

ayant un rapport isotopique supérieur au rapport naturel (Fournisseurs: Merck, Sharp et Dohme, Montréal).

Les conditions sont les suivantes: Longueur colonne: 2 m; diamètre intérieur 4 mm; diamètre des grains de tamis: compris entre 0.50 et 0.59 mm; débit de gaz vecteur (hélium): 2 cm³/sec; volume d'échantillon 2 cm³.

Les résultats sont portés sur le Tableau III. On constate que le facteur d'enrichissement ne varie pas avec la proportion de carbone-13 contenue dans le mélange isotopique initial.

TABLEAU III

VOLUME DE RÉTENTION, FACTEURS DE RÉOLUTION ET D'ENRICHISSEMENT D'ÉCHANTILLONS ENRICHIS EN CARBONE-13

| | $R_0 = 1.1\%$ | $R_0 = 20.8\%$ | $R_0 = 93.6\%$ |
|--|---------------|----------------|----------------|
| Volume de rétention (cm ³) | 3083 | 3243 | 3260 |
| Facteur de résolution | 2.11 | 2.23 | 2.29 |
| Facteur d'enrichissement (%) | 4.58 | 4.40 | 4.48 |

Enfin, en sectionnant le pic chromatographique et en recueillant les deux fractions, on trouve:

$$R^- = 86\%$$

$$R^+ = 99\%$$

avec:

$$R_0 = 93.5\%$$

Les formules (5) établies dans la première partie de ce travail¹ conduisent à:

$$R^- = 85.3\%$$

$$R^+ = 98.2\%$$

en bon accord avec le résultat précédent.

Enrichissement maximal

En choisissant convenablement la valeur des différents paramètres on a trouvé:

$$\rho = 13\%$$

$$R^+ = 0.77 R_0$$

$$R^- = 1.30 R_0 \text{ avec } R_0 = 0.011$$

Les conditions étaient les suivantes:

Colonne: longueur, 6 m; diamètre intérieur, 4 mm. Gaz vecteur: débit, 1 cm³/sec.

Échantillon: volume, 2.2 cm³. Durée de l'expérience: 2 h 30 min. Température: -25°.

Pour atteindre un enrichissement isotopique plus grand on a utilisé le chromatographe spécial permettant de recycler les échantillons sur deux colonnes de chromato-

graphie¹. On a opéré à 25° avec des colonnes de 3 mètres, de section 4 mm, un débit de gaz vecteur de 1 cm³/sec et un volume d'échantillon de 2.2 cm³. Dans ces conditions, le temps de passage dans chaque colonne est de 20 minutes. On obtient ainsi un enrichissement de 17.5 % en moins de deux heures, par passages successifs sur cinq colonnes. Toutefois, le nombre de passages est limité ici à 5 par le pouvoir de résolution: au sixième passage l'échantillon occupe la totalité d'une colonne élémentaire et l'on ne peut plus manoeuvrer la vanne de recyclage.

Un artifice permet d'augmenter le pouvoir de résolution. Au cours de chaque cycle une des colonnes est refroidie à zéro degré jusqu'à ce que l'échantillon ait pénétré en totalité dans la colonne. Dans ces conditions, la largeur du pic à l'entrée de cette colonne est inférieure à la largeur qu'avait le pic à la sortie de la colonne précédente, plus chaude. Dès que l'échantillon a pénétré en totalité dans la colonne froide, on ramène la température à 25°. On peut ainsi obtenir que l'échantillon traverse un nombre important de fois les deux colonnes de chromatographie.

En utilisant 2 colonnes de 3 mètres de longueur, un volume d'échantillon de 0.5 cm³ et un débit de 1 cm³/sec, on a obtenu un enrichissement maximal de 31 %. Il a nécessité 16 passages de l'échantillon sur un élément de colonne, soit une longueur totale traversée de 48 m. Le temps de rétention total était de 7 h 30 min.

ENRICHISSEMENT DES ISOTOPES 20 ET 22 DU NÉON

On a étudié l'enrichissement isotopique du néon dans différentes conditions expérimentales et sur plusieurs phases stationnaires solides. Rappelons tout d'abord que le néon naturel comporte trois isotopes ²⁰Ne, ²¹Ne et ²²Ne dans les proportions: 90.5, 0.28 et 9.21. On s'est intéressé dans ce qui suit, aux seuls isotopes de masse 20 et 22. Dans tous les cas, on trouve que l'isotope 20 a un temps de rétention inférieur à l'isotope 22.

TABLEAU IV

FACTEURS DE RÉOLUTION ET D'ENRICHISSEMENT POUR DIFFÉRENTES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

| Température (° K) | Volume d'échantillon (cm ³) | Débit de gaz vecteur (cm ³ /sec) | Facteur de résolution R | Facteur d'enrichissement p (%) |
|----------------------|---|---|----------------------------|--------------------------------------|
| 103 | 6 | 0.3 | 2.7 | 2.3 |
| 77 | 6 | 0.5 | 5.2 | 6 |
| 77 | 6 | 2 | 3.7 | 4.4 |
| 77 | 6 | 4 | 3.3 | 3.7 |
| 77 | 2 | 2 | 5.8 | 6.3 |
| 77 | 4 | 2 | 4.9 | 5.4 |
| 77 | 8 | 2 | 3.5 | 4.1 |

Le Tableau IV rassemble les valeurs du facteur de résolution et du facteur d'enrichissement isotopique dans différentes conditions de température, de volume et de débit de gaz vecteur. La phase stationnaire utilisée est le tamis moléculaire 5A; le diamètre de ses grains compris entre 0.42 et 0.50 mm. On constate que les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que dans le cas des isotopes du carbone.

D'autre part, le Tableau V reproduit les résultats obtenus sur du tamis moléculaire.

laire, du charbon actif et du silica gel. On travaille à la température de l'azote liquide sur des colonnes de 6 mètres de longueur, (granulométrie 0.35–0.42 mm) avec un débit de gaz vecteur hélium de 1 cm³/sec et un volume d'échantillon de 0.8 cm³.

On constate que c'est le tamis moléculaire qui conduit aux meilleurs résultats. Par ailleurs, les résultats trouvés avec le charbon actif sont très voisins de ceux obtenus par GLUECKAUF^{7,8} par chromatographie frontale.

TABLEAU V

TEMPS DE RÉTENTION, FACTEURS DE RÉOLUTION ET D'ENRICHISSEMENT DU NEON SUR DIFFÉRENTES PHASES STATIONNAIRES SOLIDES

| <i>Phase stationnaire</i> | <i>Temps de rétention (sec)</i> | <i>Facteur d'enrichissement ρ (%)</i> | <i>Facteur de résolution R</i> |
|---------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| Tamis moléculaire 5 A | 2220 | 8.6 | 8.3 |
| Charbon actif | 5520 | 5.3 | 7.0 |
| Silica gel | 1560 | 2.3 | 2.6 |

COMPARAISON AVEC LE MODÈLE

Rappelons les formules établies à partir du modèle simplifié décrit dans la première partie:

$$\rho = R \frac{\Delta C}{C} \quad (1)$$

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

Dans le cas de CO comme dans celui du néon, les isotopes lourds sortent toujours les derniers, ce qui montre que, dans le domaine de température étudié, le terme $-\frac{1}{kT}(E_2 - E_1)$ est positif et supérieur au terme faisant intervenir les masses, explicitement:

$$\frac{3}{2} \cdot \frac{M_2 - M_1}{M_1}$$

Lorsqu'on examine les résultats expérimentaux, on constate que c'est la température qui a la plus grande influence sur le rapport ρ/R . Ainsi, les Tableaux IV et V pour le néon et les Figs. 5, 6, 8, et 9 pour l'oxyde de carbone montrent que ρ et R varient de façon sensiblement proportionnelle lorsqu'on fait varier la longueur de la colonne, sa section, le volume et le rapport isotopique initial de l'échantillon, le débit de gaz vecteur et sa nature, alors que la Fig. 4 montre que le rapport ρ/R décroît très rapidement quand la température croît.

Pour le néon, on peut calculer à partir des valeurs de ρ et R des tableaux IV et V, les valeurs de $\Delta C/C$. On trouve:

$$\frac{\Delta C}{C} (77^\circ\text{K} - \text{Tamis moléculaire}) = 1.17 \cdot 10^{-2}$$

$$\frac{\Delta C}{C} (103^\circ\text{K} - \text{Tamis moléculaire}) = 0.84 \cdot 10^{-2}$$

$$\frac{\Delta C}{C} (77^\circ\text{K} - \text{Charbon actif}) = 0.75 \cdot 10^{-2}$$

$$\frac{\Delta C}{C} (77^\circ\text{K} - \text{Silica gel}) = 0.87 \cdot 10^{-2}$$

Pour l'oxyde de carbone, la Fig. 4 permet de tracer de façon continue la variation de $\Delta C/C$ en fonction de la température. Cette variation est représentée sur la Fig. 10.

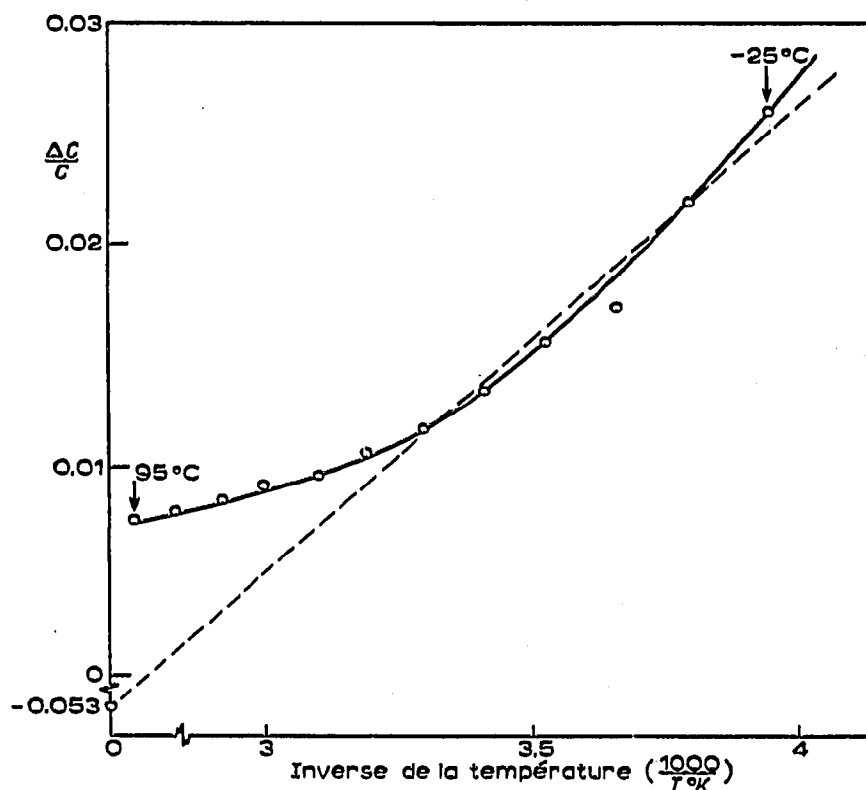


Fig. 10. Variation de $\Delta C/C$ en fonction de la température.

Notons les deux points extrêmes de la courbe:

$$\frac{\Delta C}{C} = 0.0280 \text{ à } -25^\circ\text{C}$$

et

$$\frac{\Delta C}{C} = 0.0072 \text{ à } 95^\circ\text{C}$$

On constate qu'en accord avec le modèle, $\Delta C/C$ croît avec l'inverse de la température, mais ne suit pas exactement une loi linéaire. On a néanmoins tracé une droite

passant au voisinage des points expérimentaux ainsi que par le point représentatif du terme constant de la formule (2):

$$-3/2 \cdot \frac{M_2 - M_1}{M_1} = -0.053$$

Cette droite figurée en traits discontinus est représentée par l'équation:

$$\frac{\Delta C}{C} = -0.053 + \frac{19.8}{T} \quad (3)$$

En identifiant les relations (2) et (3), on déduit:

$$E_2 - E_1 = 39 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$$

Par ailleurs, on avait trouvé à partir de la Fig. 3:

$$E_1 = 6,170 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} = 270 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$$

d'où l'on déduit:

$$\frac{E_2 - E_1}{E_1} = 6 \cdot 10^{-3}$$

On peut rapprocher ces valeurs des valeurs moyennes trouvées par BASMADJIAN⁹ pour les isotopes de l'hydrogène sur tamis moléculaire 5A, à savoir:

$$E_{H_2} = 74 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$$

et

$$E_{D_2} - E_{H_2} = 6.7 \cdot 10^{-3} \text{ eV.}$$

d'où

$$\frac{E_{D_2} - E_{H_2}}{E_{H_2}} = 9.0 \cdot 10^{-2}$$

Ainsi donc, l'écart relatif des énergies d'adsorption des isotopes du carbone est 15 fois inférieur à celui des isotopes de l'hydrogène.

REMERCIEMENTS

Nous remercions vivement Monsieur N. INCHAUSPE, Directeur des Laboratoires de Chimie Physique de la S.N.P.A. pour les conseils, les encouragements et l'aide qu'il nous apportés dans la réalisation de ce travail.

RÉSUMÉ

Dans un précédent article, on décrivait l'appareillage utilisé pour suivre la répartition des isotopes dans les pics chromatographiques, dans le cas où le dispositif

chromatographique ne sépare pas complètement les isotopes. On définissait une grandeur nouvelle, le facteur d'enrichissement ρ , qui caractérise une expérience de chromatographie isotopique. Selon le modèle proposé, 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.

Dans le présent travail, on donne les résultats obtenus dans l'enrichissement des isotopes ^{12}C et ^{13}C du carbone et ^{20}Ne et ^{22}Ne du néon par chromatographie en phase gazeuse sur phases stationnaires solides. La température et la longueur de la colonne influent fortement sur l'enrichissement isotopique alors que le volume d'échantillon, le débit de gaz vecteur et la section de la colonne entraînent des variations moins importantes. De plus, l'enrichissement est indépendant de la valeur du rapport isotopique initial de l'échantillon. On montre enfin que le modèle proposé rend bien compte des résultats.

SUMMARY

In a preceding article, the apparatus used for following the separation of isotopes in a chromatographic peak was described, for the case where the chromatograph does not completely separate the isotopes. A new magnitude, the enrichment factor ρ , is defined, which characterises an isotopic chromatographic experiment. According to the model proposed, this factor is the product of the resolving power, which characterises the analytical efficacy of the column and the relative difference of the adsorption constants of the two isotopes.

In the present paper, the results obtained by gas chromatography on solid stationary phases, for the enrichment of carbon- ^{12}C and ^{13}C isotopes and neon- ^{20}Ne and ^{22}Ne are given. The temperature and length of the column have a considerable influence on the isotopic enrichment, while the sample volume, the rate of flow of the carrier gas and the cross section of the column are less important. In addition, the enrichment is independent of the initial isotopic concentrations in the sample. Finally, it is shown that the proposed model agrees well with the results.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. BLANC, C. T. HUYNH ET L. ESPAGNO, *J. Chromatog.*, 28 (1967) 177.
- 2 A. B. LITTLEWOOD, *Gas Chromatography*, Academic Press, New York, 1962, p. 112.
- 3 D. DOBYCHIN, N. PORSHNEVA ET N. M. TURKEL'TAUB, *Zh. Prikl. Khim.*, 35 (1962) 1246.
- 4 A. JAMES ET A. MARTIN, *Biochem. J.*, 50 (1962) 679.
- 5 F. VAN DE CRAATS, *Anal. Chim. Acta*, 14 (1956) 146.
- 6 J. HUBER ET A. KEULEMANS, dans VAN SWAAY (Rédacteur), *Gas Chromatography 1962*, Butterworths, Londres, 1962, p. 26.
- 7 E. GLUECKAUF, K. BARKER ET G. P. KITT, *Discussions Faraday Soc.*, 7 (1949) 199.
- 8 E. GLUECKAUF, dans H. LONDON (Rédacteur), *Separation of Isotopes*, Londres, 1961, p. 220.
- 9 D. BAŞMADJIAN, *Can. J. Chem.*, 38 (1960) 141.