
PREMIER MINISTRE

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

3.2

MESURE ABSOLUE DU RAPPORT ISOTOPIQUE
D'UNE EAU TRES PAUVRE EN DEUTERIUM

par

Robert HAGEMANN, Guy NIEF, Etienne ROTH

DIRECTION DES MATERIAUX

ET COMBUSTIBLES NUCLEAIRES

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

Rapport CEA - R - 3633

1968

Ca

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

C.E.N. - SACLAY B.P. n°2, 91 - GIF-sur-YVETTE - France

CEA-R-3633 - HAGEMANN Robert, NIEF Guy,
ROTH Etienne

MESURE ABSOLUE DU RAPPORT ISOTOPIQUE D'UNE EAU
TRES PAUVRE EN DEUTERIUM

Sommaire. - La principale difficulté rencontrée dans la mesure des rapports isotopiques en deutérium des eaux très pauvres avec un spectromètre de masse, provient de la présence des ions H_3^+ qui ne sont pas séparés des ions HD^+ .

Il en résulte que l'indication du spectromètre de masse, quand l'échantillon ne contient pas de deutérium, n'est pas zéro. On résout cette difficulté en produisant in situ, à partir de l'échantillon à mesurer, de la vapeur d'eau de rapport isotopique très sensiblement égal à 0, au moyen d'une petite colonne à distiller. L'article décrit cette colonne, ses paramètres de fonctionnement ainsi que la façon dont sont effectuées les mesures. Un dispositif de mesure des rapports

CEA-R-3633 - HAGEMANN Robert, NIEF Guy,
ROTH Etienne

ABSOLUTE MEASUREMENT OF THE ISOTOPIC RATIO
OF A WATER SAMPLE WITH VERY LOW DEUTERIUM
CONTENT

Summary. - The presence of H_3^+ ions which are indistinguishable from HD^+ ions presents the principal difficulty encountered in the measurement of isotopic ratios of water samples with very low deuterium contents using a mass spectrometer.

Thus, when the sample contains no deuterium, the mass spectrometer does not indicate zero. By producing, in situ, from the sample to be measured, water vapor with an isotopic ratio very close to zero using a small distilling column,

./.

isotopiques dont la sensibilité est meilleure que $0,01 \cdot 10^{-6}$ est utilisé.

La méthode est appliquée pour déterminer les rapports isotopiques de trois eaux pauvres. Les résultats obtenus permettent d'attribuer à la plus pauvre d'entre elles une teneur absolue en deutérium égale à $1,71 \pm 0,03$ ppm. Cette eau pauvre constitue un étalon primaire à partir duquel on détermine le rapport isotopique d'une eau naturelle servant de standard de laboratoire.

1968

27 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

this difficulty is overcome. This column, its operating parameters, as well as the way in which the measurements are made are described. An arrangement is employed in which the isotopic ratios can be measured with a sensitivity better than $0,01 \times 10^{-6}$.

The method is applied to the determination of the isotopic ratios of three low deuterium content water samples. The results obtained permit one to assign to the sample with the lowest deuterium content an absolute value equal to 1.71 ± 0.03 ppm. This water sample is a primary standard from which is determined the isotopic ratio of a natural water sample which serves as the laboratory standard.

1968

27 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

A partir de 1968, les rapports CEA sont classés selon les catégories qui figurent dans le plan de classification ci-dessous et peuvent être obtenus soit en collections complètes, soit en collections partielles d'après ces catégories.

Ceux de nos correspondants qui reçoivent systématiquement nos rapports à titre d'échange, et qui sont intéressés par cette diffusion sélective, sont priés de se reporter à la lettre circulaire CENS/DOC/67/4690 du 20 décembre 1967 que nous leur avons adressée, et qui précise les conditions de diffusion.

A cette occasion nous rappelons que les rapports CEA sont également vendus au numéro par la Direction de la Documentation Française, 31, quai Voltaire, Paris 7^e.

PLAN DE CLASSIFICATION

- 1. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES ISOTOPES ET DES RAYONNEMENTS**
- 2. BIOLOGIE ET MEDECINE**
 2. 1 Biologie générale
 2. 2 Indicateurs nucléaires en biologie
 2. 3 Médecine du travail
 2. 4 Radiobiologie et Radioagronomie
 2. 5 Utilisation des techniques nucléaires en médecine
- 3. CHIMIE**
 3. 1 Chimie générale
 3. 2 Chimie analytique
 3. 3 Procédés de séparation
 3. 4 Radiochimie
- 4. ETUDES DU DOMAINE DE L'ESPACE**
- 5. GEOPHYSIQUE, GEOLOGIE, MINERALOGIE ET METEOROLOGIE**
- 6. METAUX, CERAMIQUES ET AUTRES MATERIAUX**
 6. 1 Fabrication, propriétés et structure des matériaux
 6. 2 Effets des rayonnements sur les matériaux
 6. 3 Corrosion
- 7. NEUTRONIQUE, PHYSIQUE ET TECHNOLOGIE DES REACTEURS**
 7. 1 Neutronique et physique des réacteurs
 7. 2 Refroidissement, protection, contrôle et sécurité
 7. 3 Matériaux de structure et éléments classiques des réacteurs
- 8. PHYSIQUE**
 8. 1 Accélérateurs
 8. 2 Electricité, électronique, détection des rayonnements
 8. 3 Physique des plasmas
 8. 4 Physique des états condensés de la matière
 8. 5 Physique corpusculaire à haute énergie
 8. 6 Physique nucléaire
 8. 7 Electronique quantique, lasers
- 9. PHYSIQUE THEORIQUE ET MATHEMATIQUES**
- 10. PROTECTION ET CONTROLE DES RAYONNEMENTS. TRAITEMENT DES EFFLUENTS**
 10. 1 Protection sanitaire
 10. 2 Contrôle des rayonnements
 10. 3 Traitement des effluents
- 11. SEPARATION DES ISOTOPES**
- 12. TECHNIQUES**
 12. 1 Mécanique des fluides - Techniques du vide
 12. 2 Techniques des températures extrêmes
 12. 3 Mécanique et outillage
- 13. UTILISATION ET DEVELOPPEMENT DE L'ENERGIE ATOMIQUE**
 13. 1 Centres d'études nucléaires, laboratoires et usines
 13. 2 Etudes économiques, programmes
 13. 3 Divers (documentation, administration, législation, etc...)

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2 200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII^e.

The C.E.A. reports starting with n° 2 200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII^e.

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Département de Physico-Chimie
Services des Isotopes Stables
Service de Spectrométrie de Masse

MESURE ABSOLUE DU RAPPORT ISOTOPIQUE D'UNE EAU TRES PAUVRE EN DEUTERIUM

par

Robert HAGEMANN, Guy NIEF, Etienne ROTH

- Octobre 1968 -

MESURE ABSOLUE DU RAPPORT ISOTOPIQUE D'UNE EAU TRES PAUVRE EN DEUTERIUM

INTRODUCTION.

Le but de cette étude est d'établir une échelle isotopique absolue pour la mesure des teneurs en deutérium des eaux naturelles. Le dosage isotopique de l'hydrogène d'eaux très pauvres en deutérium représente la première partie de notre programme. En effet, les teneurs des eaux naturelles seront déterminées par comparaison à des étalons secondaires obtenus en mélangeant des quantités pesées d'une eau lourde et d'une eau très pauvre, de titres très bien connus donc aussi purs que possible.

En général, on exprime les variations des abondances isotopiques naturelles en unités δ , qui sont les différences relatives des rapports de deux isotopes considérés, dans l'échantillon et dans un échantillon de référence :

$$\delta = \frac{\left(\frac{N_a}{N_b}\right)_{\text{échantillon}} - \left(\frac{N_a}{N_b}\right)_{\text{standard}}}{\left(\frac{N_a}{N_b}\right)_{\text{standard}}} \times 1000 \quad (1)$$

Si l'appareil de mesure des rapports isotopiques est linéaire, l'expression (1) devient, en désignant par \mathcal{L} l'indication de l'appareil de mesure :

* Travail réalisé sous le contrat N° 499/RB entre l'Agence Internationale de l'Energie Atomique et le Commissariat à l'Energie Atomique.

$$\delta = \frac{l_{\text{échantillon}} - l_{\text{standard}}}{l_{\text{standard}} - l_0} \times 1000 \quad (2)$$

l_0 étant la lecture de l'appareil pour un échantillon dont la concentration en isotope a est nulle.

Si, en outre, nous supposons que l_0 est nul, l'expression (2) s'écrit :

$$\delta = \frac{l_{\text{échantillon}} - l_{\text{standard}}}{l_{\text{standard}}} \times 1000 \quad (3)$$

Pour la mesure des abondances isotopiques naturelles de ^{18}O et D dans l'eau, l'appareil de mesure utilisé est un spectromètre de masse. Fondamentalement, le spectromètre de masse donne, pour chacun des isotopes, des courants d'ions proportionnels aux nombres de molécules présentes dans la source d'ions. Le mode de calcul de δ élimine l'effet de discrimination, différence de sensibilité de l'appareil pour des molécules isotopiques. Les phénomènes parasites non linéaires qui peuvent exister, tels que l'élargissement des faisceaux d'ions par la charge d'espace ou l'émission secondaire au collecteur d'ions, sont négligeables avec un appareil bien construit. Ceux qui ont leur origine dans les dispositifs électroniques de mesure des courants d'ions sont en général faibles aussi et peuvent éventuellement être corrigés par un étalonnage préalable.

La formule (2) peut donc être appliquée avec une grande précision. Passer de la formule (2) à la formule (3) introduit une erreur :

$$\mathcal{E}(\delta) = \frac{l_0}{l_{\text{standard}}} \times \delta \quad (4)$$

En général, les variations isotopiques naturelles sont faibles, $\frac{l_0}{l_{\text{standard}}}$ également, et négliger l_0 n'introduit pas d'erreur significative. Par exemple, dans le cas de l'oxygène 18, δ dépasse rarement 50 ‰, $\frac{l_0}{l_{\text{standard}}}$ est inférieur à 10^{-3} , soit $\mathcal{E}(\delta) < 0,05 \text{ ‰}$.

Un seul standard est donc suffisant pour permettre à tous les laboratoires d'effectuer des mesures cohérentes entre elles.

Les dosages de deutérium sont entièrement différents. Dans ce cas, δ peut dépasser 400 ‰ et surtout l_0 est toujours différent de 0, car, en l'absence de deutérium, des ions H_3^+ de masse 3 se forment dans la source d'ions.

$\frac{l_0}{l_{\text{standard}}}$ est le plus souvent supérieur à 0,05 et $\mathcal{E}(\delta)$ peut atteindre 20 ‰, c'est-à-dire plus de 100 fois l'erreur de reproductibilité de la mesure. Les résultats doivent être nécessairement corrigés, mais l'importance de cette correction ne permet plus d'être certain de la cohérence des mesures entre différents laboratoires.

Pour obtenir cette cohérence, il est indispensable d'opérer avec deux standards. Par exemple l'un voisin des plus fortes teneurs naturelles, l'autre voisin des plus faibles. Les mesures faites par interpolation seront cohérentes, mais les valeurs ainsi mesurées ne seront exactes que si les deux standards sont parfaitement définis comme le montre la relation :

$$\delta_{\text{éch}; st_1} = \frac{l_{\text{éch.}} - l_{st_1}}{l_{st_2} - l_{st_1}} \times \delta_{st_2, st_1} \quad (5)$$

Si on pouvait disposer d'eau absolument exempte de deutérium, le problème serait simple à résoudre, le standard (1) pouvant être obtenu par mélange de quantités connues de cette eau sans deutérium et d'eau standard (2). Mais des erreurs peuvent être introduites par la contamination au cours des manipulations d'eau artificiellement très appauvrie en deutérium. Pour les connaître nous avons mis au point une méthode de mesure du titre en deutérium de ces eaux très appauvries. Il ne s'agit pas de mesures à répéter fréquemment mais d'une série unique de déterminations effectuées avec le maximum de garanties.

I - PRINCIPE DE LA METHODE -

De ce qui précède nous voyons que le point principal consiste à connaître la réponse du spectromètre de masse pour un échantillon d'eau sans deutérium.

Une colonne à distiller est utilisée pour appauvrir en deutérium une eau ne contenant déjà que très peu de deutérium. La vapeur en haut de colonne

baigne le capillaire d'introduction de la ligne du spectromètre de masse (fig. 1). Un four à uranium placé entre ce capillaire et la source d'ions convertit quantitativement la vapeur d'eau en hydrogène.

La colonne à distiller est un tube vertical en pyrex de 50 cm de longueur et de 4 mm de diamètre intérieur. Un ballon de 50 cm³, à la partie inférieure, chauffé par une résistance, sert de bouilleur. A la partie supérieure un petit réfrigérant sert de condenseur. La température est réglée par un thermostat à ± 0,1°C. L'ensemble est protégé des échanges de chaleur avec l'extérieur par une enveloppe de polystyrène expansé. L'eau, soigneusement dégazée, est introduite dans le bouilleur par distillation complète d'un échantillon de 15 cm³.

Ce système présente plusieurs avantages :

- a) Il donne une séparation supérieure à 5.000 entre le haut et le bas de colonne de sorte que, en utilisant de l'eau de titre en deutérium voisin de 1 ppm, la vapeur en haut de colonne aura un titre très inférieur à 0,001 ppm, c'est-à-dire pratiquement nul, même en présence de fluctuations relativement importantes du facteur de séparation.
- b) Au cours du reflux, l'eau condensée entraîne vers le bouilleur les traces de deutérium contenues dans l'eau résiduelle qui peut éventuellement subsister sur les parois de verre en haut de colonne au début de l'expérience. En bas de la colonne, cette eau est diluée dans celle du bouilleur. Ainsi, en haut de colonne, la contamination est évitée et dans le bouilleur, elle élève le titre d'une quantité inférieure à 0,01 ppm.
- c) Le système est calculable et les paramètres de fonctionnement très bien connus.

La température de condensation est connue par la pression de condensation repérée elle-même par l'intensité du courant d'ions de masse 2, le spectromètre de masse fonctionnant comme manomètre. En maintenant cette température au voisinage de la température ambiante, on rend les échanges de chaleur autres que ceux du bouilleur et du condenseur pratiquement nuls. Le débit de vapeur est ainsi

parfaitement défini par la connaissance de la puissance délivrée dans la résistance chauffante.

La circulation des isotopes dans la colonne peut se calculer en fonction de paramètres assez bien connus : coefficients de diffusion dans la vapeur et dans le liquide, viscosités de la vapeur et du liquide. En opérant avec une eau de teneur en deutérium suffisamment élevée, il est possible de vérifier que le comportement réel de la colonne est bien voisin de celui que l'on peut calculer à priori et de définir le pouvoir séparateur de la colonne, et de le caractériser par un facteur numérique. Cette vérification faite, on peut, en reproduisant le même mode opératoire avec une eau très pauvre, estimer avec certitude que le fonctionnement est le même. Il est, en effet, indispensable de pouvoir distinguer avec sûreté si l'absence d'évolution des mesures au cours du temps est due à l'absence de deutérium dans l'eau ou au non fonctionnement de la colonne.

II - MESURES A EFFECTUER -

Soit C le rapport caractérisant le titre isotopique de l'eau initialement introduite dans la colonne*, la vapeur en équilibre avec cette eau a un rapport isotopique :

$$C_1 = \frac{C}{a} \tag{6}$$

Quand la colonne ne fonctionne pas, c'est cette vapeur qui entre dans le spectromètre de masse. Quand la colonne fonctionne, le rapport de la vapeur devient :

$$C_e = \frac{C}{n} \tag{7}$$

n étant le facteur de séparation de la colonne.

En supposant que l'appareil a une réponse l , fonction linéaire de C,

$$l_1 = a C_1 + l_0 \tag{8}$$

$$l_e = a C_e + l_0 \tag{8'}$$

* que nous appellerons rapport de l'eau, en abrégé

Si les fluctuations de l_0 sont négligeables :

$$C = K (l_1 - l_e) \quad (9) \quad \text{avec} \quad \frac{1}{K} = a \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{C}{n} \right) \quad (10)$$

les rapports isotopiques sont donc proportionnels à la différence des lectures faites sur le même échantillon, l'une quand la colonne est à l'arrêt, l'autre quand elle est à l'équilibre. Notons d'ailleurs que n étant grand, $\frac{1}{n}$ est très petit et les variations éventuelles de $\frac{1}{n}$ négligeables. Pour déterminer expérimentalement K , il suffit de faire deux mesures avec deux eaux dont la différence des rapports isotopiques est connue, (la seconde est préparée par mélange de quantités pesées de la première et d'eau lourde, son rapport isotopique sera de l'ordre de 150 ppm) et $K = \frac{\Delta C}{\Delta(l_1 - l_e)} \quad (11)$

Le rapport isotopique de l'eau appauvrie sera déterminé à partir de la mesure du couple de valeurs l_1 et l_e pour ces deux eaux. Le mode opératoire doit être le même dans les deux cas, pour le préciser nous avons à déterminer :

- a) les meilleures conditions de marche de la colonne (n maximum),
- b) le temps de mise à l'équilibre de la colonne,
- c) l'ordre de grandeur des fluctuations de l_0 .

III - DEFINITION DES MEILLEURES CONDITIONS DE MARCHE DE LA COLONNE -

Pour assurer la mise en marche de la colonne, on opère de la manière suivante : l'isolant thermique est enlevé et le bouilleur est fortement chauffé (environ 20 W) jusqu'à ce qu'une colonne d'eau de quelques centimètres de hauteur parcourt la colonne sur toute sa longueur. Le chauffage est arrêté et l'eau redescend en mouillant la paroi du tube. On peut s'assurer que le film est bien parfait à ce que l'aspect laiteux du tube qui est intérieurement dépoli a complètement disparu sur toute la surface. L'isolant thermique est alors remis en place et le chauffage réglé à la valeur choisie.

Avec ce mode opératoire, nous n'avons jamais observé d'échecs dans le démarrage de la distillation. Dès que le film est formé, le titre de la vapeur

décroit rapidement, cette décroissance est particulièrement facile à suivre avec une eau de teneur naturelle ou enrichie en deutérium. Le rapport isotopique de la vapeur en haut de colonne décroît jusqu'à une valeur limite qui est fonction de la puissance de chauffage. C'est en fonction de ce paramètre que nous avons étudié le fractionnement isotopique donné par la colonne pour en déterminer les meilleures conditions de marche.

Pour faciliter les mesures une eau de rapport isotopique égal à 7285 ± 5 ppm est utilisée. Les relations (8) et (8') montrent que le rapport $\frac{l_1 - l_0}{l_e - l_0}$ est égal au rapport des concentrations de la vapeur d'eau en bas et

haut de colonne lorsque la distillation atteint l'équilibre. Une expérience préliminaire avec une eau très pauvre en deutérium permet d'estimer l_0 . En

outre la relation $\alpha^m = \frac{l_1 - l_0}{l_e - l_0}$ permet de calculer m , nombre de plateaux théoriques de la colonne, à partir des rapports des concentrations isotopiques en bas et haut de colonne et de α , facteur de fractionnement isotopique élémentaire à la température où s'effectue la distillation. Pour différentes puissances de chauffage les valeurs expérimentales obtenues sont réunies dans le tableau (1).

Dans le cas où le taux de reflux est infini et pour une colonne à distiller sans remplissage, analogue à celle utilisée ici, THURKAUF (1942) a exprimé le nombre de plateaux théoriques m en fonction de la longueur de la colonne L , de la constante de diffusion dans la vapeur D , de la vitesse moyenne ascendante de la vapeur v et du rayon a de la colonne par la relation :

$$m = \frac{2 DL}{va^2} \quad (12)$$

Cette relation est valable pour des vitesses de circulation de la vapeur au moins deux fois plus grandes que celle qui donnerait un fractionnement maximum. La formule (12) ne tient pas compte des effets dus à la diffusion dans le film liquide ni de la vitesse de ce film. La vitesse ascendante moyenne de la vapeur peut être estimée à partir de la quantité d'eau évaporée par seconde, de la pression qui règne dans la colonne et de sa section. Les valeurs de m calculées à partir de la relation (12) sont réunies dans le tableau (1).

T A B L E A U (1)
EFFICACITE DE LA COLONNE EN FONCTION
DE LA PUISSANCE DE CHAUFFAGE

Puissance de chauffage (watt)	7	4,6	3,1	1,5	0,56	0,33	0,22	0
lectures du spectromètre de masse l_e (ppm)	1270	670	250	31,6	13,20	11,60	11,90	$l_1 =$ 5550
$l_e - l_o$ ($l_o = 11$ ppm)	1259	659	239	20,6	2,20	0,60	0,90	$l_1 - l_o =$ 5539
$R = \frac{l_1 - l_o}{l_e - l_o}$	4,4	8,4	23,2	269	2520	9240	6160	
m expérimental	21	30	44	78	110	128	122	
m calculé à partir de (12)	15	22	33	68	Domaine où l'expression (12) n'est pas valable			

L'ensemble de ces résultats montre que :

- a) le fonctionnement de la colonne correspond bien à ce qu'il est possible de prévoir qualitativement à partir de la relation (12) ; notamment, pour des puissances de chauffage supérieures à 1 watt, le nombre de plateaux théoriques est inversement proportionnel à la puissance de chauffage.
- b) l'efficacité maximum de la colonne est obtenue pour une puissance de chauffage voisine de 0,3 watt.
- c) dans les conditions optima, il existe un rapport supérieur à 5.000 entre les concentrations des vapeurs en bas et haut de colonne.

IV - ETUDE DE LA MISE EN EQUILIBRE DE LA COLONNE -

La distillation s'effectuant aux conditions optima définies au paragraphe précédent, la mise à l'équilibre de la colonne est suivie avec une eau de teneur naturelle. Sur la figure (2) sont représentées les décroissances observées en fonction du temps. La teneur initiale mesurée est égale à environ 113,5 ppm. Dans la période initiale du fonctionnement de la colonne, l'abaissement du titre de la vapeur dépend d'une manière sensible, des quantités d'eau présentes dans le condenseur après l'engorgement, mais, malgré ces écarts, on constate avec une bonne reproductibilité que 99 % du deutérium présent initialement dans la vapeur disparaît en trois heures, la valeur limite lue étant environ 12,5 ppm. Avec une eau de teneur inférieure à 2 ppm, la valeur limite atteinte à l'équilibre est identique, aux erreurs de mesure près, qui sont dues essentiellement aux fluctuations de l_o au cours du temps, comme nous le verrons au paragraphe suivant.

V - FLUCTUATIONS DE l_o -

L'indication donnée par le spectromètre de masse quand on introduit de la vapeur d'eau sans deutérium n'est pas constante.

Les ions de masse 3 sont HD^+ et H_3^+ . Les ions HD^+ sont présents même si l'échantillon analysé ne contient pas de deutérium, car il y a toujours de

l'hydrogène résiduel dans le spectromètre de masse. L'étuvage ou l'augmentation de la vitesse de pompage n'apporte pas d'améliorations décisives. En effet la plus grande partie de cet hydrogène résiduel provient de la source d'ions elle-même. Pour limiter l'importance relative de ces ions on peut songer à augmenter la pression due à l'échantillon mais ce sont alors les ions H_3^+ qui deviennent trop importants. Avec notre appareillage, les conditions optima sont à peu près les suivantes :

$$\begin{aligned} H_2^+ &= 4 \times 10^{-9} \text{ A} \\ H_3^+ &= 9 \times 10^{-14} \text{ A} \\ HD^+ \text{ résiduel} &= 0,5 \cdot 10^{-14} \text{ A.} \end{aligned}$$

A ceci s'ajoute la dérive de l'amplificateur du courant d'ions de masse 3 qui est d'environ $0,1 \cdot 10^{-14}$ A. Comme il n'est pas possible d'effectuer simultanément la mesure de l_0 et la mesure du titre initial de la vapeur l_1 , il est nécessaire d'étudier expérimentalement de quelle façon varie l_0 au cours du temps pour préciser le mode opératoire. Pour étudier les variations de l_0 , la colonne est laissée en fonctionnement pendant des durées de l'ordre de 12 à 50 heures. Les résultats indiqués sur la figure (3) couvrent une période de 15 heures et ils sont obtenus pendant la distillation à l'équilibre de deux eaux dont les teneurs en deutérium sont environ 150 ppm et 2 ppm. Chaque point représente la moyenne de cinq mesures effectuées à intervalles de 10 minutes. Les écarts extrêmes sont de 0,1 ppm. La différence observée entre les valeurs moyennes de l_0 pour les deux expériences qui se sont déroulées à une semaine d'intervalle, est due à une dérive lente de la contribution des ions HD^+ résiduels et (ou) à une dérive de l'amplificateur du courant d'ions de masse 3. En pratique si un intervalle de quelques heures seulement sépare les mesures de l_1 et l_0 , les fluctuations de l_0 seront faibles et les différences $l_1 - l_0$ auront une reproductibilité meilleure que 0,1 ppm. Ainsi, dans le cas de l'eau la plus pauvre, cette reproductibilité est meilleure que 0,05 ppm (cf. tableau 2).

VI - Mode opératoire

Il faut mesurer les couples de valeurs l_1 et l_0 pour au moins deux eaux dont la différence des rapports isotopiques est connue. Le mode opératoire étant le même pour chaque eau.

Le cycle des mesures se déroule de la manière suivante : pour mesurer l_1 , l'isolant thermique de la colonne et du bouilleur est enlevé. La colonne et le condenseur sont chauffés sur toute leur longueur nettement au-dessus de la température ambiante pour éviter les condensations, le bouilleur étant alors le point le plus froid. On mesure la teneur de la vapeur en équilibre avec l'eau du bouilleur. La température de celui-ci est variée dans un domaine limité autour de celle où est placé le condenseur lorsque la colonne est en fonctionnement. Ainsi l_1 et l_0 se rapportent toujours à la même intensité du pic de masse 2, égale à $4,2 \cdot 10^{-9}$ A et l'influence de la température sur α est supprimée. Après avoir mesuré l_1 , on amorce la colonne selon le processus décrit plus haut et l'on suit la décroissance du titre de la vapeur en tête de colonne. Les valeurs obtenues après 4 heures de distillation constituent la mesure de l_0 ; en effet, après ce laps de temps, la vapeur ne contient pratiquement plus de deutérium. Pour l'eau appauvrie l_0 est égal à l_1 à mieux que 0,01 ppm. Après destruction de l'équilibre de distillation par refroidissement du bouilleur à la température de l'azote liquide, puis retour à la température ambiante, il est alors possible de recommencer une autre série de mesures de l_1 . Comme il est apparu que les fluctuations de l'appareil avaient un cycle journalier, les perturbations étant nettement plus importantes dans la matinée, les valeurs de l_1 sont mesurées l'après-midi, puis la distillation amorcée en fin de journée se poursuit la nuit, on compare à cette valeur de l_1 la valeur de l_0 obtenue dans la soirée après 4 heures de distillation, la valeur de l_0 mesurée le lendemain en début d'après-midi est comparée à la valeur suivante de l_1 . Les mesures ont été faites pour 4 eaux dont les différences des teneurs isotopiques par rapport à la plus pauvre étaient connues. Les rapports isotopiques de ces eaux étaient les suivants :

- eau 1 : C_1 inconnu
- eau 2 : $C_2 = C_1 + 5,68 \pm 0,02$ ppm
- eau 3 : $C_3 = C_1 + 9,58 \pm 0,02$ ppm
- eau 4 : $C_4 = C_1 + 144,1 \pm 0,1$ ppm.

L'eau 4 a été fabriquée par mélange de quantités pesées de l'eau 1 et d'eau lourde, les eaux 2 et 3 par mélange de quantités pesées des eaux 1 et 4.

Nous avons appliqué notre méthode pour déterminer les rapports isotopiques des trois eaux pauvres 1, 2 et 3.

VII - Description du dispositif de mesure -

Le spectromètre de masse proprement dit a déjà été décrit par ailleurs, NIEF (1959). Ces essais ont été facilités par l'utilisation d'un dispositif de mesure numérique des courants d'ions, qui permet de faire des mesures à intervalles réguliers, pendant de grandes périodes de temps, sans intervention d'opérateur, et possède une sensibilité meilleure que 0,01 ppm.

La tension de sortie de chaque amplificateur est appliquée à un circuit électronique qui donne une impulsion chaque fois que $\int Vdt$ atteint une valeur étalon. Ainsi le nombre d'impulsions délivré par ce circuit dans un intervalle de temps est proportionnel à la charge électrique reçue par le collecteur pendant cet intervalle de temps.

Les impulsions de l'amplificateur de courant de masse 2 sont appliquées à une échelle programmeuse E_1 , celles de l'amplificateur de masse 3 à une échelle E_2 .

Un signal ouvre simultanément les portes des deux échelles E_1 , E_2 . Quand l'échelle E_1 est pleine, par exemple quand elle a compté 10^6 impulsions, elle ferme la porte de l'échelle E_2 . L'indication de l'échelle E_2 est alors proportionnelle au rapport des quantités d'électricité reçues par les deux collecteurs. Ce dispositif permet donc d'intégrer les fluctuations de courant pendant des périodes de temps aussi longues qu'on le désire, sans introduire de constante de temps supplémentaire dans le circuit de mesure.

En outre, les impulsions de l'amplificateur de masse 2 sont appliquées à une échelle E_3 dont l'ouverture et la fermeture de la porte sont commandées par une horloge. L'indication de l'échelle E_3 est donc proportionnelle au courant des ions de masse 2.

Une imprimante transcrit directement les indications de toutes les échelles quand le cycle de mesure est terminé.

Avec ce système, on peut faire varier très simplement dans de larges limites la durée et la cadence de mesure, d'une fraction de seconde à plusieurs heures.

VIII - RESULTATS -

Les résultats obtenus sont réunis dans les tableaux (2), (3) et (4). Pour calculer K, nous avons fait la moyenne des valeurs $(\mathcal{L}_1 - \mathcal{L}_e)_{1, 2, \text{ ou } 3}$ qui n'intervient que comme un terme correctif dans la formule

$$K = \frac{\Delta C}{(\mathcal{L}_1 - \mathcal{L}_e)_4 - (\mathcal{L}_1 - \mathcal{L}_e)_{1, 2 \text{ ou } 3}}$$

T A B L E A U (2)
DETERMINATION DU TITRE DE L'EAU 1

$(l_i - l_e)_4$	$(l_i - l_e)_1$	$\frac{144,11}{(l_i - l_e)_4 - (l_i - l_e)_1 \text{ moyen}} = K$	$C_1 = K_{\text{moyen}} \times (l_i - l_e)_1$
122,02 - 11,65 = 110,37	12,92 - 11,63 = 1,29	1,321 ₃	1,70
122,02 - 11,70 = 110,32	12,92 - 11,62 = 1,30	1,321 ₉	1,71
122,08 - 11,32 = 110,76	12,78 - 11,46 = 1,32	1,316 ₆	1,74
122,08 - 11,04 = 111,04	12,17 - 10,91 = 1,26	1,313 ₂	1,66
121,85 - 11,15 = 110,70	12,17 - 10,91 = 1,26	1,317 ₃	1,66
121,85 - 10,93 = 110,92	12,24 - 10,96 = 1,28	1,314 ₆	1,68
121,80 - 10,91 = 110,89	12,24 - 10,90 = 1,34	1,315 ₀	1,76
121,80 - 10,84 = 110,96	12,49 - 11,17 = 1,32	1,314 ₂	1,74
121,83 - 10,78 = 111,05	$(l_i - l_e)_1 \text{ moyen} =$ 1,29 ₆	1,313 ₁	
		K moyen = 1,316 ₄	$C_1 = 1,71 \pm 0,03 \text{ ppm}$

T A B L E A U (3)
DETERMINATION DU TITRE DE L'EAU 2

$(l_1 - l_e)_4$	$(l_1 - l_e)_2$	138,43	$C_2 = K_{\text{moyen}} \times (l_1 - l_e)_2$
		$(l_1 - l_e)_4 - (l_1 - l_e)_2$ moyen	
110,37	17,10 - 11,63 = 5,47	1,321 ₂	7,20
110,32	17,10 - 11,60 = 5,50	1,321 ₈	7,24
110,76	16,70 - 11,20 = 5,50	1,316 ₄	7,24
111,04	17,05 - 11,38 = 5,67	1,312 ₈	7,46
110,70	17,05 - 11,32 = 5,73	1,317 ₁	7,54
110,92	17,08 - 11,64 = 5,44	1,314 ₃	7,16
110,89	16,90 - 11,18 = 5,72	1,314 ₆	7,53
110,96	16,73 - 11,13 = 5,60	1,313 ₈	7,37
111,05	16,95 - 11,40 = 5,55	1,312 ₇	7,30
	16,95 - 11,28 = 5,67		7,46
	$(l_1 - l_e)_2$ moyen = 5,59	K moyen = 1,316 ₁	C_2 moyen = 7,35 ± 0,09

T A B L E A U (4)

DETERMINATION DU TITRE DE L'EAU 3

$(l_i - l_e)_4$	$(l_i - l_e)_3$	$\frac{134,53}{(l_i - l_e)_4 - (l_i - l_e)_3 \text{ moyen}} = K$	$C_3 = K \text{ moyen} \times (l_i - l_e)_3$
110,37	19,84 - 11,39 = 8,45	1,321 ₀	11,12
110,32	19,83 - 11,39 = 8,44	1,321 ₆	11,10
110,76	19,98 - 11,46 = 8,52	1,316 ₀	11,21
111,04	19,98 - 11,39 = 8,59	1,312 ₄	11,30
110,70	19,92 - 11,30 = 8,62	1,316 ₇	11,34
110,92	19,87 - 11,30 = 8,57	1,313 ₉	11,28
110,89		1,314 ₃	
110,96		1,313 ₄	
111,05		1,312 ₂	
	$(l_i - l_e)_{\text{moyen}} = 8,53$	$K \text{ moyen} = 1,315,7$	$C_3 = 11,23 \pm 0,08 \text{ ppm}$

On constate que le coefficient K, qui est le coefficient de sensibilité du dispositif de mesure, évolue très peu d'un jour à l'autre.

Pour les eaux 1, 2 et 3 nous obtenons respectivement les rapports isotopiques :

$$\begin{aligned}C_1 &= 1,71 \pm 0,03 \text{ ppm} \\C_2 &= 7,35 \pm 0,09 \text{ ppm} \\C_3 &= 11,23 \pm 0,08 \text{ ppm.}\end{aligned}$$

En utilisant pour C_1 , la valeur 1,71 ppm, il est possible de calculer les rapports isotopiques des eaux 2 et 3 pour les comparer aux valeurs obtenues par notre méthode :

$$\begin{aligned}C'_2 &= 1,71 + 5,68 = 7,39 \\C'_3 &= 1,71 + 9,58 = 11,29\end{aligned}$$

L'accord constaté entre les valeurs des C et C' montre que la méthode de distillation permet de mesurer sans ambiguïté de très faibles écarts de concentrations qui se traduisent pour l'eau 1 par des petits écarts $(d_i - d_e)_1$. Le résultat important est bien entendu la valeur obtenue pour le rapport isotopique de l'eau 1, il est égal à $1,71 \pm 0,03$ ppm. Cette eau, dont nous disposons au laboratoire d'une quantité d'environ 4 litres, est l'étalon primaire à partir duquel il est possible de définir les rapports isotopiques d'eaux naturelles. Nous avons ainsi déterminé le rapport isotopique d'une eau servant de standard de laboratoire, les résultats sont décrits dans le paragraphe suivant.

IX - DETERMINATION DU RAPPORT ISOTOPIQUE D'UNE EAU NATURELLE PAR COMPARAISON

à DES ETALONS SECONDAIRES -

Une série d'étalons secondaires de rapports isotopiques compris entre 88,67 ppm et 167,44 ppm est fabriquée par mélanges de quantités pesées d'eau légère 1, dont le titre en deutérium défini ci-dessus est égal à $1,71 \pm 0,03$ ppm et d'eau lourde dont le titre, déterminé par spectroscopie infra-rouge, CECCALDI (1964), est égal à $0,99850 \pm 0,00002$.

Dans le calcul des titres il est tenu compte des compositions isotopiques en oxygène de ces deux eaux ; elles sont déterminées par la méthode classique d'équilibre isotopique avec CO₂ et analyse au spectromètre de masse. Les étalons secondaires sont fabriqués par mélange de l'eau 1 et d'une eau intermédiaire, faite elle-même à partir de l'eau 1 et d'eau lourde, dont le titre est de l'ordre de 10.000 ppm ; ceci pour garder un rapport des quantités d'eaux mélangées de l'ordre de 100 et conserver une bonne précision sur les pesées.

A partir de deux eaux "intermédiaires", deux séries de 4 et 6 étalons secondaires ont été préparées.

Pour définir le rapport isotopique de notre standard de laboratoire, nous l'avons comparé, par analyse au spectromètre de masse, à chacun des étalons secondaires. Le dispositif de mesure décrit au paragraphe VII est utilisé. Chaque écart est mesuré au moins trois fois. L'écart absolu est obtenu en multipliant l'écart lu par le coefficient de sensibilité de l'appareil ; ce dernier est déterminé par l'analyse de deux eaux dont la différence des rapports isotopiques est connue, Les résultats sont donnés dans le tableau 5.

T A B L E A U (5)
DETERMINATION DU RAPPORT ISOTOPIQUE
DU STANDARD DE LABORATOIRE (EAU NATURELLE)

Rapports isotopiques calculés des étalons secondaires-en ppm-	Ecart absolu (D/H) standard - (D/H) étalon secondaire - en ppm (Mesurés)	Rapport isotopique du standard de laboratoire (col. 1 + col. 2) en ppm	Eau intermédiaire utilisée pour la fabrication de l'étalon secondaire - (1) ou (2) -
88,67	57,63	146,30	(1)
92,21	54,17	146,38	(2)
106,32	39,97	146,29	(2)
115,38	30,89	146,27	(1)
130,98	15,24	146,22	(2)
135,06	11,24	146,30	(1)
140,14	6,15	146,29	(1)
151,18	- 4,93	146,25	(2)
166,52	- 20,16	146,36	(1)
167,44	- 21,16	146,28	(1)
		valeur moyenne : 146,29 ± 0,03	

Ainsi la valeur du rapport isotopique du standard de laboratoire à définir est égale à $146,29 \pm 0,03$ ppm. Ce résultat appelle les commentaires suivants :

- 1) La très faible dispersion des résultats montre que la technique de fabrication des étalons secondaires est reproductible. On ne décèle pas de différence entre les étalons préparés à partir des deux eaux intermédiaires différentes. La précision de la méthode est essentiellement celle des pesées, elle entraîne une erreur relative inférieure à $2 \cdot 10^{-4}$.
- 2) Dans le domaine des concentrations étudiées, les lectures du spectromètre de masse sont bien une fonction linéaire des concentrations.
- 3) Avec le dispositif de mesure utilisé, les écarts entre les rapports isotopiques sont mesurés avec une reproductibilité meilleure que 0,04 ppm, même pour des écarts voisins de 60 ppm.

XI - CONCLUSION -

La méthode que nous avons développée pour le dosage isotopique de l'hydrogène d'eaux très pauvres en deutérium repose sur l'utilisation d'une colonne à distiller montées directement sur la ligne d'introduction du spectromètre de masse. Ce dernier est muni d'un dispositif de mesure des rapports isotopiques dont la sensibilité est meilleure que 0,01 ppm.

Entre autres avantages, la colonne utilisée permet d'obtenir un coefficient de séparation élevé, supérieur à 5.000, de sorte qu'il est possible de mesurer la réponse du spectromètre de masse pour une vapeur contenant moins de 0,001 ppm de deutérium. Cette méthode a été appliquée pour déterminer les rapports isotopiques de trois eaux pauvres. Les résultats obtenus permettent d'attribuer à la plus pauvre d'entre elles une teneur absolue en deutérium égale à $1,71 \pm 0,03$ ppm. Cette eau constitue l'étalon primaire que nous avons utilisé pour déterminer le rapport isotopique d'une eau naturelle servant de standard du laboratoire.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier Mme G. MONDET pour le soin extrême avec lequel elle a mené à bien ces mesures, et Mr. P. LOHEZ qui a mis au point le dispositif automatique de mesure des rapports isotopiques.

REFERENCES

CECCALDI M. (1964),
Détermination du titre absolu des mélanges H_2O-D_2O par augmentation de la
sensibilité des mesures par absorption infra-rouge.
Rapport C.E.A. - R.2441 - Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, France.

NIEF G. and BOTTER R. (1959)
Mass spectrometric analysis of simple hydrogen compounds.
Advances in Mass Spectrometry - Edited by Waldron, Pergamon Press, 515-525.

THURKAUF M. und KUHN W. (1942)
Die Bedeutung des Rücklaufverhältnisses bei der Distillation.
Chimia 14, 6, 212-217.

Manuscrit reçu le 5 septembre 1968

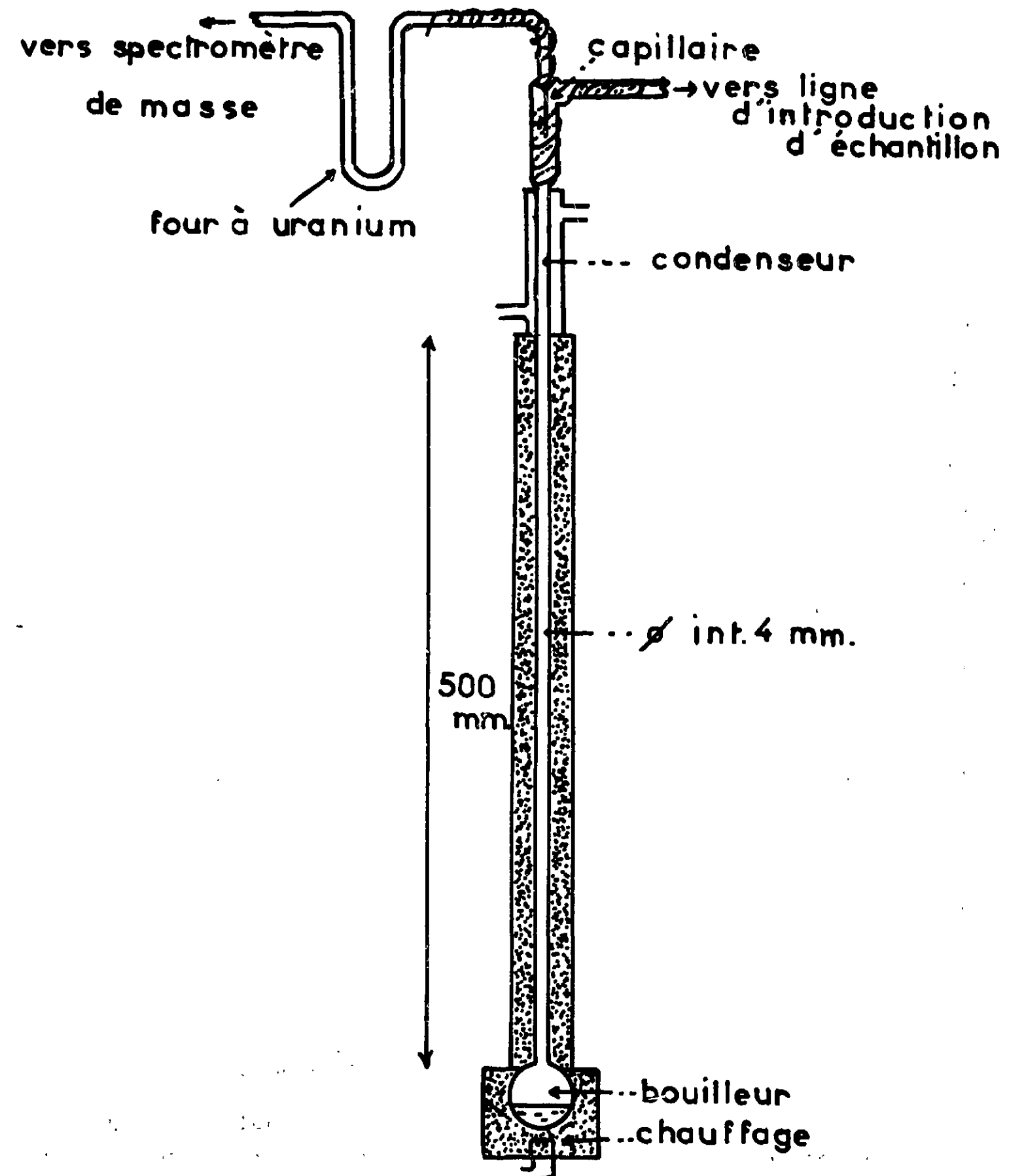


Figure 1 - Dispositif expérimental.

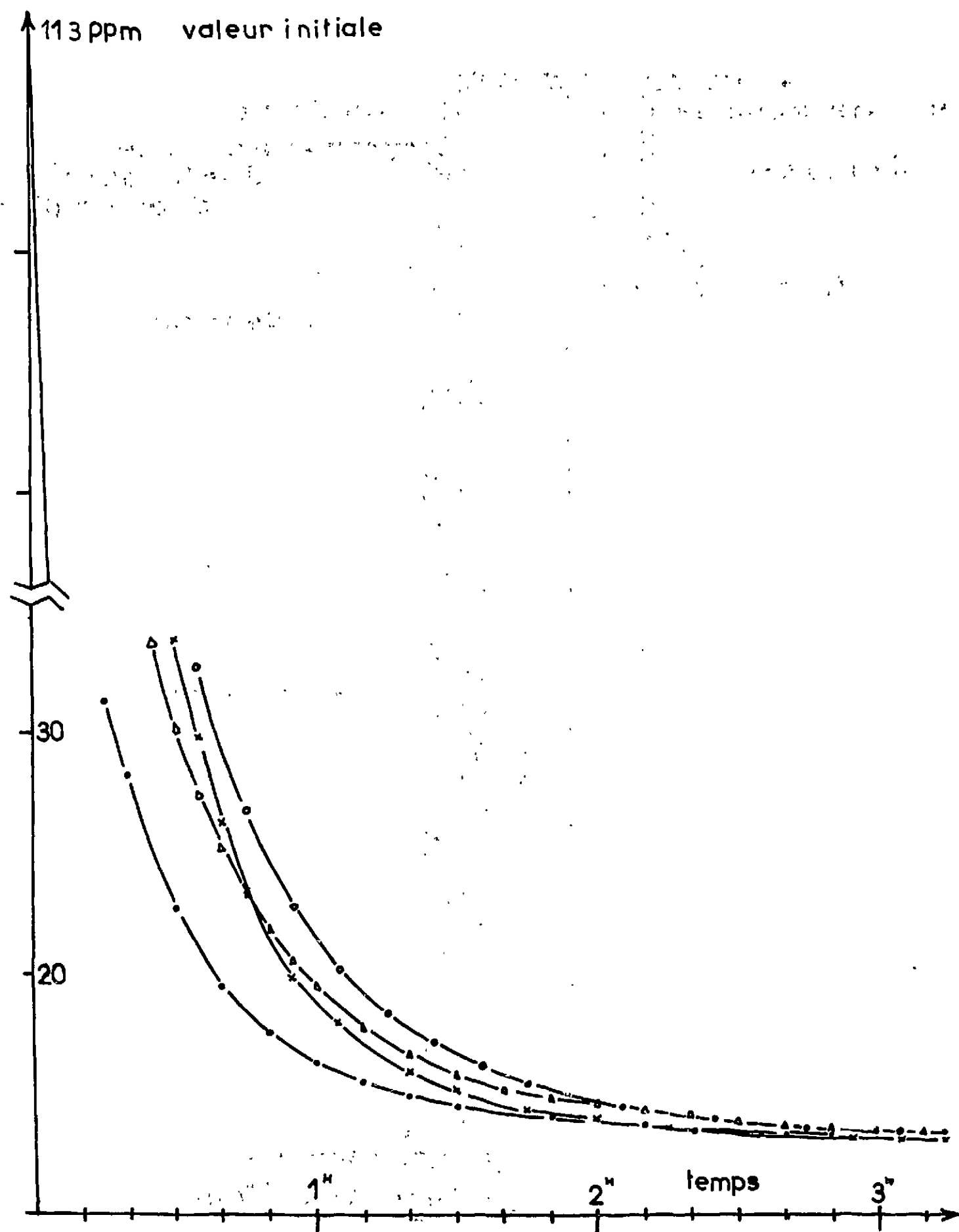


Figure 2 - Mise à l'équilibre de la colonne.

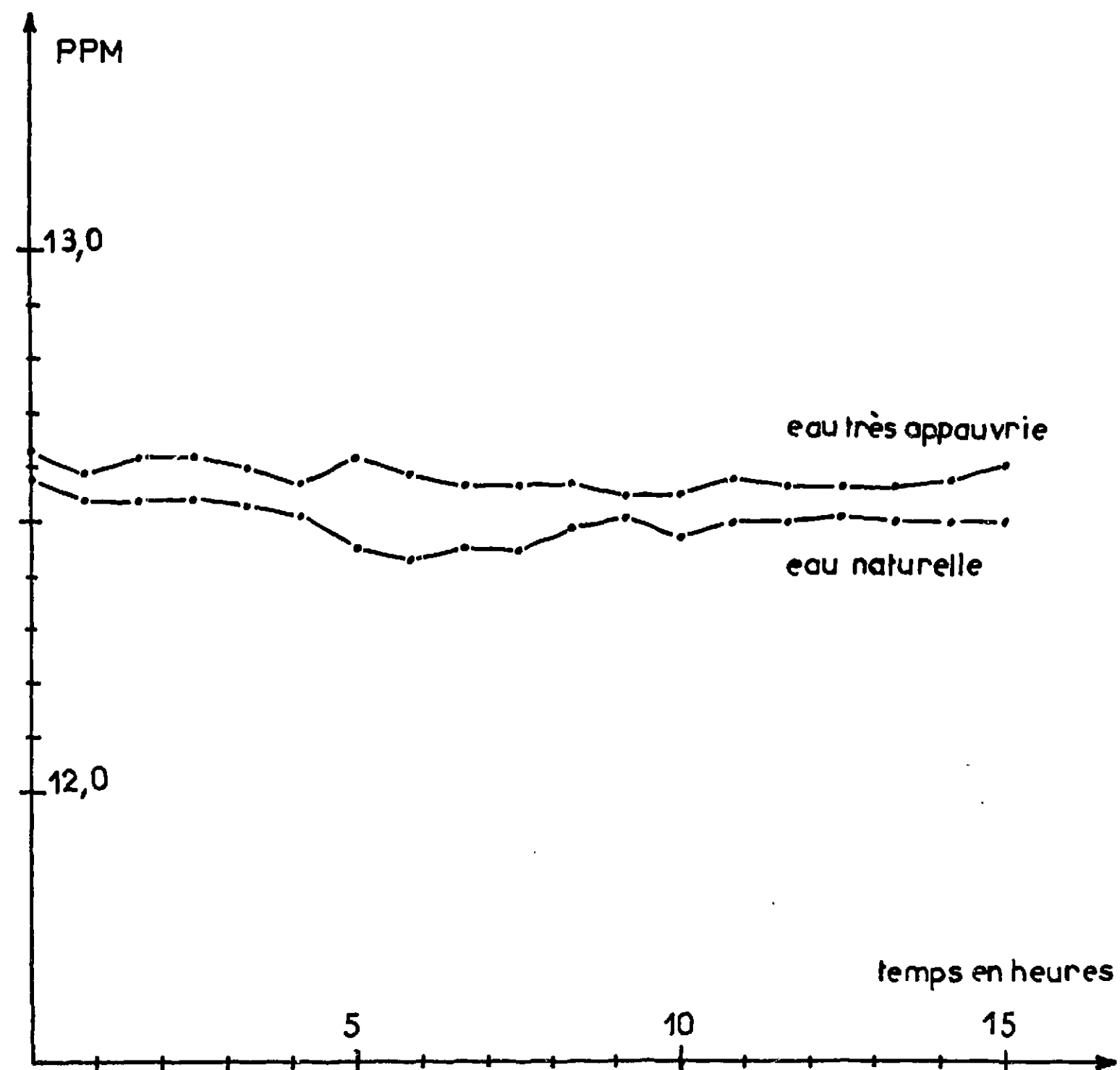


Figure 3 - Variations de l_0 .

FIN