

CEA 2308 - DELVALLE P.

ETUDE D'UN APPAREILLAGE DE MICROSUBLIMATION AVEC ENTRAINE-
MENT DES VAPEURS PAR POMPAGE ET APPLICATION A L'ANALYSE
DES PRODUITS FLUORÉS (1963)

Sommaire. - L'analyse par microsublimation présente un intérêt certain tant au point de vue qualitatif que quantitatif. Nous avons mis au point un appareillage automatique d'analyse par microsublimation pour l'analyse des produits fluorés (ClF_3 , HF, UF_6 , etc.) mais il ne s'agit que de l'application à un cas particulier d'une méthode ayant un champ d'applications bien plus vaste.

Nous exposons tout d'abord les conditions les plus favorables au bon fonctionnement d'un tel appareil. Ces conditions sont l'emploi d'un détecteur linéaire et indépendant de la nature du gaz, l'écoulement des vapeurs sublimées en régime moléculaire et enfin un réchauffage reproductible et linéaire du piège séparateur.

L'appareil ainsi réalisé présente l'avantage d'effectuer une analyse quelconque sans étalonnage préalable. Il permet en outre d'identifier aisément un corps inconnu par la détermination de sa courbe de tension de vapeur et de sa masse moléculaire.

./.

CEA 2308 - DELVALLE P.

STUDY OF A MICRO-SUBLIMATION APPARATUS WITH REMOVAL OF
THE VAPOURS BY PUMPING ; APPLICATION TO THE ANALYSIS OF
FLUORINATED PRODUCTS (1963)

Summary. - Microsublimation analysis presents definite advantages both from the qualitative and quantitative points of view. An automatic microsublimation analysis apparatus has been developed for the analysis of fluorinated products (ClF_3 , HF, UF_6 , etc.) but this is only one particular application of a method which has a far wider field of possible applications.

We give first the most favorable conditions for the operation of such an apparatus. These conditions are the use of a detector which is linear and independent of the nature of the gas, the flow of the sublimed vapours in the conditions of molecular flow, and finally a reproducible and linear re-heating of the separating trap.

The apparatus thus built has the advantage of yielding any analysis without prior calibration. It also makes possible the easy identification of an unknown product by the determination of its vapour pressure curve and its molecular weight.

L'analyse des produits fluorés au moyen de cet appareil a montré
que les résultats expérimentaux sont conformes aux prévisions.

The analysis of fluorinated products with this apparatus has
shown that the experimental results agree well with what is expected.

PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

**ETUDE D'UN APPAREILLAGE
DE MICROSUBLIMATION AVEC ENTRAINEMENT
DES VAPEURS PAR POMPAGE ET APPLICATION
A L'ANALYSE DES PRODUITS FLUORES**

par

P. DELVALLE*

Rapport C.E.A. n°2308

CENTRE D'ETUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY

DEPARTEMENT DE PHYSICO-CHIMIE

Service des Etudes de Séparation des Isotopes de l'Uranium
Section de l'Etude des Barrières et de l'Hexafluorure d'Uranium

ETUDE D'UN APPAREILLAGE DE MICROSUBLIMATION
AVEC ENTRAINEMENT DES VAPEURS PAR POMPAGE
ET APPLICATION A L'ANALYSE DES PRODUITS FLUORES

par

P. DELVALLE

ETUDE D'UN APPAREILLAGE DE MICROSUBLIMATION AVEC ENTRAINEMENT DES VAPEURS PAR POMPAGE ET APPLICATION A L'ANALYSE DES PRODUITS FLUORES

GENERALITES SUR LA METHODE

Nos premiers travaux (1) ont montré que cette méthode analytique présentait un grand intérêt dans l'analyse des gaz condensables. Rappelons tout d'abord que l'analyse par microsublimation telle que nous l'avons envisagée consiste à condenser à température aussi basse que possible une très petite quantité (de l'ordre de $2 \text{ à } 5 \cdot 10^{-6}$ mol-gramme) du produit à analyser. On réchauffe ensuite progressivement cet échantillon en mesurant la pression de sublimation des différents constituants et en entraînant d'une façon continue les vapeurs formées soit par pompage, soit au moyen d'un courant gazeux non condensable. Dans le cas général chaque constituant du mélange se volatilise séparément en suivant l'équation de Nernst qui le régit et la pression du produit sublimé croît régulièrement jusqu'au moment où le dernier cristal de ce constituant se volatilise. Les vapeurs étant éliminées au fur et à mesure de leur formation la pression de vapeur revient alors rapidement au zéro. Chaque constituant forme ainsi un pic de sublimation dont l'importance dépend de sa concentration dans le mélange analysé.

L'appareillage est constitué de trois parties principales : un système introducteur permettant d'introduire dans l'appareillage un échantillon connu ; un système séparateur permettant de condenser l'échantillon à analyser et de le réchauffer ensuite progressivement, un détecteur permettant de déterminer la pression de sublimation. Nous n'étudierons dans les pages suivantes que le cas de la microsublimation avec entraînement des vapeurs par pompage.

CONDITIONS EXPERIMENTALES POUR LA MICROSUBLIMATION AVEC ENTRAINEMENT DES VAPEURS PAR POMPAGE

Un tel appareillage est schématisé sur la figure I et comprend les trois parties principales suivantes : le système introducteur composé de deux vannes V_1 et V_2 délimitant le volume d'introduction, le système séparateur C constitué par un piège que l'on peut

réchauffer par un moyen quelconque (chauffage électrique ou courant gazeux par exemple) et enfin le détecteur D séparé du groupe de pompage primaire ou secondaire par un étranglement E limitant la vitesse de pompage.

Les conditions expérimentales les plus favorables à l'étude de cette méthode sont :

1. l'écoulement des vapeurs en régime moléculaire au niveau de l'étranglement,
2. l'emploi d'un détecteur indépendant de la nature du gaz et linéaire c'est-à-dire tel que la déviation de l'enregistreur potentiométrique soit proportionnelle à la pression,
3. un réchauffement du produit condensé reproductible et aussi linéaire que possible en fonction du temps.

La première condition a été adoptée car l'écoulement en régime moléculaire est régi par l'équation

$$\frac{d n_i}{dt} = k_i \Delta P \quad (1)$$

où $d n_i$ est le nombre de molécules grammes du constituant i qui s'écoulent pendant le temps dt par l'étranglement conduisant au groupe de pompage.

ΔP est la différence de pression existant de part et d'autre de l'étranglement

k_i est une constante dépendant de la nature du gaz.

Le débit $\frac{d n_i}{dt}$ étant directement proportionnel au ΔP existant de part et d'autre de l'étranglement, la mesure de la différence de pression ΔP sera donc une mesure de débit. Or le nombre de molécules grammes n_i du composant i introduit dans l'appareillage et passant par l'étranglement conduisant au pompage au moment du réchauffage est

$$n_i = \int_0^{\infty} \frac{d n_i}{dt} dt \quad (2)$$

En régime moléculaire nous pouvons écrire

$$n_i = \int_0^{\infty} k_i \Delta P dt \quad (3)$$

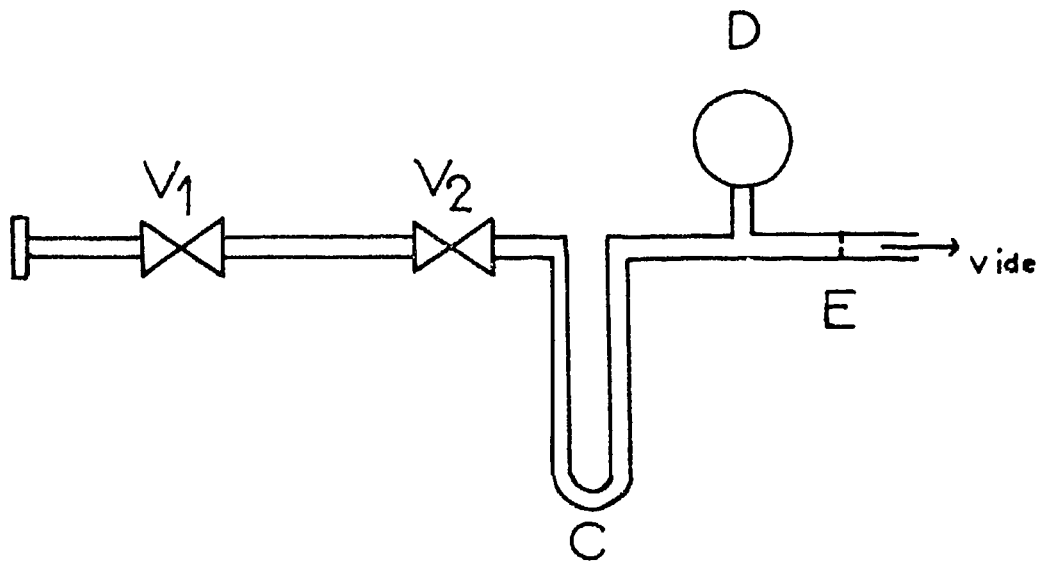
Si le détecteur permettant la mesure de ΔP est linéaire, c'est-à-dire si la déviation H de l'enregistreur potentiométrique est proportionnelle à ΔP nous pouvons écrire :

$$n_i = k_i' \int_0^{\infty} H dt = \frac{k}{\sqrt{I}} S_i \quad (4)$$

où k_i' et k sont des constantes, S_i la surface du pic enregistré et I la masse moléculaire du composant i .

Un détecteur linéaire et un écoulement des vapeurs en régime moléculaire permettent donc d'obtenir des pics dont la surface est proportionnelle à la quantité introduite.

Schéma de principe d'un appareillage de microsublimation avec entrainement des vapeurs par pompage.



- $V_1 - V_2$. volume d'introduction
- C . système séparateur
- D . détecteur
- E . étranglement

- Fig. 1 -

La composition d'un mélange est très facile à déterminer lorsque les deux conditions sont remplies.

Soit : $S_a, S_b, \dots S_i \dots S_n$ les surfaces des pics des constituants $a, b, \dots i \dots n$ et $A, B, \dots I \dots M$ leurs masses moléculaires. La fraction molaire N_i du constituant i dans le mélange considéré est donnée par la relation suivante :

$$N_i = \frac{S_i/\sqrt{I}}{S_a/\sqrt{A} + S_b/\sqrt{B} + \dots + S_i/\sqrt{I} + \dots + S_n/\sqrt{M}} \quad (5)$$

Cette relation se déduit directement de la relation (4). Il suffit donc de connaître les masses moléculaires des constituants en présence et la surface des pics pour déterminer la composition d'un mélange et ceci sans étalonnage préalable.

Dans le cas où l'on désire, pour une question de rapidité de dépouillement des spectres, utiliser les hauteurs de pic, la troisième condition devient nécessaire car la hauteur du pic devient ainsi une fonction de la quantité introduite. L'étalonnage devient en principe nécessaire mais comme les courbes d'étalonnage sont pratiquement des droites on peut souvent utiliser la relation suivante :

$$N_i \neq \frac{\alpha_i H_i}{\alpha_a H_a + \alpha_b H_b + \dots + \alpha_i H_i + \dots + \alpha_m H_m} \quad (6)$$

où $H_a, H_b, \dots H_i, \dots H_m$ sont les hauteurs des pics $a, b, i, \dots m$ et $\alpha_a, \alpha_b, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_m$ des constantes déterminées expérimentalement. Il reste néanmoins évident qu'il sera toujours préférable d'utiliser des courbes d'étalonnage complètes plutôt que d'employer la relation (6) qui ne nécessite que la détermination rapide des coefficients α .

Un autre cas intéressant est celui des détecteurs linéaires qui possèdent des courbes d'étalonnage différentes selon la nature du composant (c'est le cas de la jauge à ionisation). Dans ces conditions, la relation (5) prend la forme suivante :

$$N_i = \frac{B_i S_i}{B_a S_a + B_b S_b + \dots + B_i S_i + \dots + B_m S_m} \quad (7)$$

où $B_a, B_b, \dots, B_i, \dots, B_m$ sont des constantes déterminées expérimentalement.

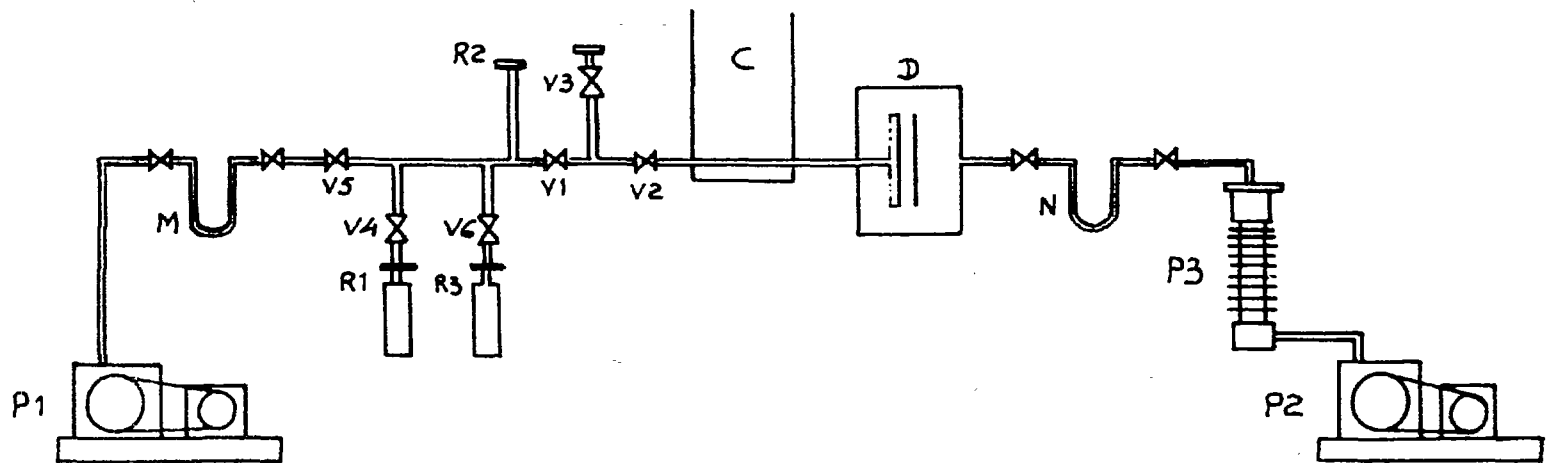
Remarquons que les trois conditions que nous nous sommes fixées ne sont pas indispensables pour réaliser un appareillage d'analyse par microsublimation.

Voyons le cas extrême où le détecteur n'est pas linéaire et dépend de la nature du gaz et où l'écoulement n'est pas purement moléculaire. Dans ces conditions, il devient nécessaire d'avoir un réchauffage du piège séparateur parfaitement reproductible même s'il n'est pas linéaire en fonction du temps. En effet, si la courbe de réchauffage en fonction du temps reste identique d'une expérience à l'autre, la courbe de remontée de pression et

par contre-coup la courbe du débit en fonction du temps restera identique pour corps donné d'une expérience à l'autre. Il en résulte que la pression $P_{i_{\max}}$ enregistrée au moment où les derniers cristaux du corps i se volatilisent ne dépend que de la quantité n_i introduite dans le piège séparateur.

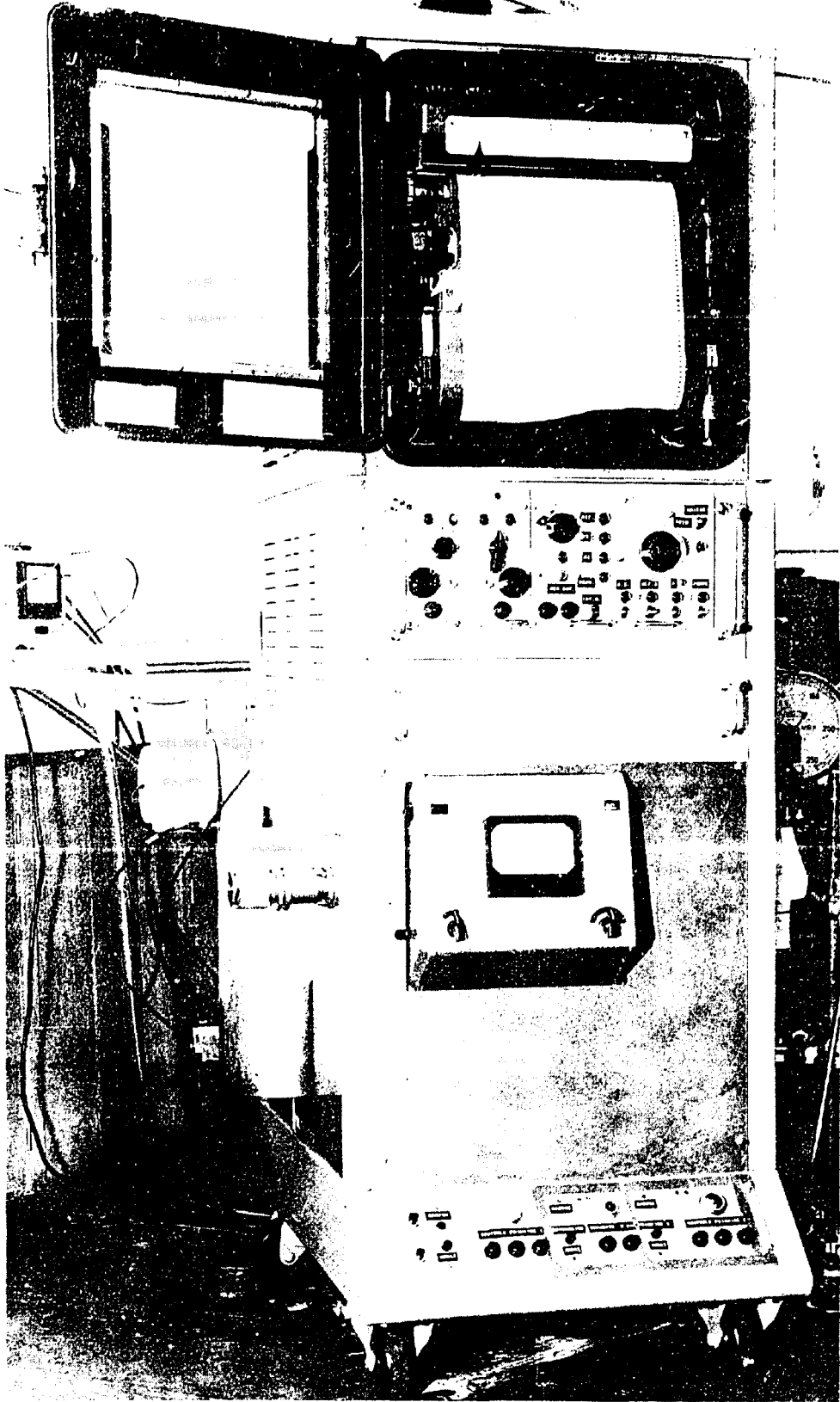
Il est donc encore possible dans ce cas extrême de faire des courbes d'étalonnage reproductibles et d'avoir des appareils qui, s'ils ne sont pas d'un emploi commode permettent néanmoins de faire des analyses valables.

Schéma de l'appareillage d'analyse par microsublimation des produits fluorés.



- Fig. 2 -

- P1, P2 - pompes primaires
- P3 - pompe secondaire
- V1, V2 - vannes d'introduction
- C - système séparateur
- D - détecteur
- M, N - pièges
- R1 - mélange à analyser
- R3 - pot de CF_3



L'APPAREILLAGE DE MICROSUBLIMATION

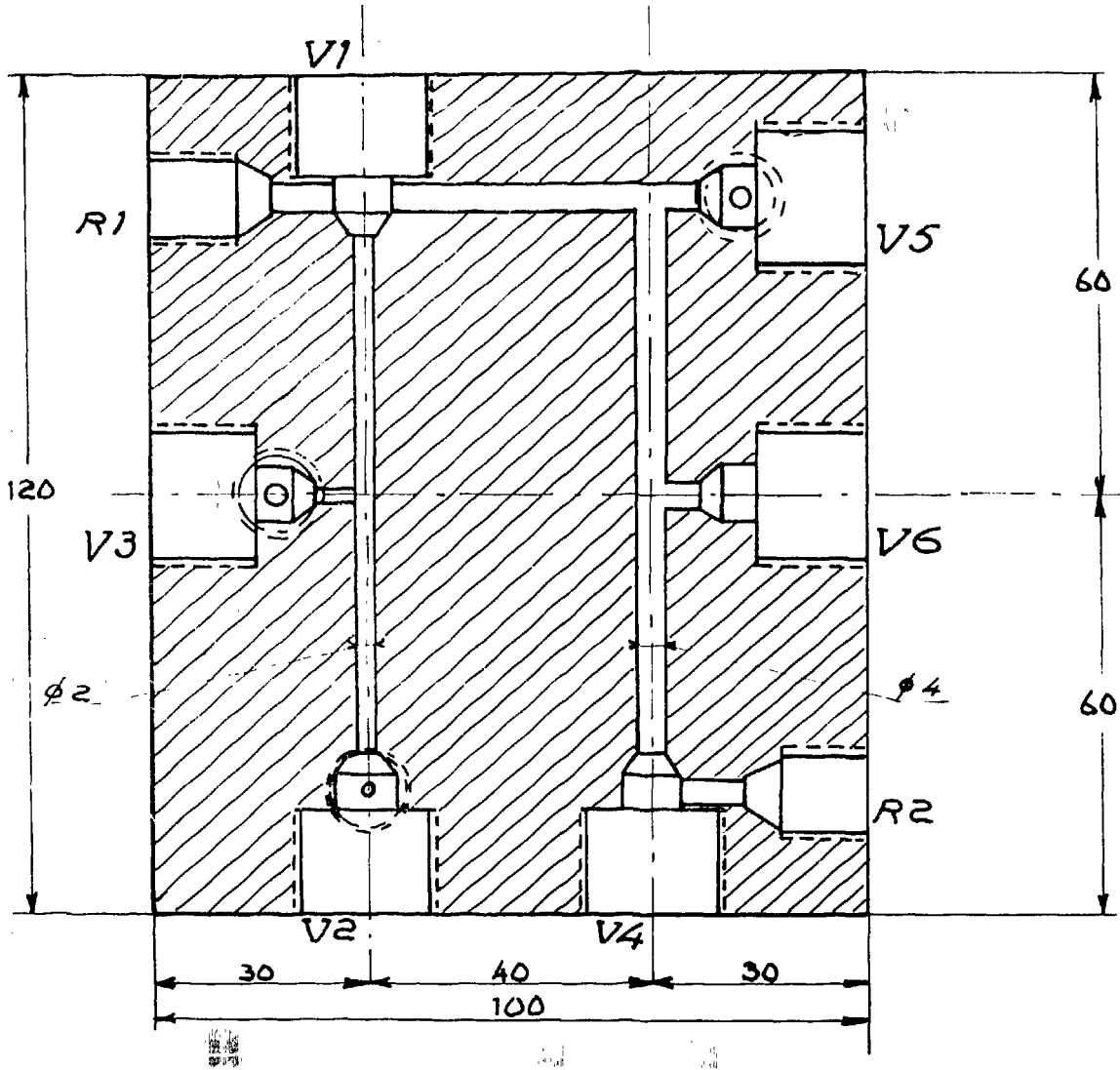
Les appareils que nous avons réalisés étaient principalement destinés à l'analyse du Cl F_3 et de ses produits de réaction avec l'eau mais ils nous ont permis d'obtenir également des spectres de mélanges organiques. Les matériaux employés pour leur construction furent principalement le monel, le nickel, l'AG 5, le téflon et le Kel-F.

Le schéma de principe de l'appareillage est représenté figure II. On remarquera un double système de pompage. Le premier est destiné au fonctionnement de la partie analytique proprement dite, le second n'est destiné qu'à faire le vide dans les parties annexes et son piège est utilisé pour récupérer les résidus de traitements préalables de l'appareillage, effectués au moyen du Cl F_3 . Les traitements préalables au Cl F_3 ont pour but de détruire les traces d'humidité adsorbées qui peuvent exister dans l'appareillage et perturber ainsi les analyses de certains produits chlorofluorés peu stables.

La figure III nous donne une vue avant d'un prototype. A la partie supérieure se trouve l'enregistreur potentiométrique derrière lequel est placé l'électronique du détecteur; au centre nous avons la régulation de température du système introducteur et les commandes des vannes du bloc introducteur ; en bas sont situés les groupes de pompage et leurs commandes.

Nous allons exposer les étapes successives que nous avons franchies dans la réalisation des trois parties principales de l'appareillage que sont le système d'introduction, le piège séparateur et le détecteur.

Coupe du bloc de vannes



- Fig. 4 -

A - LE SYSTEME INTRODUCTEUR

Le seul problème était celui des vannes. Nous avons successivement utilisé des vannes manuelles, ensuite des vannes électromagnétiques et enfin des vannes à commandes pneumatiques.

Le système introducteur pour microsublimation actuellement utilisé est dérivé d'un système introducteur pneumatique pour chromatographie que nous avons précédemment réalisé. La technique employée consiste à adapter des intérieurs de vannes commerciales (SOCOMECCO par exemple) sur un bloc de vannes en AG 5 que nous avons réalisé sur place. Le schéma de principe de l'ensemble est représenté sur la figure II et une coupe du bloc est représentée sur la figure IV. Les vannes V_1 et V_2 limitent le volume d'introduction. La vanne V_3 permet d'augmenter le volume d'introduction dans des proportions connues et de faciliter ainsi la recherche des traces. La vanne V_5 conduit au système de prévidage et la vanne V_6 isole le pot de $Cl F_3$ destiné aux prétraitements. La vanne V_4 isole l'échantillon à analyser. Dans le cas où l'appareil est inséré dans un circuit analytique, le gaz à analyser entre en R_1 et sort en R_2 .

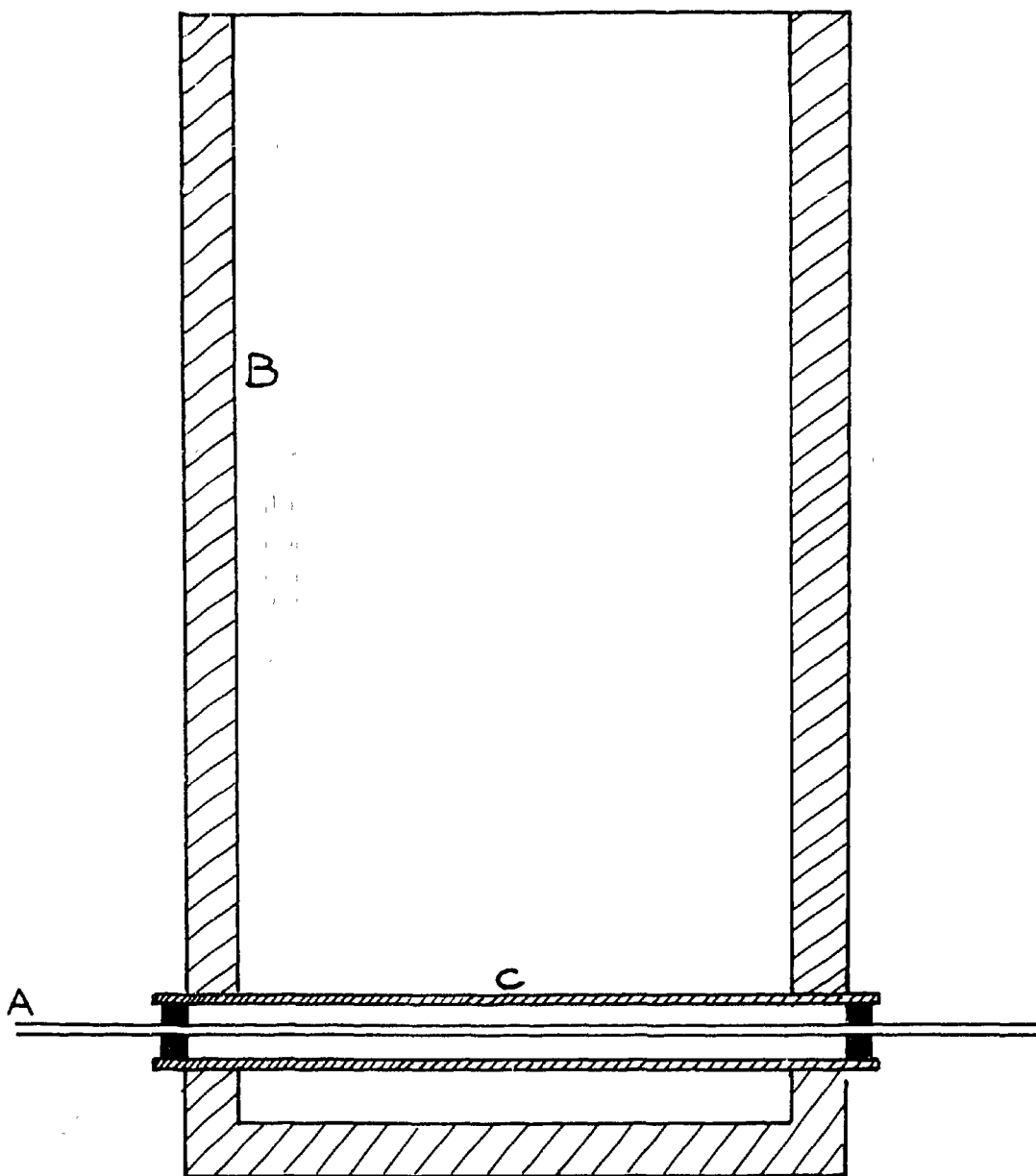
B - LE PIEGE SEPARATEUR

Ce piège qui a pour but de condenser puis de réchauffer progressivement l'échantillon à analyser peut avoir une gamme de température de l'hydrogène ou de l'hélium liquide à des températures de plusieurs centaines de degrés centigrades. Dans le cas des produits chloro-fluorés un étalage de la température allant de l'azote liquide à la température ambiante était suffisant pour séparer la plupart des composés. Nous avons étudié un certain nombre de types de pièges séparateurs et nous avons finalement abouti au système représenté figure V qui permet le réchauffage tout en restant immergé dans le mélange réfrigérant. Ce piège linéaire est constitué par un tube droit A en nickel immergé en permanence dans l'azote liquide contenu dans un vase en sipror B. Une gaine de verre C évite le contact direct du tube métallique et du réfrigérant. Le réchauffage est effectué en faisant passer un courant électrique de bas voltage dans le tube métallique. Dans ces conditions, le système se comporte d'une façon analogue à une cellule de conductivité thermique et en première approximation la différence de température ΔT existant entre le tube de nickel et le réfrigérant est une fonction linéaire du wattage dépensé dans le tube.

$$\Delta T = KRl^2 \quad (8)$$

où K est une constante qui tient compte de la forme géométrique et de la conduction des matériaux constituant ce piège.

Piège séparateur



- A - tube en nickel servant de piège
- B - vase en sipron
- C - tube de verre isolant le tube A de l'azote liquide

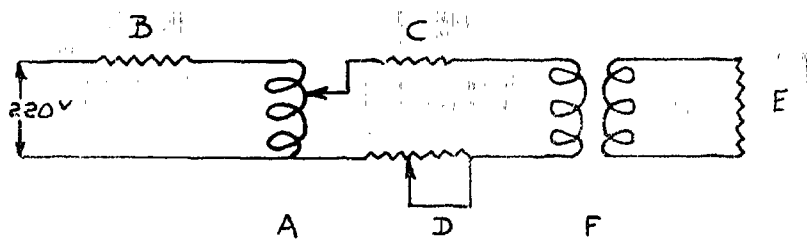
- Fig. 5 -

R est la résistance ohmique du tube de nickel

I l'intensité passant dans le tube.

A chaque intensité correspond une température d'équilibre et le réchauffage s'effectue en faisant croître l'intensité de façon à obtenir une élévation de température linéaire en fonction du temps. Différents systèmes électromécaniques peuvent être réalisés pour obtenir ce résultat. Nous avons utilisé le système schématisé figure VI qui comprend un autotransformateur actionné par le moteur du programmeur et deux ensembles de résistances constitués par des lampes d'éclairage (dont la résistance croît rapidement en fonction de l'intensité).

Schéma de principe du système de chauffage



- A - autotransformateur actionné par le moteur du programmeur
- B et C - ensembles de résistances constitués par des lampes d'éclairage
- D - résistance de réglage
- E - tube de Nickel
- F - transformateur 220 volts / 2 volts 120 VA

- Fig. 6 -

C - LE DETECTEUR

Il est possible d'utiliser comme détecteur n'importe quel appareil de mesure de la pression. Compte tenu de l'étranglement de la canalisation de pompage ces appareils fonctionnent alors en microdébitmètre. Nous avons étudié successivement les trois types d'appareils suivants

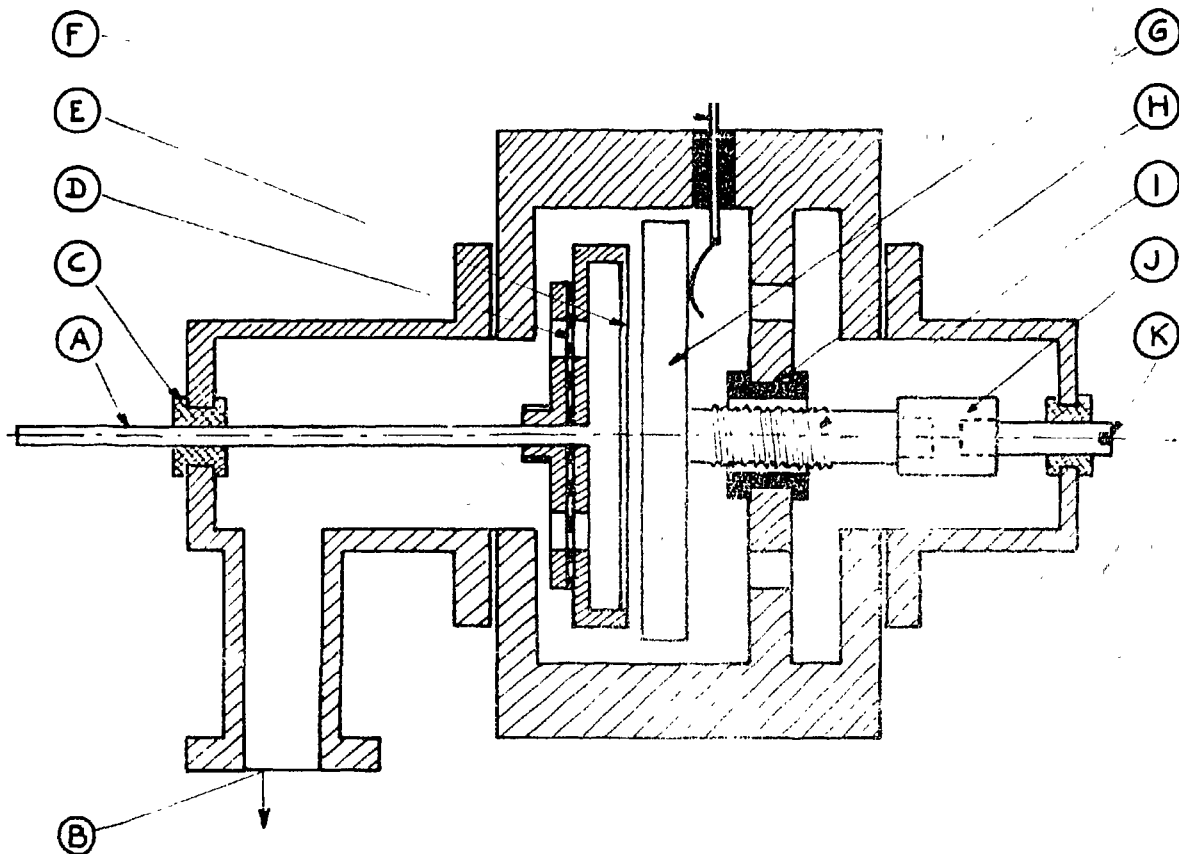
- les jauges à ionisation (Heraeus - C G R)
- les jauges de Pirani ou à thermocouple (Leboeuf)
- les micromanomètres à membrane (Atlas Werke)

Nous avons finalement adopté un détecteur dérivé du micromanomètre à membrane MMCT Atlas Werke.

Le détecteur MMCT est un micromanomètre à membrane, linéaire, sensible, indépendant de la nature du gaz, ayant une plage d'utilisation assez grande puisqu'il mesure des pressions allant de $2,5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg jusqu'à $2,5 \cdot 10^{-1}$ mm Hg, mais possédant un volume mort important. Nous avons tout d'abord employé le détecteur MMCT classique qui nécessite un vide de référence. Nous avons ainsi obtenu une première série de résultats qui montraient que toute la gamme de mesures de l'instrument n'était pas utilisable à cause de l'importance du volume intérieur du capteur. Nous avons alors été amenés à construire une tête de capteur (2) ayant un faible volume intérieur et travaillant en différentiel sans vide de référence isolé. Dans ces conditions, l'appareil devient assez proche d'un microdébitmètre. La figure VII représente une coupe longitudinale de ce capteur.

Détecteur à membrane

(vue en coupe)



- A - tube d'entrée des gaz
- B - sortie des gaz vers les pompes
- C - raccord Téflinox
- D - diaphragme microporeux
- E - membrane 0,03 mm acier Inox
- F - prise de courant de l'électrode
- G - électrode isolée
- H - pièce isolante téflon
- I - vis micrométrique
- J - manchon isolant téflon
- K - fente tête de vis pour réglage capacité

- Fig. 7 -

APPLICATION AUX PRODUITS FLUORÉS

A - ANALYSE QUALITATIVE

L'analyse qualitative ne présente aucune difficulté car les différents composants d'un mélange suivent chacun leur propre courbe de tension de vapeur et la connaissance de ces courbes permet de prévoir l'ordre de sortie des pics. La figure VIII représente un exemple de spectre de microsublimation obtenu avec notre appareillage. L'identification d'un composé inconnu est facile car il est possible de situer sa courbe de tension de vapeur et de calculer sa masse moléculaire en utilisant la relation (4).

La figure IX représente l'allure des courbes de la pression de vapeur de différents produits fluorés (3). Le domaine des pressions représentées sur cette figure est bien plus élevé que le domaine des pressions utilisées en microsublimation mais l'expérience montre que cet ensemble de courbes suffit pour situer les pics de sublimation les uns par rapport aux autres. L'étalonnage qualitatif reste néanmoins souhaitable surtout lorsqu'il s'agit de mélanges contenant de nombreux composants.

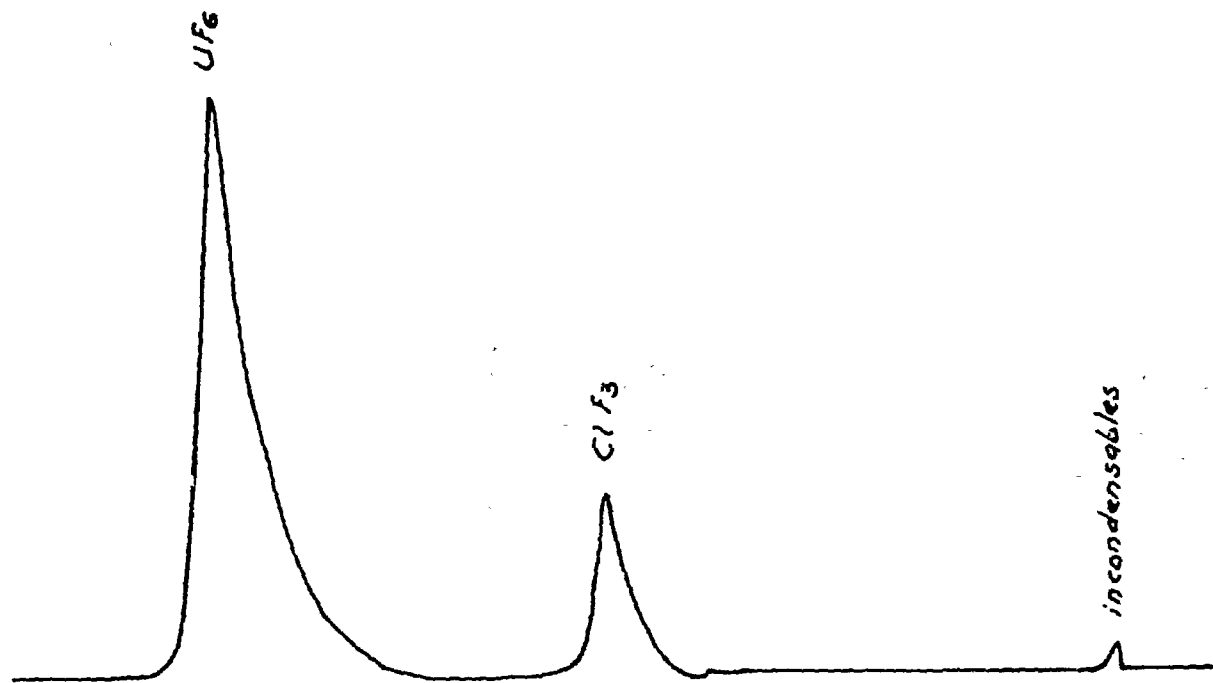
Lorsque le doute subsiste sur la nature d'un pic, il est possible d'ajouter au mélange étudié une certaine quantité du produit dont on soupçonne l'existence. Si le pic incriminé est produit par le même composé que celui que l'on a ajouté, on observe une simple croissance du pic sinon on observe un dédoublement du pic. Cette méthode est d'ailleurs courante en chromatographie mais remarquons que son utilisation en microsublimation est beaucoup plus simple car il n'est pas nécessaire de réaliser préalablement le mélange du produit ajouté et du produit étudié. Il suffit d'introduire successivement le mélange et le produit d'adjonction dans le piège séparateur de l'appareil. La même méthode peut être employée lorsque l'on désire vérifier le bon fonctionnement de l'appareil en analyse quantitative. Le mélange synthétique est réalisé directement dans le piège séparateur et sa composition est donnée par les pressions des produits introduits séparément.

B - ANALYSE QUANTITATIVE

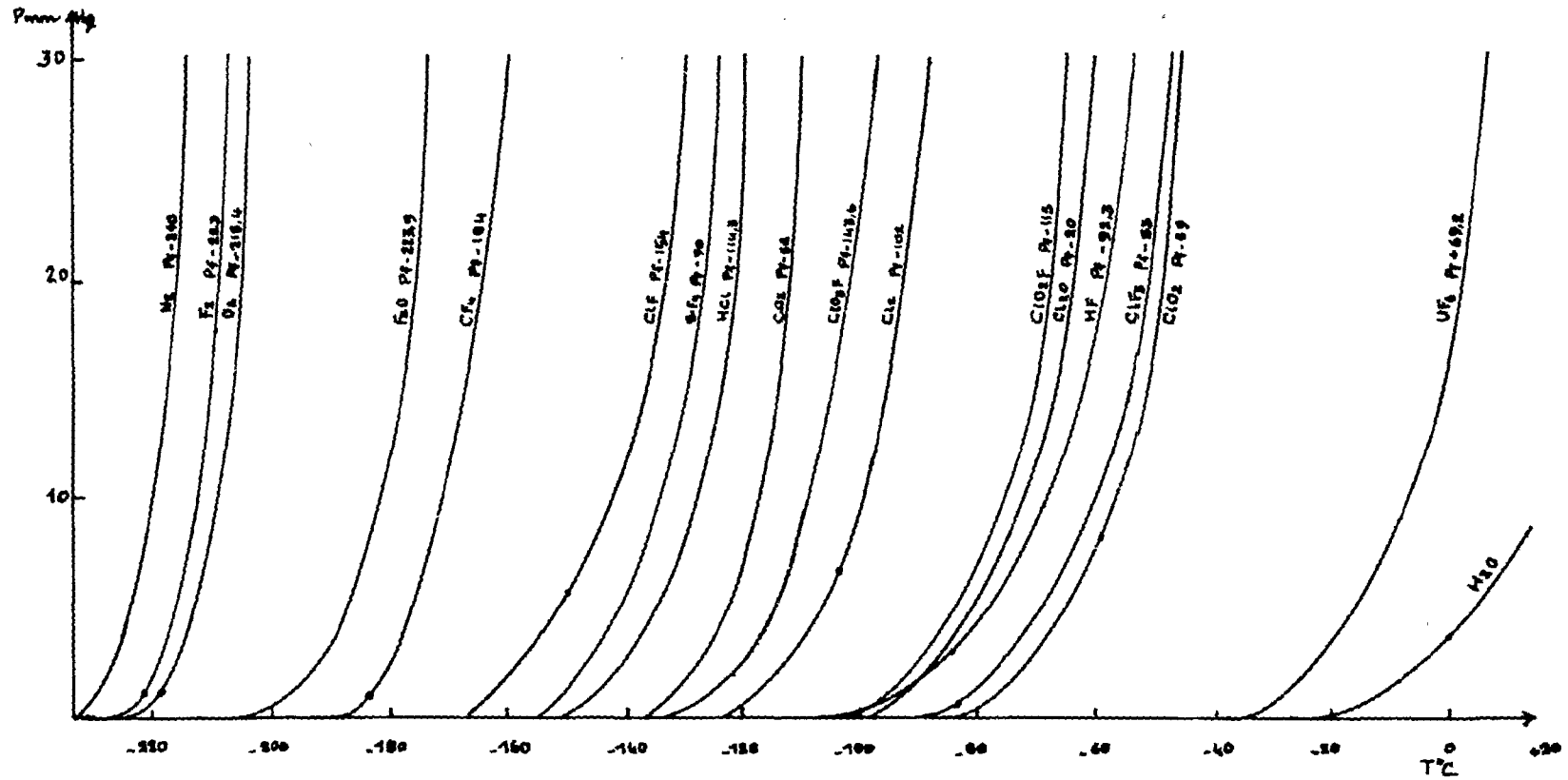
L'appareil fonctionne en écoulement purement moléculaire et son détecteur est linéaire et indépendant de la nature des gaz. Les analyses quantitatives sont très simples puisque la relation (5) qui permet de calculer la fraction molaire des différents composants ne nécessite aucun étalonnage préalable. Nous avons vérifié expérimentalement cette relation au moyen de mélanges synthétiques. Le tableau suivant résume quelques expériences effectuées avec UF_6 , ClF_3 et ClO_2F . Les pressions d'introduction ont été mesurées au moyen d'un micromanomètre MCT Atlas.

spectre de microsublimation d'un mélange $UF_6 - ClF_3$

- Fig. 8 -



- Fig. 9 -



allure des courbes des pressions de vapeur
de divers produits fluorés

Pression d'introduction de UF_6 en mm Hg	Pression d'introduction de ClF_3 en mm Hg	Pression d'introduction de ClO_2F en mm Hg	Mol. % ClF_3 calculé d'après les pressions d'introduction	Mol. % ClF_3 par analyse par micro-sublimation
19,6	19,8		50,2	50,2
19,9	19,7		49,8	52,3
19,9	19,7		49,8	49,9
19,7	19,4		49,4	48,6
79	79		50,0	49,1
80	80		50,0	49,0
79,5	79,5		50,0	49,3
78,6	2,0		2,48	2,39
78,8	2,0		2,45	2,22
78,7	2,0		2,48	2,3
78,7	2,0		2,48	2,78
98,1	2,0		1,99	1,69
99,0	2,0		1,95	1,67
98,6	2,0		1,97	1,88
98,0	2,0		1,99	1,58
98,2	2,0		1,96	1,68
101,4	2,0		1,92	1,66
	19,8	19,8	50,0	51,9
	19,8	19,5	50,4	56,7
	19,4	19,6	49,7	52,4

Nous avons sur ce tableau un exemple de pics entièrement séparés (Cl F_3 - UF_6) et un exemple de pics séparés partiellement ($\text{Cl O}_2 \text{ F}$ - Cl F_3). Compte tenu des erreurs effectuées dans les mesures des pressions d'introduction, de l'erreur due au détecteur et à la mesure des aires la relation (5) est vérifiée et son utilisation justifiée.

Nous avons tracé également les courbes d'étalonnage de différents composés (Cl F_3 , UF_6 , CO_2 , Cl_2) en utilisant la hauteur des pics en fonction de la quantité introduite. Ces courbes étaient suffisamment proches d'une droite pour justifier l'application de la relation (6). L'erreur relative effectuée dans ces conditions est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2}$.

C - LIMITE DE SENSIBILITE

Il est difficile de déterminer la limite de sensibilité de la méthode dans la recherche de traces. Ceci dépend d'une part de la quantité de produit introduit dans l'appareil et de la position respective des courbes de tension de vapeur du composant principal et des impuretés présentes. Nous avons détecté des fractions molaires de l'ordre de 10^{-4} mais la limite de sensibilité de la méthode est probablement bien meilleure.

CONCLUSION

Les résultats que nous avons obtenus montrent l'intérêt de cette méthode analytique tant du point de vue qualitatif que quantitatif. L'appareillage que nous avons réalisé fonctionne avec un détecteur linéaire indépendant de la nature du gaz et en écoulement moléculaire. Il présente donc l'avantage incontestable de ne pas nécessiter d'étalonnage préalable. Ce type d'appareil permet en outre d'identifier aisément des produits inconnus soit par leur courbe de tension de vapeur, soit par la détermination de leur masse moléculaire.

Nous pensons qu'il serait bon dans une étape ultérieure d'appliquer cette méthode analytique aux liquides et aux solides. L'élargissement du domaine des températures vers des températures approchant celle de l'hélium liquide d'une part et vers des températures au-dessus de l'ambiance présentera également beaucoup d'intérêt.

Manuscrit reçu le 4 juin 1963

BIBLIOGRAPHIE

- [1] DELVALLE P.
Premier Symposion de chromatographie et de séparation immédiate
Paris 1961, 213-228
- [2] DELVALLE P. et DASSBACH R.
Note Technique ESU n° 780
- [3] Handbook of Chemistry and Physics, 32ème Edition
Chemical Rubber Publishing Co

FIN