

Université du Québec

INRS-ETE

**DÉVELOPPEMENT INSTRUMENTAL ET DÉMONSTRATION EXPÉRIMENTALE  
DU CONCEPT DE COUPLAGE DE LA PERMÉATION MEMBRANAIRE À LA  
SPECTROMÉTRIE DE MASSE ISOTOPIQUE POUR L'ANALYSE DU CARBONE**

Par

Patrice Tremblay

Thèse présentée pour l'obtention  
du grade de Philosophiae doctor (Ph.D.)  
en Science de l'eau

Jury d'évaluation

Président du jury, examinateur externe	Thomas J. Brenna, Cornell University
Examineur externe	Yves Pouliot, Université Laval
Examineur interne	Normand Tassé, INRS-ETE
Directeur de recherche	André Tessier, INRS-ETE
Codirecteur de recherche	Réal Paquin, Université Laval
Codirectrice de recherche	Martine M. Savard, INRS-ETE et CGC-Québec

© droits réservés de Patrice Tremblay, 2007



## RÉSUMÉ

Les isotopes stables du carbone sont employés dans une myriade d'applications allant de la détection de l'adultération de produits alimentaires à la lutte contre le dopage sportif, en passant par le suivi et l'impact des polluants atmosphériques et aquatiques. En réponse à cette panoplie d'applications, l'instrumentation scientifique s'est raffinée à un point tel qu'actuellement, il est possible d'effectuer l'analyse des rapports isotopiques des isotopes stables du carbone des constituants d'un mélange de manière continue, à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (CG) couplé à un spectromètre de masse de rapports isotopiques (SMRI) par l'entremise d'une chambre de combustion (C). Cette instrumentation scientifique, nommée CG-C-SMRI, permet alors l'analyse d'une variété de composés organiques tout en offrant une rapidité d'analyse jusqu'à présent inégalée. Toutefois, l'analyse de composés à l'état de trace, tel que souvent rencontré dans des problématiques environnementales, nécessitent le développement de systèmes novateurs permettant à la fois l'introduction d'échantillons gazeux et liquide et ce, tout en conservant autant que faire se peut l'intégrité isotopique de l'échantillon. Afin d'offrir à la communauté scientifique des outils d'introduction à la fois versatils et performants, il est proposé d'ajouter au système d'analyse isotopique en mode continu la technologie de la perméation membranaire.

Dans un premier temps, un montage alliant la spectrométrie de masse utilisant un filtre de masse quadripolaire et la perméation membranaire permet d'étudier la performance de quatre membranes polymériques pour la perméation du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), de l'hélium (He), du méthane ( $\text{CH}_4$ ), de l'azote ( $\text{N}_2$ ) et du formaldéhyde ( $\text{CH}_2\text{O}$ ). Les membranes étudiées sont composées respectivement de polydiméthylsiloxane (PDMS), polyuréthane (PU), polyoctenamère (PO) et de polyisoprène (PI). Les expériences de perméation membranaire sont réalisées à  $28^\circ\text{C}$  à des pressions de gaz variant entre 0,001 et 0,13 atm. Les paramètres classiques de transport membranaire que sont les coefficients de perméabilité,  $P$ , de diffusion,  $D$ , et de solubilité,  $S$ , obtenus pour l'ensemble des systèmes gaz-membrane se comparent avec les données disponibles dans la littérature. Quelques déviations sont néanmoins observées, principalement pour la perméation de l'hélium. Ces variations sont pour la plupart expliquées par une différence dans la composition du matériel membranaire utilisé pour l'expérimentation scientifique. Les relations attendues entre les coefficients  $P$ ,  $D$  et  $S$  et les caractéristiques physiques des gaz que sont la température d'ébullition et le volume critique ainsi que la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des membranes ont tous été corroborés. Le système de perméation membranaire développé ainsi que les résultats qui s'y rattachent peuvent donc être employés à élucider le comportement des isotopes stables du carbone lors d'expériences de perméation membranaire.

Un montage expérimental permettant la récupération quantitative du  $\text{CO}_2$  sous des conditions de perméation à l'état-stationnaire est développé afin de rendre possible la mesure du fractionnement isotopique induit par le processus de perméation membranaire sur les isotopes stables du carbone. L'analyse isotopique est réalisée à l'aide d'un SMRI opérant en mode statique, SMRI-S. Les résultats montrent clairement un appauvrissement en  $^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  en aval de tous les types de membrane. La membrane de PDMS montre le fractionnement le moins marqué ( $\alpha_{\text{amont-aval}} = 1,0008 \pm 0,0002$ ), alors que la membrane de PU montre le fractionnement le plus marqué ( $\alpha_{\text{amont-aval}} = 1,0029 \pm 0,0005$ ). La valeur du fractionnement isotopique est directement reliée à la valeur de  $T_g$ . De plus, le rapport entre les coefficients  $S$  et  $D$  est un bon paramètre permettant de prédire le fractionnement isotopique membranaire.

Finalement, les données recueillies semblent indiquer que la différence entre les mécanismes de perméation des gaz dans les membranes de types élastomère (PDMS, PO et PI) et vitreuse (PU) induit un comportement isotopique différent pour les isotopes stables du carbone. En effet, une relation linéaire est observée entre le fractionnement isotopique ( $\alpha_{\text{amont-aval}}\text{CO}_2$ ) et  $T_g$  pour les membranes de type élastomère, tandis que la valeur de  $\alpha_{\text{amont-aval}}\text{CO}_2$  obtenue avec la membrane PU de type vitreux est largement supérieure à celle prédite par la relation linéaire.

Pour pousser plus loin l'introduction de la perméation membranaire en spectrométrie de masse des rapports isotopiques, une interface est développée pour introduire directement l'échantillon gazeux capté à l'état stationnaire de perméation dans un CG-C-SMRI (PM-CG-C-SMRI). Les résultats isotopiques ainsi obtenus en mode dynamique lors d'expériences de perméation du  $\text{CO}_2$  permettent de conclure que le système développé produit des résultats précis et reproductibles. En effet, l'écart entre ces résultats et ceux obtenus en mode statique est inférieur à 0,08 ‰. Le système PM-CG-C-SMRI ainsi développé est par la suite employé pour caractériser une atmosphère de formaldéhyde obtenue à partir d'une solution commerciale aqueuse de formaldéhyde. Les résultats isotopiques obtenus lors de sa perméation au travers d'une membrane de PDMS ( $\delta^{13}\text{C}$  moyen de  $-53,3 \pm 0,4$  ‰) reflètent un appauvrissement isotopique du formaldéhyde en aval de la membrane en  $^{13}\text{C}$  d'une valeur moyenne de 2,5 ‰.

Les résultats obtenus au cours de la présente étude démontrent clairement l'intérêt de coupler la perméation membranaire comme technique d'introduction en mode dynamique et de concentration d'un échantillon gazeux à un SMRI (MP-CG-C-SMRI). Ce couplage permet des applications multiples, de même que la poursuite du développement instrumental par l'introduction de la pervaporation et autres technologies membranaires.

## Remerciements

La recherche est un long processus par lequel le scientifique est soumis à une remise en question constante au gré de l'expérimentation. Sans le support indéfectible de son entourage, il est impossible pour un candidat au doctorat d'offrir une rigueur soutenue et une constance dans la réalisation quotidienne de ses expérimentations et du traitement de ses résultats. C'est pourquoi je désire remercier en premier lieu les acteurs de coulisse de cette recherche qui m'ont offert un environnement idéal pour la poursuite de mes objectifs académiques et j'ai nommé ma conjointe, Sandra Fortin et ma fille Marie-Gabrielle. Combien de fois mon regard absent aux grés dans mes réflexions sur ma recherche s'est perdu dans vos sourires ? Je vous AIME profondément. Par le fait même je désire aussi exprimer ma gratitude à mes parents qui ont su croire en ma réussite. Je vous remercie d'être là, de m'avoir guidé au cours de ma vie. Je vous remercie tout simplement pour tout.

Mon processus d'apprentissage scientifique est en grande partie dû à ma rencontre avec M. Réal Paquin qui m'influence depuis plus de 10 ans. Sa soif de savoir, sa grande capacité de communication et par-dessus tout sa grandeur d'âme ont contribué à faire de moi le scientifique que je suis maintenant. Je vous dois cette thèse et je ne sais comment vous remercier. Je souhaite une chose, continuer de grandir à vos côtés dans le futur. Un immense MERCI!

Sur ce long parcours scientifique, j'ai également rencontré une femme exceptionnelle et une scientifique accomplie, Mme Martine Savard. Sa rigueur scientifique, son enthousiasme mais surtout sa grande compréhension sont à la base de la réussite de cette recherche. Combien de discussions animées, combien de fous rires et combien d'arguments ont nourri nos discussions scientifiques ? Je te remercie chaleureusement Martine d'avoir été présente pour moi et ce, en tout temps.

Je désire également remercier M. André Tessier pour sa grande compréhension et sa contribution certaine à la qualité de ce travail de recherche. Merci pour vos commentaires constructifs et toujours judicieux, ils ont grandement nourri ma rigueur scientifique et font partie du bagage que je garde avec moi pour le futur. Je vous remercie.

Je ne peux passer sous silence la grande famille de Phytronix Technologie qui représente pour moi un refuge où il fait bon de vivre et grandir. Jean L, Pierre, André, Sylvain, Jean D, Philippe, Virginie, David et Hélène je vous remercie d'être la marque de commerce de Phytronix Technologie... une entreprise où se croisent rigueur, professionnalisme, humour et chaleur humaine. Je vous remercie tous de m'avoir si chaleureusement accueilli parmi vous et au plaisir d'entreprendre une grande collaboration ensemble.

Au sein même des laboratoires l'INRS et de la Commission géologique du Canada, j'ai rencontré des personnes que je respecte beaucoup. Je garderai en mémoire l'aide immense qu'ils m'ont apportée. Mme Anna Smirnoff, M. Marc Luzincourt et Mme Pauline Fournier, je vous dit merci pour votre collaboration et pour avoir su me transmettre vos connaissances techniques et scientifiques. Au passage je désire remercier les stagiaires qui m'ont assisté dans la réalisation au quotidien des

expériences. Merci Judith Poulin, Merci Jonathan Vermette et Merci Aurélie Montel, votre contribution à cette recherche ne peut être passée sous silence.

Que serait la recherche sans source de financement ? Pour leur contribution financière, je désire remercier les organismes de subvention suivant : le Conseil National de la Recherche Scientifique, Agriculture et Agro-Alimentaire Canada, la Coopérative de producteurs de sirop d'érable Citadelle, le Fond de recherche sur la nature et les technologies, FCAR et Phytronix Technologie. Merci d'avoir écarté les tracas d'ordre pécuniaire de cette recherche.

Pour finir, c'est un grand honneur pour moi de pouvoir remercier M. Thomas J. Brenna, M. Yves Pouliot et M. Normand Tassé d'avoir si généreusement accepté d'évaluer ce document scientifique. Je vous remercie pour votre présence, vos commentaires et par-dessus tout merci de contribuer à rehausser la qualité de cette thèse.

## Contributions au travaux de recherche

Cette thèse est rédigée sous la forme dite « par articles » incluant une première partie intitulée *Synthèse* regroupant la problématique et les objectifs de la recherche suivie d'une brève description méthodologique et d'une discussion faisant état des principaux développements apportés par l'étude. La seconde partie regroupe trois articles publiés ou en voie de l'être et relatant plus de quatre années de recherche portant sur le développement d'une nouvelle interface membranaire à un spectromètre de masse de rapports isotopiques en mode dynamique pour l'analyse de gaz.

La contribution des auteurs et collaborateurs de l'étude s'établit comme suit :

**Article scientifique 1** : Tremblay, P., M.M. Savard, J. Vermette, R. Paquin. 2006. Gas permeability, diffusivity and solubility of nitrogen, helium, methane, carbon dioxide and formaldehyde in dense polymeric membranes using a new on-line permeation apparatus. *Journal of Membrane Science*, 282, 245-256.

**Article scientifique 2** : Tremblay, P., M.M. Savard, R. Paquin. Relationship between stable carbon isotope fractionation and P, D and S coefficients during CO<sub>2</sub> permeation through polymeric membranes. Soumis pour publication dans *Journal of Materials Science*, JMSC-6349.

**Article scientifique 3** : Tremblay, P., M.M. Savard, A. Smirnoff, R. Paquin. Membrane permeation continuous-flow isotope ratio mass spectrometry (MP-CF-IRMS) for on-line carbon isotopic ratio determination. Soumis pour publication dans *Rapid Communication in Mass Spectrometry*.

**Patrice Tremblay** : Conception, réalisation du projet (développement instrumental, analyses et traitement des données), supervision des stagiaires et rédaction des trois articles scientifiques et seul auteur de la synthèse.

**Martine M. Savard** : Conception et supervision du projet, contribution à l'analyse des données et à la rédaction des trois articles scientifiques.

**Réal Paquin** : Conception et supervision du projet, contribution à l'analyse des données et à la rédaction des trois articles scientifiques.

**André Tessier** : Co-supervision du projet de recherche et réviseur des articles scientifiques No. 1 et 2.

**Jonathan Vermette** : Contribution à la cueillette et à l'analyse des données reliées à l'article scientifique No. 1.

**Aurélien Montel** : Contribution à la cueillette des données reliées à l'article scientifique No. 2.

**Anna Smirnoff** : Contribution à la réalisation du montage expérimental rapporté dans l'article scientifique No. 3 et la rédaction de l'article scientifique No. 3.

La science n'est rien du tout.  
Elle ne sert qu'à impressionner  
ceux qui n'y connaissent rien.  
Les vrais scientifiques savent  
qu'on ne sait rien et que plus  
on avance, plus on s'aperçoit  
de son ignorance

*un scientifique lucide*



À ma conjointe qui m'a donné les deux  
plus grandes joies de ma vie :  
Son amour et ma fille

# Table des matières

<b>LISTE DES ACRONYMES .....</b>	<b>13</b>
<b>PARTIE I : SYNTHÈSE.....</b>	<b>14</b>
<b>1 INTRODUCTION .....</b>	<b>14</b>
1.1 THÉMATIQUE SCIENTIFIQUE .....	14
1.2 TECHNOLOGIE MEMBRANAIRE .....	16
1.3 OBJECTIFS DE LA THÈSE .....	18
<b>2 REVUE DE LA LITTÉRATURE .....</b>	<b>19</b>
2.1 LA PERMÉATION MEMBRANAIRE .....	19
2.1.1 <i>Techniques d'extraction membranaire : perméation à l'état stationnaire et en temps d'induction.....</i>	<i>21</i>
2.1.2 <i>Les membranes de perméation .....</i>	<i>22</i>
2.2 SPECTROMÈTRE DE MASSE À FILTRE QUADRIPOLAIRE ET PERMÉATION MEMBRANAIRE .....	23
2.3 LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE DE RAPPORTS ISOTOPIQUES .....	23
2.3.1 <i>Systèmes d'analyse des rapports isotopiques .....</i>	<i>23</i>
2.3.1.1 <i>Système d'analyse en mode dynamique .....</i>	<i>24</i>
2.3.1.2 <i>Étalonnage, normalisation et linéarité des systèmes isotopiques dynamiques .....</i>	<i>24</i>
2.3.2 <i>Les isotopes stables .....</i>	<i>26</i>
2.3.2.1 <i>La diffusion gazeuse.....</i>	<i>26</i>
2.3.2.2 <i>Bris et formation de liaisons chimiques.....</i>	<i>27</i>
2.3.2.3 <i>Changement d'état physique.....</i>	<i>27</i>
2.3.2.4 <i>Processus de Rayleigh .....</i>	<i>28</i>
2.3.3 <i>Les isotopes stables et l'extraction membranaire.....</i>	<i>28</i>
2.4 MODÉLISATION DE LA SPÉCIATION DU FORMALDÉHYDE À L'ÉTAT LIQUIDE ET GAZEUX.....	30
<b>3 SYSTÈMES ANALYTIQUES.....</b>	<b>32</b>
3.1 DÉVELOPPEMENTS INSTRUMENTAUX .....	32
3.1.1 <i>Système de perméation membranaire .....</i>	<i>33</i>
3.1.2 <i>Système de perméation membranaire pour l'analyse isotopique en mode statique.....</i>	<i>35</i>
3.1.2.1 <i>Piège cryogénique .....</i>	<i>36</i>
3.1.2.2 <i>Vanne d'étanchéité totale .....</i>	<i>36</i>
3.1.3 <i>Système de perméation membranaire pour l'analyse isotopique en mode dynamique.....</i>	<i>36</i>
3.2 EXPÉRIMENTATION .....	38
3.2.1 <i>Généralités .....</i>	<i>38</i>
3.2.2 <i>Introduction des gaz dans le système de perméation membranaire .....</i>	<i>39</i>
3.2.3 <i>Atmosphère de formaldéhyde .....</i>	<i>39</i>

3.2.4	<i>Caractérisation isotopique de l'atmosphère de formaldéhyde</i> .....	40
3.2.5	<i>Étalonnage des systèmes isotopiques en mode dynamique</i> .....	41
3.2.5.1	Détermination des $\delta^{13}\text{C}$ des standards utilisés .....	41
3.2.5.2	Courbe d'étalonnage à deux points pour l'analyse en CG-C-SMRI .....	42
<b>4</b>	<b>RÉSULTATS ET DISCUSSION</b> .....	<b>43</b>
4.1	ÉTANCHÉITÉ DES MONTAGES EXPÉRIMENTAUX .....	43
4.2	VALIDATION DES PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES .....	43
4.2.1	<i>Introduction des gaz</i> .....	43
4.2.2	<i>Efficacité des pièges cryogéniques</i> .....	44
4.2.3	<i>Interface du système de perméation membranaire au CG-C-SMRI</i> .....	46
4.2.4	<i>Étalonnage du CG-C-SMRI</i> .....	48
4.3	DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS <i>P</i> , <i>D</i> ET <i>S</i> .....	49
4.3.1	<i>Répétabilité analytique</i> .....	50
4.3.2	<i>Exactitude analytique</i> .....	53
4.3.3	<i>Relation entre les propriétés de transport P, D et S et les propriétés physico-chimiques des gaz et de la membrane</i> .....	55
4.4	FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE MEMBRANAIRE.....	56
4.5	APPLICATION AU FORMALDÉHYDE.....	59
4.5.1	<i>Détermination du <math>\delta^{13}\text{C}</math> du formaldéhyde gazeux en amont de la membrane</i> .....	60
4.5.2	<i>Détermination du <math>\delta^{13}\text{C}</math> du formaldéhyde gazeux en aval de la membrane</i> .....	62
4.5.3	<i>Fractionnement temporel de l'atmosphère de formaldéhyde</i> .....	62
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONS</b> .....	<b>64</b>
<b>6</b>	<b>PERSPECTIVES</b> .....	<b>67</b>
	<b>REFERENCES</b> .....	<b>69</b>
	<b>PARTIE II : ARTICLES SCIENTIFIQUES</b> .....	<b>78</b>
	<b>LISTE DES ACRONYMES</b> .....	<b>79</b>
	<b>ARTICLE 1</b> .....	<b>80</b>
	<b>GAS PERMEABILITY, DIFFUSIVITY AND SOLUBILITY OF NITROGEN, HELIUM, METHANE, CARBON DIOXIDE AND FORMALDEHYDE IN DENSE POLYMERIC MEMBRANES USING A NEW ON-LINE PERMEATION APPARATUS</b> .....	<b>80</b>
	<b>ARTICLE 2</b> .....	<b>121</b>
	<b>RELATIONSHIP BETWEEN STABLE CARBON ISOTOPE FRACTIONATION AND P, D AND S COEFFICIENTS DURING CO<sub>2</sub> PERMEATION THROUGH POLYMERIC MEMBRANES</b> .....	<b>121</b>

<b>ARTICLE 3.....</b>	<b>146</b>
<b>MEMBRANE PERMEATION CONTINUOUS-FLOW ISOTOPE RATIO MASS SPECTROMETRY (MP-CF-IRMS) FOR ON-LINE CARBON ISOTOPIC RATIO DETERMINATION .....</b>	<b>146</b>
<b>ANNEXE 1.....</b>	<b>170</b>
<b>ANNEXE 2.....</b>	<b>171</b>
<i>A-2.1 Système de pompage.....</i>	<i>171</i>
<i>A-2.2 Technique de mesure du vide (jauges de pression et analyseur de gaz résiduels) .....</i>	<i>171</i>
<i>A-2.3 Matériaux et techniques de conception .....</i>	<i>172</i>
<i>A-2.4 Grillage de support.....</i>	<i>173</i>
<i>A-2.5 Vannes d'étanchéité.....</i>	<i>173</i>
<i>A-2.6 Vanne à taux de fuite variable .....</i>	<i>173</i>
<i>Références.....</i>	<i>174</i>
<b>ANNEXE 3.....</b>	<b>175</b>
<b>ANNEXE 4.....</b>	<b>176</b>
<b>ANNEXE 5.....</b>	<b>177</b>
<b>ANNEXE 6.....</b>	<b>178</b>

## Liste des figures (Partie I et Annexes)

<b>Figure 1</b>	Représentation graphique du flux de perméation en fonction du temps lors de la perméation d'un gaz à travers une membrane polymérique dense. ....	21
<b>Figure 2</b>	Système de perméation membranaire employé pour déterminer les coefficients $P$ , $D$ et $S$ .....	34
<b>Figure 3</b>	Système de perméation membranaire pour analyse isotopique en mode statique. ....	35
<b>Figure 4</b>	Système PM-CG-C-IRMS développé.....	37
<b>Figure 5</b>	Supperposition de la pression de perméation du $\text{CO}_2$ en aval d'une membrane de PO.....	45
<b>Figure 6</b>	Courbe de normalisation typique des résultats isotopiques obtenue par le CG-C-SMRI opérant en mode dynamique.....	48
<b>Figure 7</b>	Structure chimique des polymères composant les membranes à l'étude.....	170
<b>Figure 8</b>	Flux de perméation en fonction du temps de perméation pour l'ensemble des systèmes gaz-membrane à diverses pressions de gaz en amont de la membrane. ....	175
<b>Figure 9</b>	Dépendance du flux de perméation en fonction de la pression de gaz en amont de la membrane pour l'ensemble des systèmes gaz-membrane.....	176
<b>Figure 10</b>	Quantité de pénétrant en aval de la membrane en fonction du temps de perméation au travers de la membrane de PI du $\text{CH}_2\text{O}$ , $\text{N}_2$ , $\text{CO}_2$ , $\text{CH}_4$ et He respectivement à des pressions en amont de la membrane de 0,010, 0,017, 0,004, 0,011 et 0,011 atm.....	177
<b>Figure 11</b>	Signal d'intensité au rapport $m/z$ de 45 uma d'un échantillon de formaldéhyde à la suite de son analyse à l'aide du montage de PM-CG-C-SMRI.....	178

## Liste des tables (Partie I et Annexes)

<b>Tableau 1</b>	Constantes d'équilibre en phase gazeuse. ....	31
<b>Tableau 2</b>	Coefficients d'Antoine définissant la pression de saturation d'un composé pur en fonction de la température. ....	40
<b>Tableau 3</b>	$\delta^{13}\text{C}$ des références internationales et des étalons de laboratoire utilisés pour la procédure d'étalonnage des systèmes isotopiques en mode dynamique. ....	41
<b>Tableau 4</b>	Valeurs $\delta^{13}\text{C}$ et fractionnement isotopique membranaire du $\text{CO}_2$ mesurés à l'aide d'un SMRI-S et du PM-CG-C-SMRI. ....	47
<b>Tableau 5</b>	Répétabilité observée et instrumentale sur les coefficients $P$ , $D$ et $S$ pour les systèmes gaz-membrane étudiés. ....	52
<b>Tableau 6</b>	Paramètres de transport membranaire pour la perméation du formaldéhyde à travers quatre membranes polymériques commerciales. ....	60
<b>Tableau 7</b>	Valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ du formaldéhyde, $\text{CH}_2\text{O}$ , en amont de la membrane obtenues suite à l'analyse directe de la solution commerciale de formaldéhyde et de son espace de tête à $25^\circ\text{C}$ . ....	61
<b>Tableau 8</b>	Détermination de la valeur $\delta^{13}\text{C}_{\text{aval}}(\text{CH}_2\text{O})$ d'une atmosphère de formaldéhyde en fonction du temps entre la préparation de cette atmosphère et les expériences de perméation membranaire. ....	63

## Liste des acronymes

AE-C-SMRI	Analyseur élémentaire interfacé à un SMRI par l'entremise d'une chambre à combustion
AGR	Analyseur de gaz résiduel
CG-C-SMRI	Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse des rapports isotopique par le biais d'une chambre de combustion
CV	Coefficient de variation
ET	Écart-type
MAPAQ	Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PI	Polyisoprène
PM-CG-C-SMRI	Système de perméation membranaire interfacé à un CG-C-SMRI
PO	Polyoctenamère
PU	Polyuréthane
SMRI	Spectromètre ou spectrométrie de masse des rapports isotopiques
SMRI-D	Spectromètre de masse des rapports isotopiques opéré en mode dynamique
SMRI-S	Spectromètre de masse des rapports isotopiques opéré en mode statique

# PARTIE I : SYNTHÈSE

## 1 INTRODUCTION

### 1.1 Thématique scientifique

La spectrométrie de masse de rapports isotopiques (SMRI) est un fer de lance dans plusieurs domaines qui se manifeste brillamment en analyse environnementale depuis la dernière décennie. Elle permet de mesurer la répartition isotopique des molécules. La SMRI a grandement évoluée depuis ses débuts pour répondre aux nouveaux besoins scientifiques. À l'origine, le spectromètre de masse de rapports isotopiques opéré en mode statique, SMRI-S, à double entrée asynchrone, a permis de multiples découvertes parmi les plus originales. Il a rendu possible, entre autres, la compréhension des liens entre les isotopes stables du carbone et la provenance biogène ou anthropique de substances organiques [Glaser *et al.*, 2005; Keeling, 1958; Levin *et al.*, 1993; Schmidt *et al.*, 2004; Stevens, 1988]. Ces liens peuvent alors être employés pour faire un suivi environnemental des polluants atmosphériques et pour déduire leur origine [Asche, Michaud et Brenna, 2003; Mc Rae *et al.*, 1999; Stevens et Rust, 1982]. En effet, la détermination du rapport des isotopes stables du carbone est utilisée depuis quelques années avec succès pour une meilleure compréhension des bilans et des processus de formation de plusieurs traceurs atmosphériques tel que le CO, le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub> [Rudolph *et al.*, 2002; Saito *et al.*, 2002].

Pour en arriver à pareilles performances, le spectromètre de masse d'analyse isotopique a dû subir des transformations importantes. L'innovation la plus importante dans le domaine a été le couplage de la chromatographie en phase gazeuse capillaire au SMRI. La même chromatographie a révolutionné l'analyse en spectrométrie de masse moléculaire employant un filtre quadripolaire et a permis des déterminations très précises de tout un ensemble de composés organiques et inorganiques. La combinaison réunissant le pouvoir de séparation d'un chromatographe en phase gazeuse (CG) et à la puissance analytique des SMRI a donc ouvert le champ de l'analyse des rapports des isotopes stables du carbone des mélanges organiques gazeux [Matthews et Hayes, 1978; Sano *et al.*, 1976]. Pour accomplir le couplage entre ces deux technologies, des interfaces ont été conçues de manière à prendre en charge



les constituants des échantillons sortant du chromatographe entraînés par un gaz vecteur, généralement l'hélium, pour les convertir en CO<sub>2</sub> à l'intérieur d'un four à combustion dynamique et les amener enfin dans la source du spectromètre dédié à l'analyse isotopique (CG-C-SMRI). Cette configuration permet d'opérer ce type de système en mode dynamique (SMRI-D). En plus d'offrir une grande versatilité, ce dispositif instrumental réduit la quantité d'échantillon nécessaire pour l'analyse isotopique à l'ordre de la nanomole et même de la picomole, un facteur limitant pour les SMRI-S où l'analyte isolé doit être converti en CO<sub>2</sub> en laboratoire avant d'être analysé en SMRI. Malgré tout, les faibles concentrations environnementales des composés organiques dans l'atmosphère nécessitent l'échantillonnage de grands volumes d'air et la pré-concentration de l'échantillon pour obtenir les quantités nécessaires, de l'ordre de 1 nmol de carbone, normalement requises par l'instrumentation actuelle d'analyse en CG-C-SMRI [Schmidt *et al.*, 2004].

Deux stratégies d'échantillonnage sont employées pour concentrer les constituants de l'échantillon gazeux. La première stratégie fait appel à une adsorption physique des substances organiques sur une matrice solide [e.g. Beasley *et al.*, 1980; Johnson et Dawson, 1990; Turner *et al.*, 2006]. Cette technique est également employée avec succès pour l'échantillonnage des composés organiques volatils dissous dans l'eau et leur analyse en SMRI-D [e.g. Beneteau, Aravena et Frape, 1999; Zwank *et al.*, 2003]. L'équipe de Smallwood [2001] rapporte un fractionnement isotopique reproductible de l'ordre de +0,66 ‰ lors de l'échantillonnage du méthyl *tert*-butyl éther dans l'eau. Par ailleurs, Rice et Quay [2006] rapportent une précision sur la valeur du δ<sup>13</sup>C du formaldéhyde atmosphérique pouvant atteindre ±1,1 ‰. Une telle variabilité met en lumière le potentiel limitatif de cette technique d'échantillonnage, et ce en particulier pour des composés très réactifs comme le formaldéhyde [Walker, 1944]. Un agent chimique peut être adsorbé sur la matrice solide en vue de réagir sélectivement avec une famille de composés organiques, augmente le pouvoir sélectif de l'échantillonnage sur support solide et stabilise certains composés organiques instables [e.g. Wen *et al.*, 2004]. Cependant, l'introduction d'isotopes exogènes à la molécule lors de la procédure de dérivation chimique entache l'analyse d'une imprécision supplémentaire [Wen *et al.*, 2005] et introduit un biais potentiel sur les valeurs δ<sup>13</sup>C obtenues [Rieley, 1994; Gross et Glaser, 2004]. Plus spécifiquement, l'analyse des isotopes stables du carbone du formaldéhyde atmosphérique soit avec ou sans agent de dérivation, présente une

précision analytique variant entre 0,6 et 2,2 ‰ [Rice et Quay, 2006; Wen *et al.*, 2005; Yu *et al.*, 2006]. Ce fait démontre les limites actuelles de ces méthodes d'échantillonnage des gaz atmosphériques à l'état de traces pour l'analyse isotopique.

La seconde stratégie d'échantillonnage, appliquée actuellement à l'échantillonnage du CO<sub>2</sub>, du CH<sub>4</sub> et du N<sub>2</sub>O atmosphériques seulement, fait appel à un système automatisé de pré-concentration et de purification et permet l'analyse des isotopes stables du carbone, de l'oxygène et de l'azote selon la configuration instrumentale employée [Brand, 1995; Fisher *et al.*, 2006; Torn *et al.*, 2003]. Une panoplie de valves et de pièges chimiques et/ou cryogéniques permet de purifier et de concentrer les gaz pour leur introduction en ligne dans le SMRI-D. L'analyse isotopique du carbone de composés organiques halogénés atmosphériques a également été réalisée à l'aide d'une tel système d'échantillonnage [Archbold *et al.*, 2005]. Les auteurs rapportent toutefois un fractionnement isotopique d'une valeur de +1,9 ‰ pour l'analyse du CCl<sub>3</sub>F, un fractionnement associé à l'utilisation d'une membrane de Nafion employée pour éliminer l'eau de l'échantillon gazeux. Les auteurs ne rapportent toutefois pas de fractionnement isotopique pour l'analyse du CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> et du C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub>. Mis à part la sélectivité en fonction des configurations instrumentales et du GC en amont, aucune capacité de séparation supplémentaire n'est associée à ces systèmes, ce qui limite leur capacité d'analyse. De plus, uniquement des échantillons gazeux peuvent être analysés par ce type d'instrumentation.

Il s'avère donc intéressant de développer une nouvelle technique d'échantillonnage des gaz atmosphériques qui ne nécessite pas de dérivation chimique. Le système doit également offrir le potentiel de concentrer l'échantillon lors de l'échantillonnage et donner accès directement au rapport des isotopes stables du carbone sans compromis sur l'exactitude et la précision des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$ . De plus, pour favoriser des développements futurs, la technologie devrait pouvoir être facilement appliquée à des matrices liquides telles que les polluants organiques aquatiques.

## 1.2 Technologie membranaire

La technologie membranaire possède, à priori, de bonnes caractéristiques pour permettre de résoudre des problématiques touchant à l'échantillonnage en flux continu de gaz et de liquides pour leur analyse subséquente en SMRI. En effet, les chercheurs

en biotechnologie ont depuis quelques années développé des échantillonneurs à extraction membranaire permettant d'isoler un analyte directement depuis une phase liquide [Marc, 1994] ou dans l'espace de tête [Stien *et al.*, 1999], sans en modifier chimiquement le contenu. Les avantages majeurs de l'extraction membranaire sont : de ne pas altérer chimiquement l'échantillon, d'avoir une sélectivité modulable en jouant sur les propriétés physico-chimiques de la membrane, d'autoriser l'analyse de très faibles concentrations et enfin une automation facile pour l'analyse de composés organiques volatils avec une certaine sélectivité [George et Thomas, 2001; LaPack, Tou et Enke, 1990; Stien *et al.*, 1999] ainsi que pour des quantifications dans l'ordre des pptv [Cisper *et al.*, 1995; Lauritsen et Gylling, 1995;] ou même des ppqv [Soni *et al.*, 1995]. La quantification est possible en supposant que le taux de transfert du pénétrant atteint un état stationnaire, où la quantité qui diffuse dans la membrane est constante dans le temps [Crank et Park, 1968]. L'introduction d'un piège cryogénique permet de capter le gaz en aval de la membrane et de le concentrer avant de l'introduire dans un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse [Mitra *et al.*, 1996; Xu et Mitra, 1994]. La cryogénie peut également être utilisée pour séparer le mélange gazeux et concentrer l'analyte ciblé. La perméation gazeuse d'H<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>O a déjà été évaluée sous des conditions de perméation à l'état stationnaire [ex. Chmielewski *et al.*, 1991a ; Frisch et Rogers, 1964]. Actuellement, les applications se limitent à la séparation de mélanges isotopiques (<sup>1</sup>H<sub>2</sub>O-<sup>2</sup>H<sub>2</sub>O ou <sup>1</sup>H<sub>2</sub>-<sup>2</sup>H<sub>2</sub>-<sup>3</sup>H<sub>2</sub>). Toutefois, le futur du potentiel analytique de l'extraction membranaire couplée à la SMRI passe par l'analyse des isotopes stables du carbone. En effet, actuellement, la majorité des applications de la SMRI portent sur la détermination du δ<sup>13</sup>C de composés organiques, et ce dans des domaines aussi variés que l'alimentaire [e.g. Renou *et al.*, 2004], le biomédical [e.g. Halliday et Rennie, 1982] et la pollution atmosphérique [e.g. Asche, Michaud et Brenna, 2003]. La communauté scientifique devrait donc pouvoir tirer bénéfice d'un développement instrumental permettant la caractérisation des rapports isotopiques suivant l'isolation des constituants d'un mélange gazeux par perméation membranaire interfacée à un SMRI-D.

### 1.3 Objectifs de la thèse

Le travail s'attaque à concevoir un nouveau système d'analyse en flux continu, soit un système à perméation membranaire interfacé à un CG-C-SMRI (PM-CG-C-SMRI). Pour ce faire, trois objectifs spécifiques doivent être rencontrés :

(1) Développer un périphérique de perméation membranaire pour lequel nous mesurerons les coefficients de perméation,  $P$ , de diffusion,  $D$ , et de solubilité,  $S$ , de gaz ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  (formaldéhyde)) dans des membranes composées de polydiméthylsiloxane, PDMS, de polyisoprène, PI, de polyoctenamère, PO, et de polyuréthane, PU.

(2) Développer une procédure expérimentale permettant d'évaluer le fractionnement isotopique généré dans ce périphérique membranaire pour chacun des prototypes et chacune des membranes (PDMS, PI, PO et PU) lors d'expériences de perméation de  $\text{CO}_2$  à l'état stationnaire et ce à l'aide d'un SMRI opéré en mode statique. Les relations entre le fractionnement isotopique engendré par le périphérique membranaire et la température de transition vitreuse des membranes utilisées, de même que les propriétés de transport  $P$ ,  $D$  et  $S$  de ces mêmes membranes seront étudiées de manière à identifier des causes possible du fractionnement isotopique.

(3) Développer un système d'analyse combinant le périphérique de perméation membranaire élaboré et un chromatographe à gaz servant d'interface d'échantillonnage en flux continu à un SMRI-D (PM-CG-C-SMRI). Le fractionnement isotopique de la perméation membranaire sur les isotopes stables du carbone du  $\text{CO}_2$  sera vérifié avec la membrane offrant les meilleures performances de perméation combinées à un fractionnement isotopique reproductible . Les résultats obtenus seront comparés à ceux obtenus à partir du système isotopique en mode statique.

(4) Finalement, vérifier l'applicabilité du PM-CG-C-SMRI à l'analyse en mode continu du formaldéhyde en phase gazeuse.

## 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

### 2.1 La perméation membranaire

La perméation membranaire se définit comme le transport d'un composé gazeux à travers une membrane dense, non-poreuse, sous l'action d'un gradient de pression partielle de part et d'autre de cette membrane [George et Thomas, 2001; Pandey et Chauhan, 2001]. Le modèle de solution/diffusion décrit ce processus de transport [Wijmans et Baker, 1995] selon trois étapes distinctes : (i) la dissolution du gaz pénétrant à l'interface de la membrane, suivie d'une (ii) diffusion de ce gaz dans le réseau polymérique sous l'influence d'un gradient de concentration, et finalement, (iii) la volatilisation du gaz en aval de la membrane dans la zone de faible pression. Ce processus de dissolution/diffusion/volatilisation est décrit par les lois de Fick. Brièvement, il existe une relation de proportionnalité entre le taux de transfert du gaz (flux),  $J$ , qui diffuse à travers une section de la membrane et le gradient de concentration mesuré pour cette section (première loi de Fick) [Crank et Park, 1968; Atkins, 1994]. Selon la deuxième loi de Fick un état stationnaire est atteint lorsque la concentration du gaz est constante dans le temps en tout point à l'intérieur de la membrane. Sous ces conditions,  $J$  est directement relié au coefficient de perméation,  $P$ , un paramètre du transport membranaire relié au produit des coefficients de diffusion,  $D$ , et de solubilité,  $S$  (*cf.* Introduction, Article 1; Partie II).  $P$  doit obéir à la loi d'Henry selon laquelle une relation linéaire doit exister entre la pression partielle du gaz et la concentration correspondante à l'interface membranaire (étape de dissolution du gaz pénétrant dans le modèle de solution/diffusion) [Crank, 1975].

Le modèle de perméation membranaire basé sur les lois de Fick et de Henry comporte certaines limitations quant aux domaines d'application qui requièrent certaines exigences de base qui sont : l'homogénéité du média de perméation (membrane), l'indépendance de  $D$  ainsi que celle de la linéarité de l'isotherme de sorption pour la plage de concentration étudiée et l'invariabilité du volume du média lors de la dissolution du pénétrant [Crank et Park, 1968]. La connaissance du domaine d'application du modèle de perméation est essentielle pour la réalisation d'expériences menant à la détermination des coefficients  $P$ ,  $D$  et  $S$ .

Le perméation d'un gaz est donc, selon les lois de Fick et de Henry, fonction du produit des coefficients de diffusion du gaz et de solubilité dans le réseau polymérique de la membrane. La diffusion du gaz est un processus cinétique décrit par l'énergie d'activation tandis que la solubilisation est un processus thermodynamique décrit par l'enthalpie de solubilisation. Le mécanisme de diffusion d'un gaz à l'intérieur d'un réseau polymérique dense nécessite la formation d'espaces libres appelés *trous*, de dimension suffisante pour que le gaz puisse diffuser. La formation de ces *trous* requiert une dépense énergétique du système, ce qui est défavorable selon les lois de la thermodynamique. Dans ce sens, un gaz de faible volume molaire, tel que caractérisé par un faible volume critique<sup>1</sup> ( $V_c$ ), se déplace aisément dans le réseau polymérique requérant un faible élargissement des *trous* présent et donc une faible dépense énergétique [Jean *et al.*, 1995; Wang *et al.*, 2003]. Conséquemment, un gaz avec un  $V_c$  faible aura une diffusion plus rapide qu'un gaz avec un  $V_c$  élevé. Le volume occupé par ces *trous* est quantifié par le volume libre de la membrane. Ce volume libre est largement affecté par le degré de réseautage entre les chaînes principales et latérales du réseau polymérique. Le volume libre et le degré de réseautage sont liés à la température de transition vitreuse du matériel membranaire<sup>2</sup> ( $T_g$ ) [Stern, 1994] puisqu'un faible volume libre et/ou un haut degré de réseautage entraînent une  $T_g$  élevée. Le volume critique du gaz et le volume libre de la membrane approximé par  $T_g$  sont d'importants paramètres contrôles de la diffusion d'un gaz. En effet, des relations entre  $D$  et  $V_c$  du gaz et  $T_g$  de la membrane polymérique sont rapportées dans la littérature comme des indicateurs de la performance de la perméation [Stern, 1994].

La solubilité d'un gaz dans un réseau polymérique est largement influencée par la facilité du gaz à passer de l'état gazeux à l'état liquide [Barrer et Skirrow, 1948; Van Amerongen, 1950]. Un tel indicateur est donné par la température d'ébullition ( $T_b$ ), qui permet de prédire la solubilisation dans un liquide organique qui montre une certaine analogie avec un polymère organique. Ainsi, une  $T_b$  élevée pour un gaz est associée à une grande solubilisation comparativement à un gaz avec une faible  $T_b$  [Hildebrand, 1936]. La composition chimique du polymère et les autres molécules présentes dans le

---

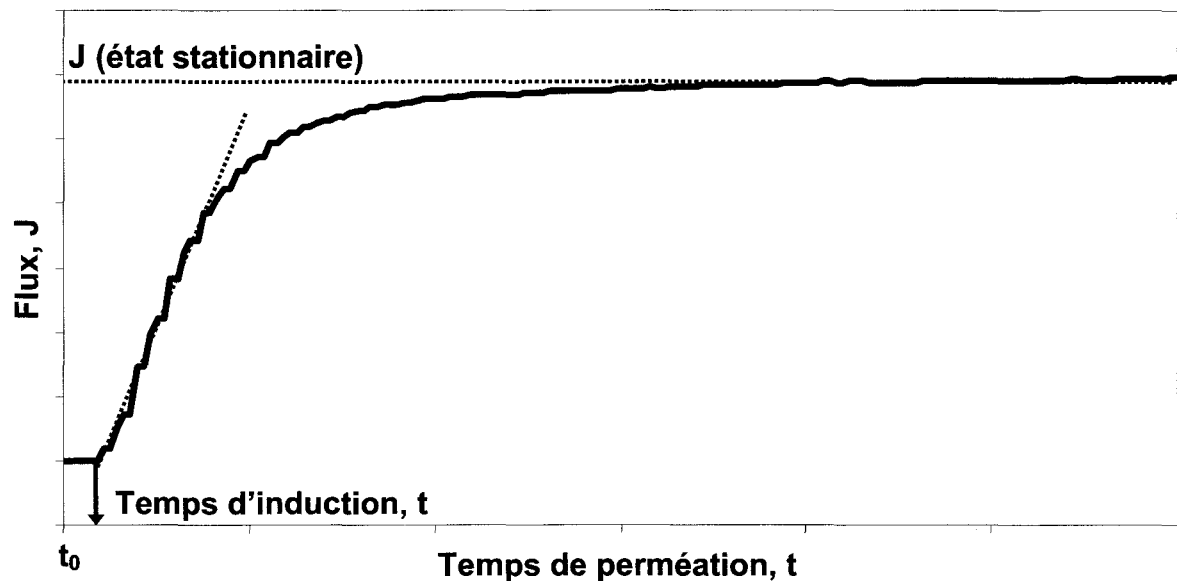
<sup>1</sup> Le volume critique correspond au volume molaire à la température critique de la molécule [Atkins, 1994].

<sup>2</sup> La température à laquelle le polymère passe d'un état amorphe à un état cristallin caractérisé par un haut degré d'ordre dans le réseau polymérique est nommée température de transition vitreuse. Seuls les élastomères montrent une telle température de transition d'états.

réseau polymérique (e.g. pigments, solvants et plastifiants) affectent également la solubilité du gaz [Van Amerongen, 1946]. L'influence de ces différents facteurs est prévisible et basée sur le principe de complémentarité chimique entre le gaz et la membrane. Par exemple, une polarité élevée du réseau polymérique favorisera la dissolution d'un gaz polaire, comparativement à un gaz non-polaire.

### 2.1.1 Techniques d'extraction membranaire : perméation à l'état stationnaire et en temps d'induction

À partir de l'instant où le gaz entre en contact avec la surface de la membrane ( $t_0$ ), et avant l'établissement de l'état stationnaire, tant le taux de perméation que la concentration à n'importe quel point dans la membrane varient avec le temps (**Figure 1**).



**Figure 1** Représentation graphique du flux de perméation en fonction du temps lors de la perméation d'un gaz à travers une membrane polymérique dense.

L'état stationnaire de perméation se définit comme un flux constante de pénétrant en amont de la membrane dans le temps et sa valeur donne accès, selon les lois de Fick, au  $P$  [Crank, 1975; Crank et Park, 1968]. Le temps d'induction, pour sa part, se définit comme étant le temps qu'une molécule de gaz prend pour traverser la membrane de perméation. De ce fait, le temps d'induction donne accès directement au coefficient  $D$  [Crank et Park, 1968]. Ces coefficients permettent ultimement d'avoir accès au coefficient de solubilité,  $S$  (cf. équation 4, Article 1; Partie II). Ces trois coefficients sont largement employés pour décrire les particularités de la perméation membranaire [e.g.

Lin et Freeman, 2004; Merkel *et al.*, 2000b; Robesson, 1991] d'où leur appellation de coefficients de transport classiques de perméation. La perméabilité du système est un paramètre combinant l'influence de la solubilité et de la diffusion du gaz dans la membrane. L'augmentation de la valeur du coefficient de diffusion coïncide généralement avec une diminution de la solubilité du gaz dans la membrane [Stern, 1994]. Cette dualité conduit les chercheurs à développer des membranes caractérisées à la fois par une grande vitesse de perméation et une haute capacité de perméation.

### 2.1.2 Les membranes de perméation

En plus de ses propriétés de perméation, le matériel membranaire est caractérisé par une panoplie de facteurs tel que la polarité, le volume libre, la température de transition vitreuse et le degré de réseautage du réseau polymérique. Ces facteurs doivent être considérés en regard des gaz qui veulent être étudiés. La disponibilité commerciale des matériaux joue également pour beaucoup dans la sélection des membranes, puisque la production de membranes de faible épaisseur, de l'ordre du millimètre (favorable à un haut taux de perméation), n'est pas encore répandue. Les membranes composées de PDMS, de PO et de PI ont démontré un bon potentiel pour la perméation des gaz et pour les composés polaires [Johnson *et al.*, 2000; Maden et Hayward, 1996; Nijhuis, Mulder et Smolders, 1993]. Ces études rapportent également d'excellents résultats lors de la pervaporation<sup>3</sup> de composés polaires à travers d'une membrane d'éthylène propylène terpolymer. Toutefois, aucun fabricant ne produit ce type de membrane à des épaisseurs de l'ordre du millimètre. Le fabricant AAA-ACME Rubber Company, en plus de fabriquer les membranes de PDMS et PI, produit une membrane polaire de PU. Cette membrane polaire devrait, selon Stern et ses collaborateurs [1987], offrir de bonnes performances de perméation pour le formaldéhyde, un composés organique polaire. Ces membranes de PU sont classifiées comme des élastomères à caractère vitreux ou encore comme des membranes vitreuses avec certaines caractéristiques d'élastomères [Yoshino *et al.*, 2000], puisque leur  $T_g$  est près de la température ambiante. Ainsi, l'étude de l'une de ces membranes permettra d'élargir la portée des résultats obtenus et ce particulièrement lors de la mesure du fractionnement isotopique

---

<sup>3</sup> Processus d'extraction membranaire où le composé à l'état liquide en amont de la membrane et à l'état gazeux en aval. Cette vaporisation de l'échantillon est rendue possible en exposant l'aval de la membrane à un vide plus ou moins poussé.



induit lors de la perméation membranaire. La structure chimique des polymères étudiés est présentée à l'**Annexe 1**.

## **2.2 Spectromètre de masse à filtre quadripolaire et perméation membranaire**

Pour suivre en temps réel les flux de perméation lors de la perméation de mélange de gaz ou de liquide, des spectromètres de masse à filtre quadripolaire ont été employés comme détecteurs [Schäfer, Vital et Crespo, 2004; Watson et Baron, 1995]. Contrairement aux méthodes usuelles de mesure à volume variable [Brubaker et Kammermeyer, 1953] et à pression variable [Paul et DiBenedetto, 1965], ou contrairement aux méthodes dérivées introduisant un chromatographe en phase gazeuse [Jordan et Koros, 1990; O'Brien *et al.*, 1986], la spectrométrie de masse employant un filtre quadripolaire permet l'analyse des flux de perméation en continu de plusieurs gaz, sans étape supplémentaire d'échantillonnage et ce, pour des taux de perméation très faibles [Webb *et al.*, 1993]. Les flux de perméation sont obtenus à partir de la mesure de la pression partielle du gaz dans une enceinte à vide et de la mesure de la vitesse de pompage du système (*cf.* équations 8-10, Article 1; Partie II).

## **2.3 La spectrométrie de masse de rapports isotopiques**

### **2.3.1 Systèmes d'analyse des rapports isotopiques**

Le CO<sub>2</sub> est la substance sur laquelle s'effectue l'analyse des isotopes stables du carbone en spectrométrie de masse. Il s'avère donc impératif de convertir le carbone organique des composés d'intérêt en CO<sub>2</sub>. L'analyse isotopique proprement dite s'effectue en comparant entre eux les rapports isotopiques de l'échantillon gazeux de CO<sub>2</sub> et d'une référence afin d'augmenter l'exactitude sur la mesure obtenue [Brand, 1996]. Deux approches analytiques sont employées pour la conversion de l'échantillon en CO<sub>2</sub>. La première approche, dite *en mode statique* ou « *off-line* » (SMRI-S), fait appel à la combustion de l'échantillon, à la séparation et à l'isolement du CO<sub>2</sub> des autres produits de combustion, le tout découplé du SMRI. La seconde approche permet la combustion du gaz, la séparation du CO<sub>2</sub> des autres produits de combustion et le transfert dynamique (assisté par un gaz porteur) de ce CO<sub>2</sub> dans le SMRI. Cette approche est appelée *mode dynamique* ou à *débit continu* (SMRI-D). Ces deux

approches font de la SMRI une technique analytique polyvalente pouvant servir des intérêts scientifiques très variés, allant de l'archéologie [e.g Evershed *et al.*, 1994], à la médecine [e.g Guo *et al.*, 1993], en passant par l'alimentation [e.g Woodbury *et al.*, 1995] et l'environnement [e.g. Lowe *et al.*, 1994].

### 2.3.1.1 *Système d'analyse en mode dynamique*

Les systèmes SMRI-D sont largement répandus de nos jours mais seuls les CG-C-SMRI permettent la quantification du cortège isotopique d'un mélange de composés organiques [Brenna *et al.*, 1997]. Brièvement, l'effluent chromatographique, porteur des composés organiques isolés dans le temps, est directement introduit dans un réacteur de combustion contenant un oxyde métallique qui permet la combustion quantitative des substances organiques à 850 °C (température normalement employée). Les gaz de combustion sont ensuite dirigés vers un piège cryogénique ou une membrane de Nafion™ afin d'éliminer l'eau de combustion. Enfin, l'effluent contenant le CO<sub>2</sub> est introduit directement dans le SMRI par l'entremise d'une vanne permettant un apport constant en gaz dans le système. Un CO<sub>2</sub> de référence pour l'analyse des isotopes du carbone est intercalé pour obtenir le rapport  $\delta^{13}\text{C}$  de l'analyte selon l'équation suivante :

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{R_{\text{référence}} - R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{référence}}} \quad (1)$$

où R représente le rapport isotopique  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ . Le gaz de référence est introduit sous la forme d'une impulsion dans la source d'ionisation du SMRI-D dans une région du chromatogramme où aucun pic chromatographique n'est présent [Meier-Augenstein, 1999]. Cette procédure permet d'obtenir une précision analytique (écart-type sur les mesures) < 0,5 ‰. Le CO<sub>2</sub> de référence est préalablement normalisé par rapport à un standard international, le V-PDB ( $R_{\text{référence}} = 11180,2 \times 10^{-6}$ ) [Werner et Brand, 2001]. Dans le présent ouvrage, les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  sont rapportées sur l'échelle internationale utilisant le V-PDB comme référence.

### 2.3.1.2 *Étalonnage, normalisation et linéarité des systèmes isotopiques dynamiques*

Le couplage de plusieurs techniques (e.g. chromatographe en phase gazeuse, chambre de combustion et SMRI) introduit plusieurs sources potentielles de fractionnement

isotopique (modification du rapport isotopique du produit relativement à celui du réactif). Ce fractionnement peut être relié à : (i) l'injection, (ii) l'élution chromatographique, (iii) la distorsion des pics d'élution chromatographique, (iv) la combustion, (v) le passage dans les diviseurs d'échantillon, (vi) l'intégration de pics d'élution, et (vii) la translation du gaz à l'intérieur du spectromètre lui-même [Meier-Augenstein, 1997; 1999; Schmitt, Glaser, Zech, 2003; Werner et Brand, 2001]. L'utilisation du gaz de référence analysé en alternance avec le gaz de rapport isotopique inconnu ne permet d'éliminer que l'effet dû à l'étape (vii), l'injection se faisant à la chambre d'ionisation. Seul l'étalonnage externe, avec un gaz de référence également injecté dans le système chromatographique, permet de compenser les sources de fractionnement potentiel (i) à (vi) et ce, aux conditions d'opération prévalant lors de l'analyse des échantillons.

La procédure généralement utilisée pour l'analyse en SMRI-D est basée sur l'étalonnage à deux points [Gonfiantini, 1978; Coplen *et al.*, 2006]. Selon cette procédure, deux références internationales couvrant, en valeurs  $\delta^{13}\text{C}$ , la plage la plus étendue possible sont analysées avec le SMRI-D à étalonner. Les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  mesurées pour chacune de ces références internationales sont alors portées en graphique en fonction des valeurs réelles<sup>4</sup>. Par la suite, deux étalons de laboratoire sont analysés à titre d'étalons de contrôle. Les valeurs vraies des rapports isotopiques de ces contrôles sont comparées avec celles obtenues à partir de la courbe d'étalonnage. La différence entre ces valeurs doit être inférieure à une valeur jugée acceptable par l'organisme réalisant les analyses (typiquement 0,5 ‰) pour que la courbe d'étalonnage soit acceptée comme vraie. L'ensemble des résultats des échantillons analysés peuvent alors être corrigés à l'aide de cette courbe d'étalonnage. Cette procédure permet d'augmenter la précision lors d'analyses effectuées à l'aide d'un analyseur élémentaire interfacé avec un SMRI (AE-C-SMRI)<sup>5</sup> opéré en mode dynamique [Coplen *et al.*, 2006]. Pour ces systèmes analytiques, environ 20 références internationales sont disponibles, permettant ainsi de couvrir une plage de valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  variant entre -47,32 et +37,63 ‰ [Coplen *et al.*, 2006].

---

<sup>4</sup> L'Agence internationale de l'énergie atomique de Vienne est l'institution reconnue pour diffuser les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  des références internationales.

<sup>5</sup> Un AE-C-SMRI est un système où l'échantillon organique ou inorganique est introduit dans un analyseur élémentaire où le  $\text{CO}_2$ , le  $\text{N}_2$  et l' $\text{H}_2\text{O}$  produits sont séparés à l'aide d'une CG. Le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{N}_2$  sont introduits séquentiellement dans un SMRI pour l'analyse isotopique des isotopes stables du carbone et de l'azote respectivement. Aucune étape chromatographique n'est introduite en amont de ce système pour la séparation des espèces contenues dans l'échantillon.

Cependant, l'utilisation d'un chromatographe en phase gazeuse plutôt qu'un analyseur élémentaire comme périphérique d'un SMRI-D limite grandement le choix des étalons pour l'établissement de la procédure d'étalonnage à deux points. En effet, les composés utilisés comme étalons doivent pouvoir être vaporisés instantanément dans le port d'injection du chromatographe, sans altération de leur structure chimique, et analysés en employant la même colonne chromatographique opérée sous les mêmes conditions que celle utilisée pour les échantillons. Les compositions isotopiques des composés satisfaisant ces conditions sont préalablement normalisées en employant une procédure standardisée d'étalonnage en AE-C-SMRI, avec l'étalonnage à deux points [Brenna *et al.*, 1997].

Un fractionnement isotopique est aussi associé à la variation du signal isotopique en fonction de la concentration de l'analyte [Hall, Barth et Kalin, 1999; Merritt et Hayes, 1994; Schmitt, Glaser, Zech, 2003; Werner et Brand, 2001]. Celui-ci doit aussi être évalué, puisqu'il accentue l'imprécision lors de l'analyse en CG-C-SMRI. L'évaluation est effectuée en injectant différentes concentrations d'un gaz connu dans le CG-C-SMRI afin de déterminer la zone où le signal isotopique est indépendant de sa concentration [Schweizer, Fear et Cadisch, 1999].

### **2.3.2 Les isotopes stables**

La distribution des isotopes stables dans une molécule varie aléatoirement dans la nature. Ces variations sont attribuables à ce qu'il est convenu d'appeler *l'effet isotopique*, qui comprend les effets cinétiques, où les variations sont associées à des processus dynamiques rapides, incomplets ou unidirectionnels, et des effets d'équilibre isotopique, où un échange isotopique entre des espèces chimiques à l'équilibre est observé. Dans les deux cas, l'effet isotopique observé provient de la différence de masse entre les isotopes. Ainsi, certains processus de fractionnement lors de la manipulation de gaz doivent être rigoureusement décrits et quantifiés, puisqu'ils peuvent contribuer au fractionnement isotopique global lors de l'étude de la perméation membranaire.

#### **2.3.2.1 La diffusion gazeuse**

La diffusion d'un gaz par un orifice peut produire un fractionnement isotopique important [Criss, 1999]. Selon la théorie cinétique des gaz, pour une température donnée,

l'énergie cinétique est la même pour toutes les molécules. Cependant, la différence de masse entre les isotopes entraîne une différence de vitesse entre les molécules de composition isotopique différente. La molécule composée d'isotopes légers possède donc une vitesse plus grande que celle composée d'isotopes lourds, d'où une probabilité plus élevée de passer par l'orifice d'où un fractionnement isotopique entre le en gaz en amont et en aval de l'orifice. Pour la diffusion de gaz s'effectuant à travers un corps, le coefficient de diffusion (D) de la molécule est inversement proportionnel à la racine carrée de la masse moléculaire du gaz, M [équation 1; Atkins, 1994; Criss, 1999].

$$D \propto \sqrt{\frac{1}{M}} \quad (2)$$

Ainsi, la molécule enrichie en isotopes lourds possède un D plus faible que la molécule à isotopes légers. Ce type de fractionnement devrait être observé lors des expériences de perméation membranaire.

#### 2.3.2.2 *Bris et formation de liaisons chimiques*

Les différences d'énergies de dissociation ou de formation des molécules composées d'isotopes différents ou d'interactions entre différentes molécules produisent également un fractionnement isotopique. Selon la théorie quantique, l'énergie de vibration du lien entre deux isotopes lourds est plus faible que celle du lien unissant deux isotopes légers. Conséquemment, du point de vue énergétique, il est plus facile de briser le lien entre des isotopes légers [Atkins, 1994; Criss, 1999]. Hors, la solubilité des gaz dans une membrane fait intervenir des interactions chimiques de faible énergie entre les atomes composant le réseau polymérique et le gaz pénétrant. Ces interactions vont, selon la théorie quantique, favoriser des molécules de gaz portant des isotopes lourds. Théoriquement, un enrichissement en isotopes lourds devrait être observé pour les molécules de phases dissoutes dans le réseau polymérique, par rapport aux molécules à l'état gazeux en amont de la membrane.

#### 2.3.2.3 *Changement d'état physique*

Lors d'un changement d'état, les différences dans les propriétés physico-chimiques des isotopes lourds et légers font en sorte qu'à l'équilibre, l'abondance relative des isotopes n'est pas la même d'un état à l'autre [Criss, 1999]. Par contre, lors du processus de

partition liquide-vapeur d'une substance organique dissoute dans l'eau, des résultats contradictoires sont rapportés quant à l'observation ou non d'un fractionnement isotopique associé au processus [Hunkeler et Aravena, 2000; Hunkeler *et al.*, 2001 ; Slater *et al.*, 1999 ; Smallwood, Philp et Burgoyne, 2001; Song *et al.*, 2002]. L'équilibre liquide-vapeur doit donc être considéré comme un processus potentiellement discriminatoire qu'il faudra quantifier du point de vue isotopique.

#### 2.3.2.4 *Processus de Rayleigh*

Le processus de Rayleigh caractérise des systèmes où la perte progressive, par diffusion, séquestration ou autres, d'une substance contenue dans un réservoir (réservoir-père) entraîne l'enrichissement continu d'un isotope dans ce réservoir. Par exemple, selon la littérature scientifique, la perméation membranaire produit un fractionnement isotopique analogue à la diffusion gazeuse. La perte préférentielle d'un isotope par perméation produit progressivement l'enrichissement de l'autre isotope à l'opposé de la membrane. Si le facteur de fractionnement ( $\alpha$ ) est constant, l'équation développée par Rayleigh (équation 6, Article 3; Partie II) permet de prédire la variation temporelle de la composition isotopique des molécules tant dans le réservoir en amont que dans celui en aval de la membrane (réservoirs père et fils respectivement). Idéalement, si la perte de gaz dans le réservoir en amont de la membrane est maintenue très faible par rapport au nombre de moles, la modification isotopique du gaz dans le réservoir-père devrait tendre vers zéro. Toutefois, l'évaluation expérimentale du fractionnement isotopique produit par le processus de Rayleigh est essentielle pour déduire s'il y a une contribution réelle de ce processus au fractionnement isotopique global, puisqu'il pourrait être confondu avec le fractionnement isotopique membranaire (voire section 2.3.3).

#### 2.3.3 **Les isotopes stables et l'extraction membranaire**

Des expériences de pervaporation membranaire ont permis de mettre en évidence un fractionnement des isotopes stables de l'hydrogène avec appauvrissement du perméat en isotopes lourds [Chmielewski *et al.*, 1991a ; 1991b ; Zakrzewska-Trznadel, Chmielewski et Miljevic, 1996]. Une membrane hydrophobe produit un fractionnement isotopique plus important qu'une membrane hydrophile lors de la pervaporation de l'eau [Chmielewski *et al.*, 1991b], confirmant l'influence du matériel membranaire sur le fractionnement isotopique. La différence d'enthalpie de solubilisation ( $\Delta H_s$ ) entre des

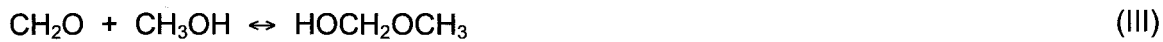
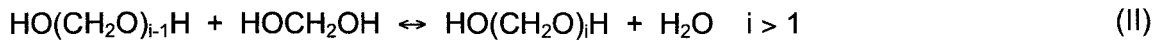
molécules de composition isotopique différente serait à l'origine de ce fractionnement. Cette hypothèse est confirmée par des expériences de perméation d'hydrogène à travers le polyisoprène. Ces expériences démontrent que la solubilité du  $^2\text{H}_2$  est plus grande que celle de  $^1\text{H}_2$  [Frisch et Rogers, 1964]. Cette observation est également rapportée pour la perméation de ces mêmes molécules à travers des membranes de poly(éthylène méthacrylate), de PDMS et de PU [Ziegel et Eirich, 1970; 1974].

Les études de Frisch et Rogers [1964] et de Mercea [1983] sur la perméation de l'hydrogène à travers des membranes de polyéthylène, de polyéthylène téréphthalate, de polyisoprène, de polytétrafluoroéthylène et du chlorure de polyvinyle rapportent pour leur part que le coefficient de diffusion de  $^1\text{H}_2$  y est systématiquement supérieur à celui de  $^2\text{H}_2$ . Cependant, Zeigel et Eirich [1970 ; 1974], en plus de documenter des résultats similaires pour la perméation à travers une membrane de PDMS, rapportent des résultats contradictoires lors de la perméation à travers des membranes de PI, de PU, de poly(éthyle méthacrylate) et de fluorure de polyvinyle. Les auteurs n'arrivent pas à expliquer les différences observées à l'aide de calculs théoriques faisant appel à la mécanique classique, quantique et statistique. Ils concluent donc que la faible dimension de la molécule d'hydrogène ne permet pas de cibler adéquatement les facteurs permettant d'élucider les différents comportements isotopiques observés. Toutefois,  $T_g$  a été clairement identifiée comme un paramètre important, témoignant de l'influence du matériel membranaire sur le fractionnement isotopique. En effet, la perméation effectuée à des températures plus élevées que  $T_g$  démontre une accentuation de l'effet isotopique comparativement à des expériences réalisées à des températures inférieures à  $T_g$  [Ziegel et Eirich, 1974].

Aucune donnée n'est rapportée dans la littérature scientifique quant au fractionnement isotopique des isotopes stables du carbone. De plus, aucune relation claire n'a été établie entre le fractionnement isotopique observé et les propriétés de transport membranaire  $P$ ,  $D$  et  $S$ .

## 2.4 Modélisation de la spéciation du formaldéhyde à l'état liquide et gazeux

Le formaldéhyde est un gaz très réactif. En présence d'eau et de méthanol, tant en phase liquide qu'en phase vapeur, il réagit pour former dans le premier cas, le méthylène glycol, MG (I), et dans le second cas, l'éthylène glycol, EG (III). Ces deux produits peuvent également réagir ensemble pour générer des produits de polymérisation (réactions II et IV).



L'équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire et tertiaire constitué de formaldéhyde, d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et de méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) est modélisé afin de prédire la répartition des espèces en fonction de la pression, de la concentration et de la température du mélange [Albert *et al.*, 1996; 1999; 2000; Hasse, Hahnenstein, Maurer, 1990; Hasse et Maurer, 1991; Maurer, 1986]. Ces modèles utilisent les constantes d'équilibre des réactions précédentes (I et II), respectivement  $K_{\text{MG}}$  et  $K_{\text{EG}}$ , en phases gazeuse et liquide :

$$\ln(K_{\text{gaz},T}) = A + \frac{B}{T}, \quad (3)$$

$$K_{\text{MG,gaz}} = \frac{y_{\text{MG}}}{y_{\text{CH}_2\text{O}} y_{\text{eau}}} \cdot \frac{p^\ominus}{p}, \quad (4)$$

$$K_{\text{EG,gaz}} = \frac{y_{\text{EG}}}{y_{\text{CH}_2\text{O}} y_{\text{CH}_3\text{OH}}} \cdot \frac{p^\ominus}{p} \quad (5)$$

où A et B sont des paramètres définis à la **Tableau 1**, « T » est la température du système (K), « y » est la fraction molaire des espèces dans la phase gazeuse,  $p^\ominus$  est la pression standard (101,3 kPa) et « p », la pression du système (kPa).



**Tableau 1** Constantes d'équilibre en phase gazeuse.

<b>Constante d'équilibre</b>	<b>A</b>	<b>B</b>
$K_{MG, gaz}^a$	-16,98	5233
$K_{EG, gaz}^b$	-16,2707	6462,4

<sup>a</sup> selon Albert *et al.*, 1999.

<sup>b</sup> selon Maurer, 1986.

Les tensions de vapeur des espèces polymériques ( $i > 1$  pour les réactions II et IV) étant très faibles, la présence de ces espèces dans la phase vapeur peut-être négligée [Hasse, Hahnenstein, Maurer, 1990]. Il est ainsi possible de prédire l'état du formaldéhyde employé pour les expériences de perméation membranaire où l'atmosphère de formaldéhyde employée est produite à partir d'une solution commerciale constituée de formaldéhyde, d'eau et de méthanol.

## 3 SYSTÈMES ANALYTIQUES

### 3.1 Développements instrumentaux

L'atteinte des objectifs de recherche requiert de développer un instrument permettant l'étude de la perméation membranaire et l'analyse isotopique en mode dynamique du perméat à l'état stationnaire. Un tel développement instrumental implique l'étude des composantes du système (leurs limites et avantages) et des techniques d'assemblage et d'usinage. De plus, l'expérimentation elle-même conduit à des contraintes qui doivent être prises en considération lors du développement instrumental. Dans un premier temps, les flux de perméation doivent pouvoir être suivis en temps réel pour permettre la détermination de  $P$ , de  $D$  de  $S$  pour les systèmes gaz-membranes. Les gaz à l'étude doivent aussi pouvoir être introduits en amont de la membrane à des pressions variables, pour vérifier la dépendance des coefficients de diffusion et de solubilité avec la concentration du gaz.

La rigueur de l'analyse isotopique requiert avant toute chose que les gaz à l'étude soient introduits en amont de la membrane si possible sans fractionnement isotopique ou du moins selon un fractionnement isotopique connu et reproductible. Les échantillons de perméat doivent pour leur part être prélevés sous des conditions d'état stationnaire pour éviter toute variation dans le fractionnement isotopique membranaire. Les procédures menant au transfert de l'échantillon hors de l'enceinte sous haut vide et à sa récupération doivent enfin préserver l'intégrité isotopique de l'échantillon. Le comportement isotopique du carbone lors du processus de perméation doit tout d'abord être quantifié en SMRI-S. À la suite de cette évaluation, le concept instrumental peut être complété pour permettre un transfert par débit continu de l'échantillon vers un système CG-C-SMRI.

L'élaboration d'un système PM-CG-C-SMRI nécessite la conception de trois montages instrumentaux distincts, en autant d'étapes successives, soit :

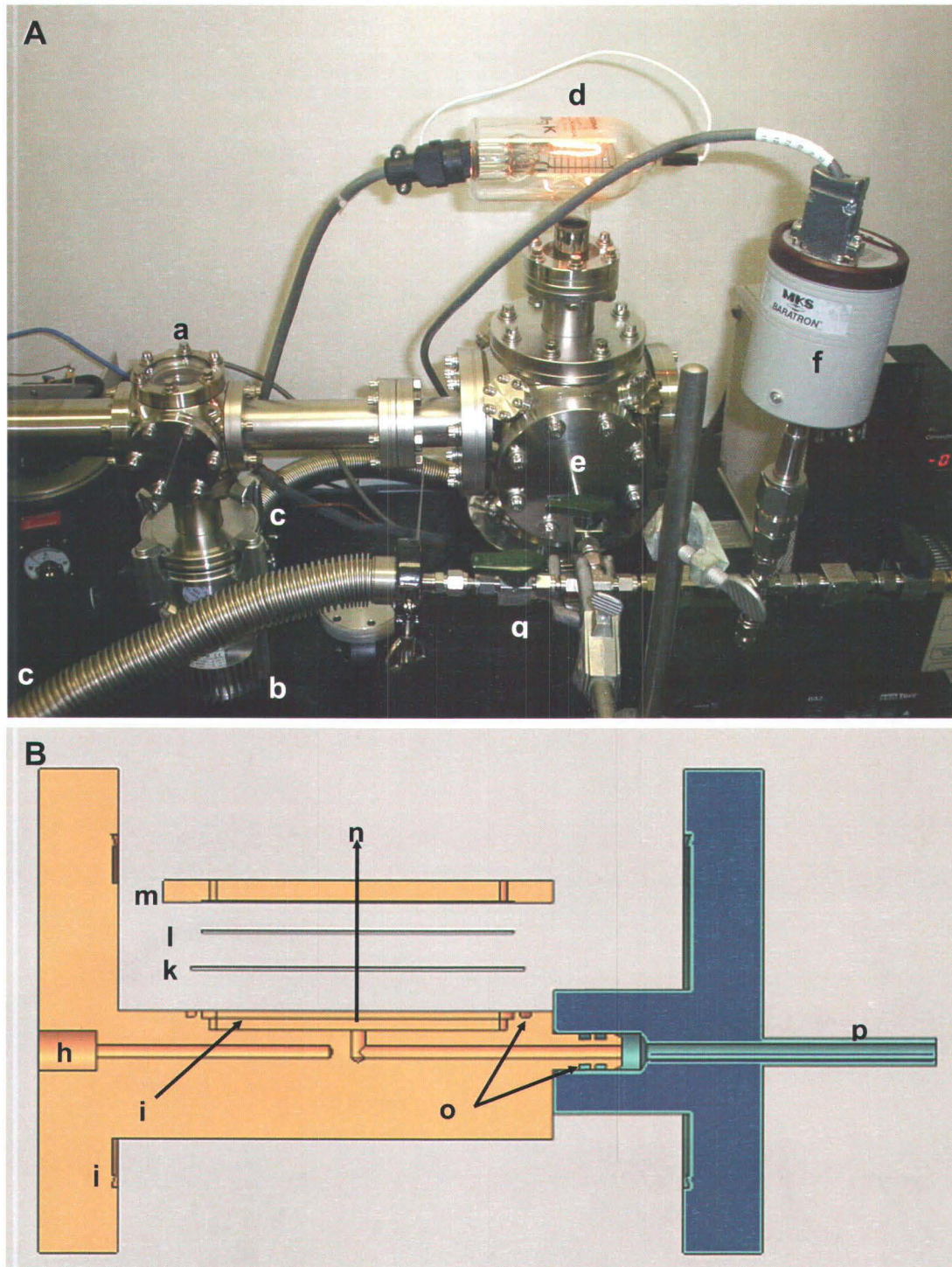
- i- un système de perméation membranaire,
- ii- un système de perméation membranaire pour l'analyse isotopique en mode statique et,

- iii- un système de perméation membranaire pour l'analyse isotopique en mode dynamique.

Voici la description de ces systèmes d'analyse.

### 3.1.1 Système de perméation membranaire

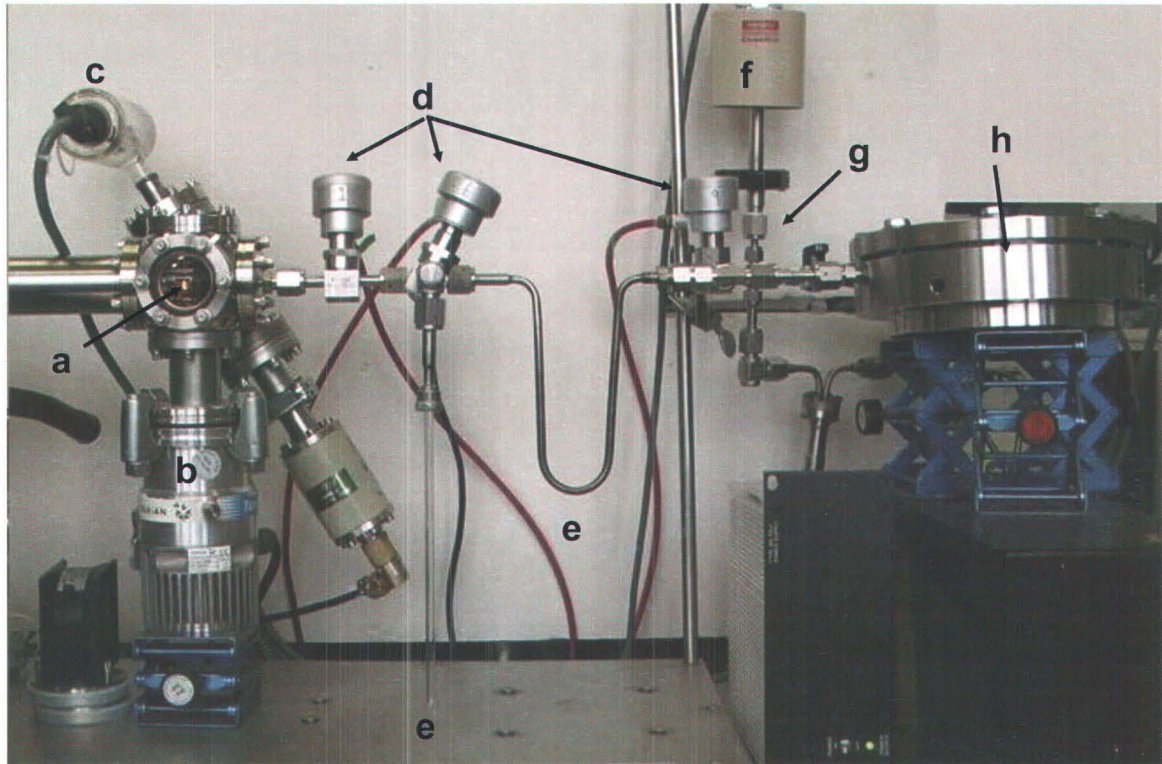
Le système de perméation membranaire développé (**Figure 2**; Figure 1, Article 1; Partie II) est utilisé pour la détermination des coefficients  $P$ ,  $D$  et  $S$  de perméation membranaire de gaz à travers une membrane polymérique non-poreuse. Des expériences de temps d'induction et de perméation à l'état stationnaire permettent de déterminer ces coefficients de transport membranaire. Les gaz sont introduits en amont de la membrane, à une pression variant entre 0,1 et  $10^{-5}$  atm. La pression sélectionnée lors de cette manipulation doit être lue avec précision et être maintenue constante lors de l'expérimentation. La pression en aval de la membrane doit quant à elle être de l'ordre du haut vide ( $10^{-6}$ ). Finalement, les flux de perméation doivent être lus avec précision, en temps réel, pour obtenir le profil temporel de perméation (**Figure 1**) menant à la saisie des paramètres  $P$ ,  $D$  et  $S$ . La description des différents systèmes de mesure, de l'équipement mécanique et des procédures de conception du montage permettant l'expérimentation membranaire est présentée à l'**Annexe 2**. Pour la représentation photo de ce montage, voir la **Figure 2**. La prochaine section présente une brève description des systèmes conçus pour l'analyse isotopique en mode statique et dynamique.



**Figure 2** Système de perméation membranaire employé pour déterminer les coefficients  $P$ ,  $D$  et  $S$ . A- a) analyseur de gaz résiduel, b) pompe turbomoléculaire ( $10^{-9}$  atm) c) conduit vers pompe mécanique ( $10^{-5}$  atm), d) jauge de pression ( $10^{-5}$  à  $10^{-15}$  atm), e) chambre de perméation, f) jauge de pression ( $10^2$  to  $10^{-4}$  atm) et g) système d'entrée des gaz. B) Représentation schématique de la chambre de perméation. h) sonde thermocouple et éléments chauffants, i) chambre d'accueil des gaz, j) joint d'étanchéité en cuivre, k) membrane, l) grillage de support (60% de transmission), m) support d'étanchéité, n) parcours de perméation, o) joint d'étanchéité en Viton<sup>®</sup> et p) entrée des gaz.

### 3.1.2 Système de perméation membranaire pour l'analyse isotopique en mode statique

L'analyse isotopique réalisée sur des échantillons de perméats gazeux est très peu documenté. Seul le fractionnement des isotopes stables de l'hydrogène et de l'oxygène lors d'expériences de pervaporation de l'eau est rapporté [Chmielewski *et al.*, 1991a; 1991b; Zakrzewska-Trznadel, Chmielewski et Miljević, 1996]. En employant des pièges cryogéniques en aval de la membrane, les valeurs  $\delta^2\text{H}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  ont été obtenues en SMRI-S. Nous avons modifié notre montage de perméation membranaire (section 3.1.1 et Annexe 2) afin de reproduire ces expériences pour déterminer les rapports isotopiques du carbone du  $\text{CO}_2$  de perméats expérimentaux (**Figure 3**). Le SMRI-S employé pour cette caractérisation isotopique appartient au parc d'instruments du Ministère de l'Agriculture des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec (MAPAQ).



**Figure 3** Système de perméation membranaire pour analyse isotopique en mode statique. a) analyseur de gaz résiduel, b) pompe turbomoléculaire, c) jauge de pression à ionisation, d) valves pneumatiques unidirectionnelles, e) pièges cryogéniques, f) jauge de pression à membrane, g) système d'introduction des gaz, h) chambre de perméation.

### 3.1.2.1 Piège cryogénique

La chambre de perméation (élément h, **Figure 3**) a été couplée à deux pièges cryogéniques (éléments e, **Figure 3**). Les pièges entrent en action lors de leur immersion dans un bain d'azote liquide ( $T=77K$ ), ce qui entraîne la condensation du  $CO_2$  sur les parois des pièges. Sous les conditions d'opération, la pression partielle résiduelle de  $CO_2$  dans le piège cryogénique est inférieure à  $10^{-12}$  atm. Cette pression résiduelle correspond à une perte d'échantillon inférieure à 0,1 %<sup>6</sup>. La récupération quantitative des gaz ainsi piégés s'effectue en retirant l'azote liquide [e.g. Wang, Chem et Chew, 1999]. Ce type de piège a déjà fait ses preuves lors de processus d'extraction membranaire [Creaser et Weston, 2000] et de transfert pour fin d'analyse isotopique.

### 3.1.2.2 Vanne d'étanchéité totale

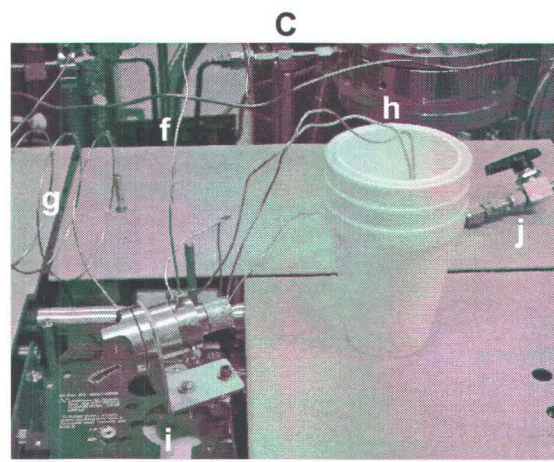
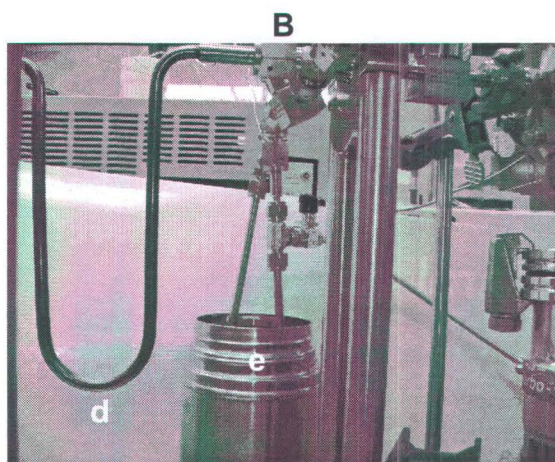
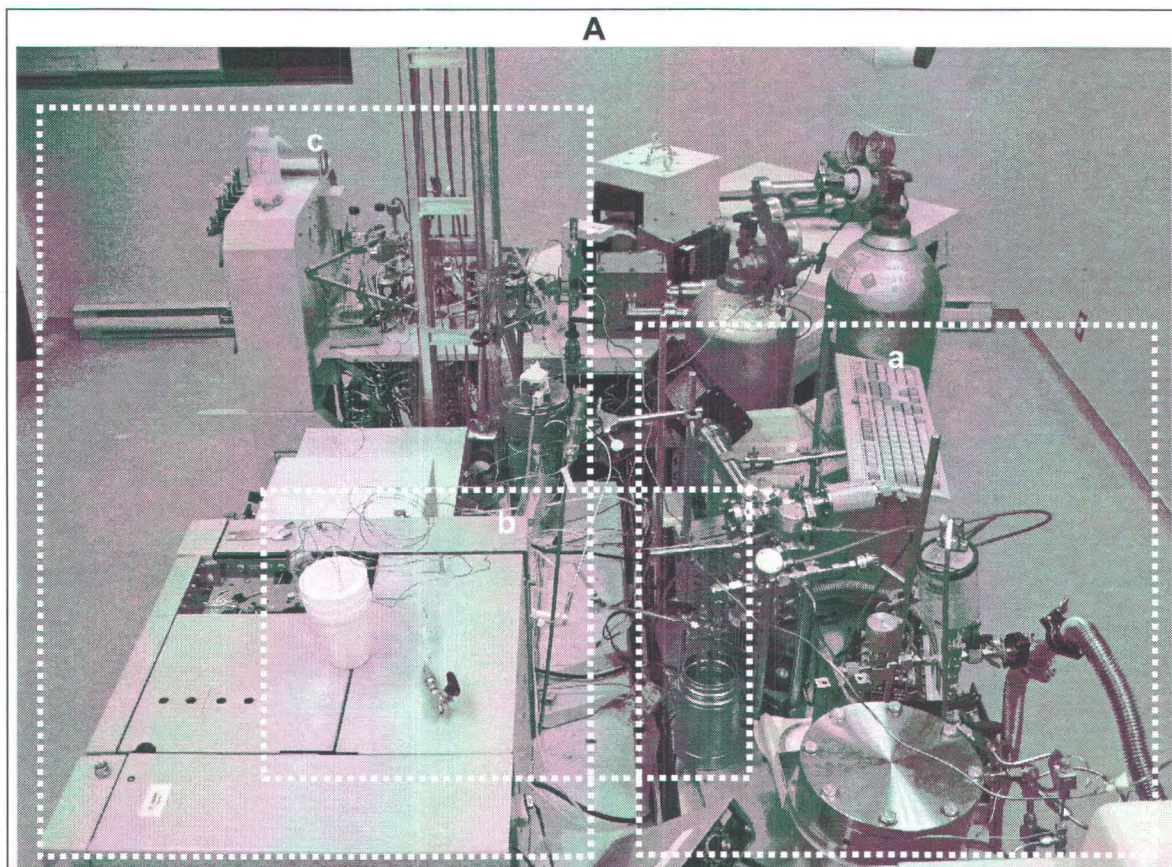
Des vannes à soufflet d'étanchéité totale opérées avec un activateur pneumatique sont employées pour isoler l'enceinte sous-vide du système de pompage et des sections de l'instrumentation opérant à la pression atmosphérique (éléments d, **Figure 3**; Figure 1A, Article 2; Partie II).

## 3.1.3 Système de perméation membranaire pour l'analyse isotopique en mode dynamique

Le système de perméation membranaire pour l'analyse en mode statique a de nouveau été modifié afin de transférer le gaz de perméation piégé ( $CO_2$  et formaldéhyde) vers un système d'analyse isotopique en mode dynamique (**Figure 4A**; cf, Figure 1, Article 3, Partie II). Les composantes principales du système d'interface comprennent : 1) une ligne d'hélium pour le transport de l'échantillon, 2) un piège cryogénique, afin de piéger l'échantillon lors de son transfert hors de l'enceinte de haut vide (**Figure 4B**), 3) un piège cryogénique sur la ligne d'hélium servant à éliminer les gaz contaminants condensables résiduels, et 4) une valve opérée séquentiellement comme un piège cryogénique et comme interface entre le périphérique de perméation membranaire et le CG-C-SMRI (**Figure 4B**). Le CG-C-SMRI employé comme composante du PM-CG-C-SMRI appartient au Delta-Lab de la Commission géologique du Canada.

---

<sup>6</sup> Valeur basée sur une pression partielle minimale de  $CO_2$  de  $10^{-9}$  atm à l'état stationnaire pour le système offrant la perméation la plus faible (membrane PU).



**Figure 4** Système PM-CG-C-IRMS développé. A) Montage instrumental incluant a) le système de perméation membranaire, b) l'interface entre le système de perméation et c) le CG-C-SMRI. B) Pièges cryogéniques d) en aval de la membrane dans l'enceinte de haut vide et e) en sortie de l'enceinte de haut-vide. C) Système d'introduction de l'échantillon dans le CG-C-SMRI incluant f) la ligne d'arrivée de l'échantillon, g) la ligne du gaz porteur (He), h) la boucle d'injection (ci-haut opérée comme une trappe cryogénique), i) la colonne chromatographique et j) la ligne de sortie incluant une valve d'étanchéité.

## 3.2 EXPÉRIMENTATION

### 3.2.1 Généralités

Le montage de perméation membranaire est employé pour déterminer  $P$ , par des expériences de perméation à l'état stationnaire. Les mesures de temps d'induction lors d'expériences de perméation permettent de déterminer  $D$ . La valeur de  $S$  est calculée algébriquement (équation 1, Article 1; Partie II). Les valeurs de  $P$ ,  $D$  et  $S$  obtenues sont comparés aux données tirées de la littérature scientifique. Les températures de transition vitreuse des membranes ainsi que les volumes et températures critiques des gaz sont tirées de la littératures pour interpréter les comportements de perméation des divers systèmes gaz-membranes étudiés.

Le montage de perméation membranaire pour l'analyse isotopique en mode statique est utilisé afin d'établir le fractionnement des isotopes stables du carbone lors de la perméation du  $\text{CO}_2$  à l'état stationnaire. Le lien de causalité entre le fractionnement isotopique et les coefficients  $P$ ,  $D$  et  $S$  et, potentiellement, la température de transition vitreuse des membranes, devrait permettre de mieux comprendre les processus sous-jacents au fractionnement isotopique membranaire observé. De plus, le fractionnement isotopique obtenu en mode statique servira de base comparative pour déterminer l'influence du système dynamique sur les résultats d'analyse isotopique. Ce montage est également employé pour déterminer le fractionnement isotopique membranaire du formaldéhyde gazeux à travers une membrane PDMS. Ce formaldéhyde est préalablement produit à partir d'une solution aqueuse commerciale de formaldéhyde.

Les procédures expérimentales reliées à la perméation membranaire pour la détermination des coefficients  $P$ ,  $D$ ,  $S$ , et des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  obtenu en mode d'analyse statique et dynamique sont décrites dans la Partie II. De plus, la description des procédures permettant la caractérisation de la performance des montages instrumentaux incluant entre autres, la détection de fuites et l'efficacité des pièges cryogéniques se trouve aussi dans la Partie II (section 3.3 des Articles 1 et 2, section 4.1 de l'Article 2 et sections 3.3, 3.4, 3.5 et 3.7 de l'Article 3). Certaines précisions sont présentées ci-dessous, dans les sections 3.2.2, 3.2.3, 3.2.4 et 3.2.5.



### 3.2.2 Introduction des gaz dans le système de perméation membranaire

La pression du gaz en amont de la membrane est suivie en continu durant chacune des expériences de perméation membranaire. Les variations de pression observées pour l'ensemble des expériences sont inférieures à 0,5 % soit la précision de la jauge de pression à membrane utilisée. L'expérience de perméation membranaire est initiée lors de l'ouverture d'une valve à boisseau conique (cf. PV2, Figure 1, Article 1; Partie II) ce qui permet l'expansion du gaz dans la chambre de perméation en amont de la membrane. Puisque cette chambre a été usinée pour présenter le plus petit volume possible, la chute de pression suivant l'expansion du gaz est inférieure à  $5 \times 10^{-5}$  atm. Cinq (5) minutes sont allouées entre l'ouverture et la fermeture de la valve permettant d'introduire les gaz. Cette période d'expansion du gaz est jugé suffisante pour qu'une composition isotopique uniforme s'établisse en tout point de l'enceinte en amont de la membrane.

### 3.2.3 Atmosphère de formaldéhyde

Une atmosphère de formaldéhyde est obtenue par vaporisation complète, sous vide, d'une faible quantité d'une solution aqueuse de formaldéhyde commerciale. Cette technique est assimilable à l'injection d'une aliquote d'une solution aqueuse de formaldéhyde dans un sac d'échantillonnage rempli d'azote gazeux à la pression atmosphérique [Wen *et al.*, 2005; Yu *et al.*, 2006]. Dans le cas présent, 10  $\mu\text{L}$  d'une solution aqueuse de formaldéhyde sont injectés dans une enceinte amenée à une pression de  $10^{-5}$  atm, ce qui correspond à une pression partielle de formaldéhyde de  $0,7 \times 10^{-4}$  atm<sup>7</sup> (section 3.4, Article 3; Partie II). Lorsque la pression partielle d'une substance gazeuse est inférieure à la pression de saturation ( $p^s$ ) (calculée selon l'équation d'Antoine, **Tableau 2**), cette substance existe exclusivement sous forme gazeuse [Atkins, 1994] ce qui nous mène à conclure que le formaldéhyde monomérique se présente exclusivement sous forme gazeuse dans l'enceinte sous vide. Si la composition de l'atmosphère de formaldéhyde correspond à celle de la solution aqueuse de formaldéhyde alors la concentration en formaldéhyde monomérique calculée à partir du modèle d'équilibre liquide-vapeur est supérieure à 99,60 % (section 2.4, p. 28). En effet, selon le modèle, la concentration en méthylène glycol et en éthylène glycol en

---

<sup>7</sup>  $PV_1 = nRT$  où  $V_1 = 3,534$  L,  $R = 8,31451$  Pa  $\text{m}^3$   $\text{K}^{-1}$   $\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 28^\circ\text{C}$  et  $n = V_2 \rho \cdot 0.35\%^m / M$  où  $V_2 = 10\mu\text{L}$ ,  $\rho = 1,083$  g  $\text{mL}^{-1}$  et  $M = 30$ . g  $\text{mol}^{-1}$ .

phase gazeuse est inférieure à 0,26 %. La concentration des produits de polymérisation où  $i > 3$  (réactions chimiques II et IV, p. 29) peut quant à elle être négligée puisqu'elle correspond, pour  $i = 3$ , au tiers de la concentration du méthylène glycol et de l'éthylène glycol et, pour  $i > 3$ , cette proportion est inférieure à 10 % [Albert *et al.*, 1996; 1999; Maurer, 1986].

**Tableau 2** Coefficients d'Antoine définissant la pression de saturation d'un composé pur en fonction de la température.

$$\ln(p^s) = C + \frac{E}{T + F}, T = \text{température (K)}$$

Composé	C	E	F	$P^s_{298K}$ (Kpa)
Formaldéhyde	14,4625	-2204,13	-30,0	514,3
Eau	16,2886	-3816,44	-46,13	3,1
Méthanol	16,5725	-3626,55	-34,29	16,9
Méthylène glycol	19,5527	-6189,19	-9,15	0,2
Éthylène glycol	19,5736	-5646,71	0,0	1,9

### 3.2.4 Caractérisation isotopique de l'atmosphère de formaldéhyde

La valeur  $\delta^{13}\text{C}$  du formaldéhyde en amont de la membrane n'est pas directement quantifiée en échantillonnant l'atmosphère de formaldéhyde préparée puisque la concentration en formaldéhyde prévalant dans l'enceinte sous vide est trop petite. C'est pourquoi, le formaldéhyde employé pour préparer l'atmosphère de formaldéhyde est échantillonné pour déterminer la valeur  $\delta^{13}\text{C}$  du formaldéhyde. L'injection d'eau dans les systèmes de chromatographie devant être évitée, le formaldéhyde de l'espace de tête de la solution commerciale est échantillonné comme rapporté dans plusieurs études [Hunkeler *et al.*, 2001; Slater *et al.*, 1999; Song *et al.*, 2002]. Le processus de partition liquide-vapeur peut toutefois produire un fractionnement isotopique [Hunkeler et Aravena, 2000; Smallwood, Philp et Burgogne, 2001]. C'est pour cette raison que la solution aqueuse est également directement échantillonnée et injectée, s'assurant ainsi de l'intégrité isotopique du formaldéhyde lors de la partition liquide-vapeur.

### 3.2.5 Étalonnage des systèmes isotopiques en mode dynamique

#### 3.2.5.1 Détermination des $\delta^{13}\text{C}$ des standards utilisés

Un AE-C-SMRI et un SMRI-S sont employés pour déterminer avec exactitude les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  des cinq standards utilisés pour étalonner le CG-C-SMRI :

- i- Le AE-C-SMRI est étalonné en employant des substances de référence internationale dont les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  sont certifiées par l'Agence internationale d'énergie atomique de Vienne (**Tableau 3**).
- ii- Le SMRI-S permet d'obtenir directement les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  sur l'échelle internationale de normalisation, par rapport à la référence internationale qu'est le V-PDB.

**Tableau 3**  $\delta^{13}\text{C}$  des références internationales et des étalons de laboratoire utilisés pour la procédure d'étalonnage des systèmes isotopiques en mode dynamique.

	Nom	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
<b>Références internationales<sup>a</sup></b>	L-SVEC (Carbonate de lithium)	-46,5 ± 0,2
	NBS-19 (Carbonate de calcium)	+1,95
	IAEA-CH-6 (Sucrose)	-10,4 ± 0,2
	IAEA-CH-7 (Polyéthylène)	-31,8 ± 0,2
	IAEA-CO-9 (Carbonate de barium)	-47,1 ± 0,2
<b>Étalons de laboratoire</b>	5 $\alpha$ -androstane, 98 %	-28,8 ± 0,2
	Fluorène, 98 %	-26,9 ± 0,2
	CO <sub>2</sub>	-10,8 ± 0,1
	CO <sub>2</sub>	-42,8 ± 0,1
	Méthanol	-46,2 ± 0,3

<sup>a</sup> selon Coplen *et al.*, 2006

Pour l'étalonnage du CG-C-SMRI, les cinq étalons de laboratoire utilisés sont la 5 $\alpha$ -androstène (C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>), le fluorène (C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>), deux échantillons gazeux de CO<sub>2</sub> et le méthanol. Ces étalons permettent de couvrir des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  comprises entre -43 et -10 ‰. Les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  de ces étalons sont obtenues comme décrit ci-après.

- i- Les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  de la 5 $\alpha$ -androstène et du fluorène sont déterminées en AE-C-SMRI, et normalisée par rapport aux références internationales (**Tableau 3**). Les valeurs obtenues sont respectivement de -28,8 ± 0,2 et -26,9 ± 0,2 ‰.

ii- Les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  des échantillons de  $\text{CO}_2$  sont déterminées par une analyse en SMRI-S. Les deux échantillons présentent des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  mesurées de  $-42,8 \pm 0,1$  et  $-10,8 \pm 0,1\text{‰}$ .

iii- La valeur  $\delta^{13}\text{C}$  de l'échantillon de méthanol utilisé comme cinquième étalon de laboratoire est obtenue à la suite de dix analyses en CG-C-SMRI. La valeur  $\delta^{13}\text{C}$  moyenne obtenue est de  $-46,2 \pm 0,3 \text{‰}$ .

### 3.2.5.2 Courbe d'étalonnage à deux points pour l'analyse en CG-C-SMRI

Une courbe d'étalonnage à deux points est obtenue à la suite de l'analyse du méthanol et d'un échantillon de  $\text{CO}_2$  en CG-C-SMRI. Les valeurs obtenues sont portées en graphique en fonction des valeurs préalablement obtenues par une analyse indépendante (section 3.2.5.1). Les étalons de laboratoire, soit la  $5\alpha$ -androstène, le fluorène et le second échantillon de  $\text{CO}_2$ , sont analysés en SMRI-D et les valeurs obtenues comparées aux valeurs prédites par la courbe d'étalonnage à deux points. Les écarts entre les valeurs et la moyenne algébrique obtenue à partir de ces valeurs doivent être inférieurs à  $0,5 \text{‰}$ , sans quoi la courbe d'étalonnage est reprise. Par la suite, les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  des échantillons sont calculées à partir de cette courbe d'étalonnage à deux points.

## **4 RÉSULTATS ET DISCUSSION**

### **4.1 Étanchéité des montages expérimentaux**

La zone d'entrée des gaz est soumise à un test de maintien de pression. Sur une période d'une heure, aucune variation de la pression n'est observée dans la zone d'entrée des gaz que ce soit à une pression de 0,13 atm ou de 0,01 atm de CO<sub>2</sub>. De plus, la détection de fuite effectuée de manière périodique sur le système d'entrée de gaz ne montre aucune fuite supérieure à 0,01 mL/min. À la suite de ces tests, cette zone peut être considérée comme étanche. L'étanchéité de la zone de ultra-haut vide est vérifiée tous les jours par un analyseur de gaz résiduel (AGR) sur une plage de masse couvrant les constituants majeurs de l'air (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>). À une pression supérieure à 10<sup>-9</sup> atm, une détection de fuite à l'hélium est effectuée et, si cela s'avère nécessaire, des correctifs au montage sont apportés pour rétablir les conditions de haut-vide dans l'enceinte.

L'interface entre la zone de haut-vide et le système d'analyse isotopique opérant sous un environnement d'hélium à 1 atm est également soumis à la détection de fuite quotidiennement (précision 0.01 mL/min). Cette procédure a permis de détecter et de corriger rapidement les fuites pouvant entraîner une perte d'échantillon et éventuellement son fractionnement isotopique.

L'ensemble des procédures employées périodiquement et sporadiquement permet de conclure que les montages expérimentaux ne présentaient ni fuite, ni contamination pouvant mettre en doute la validé des résultats obtenus par la perméation et l'analyse des rapports isotopiques.

### **4.2 Validation des procédures expérimentales**

#### **4.2.1 Introduction des gaz**

L'intégrité isotopique du gaz introduit en amont de la membrane est primordiale pour évaluer le fractionnement isotopique membranaire, puisque ce dernier dépend directement de la différence des rapports isotopiques du gaz en amont et en aval de la membrane. En premier lieu, la conception de la chambre d'introduction des gaz permet

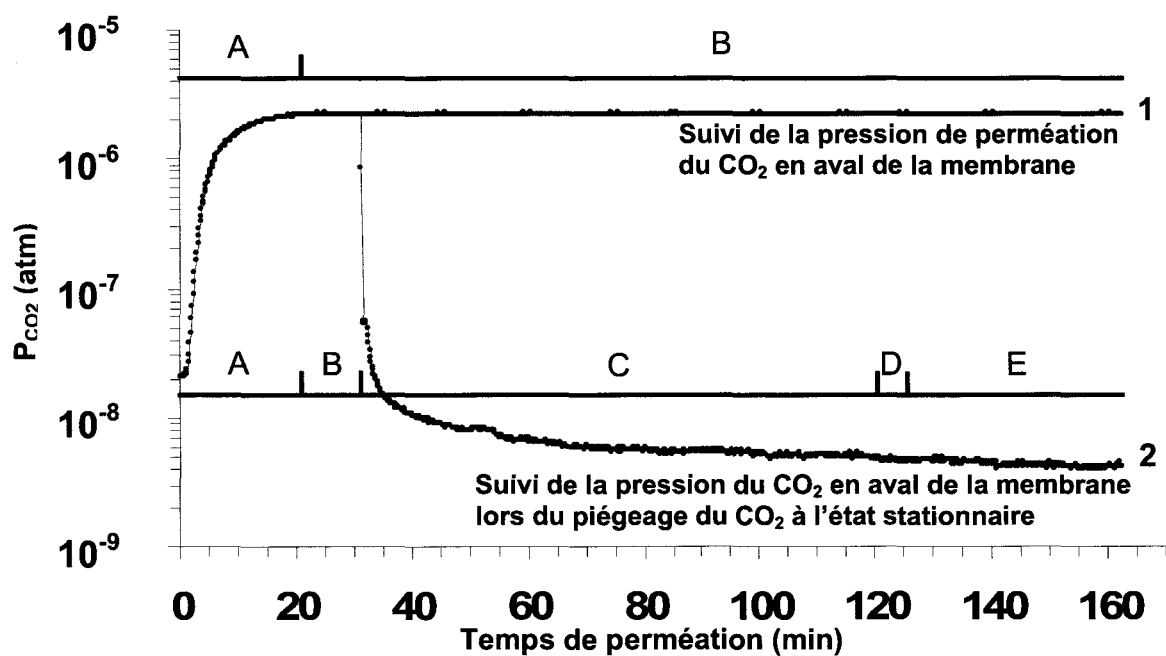
de minimiser les variations de pression en amont de la membrane. De plus en introduisant les gaz à l'équilibre isotopique, l'intégrité isotopique du gaz est conservée. En second lieu, le fractionnement isotopique du CO<sub>2</sub> causé par le processus de Rayleigh (section 2.3.2.4) ne dépasse pas 0,08 ‰ pour toutes les membranes à l'étude. Ainsi, la composition isotopique du gaz en amont de la membrane est d'une part fidèle, à celle du gaz-père (cylindre de gaz), et d'autre part, constante pour la durée des expériences de perméation.

#### 4.2.2 Efficacité des pièges cryogéniques

Quatre pièges cryogéniques opérant à la température de l'azote liquide sont utilisés dans les montages de perméation membranaire pour analyse isotopique : i- un est directement en aval de la membrane de perméation, pour échantillonner le perméat, ii- un second est localisé hors de la chambre d'ultra-haut vide, pour transférer le perméat échantillonné hors de cette chambre, iii- un troisième est utilisé pour introduire l'échantillon de perméat dans le CG-C-SMRI et iv- un quatrième est utilisé pour éliminer les substances gazeuses parasites dans l'hélium employé comme gaz porteur. L'efficacité de ces pièges a été systématiquement évaluée :

i- Le premier piège permet d'échantillonner efficacement le perméat de CO<sub>2</sub>, comme le démontre le suivi en temps réel de la pression partielle du gaz par l'AGR (**Figure 5**). En effet, la chute instantanée de la pression partielle de CO<sub>2</sub> en aval de la membrane à une valeur de pression inférieure à la pression correspondante aux gaz résiduels contenus dans l'enceinte à vide témoigne de l'efficacité du piège cryogénique.

ii- Le second piège (**Figures 2 et 3**) permet de récupérer l'échantillon de perméat pour son analyse isotopique. En se référant à la **Figure 5** (zone D), on observe qu'aucune trace de gaz n'est détectée par l'AGR suite au transfert de l'échantillon, ce qui témoigne d'un transfert quantitatif entre les deux pièges cryogéniques par l'effet de pompage différentiel (piège d'accueil à 77 K et piège de provenance à 28°C). Une période de transfert de 5 minutes est donc jugée suffisante pour ce transfert.



**Figure 5** Superposition de la pression de perméation du CO<sub>2</sub> en aval d'une membrane de PO 1) enregistré j'usqu'à l'atteinte de l'état stationnaire de perméation et 2) enregistré lors d'une expérience où le CO<sub>2</sub> en aval de la membrane à l'état stationnaire est piégé. A) état transitoire, B) début de l'état stationnaire de perméation, C) pression de CO<sub>2</sub> durant le piégeage du CO<sub>2</sub>, D) transfert du CO<sub>2</sub> à l'extérieur de l'enceinte de haut-vide par pompage différentiel, et E) signal des gaz résiduels dans l'enceinte de haut-vide.

iii- Le troisième piège cryogénique permet de condenser l'échantillon de gaz dans la boucle d'injection de la valve d'introduction du système chromatographique du SMRI-D. Ce transfert assisté par un jet d'hélium (débit de 1,5 mL/min) ne démontre aucune perte d'analyte supérieure à 1 % par phénomène de claquage du piège.

iv- Le quatrième piège élimine efficacement les gaz parasites de l'hélium qui interfèrent avec les pics chromatographiques du CO<sub>2</sub>, du méthanol et du formaldéhyde. L'analyse isotopique effectuée sur un échantillon de ces gaz ne révèle aucune contamination.

Finalement, les gaz résiduels présents dans l'enceinte de haut vide ne contribuent pas de manière significative au signal isotopique des échantillons. En effet, le signal isotopique obtenu pour une période d'échantillonnage de 3 heures de ces gaz dans le piège cryogénique situé directement en aval de la membrane est inférieur au signal isotopique enregistré comme bruit de fond.

### 4.2.3 Interface du système de perméation membranaire au CG-C-SMRI

Un test-*t* (bilatéral, non-pairé) effectué afin de comparer le fractionnement isotopique membranaire caractérisé en SMRI-S et en SMRI-D (valeur de  $p = 0.62$ ) permet de conclure que l'interface introduite entre le système de perméation membranaire et le CG-C-SMRI n'a pas d'effet sur les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  obtenues lors de l'analyse des isotopes stables du carbone du  $\text{CO}_2$  (**Tableau 4**, cf Table 2, Article 3; Partie II). Il est important de noter que les analyses isotopiques en mode statique ont été effectuées à l'aide de SMRI différents (laboratoires du Delta-Lab et laboratoire du MAPAQ) témoignant de la robustesse de l'expérimentation réalisée. Le système d'analyse isotopique développé démontre également une excellente linéarité analytique puisque le signal isotopique est indépendant de la quantité de gaz introduite dans le système. Une bonne précision analytique (0,3 ‰) est également obtenue. Elle s'inscrit dans la gamme rencontrée pour les SMRI-D commerciaux [Meier-Augenstein, 1999; Sessions, 2006].



**Tableau 4** Valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  et fractionnement isotopique membranaire du  $\text{CO}_2$  mesurés à l'aide d'un SMRI-S et du PM-CG-C-SMRI.

	SMRI-S		PM-CG-C-SMRI		Intensité du signal (nA) <sup>b</sup>
	$\text{CO}_2$ perméat $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\alpha_{\text{amont-aval}}^a$	$\text{CO}_2$ perméat $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\alpha_{\text{amont-aval}}^a$	
1	-41,8	1,0004	-11,9	1,0012	9,1
2	-42,5	1,0012	-11,3	1,0005	3,7
3	-42,2	1,0009	-11,5	1,0007	2,4
4	-42,3	1,0010	-10,9	1,0002	2,9
5	-42,0	1,0006	-11,6	1,0008	2,5
6	-42,1	1,0007	-11,6	1,0008	2,0
7	-42,0	1,0006	-11,8	1,0011	2,6
8	-42,2	1,0009	-11,6	1,0008	3,5
9	-42,2	1,0009	-11,8	1,0010	1,7
10	-42,4	1,0011	-12,0	1,0012	1,5
11	-42,1	1,0008	-12,0	1,0012	3,1
12	-42,2	1,0009	-11,9	1,0011	2,8
13	-41,9	1,0006	-12,1	1,0013	2,4
14	-42,6	1,0012	-11,2	1,0004	1,5
15	-41,6	1,0002	-11,7	1,0009	2,6
16	-42,2	1,0009	-11,9	1,0011	3,0
17	-42,4	1,0011	-11,9	1,0010	2,2
18	-42,2	1,0009	-12,0	1,0010	2,4
19	-12,0	1,0012	-11,4	1,0010	5,8
20	-11,5	1,0007	-11,4	1,0010	7,5
21	-11,6	1,0008	-11,1	1,0000	1,1
<b>Moyenne<sup>c</sup></b>	<b>-42,2</b>	<b>1,0008</b>	<b>-11,7</b>	<b>1,0009</b>	
<b>E.T.<sup>c</sup></b>	<b>0,2</b>	<b>0,0002</b>	<b>0,3</b>	<b>0,0003</b>	
<b>Moyenne<sup>d</sup></b>	<b>-11,7</b>	<b>1,0009</b>			
<b>E.T.<sup>d</sup></b>	<b>0,3</b>	<b>0,0003</b>			

<sup>a</sup>  $\text{CO}_2$  en amont avec une valeur  $\delta^{13}\text{C} = -41,4 \pm 0,1$  ‰ pour les échantillons 1-18 (SMRI-S) et avec une valeur  $\delta^{13}\text{C} = -10,8 \pm 0,1$  ‰ pour les échantillons 19-21 (SMRI-S) et 1-21 (SMRI-D).

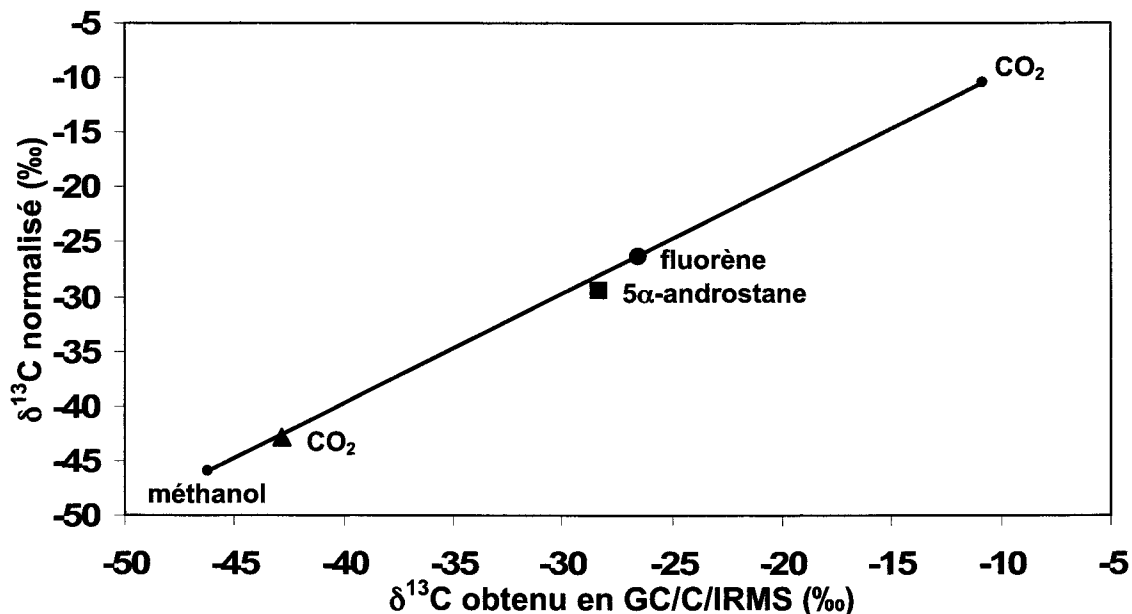
<sup>b</sup> Intensité du signal mesuré à  $m/z = 44$  uma.

<sup>c</sup> Moyenne et écart-type (ET) calculés avec les échantillons 1-18 (SMRI-S).

<sup>d</sup> Moyenne et écart-type (ET) calculés avec les échantillons 19-21 (SMRI-S).

#### 4.2.4 Étalonnage du CG-C-SMRI

Les résultats isotopiques obtenus à l'aide du PM-CG-C-SMRI sont systématiquement corrigés à l'aide d'une droite d'étalonnage (**Figure 6**).



**Figure 6** Courbe de normalisation typique des résultats isotopiques obtenue par le CG-C-SMRI opérant en mode dynamique.

La courbe d'étalonnage est établie en premier lieu avec l'échantillon de méthanol ( $-46,2 \pm 0,3$  ‰) et celui de CO<sub>2</sub> ( $-10,8 \pm 0,1$  ‰) afin d'obtenir une plage isotopique la plus étendue possible. Quotidiennement, cette droite est validée en analysant les standards de laboratoire et en comparant les valeurs obtenues avec celles normalisées à l'aide de la droite d'étalonnage (**Figure 6**). L'exactitude sur les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  mesurées étant systématiquement inférieure à 0,4 ‰, la courbe d'étalonnage est jugée valide pour normaliser les échantillons (cf. sections 2.4 et 3.1; Article 3; Partie II).

Cette procédure d'étalonnage comporte néanmoins une limitation. La valeur  $\delta^{13}\text{C}$  du méthanol a été obtenue par l'extrapolation de la droite de normalisation. Cette extrapolation induit indéniablement une imprécision. Toutefois, la précision sur la valeur  $\delta^{13}\text{C}$  du méthanol est excellente (0,26 ‰) et l'utilisation du méthanol comme étalon de laboratoire permet d'obtenir une très bonne exactitude sur la normalisation des étalons du fluorène et de la 5 $\alpha$ -androstène. Ces résultats permettent donc d'avoir un bon degré de confiance dans la détermination des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  des échantillons de formaldéhyde.

### 4.3 Détermination des coefficients $P$ , $D$ et $S$

Les flux de perméation en fonction du temps sont obtenus à des pressions en amont de la membrane variant entre 0,004 et 0,042 atm (**Annexe 3**). Une relation linéaire décrit la dépendance des flux de perméation à l'état stationnaire à la pression de gaz en amont de la membrane pour l'ensemble des systèmes gaz-membrane (**Annexe 4**, cf. Table 4, Article 1; Partie II). Une plus grande dispersion des valeurs est toutefois observée pour trois systèmes, soit le PU-CH<sub>4</sub> ( $r^2 = 0,93$ ), le PO-CH<sub>2</sub>O ( $r^2 = 0,83$ ) et le PDMS-CO<sub>2</sub> ( $r^2 = 0,70$ ) suggérant une interaction entre le gaz et la membrane [Lin et Freeman, 2004]. En effet, les valeurs du coefficient de perméation du gaz dans la membrane sont plus importantes que celles prédites par la pression de gaz en amont de la membrane et témoignent d'une plastification du réseau polymérique aux hautes pressions de gaz [Petropoulos, 1992]. Ce phénomène de plastification (modification de la composition de la membrane par une substance exogène dissoute dans la membrane) est rapporté lors de la perméation du CO<sub>2</sub> et de gaz organiques tels que le CH<sub>4</sub> et le CH<sub>2</sub>O [Lin et Freeman, 2004] à travers de membranes polymériques comme le PDMS. Les flux de perméation obtenus sous ces conditions de plastification sont cependant exclus du calcul des coefficients de perméation et de diffusion (cf. Table 5, Article 1; Partie II) [Bos *et al.*, 1999].

Les flux de perméation sont également utilisés pour obtenir la quantité de gaz qui traverse la membrane,  $Q$ , en fonction du temps et par le fait même pour déterminer les  $D$  à partir du temps d'induction. L'**annexe 5** présente la  $Q$  en fonction du temps pour les expériences de perméation réalisées avec la membrane de PI. Une relation linéaire permet de décrire la dépendance de  $Q$  en fonction du temps de perméation à l'état stationnaire. Cette droite de corrélation permet d'obtenir le temps d'induction et le  $D$  du système gaz-membrane (cf. section 2.2, Article 1; Partie II). Le même type de courbe est obtenu pour les autres membranes et ce, indépendamment de la pression de gaz en amont de la membrane.

C'est donc à partir du flux à l'état stationnaire et du temps d'induction que les valeurs de  $P$  et de  $D$  ont été obtenues de concert avec les valeurs de  $S$  (cf. Table 5; Article 1; Partie II). Les valeurs présentées correspondent à la moyenne des valeurs obtenues pour chacune des expériences de perméation. Brièvement, les valeurs de solubilité les plus

élevées sont obtenues avec la membrane de PI, suivie de près par la membrane de PDMS. Cette dernière présente les taux de diffusion les plus rapides des quatre membranes à l'étude, ce qui se traduit par les valeurs de taux de perméation les plus élevées pour tous les gaz à l'étude. La membrane de PO semblait *a priori* pouvoir offrir de bonnes caractéristiques de perméation pour les composés organiques polaires, comme l'a démontré une étude de perméation du toluène et du trichloroéthylène [Nijhuis *et al.*, 1993]. Toutefois, pour le formaldéhyde, cette membrane ne permet pas d'obtenir les meilleures performances de perméation. Encore une fois c'est la membrane de PDMS qui offre les paramètres de perméation les plus intéressants. La performance de cette membrane est principalement reconnue pour la perméation de composés non-polaires mais les données obtenues pour la perméation du formaldéhyde démontrent également le potentiel de cette membrane pour la perméation de composés polaires, comme rapporté dans la littérature [Chandak *et al.*, 1998].

La membrane de PU présente une caractéristique très particulière puisque aucune perméation de N<sub>2</sub> n'est observée au-dessus de la limite de détection, estimée à 0,004 Barrer<sup>8</sup>. Ce comportement ne peut être expliqué, mais il a été rigoureusement observé lors d'expériences de perméation exécutées pendant quatre jours sur des échantillons de membrane différents. De plus, ce comportement semble être indépendant de la pression de gaz en amont de la membrane (plage étudiée entre 0,01 et 0,13 atm). Aucune correspondance n'a été trouvée dans la littérature scientifique pour le système PU-N<sub>2</sub> spécifiquement, mais il n'est pas rare de trouver des membranes possédant un taux de perméation très faible (0,001 Barrer pour la perméation de l'oxygène à travers une membrane de polyéthylène [Mrkić *et al.*, 2006]). Cette caractéristique pourrait être exploitée pour des applications nécessitant l'exclusion de l'azote d'un échantillon gazeux.

#### 4.3.1 Répétabilité analytique

La répétabilité du système analytique à déterminer les coefficients *P*, *D* et *S* est évaluée par le pourcentage de variation, CV (CV = 100 x E.T./ moyenne) (*cf.* Table 5; Article 1; Partie II). Les valeurs de répétabilité observées varient entre 3 % et 75 % (**Tableau 5**).

---

<sup>8</sup> Estimation de la limite de détection à partir d'une pression maximale en amont de la membrane de 1 atm et une limite de détection de la pression partielle de N<sub>2</sub> par l'AGR correspondant à 1 x 10<sup>-9</sup> atm selon la courbe d'étalonnage de AGR (*cf.* Figure 3, Article 1; Partie 2).

Cette variabilité semble aléatoire. Toutefois, les CV les plus élevés sont observés pour les valeurs du coefficient S puisqu'ils combinent celles des valeurs de  $P$  et de  $D$  (cf. équation 4, Article 1; Partie II).

Les précisions associées à certaines mesures instrumentales contribuent à la variabilité observée. Ces précisions sont les suivantes :  $\pm 0,5$  K pour la température d'opération,  $\pm 0,5$  % sur la lecture de la pression en amont de la membrane,  $\pm 0,01$  mm sur l'épaisseur de la membrane,  $\pm 1$  % sur la lecture de la pression en aval de la membrane et  $\pm 5$  % sur la détermination du temps d'induction. Seule la précision sur la vitesse de pompage du système n'a pu être évaluée. En tenant compte de toutes ces précisions instrumentales, il est possible d'obtenir la répétabilité instrumentale des systèmes gaz-membranes (**Tableau 5**). La précision instrumentale sur la mesure de l'épaisseur des membranes a une influence plus marquée.

Plusieurs facteurs peuvent influencer le processus de perméation, dont la composition chimique et les propriétés physiques de la membrane (polarité, encombrement stérique, type et dimension du squelette de la chaîne polymérique et des chaînes latérales, densité,  $T_g$ , volume libre, pureté du polymère et distribution de la masse molaire du polymère). Ces facteurs sont tous constants lors des expériences de perméation membranaire. Cependant, la présence de solvant résiduel dans la structure polymérique peut varier dans le temps en raison d'un phénomène de dégazage et aurait donc pu contribuer à augmenter la variabilité des propriétés de transport membranaire. Toutefois, les précisions observées ne sont pas corrélées avec la durée d'exposition de la membrane au haut vide régnant dans l'enceinte sous vide. Sans être identifiée formellement, l'origine de cette différence de précision semble provenir du processus de perméation lui-même et non de facteurs extérieurs.

**Tableau 5** Répétabilité observée et instrumentale sur les coefficients *P*, *D* et *S* pour les systèmes gaz-membrane étudiés.

Membrane	Gaz	n <sup>a</sup>	CV <sup>b</sup> sur <i>P</i> (%)		CV sur <i>D</i> (%)		CV sur <i>S</i> (%)	
			observé	instrumental	observé	instrumental	observé	instrumental
PI	He	20	33		75		63	
	CH <sub>4</sub>	18	11		17		33	
	N <sub>2</sub>	17	8	8	10	18	4	27
	CO <sub>2</sub>	8	29		13		45	
	CH <sub>2</sub> O	6	29		40		60	
PU	He	20	13		25		20	
	CH <sub>4</sub>	4	24		15		31	
	N <sub>2</sub> <sup>e</sup>	-	-	3	-	9	-	12
	CO <sub>2</sub>	5	13		11		6	
	CH <sub>2</sub> O	4	13		22		14	
PO	He	14	50		36		50	
	CH <sub>4</sub>	19	8		7		8	
	N <sub>2</sub>	29	20	3	6	9	13	12
	CO <sub>2</sub>	5	20		17		27	
	CH <sub>2</sub> O	13	18		8		20	
PDMS	He	11	17		16		33	
	CH <sub>4</sub>	24	22		12		23	
	N <sub>2</sub>	12	11	3	3	7	9	10
	CO <sub>2</sub>	10	15		9		75	
	CH <sub>2</sub> O	9	55		20		62	
<b>Moyenne</b>			<b>22</b>		<b>19</b>		<b>31</b>	

<sup>a</sup> Nombre de répétition.

<sup>b</sup> Coefficient de variation (100 \* [Écart-type/Moyenne]).

Très peu d'études rapportent l'imprécision expérimentale sur les valeurs des coefficients  $P$ ,  $D$  et  $S$  issus d'expériences de perméation membranaire. Lin et Freeman [2004] rapportent une variabilité associée à l'effet de plastification pouvant atteindre 40% sur les coefficients de perméation de l'éthane, du propane et du butane. Cependant, les auteurs n'apportent aucune explication pour la variabilité de 40 % observée sur les coefficients de diffusion et de solubilité de  $N_2$  et de  $O_2$  dans la membrane semi-cristalline d'oxyde de polyéthylène. La variabilité pour les expériences de perméation réalisées avec la même membrane, mais à l'état amorphe, n'est toutefois pas rapportée par les auteurs, une procédure largement répandue dans la littérature scientifique. Des variations de l'ordre de 20 % entre les coefficients de diffusion sont rapportées lors de la perméation d'alcools aliphatiques dans une membrane mixte de polyuréthane/polyimide [Clément *et al.*, 2004]. Ces variations ne sont pas associées à une plastification de la membrane et sont jugées acceptables par les auteurs. Dans les deux cas, les variations moyennes rapportées se situent entre 10 et 15 % ce qui est légèrement inférieur aux variations observées à la **Tableau 5** (*cf.* Table 6, Article 1; Partie II), où les variations moyennes sont de 20 % pour les valeurs de  $P$  et  $D$  et de 31 % pour celles de  $S$ .

Une partie de l'explication de ces variations peut se trouver dans la nature même des mesures effectuées pour déterminer les flux de perméation. En effet, la spectrométrie de masse avec un filtre quadripolaire, contrairement aux méthodes usuelles de caractérisation des flux de perméation (*e.g.* débitmètre à bulles), est une méthode en temps réel (**Figure 1**). Cette particularité conduit à un portrait plus fidèle du processus de perméation comparativement à une lecture ponctuelle à l'état stationnaire. Malheureusement, les modèles macroscopiques actuels de perméation sont controversés et limite l'interprétation des facteurs influençant la variabilité de ce processus [Pandey et Chauhan, 2001].

#### 4.3.2 Exactitude analytique

Afin de vérifier l'exactitude des données recueillies avec le nouveau montage expérimental, les propriétés de transport déterminées dans cette étude sont comparées avec celles rapportées dans la littérature scientifique (*cf.* Table 6, Article 1; Partie II). Des 23 systèmes ( $P,D,S$ )-gaz-membrane soumis au processus de comparaison, 15 présentent une très bonne concordance entre les valeurs, avec des écarts inférieurs à 200 %. Puisque des différences dans la composition des membranes et même dans la

température d'opération peuvent expliquer de tels écarts [Mauviel *et al.*, 2005; Merkel *et al.*, 2001; Yeom *et al.*, 2000], elles sont jugées acceptables surtout lors d'une comparaison entre diverses techniques de mesures [Merkel *et al.*, 2001; Yeom, Kim, Lee, 1999; Yeom *et al.*, 2000].

Toutefois, des écarts spectaculaires pouvant atteindre 3 à 4 ordres de grandeur, sont observés. Les systèmes He-PDMS et He-PI semblent particulièrement problématiques. Combinées, l'efficacité de pompage, les interactions avec les parois et la faible perméation associée à l'hélium rendent la détection des flux de perméation d'hélium très difficile et peuvent expliquer les résultats obtenus. Des écarts inférieurs mais tout de même significatifs (1000 %) sont observés pour la comparaison des  $S$  pour les membranes composées de PI et de PU. Même si la précision sur les valeurs est plus élevée, ces écarts demeurent inexplicables. Des écarts similaires sont également rapportés dans la littérature [De Bo *et al.*, 2003], mais aucune explication n'est apportée par les auteurs quant à leur origine.

Plus inquiétantes encore sont les différences observées suite à l'utilisation de l'équation fondamentale de perméation,  $P = D \times S$ , pour compléter la comparaison amorcée. Pour le système PDMS-CH<sub>4</sub>, la valeur de  $P$  obtenue est en moyenne de 500 % inférieure aux valeurs rapportées dans la littérature [Blume *et al.*, 1991; Friess *et al.*, 2004; Jordan et Koros, 1990; Merkel *et al.*, 2000a; 2001; Pinnau et He, 2004]. Toutefois, les valeurs  $D$  et  $S$  obtenues concordent avec les valeurs tirées de la littérature [Jordan et Koros, 1990; Merkel *et al.*, 2000a]. Une différence est également observée pour les systèmes PI-N<sub>2</sub> et PI-CO<sub>2</sub>, mais à une échelle moindre. Ces différences sèment un doute sur la comparaison systématique des  $P$ ,  $D$  et  $S$  lorsque les valeurs sont issues d'expériences de perméation avec des membranes de même type mais dont les différences de composition chimique sont inconnues.

À partir de ces résultats, nous pouvons supposer que la connaissance de la composition chimique de la chaîne principale du réseau polymérique ne peut être à elle seule une base pour la comparaison des propriétés de transport  $P$  et  $S$ . En contre-partie, pour l'ensemble des systèmes gaz-membrane, une très bonne concordance entre les valeurs de  $D$  est toutefois observée (*cf.* Table 6, Article 1; Partie II). Puisqu'il est reconnu que  $D$  est un paramètre dicté par la cinétique et dépendant du volume et de la forme du



perméat mais plus faiblement influencé par les variations de composition du polymère [Ashworth *et al.*, 1991], cette observation vient appuyer notre hypothèse. Ainsi, d'autres facteurs tels les traces de solvants ou de plastifiants et voire même le procédé de synthèse du polymère lui-même peuvent influencer les propriétés de transport membranaire. Puisque la comparaison des coefficients de diffusion, qui est moins affectée par des variations dans la structure de la membrane, démontre des écarts acceptables entre les valeurs obtenues et celles rapportées par diverses équipes de recherche (inférieures à 200 %) [Fritsch et Peinemann, 1995; Tanaka *et al.*, 1992; Yeom *et al.*, 2000], nous pouvons conclure que le système de perméation membranaire développé permet d'obtenir des résultats avec une bonne exactitude. Il est donc fortement recommandé d'employer le paramètre D pour fin de comparaison inter-laboratoire.

#### **4.3.3 Relation entre les propriétés de transport $P$ , $D$ et $S$ et les propriétés physico-chimiques des gaz et de la membrane**

Des relations linéaires entre  $S$  et la température d'ébullition ( $T_b$ ) du gaz et entre  $D$  et le volume critique du gaz sont observées (*cf.* Figure 6, Article 1; Partie II). Ces relations témoignent de l'influence de la condensabilité du pénétrant [Gee, 1947; Lin et Freeman, 2005] et de sa dimension [Barrer et Skirrow, 1948; Freeman et Pinnau, 1999; Ghosal et Freeman, 1994] sur le processus de perméabilité. Selon ces relations, un gaz de faible dimension, facilement condensable, se solubilise et diffuse aisément à travers la membrane. Une déviation est néanmoins observée pour l'He: sa solubilité dans les membranes à l'étude est inférieure à celle prédite par la relation linéaire entre  $S$  et  $T_b$ . Nous avons vu précédemment que la solubilité de l'hélium dans la membrane de PI était dix fois inférieure à celle rapportée dans la littérature. Cependant, même une valeur de solubilité de l'hélium dix fois supérieure à celle obtenue ne peut être prédite par la relation linéaire rapportée à la Figure 6 de l'article 1 à la partie II. Ces résultats témoignent encore une fois de la difficulté de mesurer adéquatement de faibles taux de perméation d'He en employant un AGR. L'emploi d'un spectromètre de masse analytique possédant une précision plus élevée devrait toutefois pallier à ce problème.

Des relations linéaires sont également observées entre la température de transition vitreuse de la membrane,  $T_g$ , et les coefficients  $P$  et  $D$  (*cf.* Figure 7, Article 1; Partie II) [Hirayama *et al.*, 1996]. La solubilité semble toutefois peu affectée par cette propriété

physico-chimique membranaire [Lin et Freeman, 2005]. Ces relations démontrent bien que la flexibilité du réseau polymérique (inversement proportionnelle à la valeur de la  $T_g$ ) est un facteur déterminant dans la diffusion membranaire [Hirayama *et al.*, 1996]. La vérification de ces relations de base dans le domaine de la perméation membranaire démontre que le montage développé permet d'obtenir d'une part des données exactes et reproductibles et d'autre part de vérifier des relations reconnues par la communauté scientifique [Merkel *et al.*, 2000a; 2000b; Webb *et al.*, 1993]. Nous pouvons conclure que le développement instrumental peut être appliqué à d'autres systèmes gaz-membrane pour l'étude des propriétés de transport membranaire et éventuellement à d'autres caractéristiques membranaires telles que le fractionnement isotopique des isotopes stables du carbone.

#### 4.4 Fractionnement isotopique membranaire

Le processus de perméation membranaire produit clairement un fractionnement des isotopes stables du carbone du  $\text{CO}_2$  et ce, indépendamment de la membrane étudiée tel de démontré par un test-*t* effectué sur l'ensemble des système membranaire (*cf.* Table 1, Article 2; Partie II). À l'état stationnaire de perméation, une analyse du  $\text{CO}_2$  en aval de la membrane en SMRI-S démontre un enrichissement systématique en  $^{13}\text{C}$  comparativement au gaz en amont de la membrane. Parmi les membranes étudiées, celle composée de PDMS présente le plus faible fractionnement isotopique ( $\alpha_{\text{amont-aval}(\text{CO}_2)}^9 = 1,0008 \pm 0,0002$ ;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2,\text{aval}} = -42,2 \pm 0,2 \text{ ‰}$ ) et celle composée de PU présente le fractionnement le plus élevé ( $\alpha_{\text{amont-aval}(\text{CO}_2)} = 1,0029 \pm 0,0005$ ;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2,\text{aval}} = -44,1 \pm 0,5 \text{ ‰}$ ). Ces résultats suggèrent fortement un lien entre le  $\alpha_{\text{amont-aval}(\text{CO}_2)}$  et les propriétés physico-chimiques des membranes, et conséquemment avec les propriétés de transport membranaire  $P$ ,  $D$  et  $S$ .

En effet, il est observé que la valeur du  $\alpha_{\text{amont-aval}(\text{CO}_2)}$  augmente avec une diminution des valeurs de  $P$  et  $D$ , mais aucune relation claire ne peut être tirée des tendances observées (*cf.* Figure 3a et 3b, Article 2; Partie II). Une relation linéaire semble exister cependant entre  $S$  du  $\text{CO}_2$  et l'amplitude du fractionnement isotopique pour les membranes de PDMS, de PI et de PO utilisées dans leur état amorphe ( $r^2 = 0,99$  où

---

<sup>9</sup> Calculé à partir d'une valeur moyenne de  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  en amont de la membrane de  $-41,4 \pm 0,1 \text{ ‰}$ , et de l'équation  $\alpha_{A-B} = 1000 + \delta^{13}\text{C}_A / 1000 + \delta^{13}\text{C}_B$ , où A = amont et B = aval.

$\alpha_{\text{amont-aval}(\text{CO}_2)} = 2,5 \times 10^{-6} S + 1,0$ ; cf. Figure 3c, Article 2; Partie II). La membrane PU, opérée dans son état vitreux, présente un comportement isotopique distinct des autres membranes en ce qui concerne la solubilisation. Toutefois, ce comportement isotopique membranaire doit être confirmé en évaluant d'autres membranes à l'état vitreux. La différence de mécanisme de solubilisation entre les deux types d'état du polymère peut être une piste permettant d'expliquer cette dissemblance comportementale [Koros, Chan et Paul, 1977]. L'enthalpie de solubilisation membranaire,  $\Delta H_s$ , est un très bon paramètre de prédiction de la solubilisation [Barrer, 1937; 1939; George et Thomas, 2001]. Elle est également reconnue pour prédire le fractionnement isotopique membranaire des isotopes stables d'hydrogène [Frisch et Rogers, 1964]. L'enthalpie de solubilisation membranaire est un paramètre thermodynamique lié à l'énergie nécessaire à un gaz pour franchir la barrière énergétique entre l'état gazeux et l'état dissous. C'est pourquoi on observe que la solubilisation d'un gaz dans un réseau polymérique est inversement proportionnelle à  $\Delta H_s$  [Barrer, 1937; 1939; George et Thomas, 2001]. Les polymères de type vitreux possèdent dans leur structure des régions nommées micro-vides. Ces régions peuvent être vues comme des portions du réseau polymérique dont la liberté de mouvement permet au gaz de s'incorporer plus aisément dans le polymère à l'état vitreux que dans le réseau polymérique d'un élastomère [George et Thomas, 2001]. Cette particularité permet d'expliquer la plus grande solubilité observée pour les polymères vitreux comparativement aux polymères à l'état amorphe [e.g. Merkel *et al.*, 2001]. L'impact de ces régions sur le fractionnement isotopique s'observe par une plus grande solubilisation des isotopes légers,  $^{12}\text{C}$ . Cette observation rejoint les conclusions rapportées dans la littérature où la  $\Delta H_s$  des isotopes légers est moindre que celle des isotopes lourds [Ziegel et Eirich, 1970; 1974].

Concernant la relation existant entre le  $\alpha_{\text{amont-aval}(\text{gaz})}$  et le coefficient de diffusion  $D$ , aucune étude ne porte sur les isotopes stables du carbone. Les études antérieures rapportent des résultats de fractionnement isotopique pour l'hydrogène et divergent quant aux types de relations décrites entre ce dernier et le coefficient de diffusion  $D$  [Frisch et Rogers, 1964; Mercea, 1983; Ziegel et Eirich, 1974]. Cependant, tous s'accordent pour relier ce fractionnement à la  $T_g$  membranaire. Ils s'avancent même à supposer que le lien entre la  $T_g$  et  $\alpha$  devrait permettre une meilleure compréhension du fractionnement isotopique membranaire. Nous avons vu précédemment que la  $T_g$  permettait de prédire les valeurs de  $D$  (section 4.3.3; cf. Figure 7, Article 1; Partie II).

Selon plusieurs auteurs, la  $T_g$  et  $D$  sont des paramètres sensibles au volume libre de la membrane [Brandt, 1959; Pandey et Chauhan, 2001; Stern, 1994]. Plus le volume libre membranaire est important dans le réseau polymérique, plus grande sera la liberté de mouvement des chaînes polymériques. Conséquemment, plus faible sera la  $T_g$ , plus grande sera la diffusion d'un gaz à l'intérieur de cette membrane. De plus, l'énergie d'activation de diffusion est inversement proportionnelle au volume libre membranaire [Alentiev et Yampolskii, 2006; Yampolskii *et al.*, 1998]. Selon la théorie du complexe d'activation, le pénétrant gazeux doit transporter assez d'énergie interne pour surpasser la barrière énergétique le séparant physiquement de la région adjacente de moindre énergie dans le réseau polymérique en direction du gradient de concentration (pression) [Glasstone, Laidler et Eyring, 1941]. Ainsi, plus l'énergie d'activation de diffusion est faible, plus grande sera la diffusion du gaz dans la membrane et cette aisance est inversement proportionnelle à la valeur de la  $T_g$  membranaire. Puisque nous observons une corrélation positive entre le  $\alpha_{\text{amont-aval}(\text{CO}_2)}$  et la  $T_g$  des membranes PI, PO et PDMS ( $\alpha_{\text{amont-aval}(\text{CO}_2)} = 2,0 \times 10^{-5} T_g + 1,0$ ,  $r^2 = 0,99$ ; *cf.* Figure 5, Article 2; Partie II), nous pouvons croire que la différence d'énergie d'activation membranaire entre  $^{12}\text{CO}_2$  et  $^{13}\text{CO}_2$  diminue lorsque le volume libre dans le réseau polymérique augmente. La membrane composée de PU est toutefois écartée de cette relation mathématique. Il est reconnu que le mécanisme de diffusion dans une membrane à l'état vitreux est différent de celui dans une membrane à l'état amorphe [Pandey et Chauhan, 2001]. La plus grande rigidité du réseau polymérique des polymères à l'état vitreux rend plus complexe les mécanismes de diffusion. Le transport des molécules de gaz s'effectue dans deux types de région soit les régions dites libres, associées à une diffusion du même type que dans un polymère à l'état amorphe, et des régions d'immobilité partielle associées à l'état vitreux. La présence de ces régions de rigidité dans la structure polymérique de la membrane influence la valeur de la  $T_g$  de la membrane, ce qui se reflète directement sur les relations entre  $T_g$  et le fractionnement isotopique. Cependant, une évaluation exhaustive du fractionnement isotopique produit par des membranes à l'état vitreux doit être entreprise pour le confirmer.

L'influence opposée de  $D$  et de  $S$  sur le fractionnement isotopique reflète la dualité de l'extraction membranaire face à la sélectivité gazeuse où une perméabilité rapide est obtenue au détriment de la sélectivité. En effet, une diffusion et une solubilité élevée procurent une perméation membranaire élevée. Cependant, la littérature rapporte que

sous ces conditions, la sélectivité de perméation entre deux gaz sera faible [Stern, 1994]. Le même phénomène est observé pour le fractionnement isotopique membranaire où une grande perméabilité est associée à une faible valeur du  $\alpha_{\text{amont-aval}}(\text{CO}_2)$ , ce qui témoigne d'une faible sélectivité entre les isotopes stables du carbone (*cf.* Figure 3a, Article 2; Partie II). Individuellement, les propriétés de transport membranaire  $P$ ,  $D$  et  $S$  ne permettent pas une bonne prédiction du fractionnement isotopique membranaire. Toutefois, le rapport des coefficients  $S$  et  $D$  semble permettre de prédire la valeur du  $\alpha_{\text{amont-aval}}(\text{CO}_2)$  tant pour les membranes amorphes que pour celles à l'état vitreux (*cf.* Figure 4, Article 2; Partie II). L'extension de l'expérimentation à une plus vaste gamme de polymères est toutefois nécessaire pour confirmer la relation observée.

En terminant, ces observations expérimentales devraient permettre, conjointement avec une étude mécanistique théorique, de développer des modèles de prédiction du fractionnement isotopique membranaire à partir des données actuellement disponibles sur les membranes que sont les propriétés de transports membranaire  $P$ ,  $D$  et  $S$  ainsi que la  $T_g$  des membranes.

## 4.5 Application au formaldéhyde

L'avantage majeur de la perméation membranaire couplée à un spectromètre de masse de rapports isotopiques vient du fait que l'échantillonnage peut-être effectué sans avoir recours à une réaction chimique, un avantage majeur pour l'échantillonnage et l'analyse isotopique du formaldéhyde gazeux. La démonstration de l'emploi du montage instrumental alliant la perméation membranaire et la SMRI-D s'effectue à l'aide d'une membrane PDMS puisqu'elle offre les meilleures caractéristiques de perméation pour le formaldéhyde (**Tableau 6**). En effet, la performance globale de la membrane de PDMS en terme de taux de perméation (caractérisé par  $P$ ) et de rapidité d'atteinte de l'état stationnaire (caractérisé par  $D$ ) font de cette membrane le choix idéal parmi les membranes étudiées.

**Tableau 6** Paramètres de transport membranaire pour la perméation du formaldéhyde à travers quatre membranes polymériques commerciales.

Membrane	n	$P_{\text{moyen}}$ (Barrer)	$D_{\text{moyen}}$ ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ) x $10^6$	$S_{\text{moyen}}$ ( $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \cdot \text{atm}$ ) x $10^2$
PI	6	70 ± 20	5 ± 2	1300 ± 780
PU	4	24 ± 3	0.9 ± 0.2	2100 ± 300
PO	13	28 ± 5	4.0 ± 0.3	600 ± 120
PDMS	9	290 ± 160	15 ± 3	1300 ± 800

#### 4.5.1 Détermination du $\delta^{13}\text{C}$ du formaldéhyde gazeux en amont de la membrane

Les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  du formaldéhyde présent dans la solution aqueuse commerciale de formaldéhyde et dans l'espace de tête de cette solution à l'équilibre sont présentées à la **Tableau 7** (cf. Table 1, Article 3; Partie II). Le processus de partition liquide-vapeur ne produit pas de fractionnement isotopique mesurable des isotopes stables du carbone du formaldéhyde (test-*t* avec une valeur de  $p = 0.93$ ). Le signal isotopique est indépendant de la concentration injectée sur la plage de concentrations étudiées (**Tableau 7**). Nous observons toutefois une variabilité plus élevée lors de l'analyse des échantillons d'espace de tête (0,6 ‰) comparativement à l'injection directe de la solution aqueuse de formaldéhyde (0,3 ‰). Cette différence de précision, quoique légère, reflète la nature plus variable de l'analyse en espace de tête qui est très sensible aux variations de la température [Criss, 1999; Hachenberg et Schmidt, 1984]. Il est également important de spécifier que la séparation chromatographique permet une résolution acceptable entre les pics d'élution chromatographique du formaldéhyde et du méthanol présent à titre de stabilisateur chimique. Le signal d'intensité au rapport  $m/z$  de 45 uma enregistré suite à la de la séparation chromatographique est présenté à l'**Annexe 6**.

**Tableau 7** Valeurs du  $\delta^{13}\text{C}$  du formaldéhyde,  $\text{CH}_2\text{O}$ , en amont de la membrane obtenues suite à l'analyse directe de la solution commerciale de formaldéhyde et de son espace de tête à 25°C.

$\text{CH}_2\text{O } \delta^{13}\text{C } (\text{‰})$			
Injection de la solution aqueuse	Intensité du signal (nA) <sup>a</sup>	Injection espace de tête	Intensité du signal (nA) <sup>a</sup>
-50,8	1,7	-50,3	1,2
-51,1	5,7	-50,1	3,2
-50,3	3,8	-51,7	2,4
-51,2	2,2	-50,9	2,8
-50,8	2,5	-51,1	2,5
-50,2	9,2	-50,9	1,9
-51,0	5,8	-50,1	2,0
-51,1	8,4	-50,9	3,1
-50,6	3,4	-50,7	3,6
-50,7	4,5	-51,5	2,9
-50,8	1,2	-50,1	2,5
-51,0	2,2	-50,9	2,1
-51,2	3,2	-51,5	3,3
-51,2	7,5	-50,1	1,6
-50,8	5,6	-50,9	1,8
-50,4	4,9	-51,6	3,1
<b>Moyenne et écart-type</b>	<b>-50,8 ± 0,3</b>	<b>-50,8 ± 0,6</b>	
<b><math>\delta^{13}\text{C}_{\text{combiné}} (\text{‰}) : -50.8 \pm 0.4</math></b>			

<sup>a</sup> Intensité du signal mesuré au  $m/z = 44$  uma.

Néanmoins, une question demeure : est-ce que le formaldéhyde analysé, obtenu à partir de la solution aqueuse commerciale de formaldéhyde, est représentatif du formaldéhyde monomérique présent dans l'atmosphère (voir section 3.2.3) ? L'injection en CG-C-SMRI s'effectue à une température de 250°C sous atmosphère d'hélium dans un volume d'injection correspondant à 1541 mm<sup>3</sup>. Sous ces conditions d'injection et selon la modélisation de la spéciation du formaldéhyde à l'état liquide et de vapeur (Section 2.4), les espèces polymériques du formaldéhyde peuvent être négligées une fois la vaporisation de l'échantillon complétée [Albert *et al.*, 1996; 1999; 2000; Hasse, Hahnenstein, Maurer, 1990; Hasse et Maurer, 1991; Maurer 1986]. Ainsi, le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{combiné}}(\text{CH}_2\text{O})$  devrait représenter fidèlement le rapport isotopique du formaldéhyde monomérique présent dans l'atmosphère de formaldéhyde employée pour les expériences de perméation membranaire et la détermination du fractionnement isotopique membranaire.

#### 4.5.2 Détermination du $\delta^{13}\text{C}$ du formaldéhyde gazeux en aval de la membrane

L'échantillonnage du formaldéhyde en aval de la membrane a été réalisé à l'état-stationnaire de perméation pendant des périodes de 30 et 60 minutes qui correspondent respectivement à 2,7 et 5,3  $\mu\text{g}$  de formaldéhyde piégé selon les flux de perméation obtenus (**Tableau 6**). L'analyse isotopique à l'aide du montage développé permet d'évaluer le fractionnement isotopique membranaire du PDMS pour le formaldéhyde à  $1,0026 \pm 0,0003$ , soit un appauvrissement statistiquement significatif ( $p^{10} = 1,9 \times 10^{-18}$ ) correspondant à  $-2,5 \pm 0,4 \text{ ‰}$  (*cf.* Table 4, Article 3; Partie II). L'évaluation de la valeur  $\delta^{13}\text{C}$  du formaldéhyde sans avoir recours à une dérivation chimique de ce dernier est démontrée. La bonne répétabilité du fractionnement isotopique observée permet quant à elle d'appliquer une correction permettant d'avoir accès directement à la valeur  $\delta^{13}\text{C}$  d'un échantillon inconnu.

#### 4.5.3 Fractionnement temporel de l'atmosphère de formaldéhyde

À la suite d'expériences de perméation réalisées séquentiellement à partir de la même atmosphère de formaldéhyde en amont de la membrane, un enrichissement en  $^{13}\text{C}$  du formaldéhyde en aval d'une valeur de 3,0 ‰ est observé pour les expériences réalisées 28 heures après la préparation en laboratoire de l'atmosphère de formaldéhyde (**Tableau 8**). Puisque le processus de perméation membranaire mais surtout le fractionnement isotopique qui lui est associé est démontré être constant (*cf.* Table 3, Article 3; Partie II), l'explication du comportement observé pourrait être une modification de la composition isotopique du formaldéhyde en amont de la membrane. Aucune fuite n'est détectée dans l'enceinte pour expliquer un tel fractionnement isotopique. De plus, le processus d'enrichissement par effet Rayleigh (section 2.3.2.4) n'est pas à l'origine du fractionnement observé puisqu'un enrichissement favorisant les  $^{12}\text{C}$  est prédit sur la période de temps que dure les expériences de perméation membranaire. De plus, aucune variation de pression n'a été enregistrée lors des expériences de perméation membranaire. Cependant, l'adsorption et la désorption de formaldéhyde sur les parois de l'enceinte sous-vide ainsi qu'un processus impliquant la polymérisation et la dépolymérisation du formaldéhyde pourraient engendrer une telle variation dans la

---

<sup>10</sup> Test-*t* bilatéral non-pairé entre les valeurs du  $\delta^{13}\text{C}$  du formaldéhyde en amont et en aval de la membrane.



composition isotopique du formaldéhyde sans toutefois être détectés par une variations de pression dans l'enceinte. L'origine de ce fractionnement demeure toutefois inconnue. Il est cependant recommandé d'employer l'atmosphère de formaldéhyde à l'intérieur d'une période sécuritaire de 8 heures à la suite de sa préparation.

**Tableau 8** Détermination de la valeur  $\delta^{13}\text{C}_{\text{aval}}$  ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) d'une atmosphère de formaldéhyde en fonction du temps entre la préparation de cette atmosphère et les expériences de perméation membranaire.

Temps suivant la préparation (hrs)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{aval}} \text{CH}_2\text{O}$ (‰)	
	<i>Préparation 1</i>	<i>Préparation 2</i>
4	-53,4	-53,5
6	-53,2	-53,3
8	-53,3	-53,4
28	-50,7	-50,2
30	-50,4	-50,4
<b>Moyenne (4-8 hrs)<sup>a</sup></b>	<b>-53,4 ± 0.1</b>	
<b>Moyenne (28-30 hrs)<sup>a</sup></b>	<b>-50,4 ± 0.2</b>	

<sup>a</sup> Valeur moyenne calculée à partir des deux atmosphères de formaldéhyde.

## 5 CONCLUSIONS

Trois montages expérimentaux ont été développés, dont une interface permettant l'analyse en continu d'un échantillon de perméat gazeux à l'état stationnaire à l'aide d'un spectromètre de masse de rapports isotopiques en mode dynamique. Ce développement instrumental constitue la première tentative de coupler une technologie d'extraction membranaire à la SMRI-D. Ce développement instrumental est supporté par la conception d'un montage expérimental où les paramètres de transport membranaire  $P$ ,  $D$  et  $S$  de la perméation du  $\text{CO}_2$ , de  $\text{N}_2$ , du  $\text{CH}_4$ , de  $\text{He}$  et du  $\text{CH}_2\text{O}$  à travers des membranes de PDMS, PI, PO et PU ont été caractérisés à l'aide d'un spectromètre de masse de type SMRI-S. Cette stratégie analytique permet de caractériser avec précision et exactitude le processus de perméation membranaire et de relier les propriétés de transport aux températures et volumes critiques des gaz ainsi qu'aux températures de transition vitreuse des membranes. Les relations démontrées sont supportées par la littérature scientifique et par le modèle de solution-diffusion de perméation membranaire.

La recherche a démontré qu'il était inapproprié de comparer systématiquement les données de perméation membranaire à celles réalisées à l'aide de techniques instrumentales diverses. Des disparités entre les valeurs de  $P$ ,  $D$  et  $S$  obtenues et celles rapportées dans la littérature sont effectivement observées. Ces disparités sont supposées être associées à des différences dans la composition des membranes. En effet, la comparaison des coefficients de diffusion, qui est moins affectée par des variations dans de la structure de la membrane, démontre des variations acceptables entre les valeurs obtenues et celles rapportées par diverses équipes de recherche. C'est ainsi qu'à partir de ces résultats nous pouvons conclure que le système de perméation membranaire développé permet d'obtenir des résultats avec une incertitude acceptable.

Un second montage expérimental permet de caractériser avec précision le fractionnement isotopique membranaire des isotopes stables du carbone lors de la perméation du  $\text{CO}_2$ ,  $\alpha_{\text{amont-aval}(\text{CO}_2)}$ . L'analyse isotopique en mode statique du  $\text{CO}_2$  piégé et récupéré quantitativement en aval des membranes démontre un enrichissement

systematique en  $^{13}\text{C}$  par rapport au  $\text{CO}_2$  en amont. Ce fractionnement isotopique semble fortement lié aux propriétés  $P$ ,  $D$  et  $S$  mais tout particulièrement au rapport  $S/D$ . Une relation linéaire entre  $S$  et  $\alpha_{\text{amont-aval}(\text{CO}_2)}$  est observée mais la précision sur les valeurs de  $S$  rend difficile l'interprétation des données. Cependant, la température de transition vitreuse des membranes semble être une bonne variable permettant de prédire le fractionnement isotopique membranaire du  $\text{CO}_2$ . En effet, une excellente relation linéaire ( $r^2 = 0,99$ ) est observée entre ces deux paramètres pour les membranes composées de PDMS, de PI et de PO. La membrane de PU, l'unique membrane opérée à l'état vitreux, est exclue de cette relation linéaire, témoignant de la différence du mécanisme de perméation de ces deux états polymériques.

La caractérisation isotopique des isotopes stables du carbone du formaldéhyde est réalisée à l'aide d'un tout nouveau montage instrumental comportant une interface entre un système de perméation membranaire et un SMRI-D. Une comparaison des  $\alpha_{\text{amont-aval}(\text{CO}_2)}$  obtenus avec ce montage expérimental et ceux obtenus en employant un SMRI-S démontre que l'interface développée permet une caractérisation isotopique exacte et précise, sans introduction des sources d'imprécision supplémentaires. Les premières données sur le fractionnement membranaire du formaldéhyde sont également rapportées avec succès dans cette étude. Tout comme pour le  $\text{CO}_2$ , un enrichissement du gaz en aval de la membrane de PDMS en  $^{12}\text{C}$  est enregistré par rapport à la composition isotopique en amont. La valeur obtenue, pour le fractionnement isotopique, correspondant à  $1,00026 \pm 0,0003$ , représente un enrichissement plus marqué comparativement à celui enregistré lors de la perméation du  $\text{CO}_2$  ( $1,0008 \pm 0,0003$ ).

En parallèle, il est démontré que le processus d'équilibre liquide-vapeur du formaldéhyde dissous dans une solution aqueuse contenant du méthanol n'induit pas de fractionnement sur les isotopes du carbone du formaldéhyde. De plus, la technique employée pour préparer une atmosphère gazeuse de formaldéhyde permet d'obtenir une atmosphère stable du point de vue isotopique pour une période de 8 heures. Au-delà de cette période, des phénomènes inconnus tendent à modifier la composition isotopique du formaldéhyde monomérique.

En terminant, les résultats obtenus dans le cadre de ce projet de recherche mettent à jour un nouveau concept instrumental d'analyse isotopique en mode dynamique.

L'introduction de la technique de la perméation membranaire comme interface d'échantillonnage offrant un certain niveau de sélectivité a été démontrée avec succès. Souhaitons maintenant que l'immense potentiel de cette technique analytique puisse être développé pleinement.

## 6 PERSPECTIVES

Le développement instrumental faisant l'objet de la présente étude ouvre la porte à une panoplie d'applications potentielles. Toutefois le développement de cette technologie étant encore à l'état embryonnaire, plusieurs questions restent actuellement sans réponse. Par exemple, l'effet d'une perméation conjointe de deux gaz ou plus, va-t-il influencer le fractionnement isotopique membranaire ? Jusqu'à maintenant, l'influence d'une perméation mixte sur  $P$ ,  $D$  et  $S$  ne peut être prédite [Chern *et al.*, 1984; Dhingra et Marand, 1998]. La réponse repose donc entièrement sur une évaluation expérimentale à être impérativement effectuée avant d'éventuelles analyses d'échantillons environnementaux.

Puisque la perméation membranaire est fortement liée à la surface de contact entre l'analyte et la membrane, l'introduction de membranes ayant une géométrie tubulaire devrait permettre d'accroître significativement le taux de perméation et par le fait même d'augmenter le pouvoir de concentration de la technique d'extraction. La recherche de matériaux membranaires plus performants doit également faire partie des recherches futures. Conjointement, une évaluation plus exhaustive du potentiel de fractionnement membranaire doit être effectuée afin d'élargir la gamme de combinaisons gaz-membrane dont le fractionnement isotopique membranaire est connu.

Il serait également d'un grand intérêt de réaliser une étude pour coupler la pervaporation membranaire avec la SMRI-D. En modifiant physiquement le système d'introduction de l'échantillon en amont de la membrane, des molécules organiques dissoutes dans une matrice liquide pourraient alors être analysées. Ainsi, en se référant à la littérature scientifique récente, l'analyse isotopique des gaz dissous dans l'eau, par exemple, pourrait bénéficier grandement d'un tel outil instrumental, principalement pour le suivi environnemental des polluants aquatiques et lacustres par la SMRI [e.g. Kolhatkar *et al.*, 2002; Meckenstock *et al.*, 2004].

Une étape d'automatisation du montage instrumental est essentielle afin de rendre la technique pleinement autonome et complètement dynamique comme l'est le SMRI

actuellement employé avec d'autres périphériques tel l'analyseur élémentaire à combustion ou l'analyseur élémentaire à pyrolyse.

Finalement, une myriade de problématiques scientifiques pourraient bénéficier de ce développement instrumental. Du nombre, notons la possibilité d'étudier la présence endogène et voire même exogène du formaldéhyde dans les produits de l'érable tel que le sirop d'érable. En effet, l'extraction membranaire du formaldéhyde des produits de l'érable et l'analyse du contenu isotopique en isotopes stables du carbone devrait permettre de mettre en lumière l'origine du formaldéhyde retrouvé en traces dans le sirop d'érable et pouvant potentiellement provenir de l'utilisation frauduleuse de pastilles de paraformaldéhyde (polymère de formaldéhyde) lors de la cueillette de l'eau d'érable. La recherche future doit également permettre d'étendre la gamme des composés pouvant être extraits par procédé membranaire et suivis au point de vue isotopique. Ainsi, il est envisageable de voir l'utilisation d'un tel développement instrumental pour caractériser en temps réel les produits issus de réactions dynamiques tel que la fermentation (afin d'identifier l'origine des produits par rapport aux produits initiaux).

## Références

- Albert, M., B.C. García, C. Kreiter, G. Maurer. **1999**. Vapor-liquid and chemical equilibria of formaldehyde-water mixtures. *AIChE Journal*, 45, 2024-2033.
- Albert, M., B.C. García, C. Kuhnert, R. Peschla, G. Maurer. **2000**. Vapor-liquid equilibrium of aqueous solutions of formaldehyde and methanol. *AIChE Journal*, 46, 1676-1687.
- Albert, M., I. Hahnenstein, H. Hasse, G. Maurer. **1996**. Vapor-liquid equilibrium of formaldehyde mixtures : New data and model revision. *AIChE Journal*, 42, 1741-1752.
- Alentiev, A.Y., Yampolskii Y.P. **2006**. Meares equation and the role of cohesion energy density in diffusion in polymers, *J. Membr. Sci.*, 206, 291-306.
- Archbold, M.E., K.R. Redeker, S. Davis, T. Elliot, R.M. Kalin. **2005**. A method for carbon stable isotope analysis of methyl halides and chlorofluorocarbons at pptv concentrations. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 19, 337-342.
- Asche, S., A.L. Michaud et J.T. Brenna. **2003**. Sourcing organic compounds based on natural isotopic variations measured by high precision isotope ratio mass spectrometry. *Curr. Org. Chem.*, 7, 1527-1543
- Ashworth, A.J., B.J. Brisdon, R. England, B.S.R. Reddy, I. Zafar. **1991**. The permselectivity of polyorganosiloxanes containing ester functionalities. *J. Membr. Sci.*, 56, 217-228.
- Atkins, P.W. **1994**. Physical chemistry. New York : W.H. Freeman and Company, 1031 p.1187.
- Barrer, R.M. **1937**. Nature of the diffusion process in rubber. *Nature*, 140, 106-107
- Barrer, R.M. **1939**. Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers. *Trans. Faraday Soc.*, 35, 628-643.
- Barrer, R.M., G.J. Skirrow. **1948**. Transport and equilibrium phenomena in gas-elastomer systems. II. Equilibrium phenomena. *J. Polym. Sci.*, 3, 564-575.
- Beasley, R.K., C.E. Hoffmann, M.L. Rueppel, J.N. Worley. **1980**. Sampling of formaldehyde in air with coated solid sorbent and determination by high-performance liquid-chromatography. *Anal. Chem.*, 52, 1110-1114.
- Beneteau K.M., R. Aravena, S.K. Frape. **1999**. Isotopic characterization of chlorinated solvents – laboratory and field results. *Org. Chem.*, 30, 739-753.
- Blume, I., P.J.F. Schwering, M.H.V. Mulder, C.A. Smolders. **1991**. Vapours sorption and permeation properties of poly(dimethylsiloxane) films, *J. Membr. Sci.*, 61, 85-97.
- Bos, A., I.G.M. Pünt, M. Wessling, H. Strathmann. **1999**. CO<sub>2</sub>-induced plasticization phenomena in glassy polymers. *J. Membr. Sci.*, 155, 67-78.
- Brand WA. **1995**. Precon: A fully automated interface for the pre-GC concentration of trace gases in air for isotopic analysis. *Isotopes Environ. Health Stud.*, 31, 277-284.
- Brand, W.A.. **1996**. High precision isotope ratio monitoring techniques in mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.*, 31, 225-235.

Brandt, W.W. **1959**. Model calculation of the temperature dependence of small molecule diffusion in high polymers. *J. Phys. Chem.*, 63, 1080-1084.

Brenna, J.T., Corso, T.N., H.J. Tobias, R.J. Caimi. **1997**. High-precision continuous-flow isotope ratio mass spectrometry. *Mass Spectrom. Rev.*, 16, 227-258.

Brubaker, D.W., K. Kammermeyer. **1953**. Apparatus for measuring permeability of sheet materials, *Anal. Chem.* 25, 424-426.

Chandak, M.V., Y.S. Lin, W. Ji, R.J. Higgins. **1998**. Sorption and diffusion of volatile organic compounds in polydimethylsiloxane membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 165-175.

Chern, R.T., W.J. Koros, B. Yui, H.B. Hopfenberg, V.T. Stannett. **1984**. Selective permeation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> through Kapton polyimide : effects of penetrant competition and gas phase nonidealities, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 22, 1061-1084.

Chmielewski, A.G., Zakrzewska-Trznadel G., Miljevic N.R., Van Hook W.A. **1991a**. Investigation of the separation factor between light and heavy water in the liquid/vapor membrane permeation process, *J. Membr. Sci.*, 55, 257-262.

Chmielewski, A.G., Zakrzewska-Trznadel G., Miljevic N.R., Van Hook W.A. **1991b**. <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O and H/D separation factors for liquid/vapor permeation of water through an hydrophobic membrane, *J. Membr. Sci.*, 60, 319-329.

Cisper, M.E., C.G. Gill, L.E. Townsend, P.H. Hemberger. **1995**. On-line detection of volatile organic compounds in air at parts-per-trillion levels by membrane introduction mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 67, 1413-1417.

Clément, R., A. Jonquières, I. Sarti, M.F. Sposata, M.A.C. Teixidor, P. Lochon. **2004**. Original structure-property relationships derived from a new modeling of diffusion of pure solvents through polymer membranes, *J. Membr. Sci.*, 232, 141-152.

Coplen, T.B., W.A. Brand, M. Gehre, M. Gröning, H.A.J. Meijer, B. Toman, R.M. Verkouteren. **2006**. New guidelines for δ<sup>13</sup>C measurements. *Anal. Chem.*, 78, 2439-2441.

Crank, J. **1975**. *The Mathematic of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford.

Crank, J., G.S. Park. **1968**. *Diffusion in Polymer*, Academic Press Inc., London.

Creaser, C.S., D.J. Weston. **2000**. In-membrane preconcentration/membrane inlet mass spectrometry of volatile and semivolatile organic compounds. *Anal. Chem.*, 72, 2730-2736.

Criss, R.E. **1999**. *Principles of stable isotope distribution*. New-York : Oxford University Press, 254 p.

De Bo, I., H. Van Langenhove, P. Pruuost, J. De Neve, J. Pieters, I.F.J. Vankelecom, E. Dick. **2003**. Investigation of the permeability and selectivity of gases and volatile organic compounds for polydimethylsiloxane membranes, *J. Membr. Sci.*, 215, 303-319.

Dhingra, S.S., E. Marand. **1998**. Mixed gas transport study through polymeric membranes. *J. Membr. Sci.*, 141, 45-63.

Evershed, R.P., K.I. Arnot, J. Collister, G. Eglinton, S. Charters. **1994**. Application of isotope ratio monitoring gas chromatography-mass spectrometry to the analysis of organic residues of archaeological origin. *Analyst*, 119, 909-914.



- Fisher R, D. Lowry, O. Wilkin, S. Sriskantharajah, E.G. Nisbet. **2006**. High-precision, automated stable isotope analysis of atmospheric methane and carbon dioxide using continuous-flow isotope-ratio mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 20, 200-208.
- Freeman, B.D., I. Pinnau. **1999**. Polymeric materials for gas separations in B.D. Freeman and I. Pinnau (Eds.), *Polymer membranes for gas and vapor separations : Chemistry and materials science*, American Chemical Society, Washington DC, 1999 pp. 1-27.
- Friess, K., M. Šípek, V. Hynek, P. Sysel, K. Bohatá, P. Izák. **2004**. Comparison of permeability coefficients of organic vapors through non-porous polymer membranes by two different experimental techniques. *J. Membr. Sci.*, 240, 179-185.
- Frisch, H.L., C.E. Rogers. **1964**. Quantum isotope effect in permeation. *J. Chem. Phys.*, 40, 2293-2298.
- Fritsch, D., K.-V. Peinemann. **1995**. Novel highly permselective of 6F-poly(amine-imide)s as membrane materials. *J. Membr. Sci.*, 99, 29-38.
- Gee, G. **1947**. Some thermodynamic properties of high polymers, and their molecular interpretation, *Quart rev.*, 1, 265-298.
- George, S.C., S. Thomas. **2001**. Transport phenomena through polymeric systems, *Prog. Polym. Sci.*, 26, 985-1017.
- Ghosal, K., B.D. Freeman. **1994**. Gas separation using polymer membranes : a overview, *Polym. Adv. Technol.*, 5, 673-697.
- Glaser, B., A. Dreyer, M. Bock, S. Fiedler, M. Mehring, T. Heitmann. **2005**. Source apportionment of organic pollutants of a highway-traffic-influenced urban area in Bayreuth (Germany) using biomarker and stable carbon isotope signatures. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 3911-3917.
- Glasstone, S., K.J. Laidler, H. Eyring. **1941**. In *The theory of rate processes*, Ed. McGraw-Hill, New York.
- Gonfiantini, R. **1978**. Standards for stable isotope measurements in natural compounds. *Nature*, 271, 534-536.
- Gross S., B. Glaser. **2004**. Minimization of carbon addition during derivatization of monosaccharides for compound-specific  $\delta^{13}\text{C}$  analysis in environmental research. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 18, 2753-2764.
- Guo, Z.K., A.H. Luke, W.P. Lee, D. Schoeller. **1993**. Compound-specific carbon isotope ratio determination of enriched cholesterol. *Anal. Chem.*, 65, 1954-1959.
- Hachenberg, H., A.P. Schmidt. **1984**. *Gas chromatographic headspace analysis*. Toronto : John Wiley & Sons, 125 p.
- Hall J.A., J.A.C. Barth, R.M. Kalin. **1999**. Routine analysis by high precision gas chromatography/mass selective detector/isotope ratio mass spectrometry to 0.1 parts per mil. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 13, 1231-1236.
- Halliday, D., M.J. Rennie. **1982**. The use of stable isotopes for diagnosis and clinical research. *Clin. Sci.*, 63, 485-496.
- Hasse, H., I. Hahnenstein, G. Maurer. **1990**. Revised vapor-liquid equilibrium model for multicomponent formaldehyde mixtures. *AIChE Journal*, 36, 1807-1814.

Hasse, H., G. Maurer. **1991**. Vapor-liquid equilibrium of formaldehyde-containing mixtures at temperatures below 320 K. *Fluid Phase Equil.*, 64, 185-199.

Hildebrand, J.H. **1936**. In The solubility of non-electrolytes. Ed. Reinhold, New York.

Hirayama, Y., Yoshinaga T., Kusuki Y, Ninomiya K, Sakakibara T., Tamari T. **1996**. Relation of gas permeability with structure of aromatic polyimides I, *J. Membr. Sci.*, 111, 169-182.

Hunkeler D, Aravena R. **2000** Determination of compound-specific carbon isotope ratios of chlorinated methanes, ethanes, and ethenes in aqueous samples. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2839.

Hunkeler D, Butler BJ, Aravena R. Barker JF. **2001**. Monitoring biodegradation of methyl *tert*-butyl ether (MTBE) using compound-specific carbon isotope analysis. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 676.

Jean, Y.C., J.-P. Yuan, J. Liu, Q. Deng, H. Yang. **1995**. Correlations between gas permeation and free-volume hole properties probed by positron annihilation spectroscopy. *J. Polym. Sci.; B Polym. Phys.* , 33, 2365-2371.

Johnson, R.C., R.K. Cooks, T. M. Allen, M. E. Cisper et P. H. Hemberger. **2000**. Membrane Introduction Mass Spectrometry : Trends and Applications. *Mass Spectrom. Rev.*, 19, 1-37.

Johnson B.J., G.A. Dawson. **1990**. Collection of formaldehyde from clean air for carbon isotopic analysis. *Environ. Sci. Technol.* 24, 898-902.

Jordan, S.M., W.J. Koros. **1990**. Permeability of pure and mixed gases in silicone rubber at elevated pressures, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 28, 795-809.

Keeling, C.D. **1958**. The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 13, 322-334.

Kolhatkar, R., T. Kuder, P. Philip, J. Allen, J.T. Wilson. **2002**. Use of compound-specific stable carbon isotope analyses to demonstrate anaerobic biodegradation of MTBE in groundwater at a gasoline release site. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 5139-5146.

Koros, W.J., A.H. Chan, D.R. Paul. **1977**. Sorption and transport of various gases in polycarbonate. *J. Membr. Sci.*, 2, 165-190.

LaPack, M.A., J.C. Tou, C.G. Enke. **1990**. Membrane mass spectrometry for the direct trace analysis of volatile organic compounds in air and water. *Anal. Chem.*, 62, 1265-1271.

Lauritsen, F.R., S. Gylling. **1995**. On-line monitoring of biological reactions at low parts-per-trillion levels by membrane inlet mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 67, 1418-1420.

Levin, I., P. Bergamaschi, H. Dorr, D. Trapp. **1993**. Stable isotopic signature of methane from major sources in Germany. *Chemosphere*, 26, 161-177.

Lin, H., B.D. Freeman. **2004**. Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide), *J. Membr. Sci.*, 239, 105-117.

Lin, H., B.D. Freeman. **2005**. Materials selection guidelines for membranes that remove CO<sub>2</sub> from gas mixtures, *J. Mol. Struct.*, 739, 57-74.

- Lowe, D.C., C.A.M. Brenninkmeijer, G.W. Brailsford, K.R. Lassey, A.J. Gomez, E.G. Nisbet. **1994**. Concentration and  $^{13}\text{C}$  records of atmospheric methane in New Zealand and Antarctica : Evidence for changes in methane sources. *J. Geophys. Res.*, 99, 16913-16926.
- Maden, A. J., M. J. Hayward. **1996**. Sheet Materials for Use as Membranes in Membrane Introduction Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 68, 1805-1811.
- Marc, I. **1994**. Couplage de bioréacteurs et d'analyseurs In *Capteurs et mesures en biotechnologie*. Édité par Boudrant, J., G. Corrieu, P. Coulet, Techniques et Documentation Lavoisier, Paris, pp. 244-279.
- Matthews, D.E., J.M. Hayes. **1978**. Isotope-ratio-monitoring gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 50, 1465-1473.
- Maurer, G. **1986**. Vapor-liquid equilibrium of formaldehyde- and water-containing multicomponent mixtures. *AIChE journal*, 32, 932-948.
- Mauviel, G., J. Berthiaud, C. Vallières, D. Roizard, E. Faver. **2005**. Dense membrane permeation : From the limitations of the permeability concept back to the solution-diffusion model, *J. Membr. Sci.*, 266, 62-67.
- Mc Rae, C., C.-C. Sun, C.E. Snape, A.E Fallick et D. Taylor. **1999**.  $\delta^{13}\text{C}$  values of coal-derived PAHs from different processes and their application to source apportionment. *Org. Chem.*, 30, 881-889.
- Meckenstock, R.U., B. Morasch, C. Griebler, H.H. Richnow. **2004**. Stable isotope fractionation analysis as a toll to monitor biodegradation in contaminated aquifers. *J. Cont. Hydrol.*, 75, 215-255.
- Meier-Augenstein, W. **1997**. A reference gas inlet module for internal isotopic calibration in high precision gas chromatography/combustion-isotope ratio mass spectrometry. *Rapid. Commun. Mass Spectrom.*, 11, 1775-1780.
- Meier-Augenstein, W. **1999**. Review - Applied gas chromatography coupled to isotopic ratio mass spectrometry. *J. Chromato. A*, 842, 351-371.
- Mercea, P. **1983**. Permeation of  $\text{H}_2$  and  $\text{D}_2$  through polymers, *Isotopenpraxis*, 19, 153-155.
- Merkel, T.C., V. Bondar, K. Nagai, B.D. Freeman. **2000a**. Sorption and transport of hydrocarbone and Perfluorocarbon gases in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 38, 273-296.
- Merkel, T.C., V. Bondar, K. Nagai, B.D. Freeman, I. Pinnau. **2000b**. Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane), *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 38, 415-434.
- Merkel, T.C., R.P. Gupta, B.S. Turk, B.D. Freeman. **2001**. Mixed-gas permeation of syngas components in poly(dimethylsiloxane) and poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) at elevated temperatures, *J. Membr. Sci.*, 191, 85-94.
- Merritt D.A., J.M. Hayes. **1994**. Factors controlling precision and accuracy in isotope-ratio-monitoring mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 66, 2336-2347.
- Mitra, S., N. Zhu, X. Zhang, B. Kebbekus. **1996**. Continuous monitoring of volatile organic compounds in air emissions using an on-line membrane extraction-microtrap-gas chromatographic system. *J. Chromatogr. A*, 736, 165-173.

- Mrkić, S., K. Galić, M. Ivanković, S. Hamin, N. Ciković. **2006**. Gas transport and thermal characterization of mono- and di-polyethylene films used for food packaging. *J. Appl. Polym. Sci.*, 99, 1590-1599.
- Nijhuis, H.N., M. H. V. Mulder, C. A. Smolders. **1993**. Selection of Elastomeric Membranes for the Removal of Volatile Organics from Water, *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 2227-2243.
- O'Brien, K.C., W.J. Koros, T.A. Barbari, E.S. Sanders. **1986**. A new technique for the measurement of multicomponent gas transport through polymeric films, *J. Membr. Sci.* 29, 229-238.
- Pandey, P., R.S. Chauhan. **2001**. Membranes for gas separation, *Prog. Polym. Sci.* 26, 853-893.
- Paul, D.R., A.T. DiBenedetto. **1965**. Diffusion in Amorphous polymers, *J. Polym. Sci., Part C* 10, 17-44.
- Petropoulos, J.H. **1992**. Plasticization effect on the gas permeability and permselectivity of polymer membranes. *J. Membr. Sci.*, 75, 47-59.
- Pinnau, I., Z. He. **2004**. Pure and mixed-gas permeation properties of polydimethylsiloxane for hydrocarbon/methane and hydrocarbon/hydrogen separation, *J. Membr. Sci.*, 244, 227-233.
- Renou, J.-P., C. Deponge, P. Gachon, J.-C. Bonnefoy, J.-B. Coulon, J.-P. Garel, R. Vérité, P. Ritz. **2004**. Characterization of animal products according to geographic origin and feeding diet using nuclear magnetic resonance and isotope ratio mass spectrometry : cow milk. *Food Chem.*, 85, 63-66.
- Rice, A.L., P.D. Quay. **2006**. Isotopic analysis of atmospheric formaldehyde by gas chromatography isotope ratio mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 78, 6320-6326.
- Rieley, G. **1994**. Derivatization of organic compounds prior to gas chromatographic-combustion-isotope ratio mass spectrometric analysis : identification of isotope fractionation processes. *Analyst*, 119, 915-919.
- Robesson, L.M. **1991**. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *J. Membr. Sci.*, 62, 165-185.
- Rudolph, J., E. Czuba, A.L. Norman, L. Huang, D. Ernst. **2002**. Stable carbon isotope composition of nonmethane hydrocarbons in emissions from transportation related sources and atmospheric observations in an urban atmosphere. *Atmos. Environ.*, 36, 1173-1181.
- Saito, T., U. Tsunogai, K. Kawamura, T. Nakatsuka, N. Yoshida, **2002**. Stable carbon isotopic composition of light hydrocarbons over the western North Pacific and implication for their photodchemical ages. *J. Geophys. Res.*, 107, D4.
- Sano, M., Y. Yotsui, H. Abe, S. Sasaki. **1976**. A new technique for the detection of metabolites labelled by isotope  $^{13}\text{C}$  using mass fragmentography. *Biomed. Mass Spectrom.*, 3, 1-3.
- Schäfer, T., J. Vital, J.G. Crespo. **2004**. Coupled pervaporation/mass spectrometry for investigating membrane mass transport phenomena, *J. Membr. Sci.*, 241, 197-205.
- Schmidt T.C., L. Zwank, M. Elsner, M. Berg, R.U. Meckenstock, S.B. Haderlein. **2004**. Compound-specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments : a critical review of the state of the art, prospects, and future challenges. *Anal. Bioanal. Chem.*, 378, 283-300.

- Schmitt J., B. Glaser, W. Zech. **2003**. Amount-dependent isotopic fractionation during compound-specific isotope analysis. *Rapid. Commun. Mass Spectrom.*, 17, 970-977.
- Schweizer M., J. Fear, G. Cadisch. **1999**. Isotopic ( $^{13}\text{C}$ ) fractionation during plant residue decomposition and its implications for soil organic matter studies. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 13, 1284-1290.
- Sessions, A.L. **2006**. Isotope-ratio detection for gas chromatography. *J. Sep. Sci.*, 29, 1946-1961.
- Slater GF, Dempster HS, Lollar BS, Ahad J. **1999**. Headspace analysis : A new application for isotopic characterization of dissolved organic contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 33,190.
- Smallwood BJ, Philp RP, Burgoyne TW. **2001** The use of stable isotopes to differentiate specific source markers for MTBE. *Environ. Foren.*, 2, 215.
- Soni, M., S. Bauer, J.W. Amy, P. Wong R.G. Cooks. **1995**. Direct determination of organic compounds in water at parts-per-quadrillion levels by membrane introduction mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 67, 1409-1412.
- Song DL, Conrad ME, Sorenson KS, Alvarez-Cohen L. **2002** Stable carbon isotope fractionation during enhanced in situ bioremediation of trichloroethene. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2262.
- Stern, S.A. **1994**. Polymers for gas separations : The next decade. *J. Membr. Sci.*, 94, 1-65.
- Stern, S.A., V.M. Shah, B.J. Hardy. **1987**. Structure-permeability relationships in silicone polymers. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 25, 1263-1298.
- Stevens, C.M. **1988**. Atmospheric methane. *Chem. Geol.*, 71, 11-21.
- Stevens, C.M., F.E. Rust. **1982**. The carbon isotopic composition of atmospheric methane. *J. Geoph. Res.; Oceans Atmos.*, 87, 4879-4882.
- Stien, G., F. Blanchard, E. Rondag, I. Marc. **1999**. Une méthode de dosage en ligne du diacétyle et de l'acétaldéhyde dans les yaourts, laits fermentés, beurres et margarines. *Lait*, 79, 615-624.
- Tanaka, K., M. Okano, H. Tosino, H. Kita, K.-I. Okamoto. **1992**. Effect of methyl substituents on permeability of gases in polyimides prepared from methyl-substituted phenylenediamines. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 30, 907-914.
- Torn MS, S. Davis, J.A. Bird, M.R. Shaw, M.E. Conrad. **2003**. Automated analysis of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios in  $\text{CO}_2$  and dissolved inorganic carbon for ecological and environmental applications. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 17, 2675.
- Turner, N., M. Jones, K. Grice, D. Dawson, M. Ioppolo-Armanios, S. Fisher. **2006**.  $\delta^{13}\text{C}$  of volatil organic compounds (VOCS) in airborne samples by thermal desorption-gas chromatography-isotope ratio-mass spectrometry (TD-GC-IR-MS). *Atmos. Environ.*, 40, 3381-3388.
- Van Amerongen, G.J. **1946**. The permeability of different rubbers to gases and its relation to diffusivity and solubility, *J. Appl. Phy.*, 17, 972-985.
- Van Amerongen, G.J. **1950**. Influence of structure of elastomers on their permeability to gases, *J. Polym. Sci.*, 5, 307-332.
- Walker, J.F. **1944**. Formaldehyde. New York : Reinhold Publishing Corporation, 393 p.

Wang, J.L., S.W. Chem, C. Chew. **1999**. Automated gas chromatography with cryogenic/sorbent trap for the measurement of volatile organic compounds in the atmosphere. *J. Chromatogr. A*, 863, 183-193.

Wang, Z.F., B. Wang, Y.R. Yang, C.P. Hu. **2003**. Correlations between gas permeation and free-volume hole properties of polyurethane membranes. *Eur. Polym. J.*, 39, 2345-2349.

Watson, J.M., M.G. Baron. **1995**. Precise static and dynamic permeation measurements using a continuous-flow vacuum cell. *J. Membr. Sci.*, 106, 259-268.

Webb, J.A., D.I. Bower, I.M. Ward, P.T. Cardew. **1993**. The effect of drawing on the transport of gases through polyethylene, *J. Polym. Sci.*, 31, 743-757.

Wen S., Y. Feng, Y. Yu, X. Bi, X. Wang, G. Sheng, J. Fu, P. Peng. **2005**. Development of a compound-specific isotope analysis method for atmospheric formaldehyde and acetaldehyde. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6202-6207.

Wen S., Y. Feng, X. Wang, G. Sheng, J. Fu, X. Bi. **2004**. Development of a compound-specific isotope analysis method for acetone via 2,4-dinitrophenylhydrazine derivatization. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 18, 2669-2672.

Werner, R.A., W.A. Brand. **2001**. Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 15, 501-519.

Wijmans, J.G., Baker R.W. **1995**. The solution-diffusion model: a review, *J. Membr. Sci.*, 107, 1-21.

Woodbury, S.E., R.P. Evershed, J.B. Rossell, R.E. Griffith, P. Farnell. **1995**. Detection of vegetable oil adulteration using gas chromatography combustion/isotope ratio mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 67, 2685-2690.

Xu, Y.H., S. Mitra. **1994**. Continuous monitoring of volatile organic compounds in water using on-line membrane extraction and microtrap gas chromatography system. *J. Chromatogr. A*, 688, 171-180.

Yampolskii, Y., S. Shishatskii, A. Alentiev, K. Loza. **1998**. Correlation with and prediction of activation energies of gas permeation and diffusion in glassy polymers, *J. Membr. Sci.*, 148, 59-69.

Yeom, C.K., B.S. Kim, J.M. Lee. **1999**. Precise on-line measurements of permeation transients through dense polymeric membranes using a new permeation apparatus. *J. Membr. Sci.*, 161, 55-66.

Yeom, C.K., J.M. Lee, Y.T. Hong, K.Y. Choi, S.C. Kim. **2000**. Analysis of permeation transients of pure gases through dense polymeric membranes measured by a new permeation apparatus. *J. Membr. Sci.*, 166, 71-83.

Yoshino, M., Z. Ito, H. Kita, K.-I. Okamoto. **2000**. Effects of hard-segment polymers on CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas-separation properties of poly(ethylene oxide)-segmented copolymers, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 38, 1707-1715.

Yu Y.X., S. Wen, Y.L. Feng, X.H. Bi, X.M. Wang, P.A. Peng, G.Y. Sheng, J.M. Fu. **2006**. Development of a compound-specific carbon isotope analysis method for atmospheric formaldehyde via NaHSO<sub>3</sub> and cysteamine derivatization. *Anal. Chem.* 78, 1206-1211.

Zakrzewska-Trznadel, G., Chmielewski A.G., Miljevic N.R. **1996**. Separation of protonium/deuterium and oxygen-16/oxygen-18 by membrane distillation, *J. Membr. Sci.*, 113 (1996) 337-342.

Ziegel K.D., R. Eirich. **1970**. Isotope effect in gas transport. I. Measurement of the free volume element in four polymers above the glass transition temperature, *J. Polym. Sci. Part A-2*, 8, 2015-2027.

Ziegel K.D., R. Eirich. **1974**. Isotope effect in gas transport. II. Effect of the glass transition on the size of the free volume element, *J. Polym. Sci. Part A-2*, 12, 1127-1135.

Zwank, L., M. Berg, T.C. Schmidt, S.B. Haderkein. **2003**. Compound-specific carbon isotope analysis of volatile organic compounds in the low-microgram per liter range. *Anal. Chem.*, 75, 5575-5583.

## **PARTIE II : ARTICLES SCIENTIFIQUES**

**Article 1** : Gas permeability, diffusivity and solubility of nitrogen, helium, methane, carbon dioxide and formaldehyde in dense polymeric membranes using a new on-line permeation apparatus.

**Article 2** : Relationship between stable carbon isotope fractionation and P, D and S coefficients during CO<sub>2</sub> permeation through polymeric membranes.

**Article 3** : Membrane permeation continuous-flow isotope ratio mass spectrometry (MP-CF-IRMS) for on-line carbon isotopic ratio determination.



## Liste des acronymes

GC	Gaz chromatograph
CF	Continuous flow
CF-IRMS	Continuous flow isotope ratio mass spectrometry or spectrometer
GC-C-IRMS	gaz chromatograph interface to a IRMS by a combustion furnace
CT	Cold trap
EA	Elemental analyzer
EA-CF-IRMS	Elemental analyzer interface to a CF-IRMS
IRMS	Isotope ratio mass spectrometry or spectrometer
MP	Membrane permeation setup
MP-CG-C-IRMS	Membrane permeation setup interface to a GC-C-IRMS
PDMS	Polydimethylsiloxane
PI	Polyisoprene
PO	Polyoctenamere
PU	Polyurethane
PV	Plug valve
PVV	Pneumatic vacuum valve
RGA	Residual gaz analyzer
SD	Standard deviation
SIM	Single ion-monitoring mode
UHV	Ultra-high vacuum
VOC	Volatil organic compound

## **Article 1**

# **Gas permeability, diffusivity and solubility of nitrogen, helium, methane, carbon dioxide and formaldehyde in dense polymeric membranes using a new on-line permeation apparatus**

Patrice Tremblay<sup>1,3</sup>, Martine M. Savard<sup>2</sup>, Jonathan Vermette<sup>3</sup> and Réal Paquin<sup>4</sup>

Journal of Membrane Science, 282 (2006) 245-256

<sup>1</sup> Université du Québec, INRS-ETE, 490 de la Couronne, Québec, Canada, G1K 9A9.

<sup>2</sup> Geological Survey of Canada, NRCan, 490 de la Couronne, Québec, Canada, G1K 9A9.

<sup>3</sup> Phytronix Technologies, 337 Saint-Joseph Ouest, Québec, Canada, G1K 3B3

<sup>4</sup> Université Laval, département de physique, génie physique et d'optique, Cité universitaire, Québec, Canada, G1K 7P4.

## Résumé

Un nouvel appareil de perméation a été développé pour la mesure sélective des flux de gaz en mode continu. Ce développement a été motivé par le besoin de mesurer les flux, directement, rapidement avec précision et de manière spécifique. Pour atteindre ces buts, un analyseur de gaz résiduel a été utilisé comme jauge sélective de pression. Des expériences en temps d'induction ont permis la détermination simultanée de caractéristiques de la perméation telles que les coefficients de perméabilité et de diffusion. Ces coefficients sont constants pour la gamme de pressions d'entrée (0,13 à 0,001 atm à 28°C). La perméation d'azote (N<sub>2</sub>), d'hélium (He), de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), de méthane (CH<sub>4</sub>) et de formaldéhyde (CH<sub>2</sub>O) purs à travers des membranes de polydiméthylsiloxane, polyisoprène, polyoctenamère et polyuréthane a été étudiée. Les propriétés classiques de transport obtenues sont très similaires à celles rapportées dans la littérature. Les valeurs les plus élevées de perméabilité, diffusivité et de solubilité ont été mesurées pour les membranes de polydiméthylsiloxane. Le CO<sub>2</sub> présente les plus faibles valeurs de diffusivité et les plus grandes valeurs de solubilité pour chacune des membranes et le comportement du formaldéhyde était similaire à celui du CO<sub>2</sub>. Les propriétés physiques des gaz (volume critique et température normale d'ébullition) et des membranes (température de transition vitreuse) sont de bons indicateurs du comportement de la perméation. Cette étude documente une nouvelle approche de perméation permettant une mesure rapide et précise des flux de perméation en mode continu.

Mots clés : Perméation gazeuse ; Flux de transition ; Coefficient de perméation ; Coefficient de diffusion ; Coefficient de solubilisation ; Membrane élastomérique ; formaldéhyde

## Abstract

A novel permeation apparatus was developed for the selective on-line measurements of gas fluxes. The development of the apparatus was motivated by the need to measure transient fluxes, directly, rapidly, precisely and selectively. To achieve these goals, a residual gas analyzer was used as a selective pressure transducer. Lag-time experiments allowed the simultaneous determination of permeation characteristics, such as permeability and diffusion coefficients. These coefficients are constant within the studied feed pressure interval (0.13 to 0.001 atm at 28°C). Pure nitrogen (N<sub>2</sub>), helium (He), carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), methane (CH<sub>4</sub>) and formaldehyde (CH<sub>2</sub>O) permeation was performed through polydimethylsiloxane, polyisoprene, polyoctenamer, and polyurethan membranes. Classical transport properties were very similar to literature values. The highest permeability, diffusivity and solubility values are found for the polydimethylsiloxane membranes. CO<sub>2</sub> presents the lowest diffusivity and the largest solubility in all membranes, and formaldehyde permeation behaviour is similar to that of CO<sub>2</sub>. Physical properties of penetrants (critical volume and normal boiling temperature) and of membranes (glassy transition temperature) are good indicators of the permeation behaviour. This study documents a novel permeation approach to allow precise on-line transient fluxes to be quickly and directly measured.

Keywords : Gas permeation; Transient flux; Permeation coefficient; Diffusion coefficient; Solubility coefficient; Rubbery membrane; formaldehyde

## 1. Introduction

Transport of gas through dense polymeric membranes occurs due to random molecular motion. The driving force behind the transport process which involves sorption, diffusion and permeation is the concentration difference between the two membrane sides. This process is best described in terms of Fick's first law of diffusion according to which the flux,  $J$ , in the direction of flow is proportional to the concentration gradient.

It is obvious that permeation flux need to be measured precisely in order to obtain the transport properties of any gas-polymer membrane system given by the permeation ( $P$ ), diffusion ( $D$ ) and solubility ( $S$ ) coefficients. In the past, several techniques have been developed to do so but only two have received particular attention: the variable-volume and variable-pressure methods.

According to the variable-volume method, a high pressure gas is introduced into a permeation cell with the membrane under investigation and the permeated gas is allowed to expand against a low constant pressure, usually one atm. The flux is obtained by measuring the change in volume of the permeate chamber by recording displacement of a liquid in a capillary. Brubaker and Kemmermeyer successfully used this method [Brubaker and Kammermeyer, 1953]. In the variable-pressure method, both sides of the membrane should be under vacuum. The gas is then introduced on one side of the membrane and the increasing pressure on the permeate side is recorded as a function of time. This method has been used by Heilman *et al.* [1956], the Dow Chemical Company [Brown and DiBenedetto, 1965], and Paul and DiBenedetto [1965], and has also been adopted by the American Society for Testing Materials as a standard method [1956]. The two methods mentioned have been the subject of a comparative study by Stern *et al.* [1963] and the authors concluded that permeability data obtained with thin membranes of the order of 50  $\mu\text{m}$  are in good agreement, *i.e.* within the experimental errors of the methods. Even today, such methods are used to study the permeation of simple gases [Merkel *et al.*, 2000a; 2000b]. However these methods suffer from a lack of selectivity. In fact, only pure substances may be studied by these methods since the change in volume or pressure is not selective.

To overcome this lack of specificity, several researchers have described devices based on the use of a sweep gas at the downstream face of the polymeric membrane to carry permeated species to a gas chromatograph (GC) for further qualitative and quantitative analyses [Chern *et al.*, 1984; Pasternak, Schimscheimer and Heller, 1970; Payne, Hoehn and Panar, 1976; Yasuda and Rosengren, 1970; Kiegl, Frensdorft and Blair, 1969]. However, sweep gas selection may need extensive work before routine characterization can be done, and its flow rate requires accurate control to minimize back diffusion. O'Brian *et al.* [1986] developed an interface between a variable-pressure permeation cell and a GC, without any downstream sweep gas. They used a ten-port stream-selector valve to introduce up to ten incoming streams into the GC. Simultaneous permeation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> have been performed successfully. Jordan and Koros [1990] also used this method to study the permeation of pure and mixed gases through silicone rubber over a large pressure and concentration range. This concept of continuous flow permeation measurement using GC analysis has been extensively used to study the transport properties of several gas-polymer systems [Pinnau and He, 2004; Singh, Freeman and Pinnau, 1998; Yeom, Kim and Lee, 1999; Yeom *et al.*, 2000]. However on-line permeation experiments require gas sampling which may lead to a lack of information about the transient permeation which is the basis for lag-time experiments and the determination of the permeation and diffusion coefficients. Moreover, this technique needs two detection stages: one for the pressure, usually made by a pressure gauge, and one for the permeation-mixture quantification (GC analysis). Both stages may be subjected to different kinds of variations (*e.g.* current or vector gas flow variations) which may influence both results in an opposite way. This is why it will be interesting to develop a permeation apparatus in which both flux and composition of the permeate mixture are determined on-line and simultaneously with the same detector to understand properly the transient's permeation behaviour of all species.

In this matter, Watson and Baron [1995] coupled their permeation cell to a quadrupole mass spectrometer. This latter refinement allowed multiple component permeation phenomena to be continuously monitored and accurately measured both in terms of pressure and composition. In their experiments they compared the transient permeation response of water permeation through polydimethylsiloxane (PDMS) membrane, obtained by both a mass spectrometer and an absolute pressure gauge. They

concluded that both pressure transducers agreed closely in their dynamic measurements. Moreover, the mass spectrometer allowed the detection of more than the target species in order to confirm that the total pressure reading was coming from the target compound, an operation which is not possible by using either an absolute pressure gauge or a GC. Mass spectrometry has also been used for pervaporation process [Bakker *et al.*, 1996; Schäfer, Vital and Crespo, 2004; Tanaka *et al.*, 2002].

As mentioned by Schäfer and his coworker [2004], using mass spectrometry in permeation experiments would allow to run experiments without sweeping gas to prevent sample dilution which diminishes analytical sensitivity. Moreover, as the pumping speed and the ionization efficiency are strictly dependent on penetrant types, special care must be taken to calibrate the mass spectrometer and obtain the real penetrant partial pressure in the low vacuum side of the membrane. To perform such a calibration, an off-line calibration with a conventional permeation experiment can be used [Schäfer, Vital and Crespo, 2004]. An alternative way to calibrate the system uses a pinhole leak to introduce the gas into the vacuum chamber at a precise partial pressure value [Webb *et al.*, 1993]. Using this system, it is possible to successfully calibrate the mass spectrometer for several penetrants. However, both calibration techniques are time consuming as calibration must be performed either off-line [Schäfer, Vital and Crespo, 2004] or on each targeted penetrants [Webb *et al.*, 1993]. We designed a novel on-line apparatus which can measure directly the transient flux without any permeated gas dilution with a carrier gas. The apparatus also allows a quick and simple calibration procedure which can be applied to any gaseous penetrant.

The emphasis in this study is put on demonstrating the validity of the permeation apparatus by using a new calibration procedure and by illustrating its performance in the determination of permeation characteristics. Flux at steady-state conditions was used to determine the permeation coefficient and the lag time was employed to obtain the diffusion coefficient. The solubility coefficient was calculated from these two quantities. Polydimethylsiloxane (PDMS) was used to perform permeation experiments and polyisoprene (PI), polyoctenamer (PO) and polyurethane (PU) were added as these membranes might be of interest for organic compounds permeation studies [Nijhuis, Mulder and Smolders, 1993]. Moreover, all these membranes are commercially available in the thickness range of 0.1 to 1 mm typical of commonly used membrane-

based separation processes. The gases used were nitrogen (N<sub>2</sub>), helium (He), carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), methane (CH<sub>4</sub>) and formaldehyde (CH<sub>2</sub>O) as a target chemical compound present in the environment. The permeation experiments were held for several feed pressures ranging from 0.13 to 0.001 atm. Although this range is not typical of membrane-based processes, it is interesting to evaluate membrane permeation at low feed pressure because this pressure range represents the partial pressure of organic compounds usually found as pollutants in air, typically in the ppm range (100 ppm = 10<sup>-4</sup> atm).

## 2. Background

### 2.1 Gas permeation theory

Transport of gases through a dense polymeric membrane is usually described by a solution-diffusion mechanism. In the solution-diffusion model, the permeants dissolve in the membrane material and then diffuse through the membrane down a concentration gradient. This model is usually comprised of three steps : (i) the adsorption or the absorption at the upstream boundary commonly called the sorption step, (ii) the diffusion through the membrane and (iii) the desorption or evaporation on the downstream side of the membrane. The driving force behind the transport process which involves sorption, diffusion and permeation is the gradient concentration between the two sides of the membrane.

This process is described by Fick's laws of diffusion [Peter, 1994; Crank and Park, 1968] which give the flux, J, in the direction of the flow, and the rate of concentration change,  $\partial C/\partial t$ , at any point within the membrane. Fick's laws are described by :

$$J = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (1)$$

where C is concentration, t is time, D is diffusion coefficient and x is position within the membrane down the concentration gradient.



After a certain permeation time the steady-state is reached which implies that the concentration is remaining constant with time at all points within the membrane. Under these conditions and by introducing boundary conditions for a planar sheet, the flux may be described, according to Crank [1975], by :

$$J = D \frac{(C_0 - C_1)}{\lambda} \quad (2)$$

where  $C_0$  and  $C_1$  are the permeant concentration on the upstream and the downstream side of the membrane, respectively, and  $\lambda$  is the membrane thickness.

In a system where a gas or a vapour diffuses through a membrane, the concentration may be replaced by gas partial vapour pressure,  $p_0$  and  $p_1$  on either side of the membrane, then  $J$  is usually described by [Crank and Park, 1968] :

$$J = P \frac{(p_0 - p_1)}{\lambda} \quad (3)$$

where  $P$  is permeability coefficient. In a rubbery polymer, the molecule sorption at low concentration is typically described by Henry's law [Atkin, 1994] and if the diffusion coefficient is constant over the pressure range, the permeability coefficient may be rearranged to :

$$P = D S \quad (4)$$

where  $S$  is solubility coefficient. To determine the permeability coefficient, both the flux and pressure gradients must be measured, whereas to determine the diffusion coefficient, the lag time is used as described in the following section.

## 2.2 Lag-time method

When a gas is first admitted to one side of a dense polymeric sheet membrane both flow rate and gas concentration into the membrane vary with time. If the diffusing gas is continually removed from the low concentration side of the membrane, and the

permeation time is high enough, then steady-state is achieved and the curve of the amount of gas permeating through the membrane,  $Q$ , against time,  $t$ , tends to be a straight line described by [Crank, 1975; Crank and Park, 1968; Frish, 1957] :

$$Q = \frac{D C_0}{\lambda} \left( t - \frac{\lambda^2}{6 D} \right) \quad (5)$$

which has an intercept,  $L$ , commonly called lag time, on the  $t$ -axis given by

$$L = \frac{\lambda^2}{6 D} \quad (6)$$

The amount of gas,  $Q$ , diffusing through a membrane is easily determined by integrating  $J$  with respect to time. Using the permeability coefficient,  $P$ , from equation 3, and the coefficient of diffusion,  $D$ , from equation 6, the solubility coefficient,  $S$ , can be obtained from equation 4 [Barrer, 1941; Daynes, 1920].

### 3. Experiments

#### 3.1 Materials

Polydimethylsiloxane (PDMS), polyisoprene (PI) and polyurethane (PU) membranes were purchased from AAA-ACME Rubber Company (Tempe, AZ), and the polyoctenamer (PO) membrane was purchased from Degussa (Parsypany, NJ). Membrane thicknesses were 0.97, 0.15, 0.51 and 0.51 mm with a precision of 0.01 mm for PDMS, PI, PO and PU, respectively. Membranes were used without pretreatment. The physical properties of the membranes and gases are summarized in **Tables 1** and **2**, respectively.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  and He had a purity of at least 99.9 % and were obtained from BOC Canada (Quebec, Canada). Paraformaldehyde (96 % purity), used to generate gaseous formaldehyde, was purchased from Acrōs (Ontario, Canada).

### 3.2 Formaldehyde generation

About 10 mg of paraformaldehyde was introduced into a gas sample tube (internal volume of about 50 mL). Internal pressure was reduced to  $10^{-5}$  atm and temperature was raised to 200 °C. Standard formaldehyde monomer is then generated by partial thermal depolymerization of paraformaldehyde. The resulting atmosphere contained at least 99 % of monomeric formaldehyde, as confirmed by mass spectrometry analyses performed with the RGA.

### 3.3 Novel permeation apparatus

A schematic of the permeation apparatus developed in this study is illustrated in **Figure 1** and the membrane cell is illustrated in **Figure 2**. Gases were fed from a 2 L cylinder for CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>, a 85 L cylinder for He and N<sub>2</sub>, and a gas sample tube for formaldehyde. The membrane cell temperature was controlled from room temperature to 150 °C with an accuracy of  $\pm 0.1$  °C using heating cartridges controlled by a thermocouple interfaced to a personal computer. The experiments were performed at  $28.0 \pm 0.1$  °C. A heating tape was also used to maintain both ultra high vacuum, UHV, chambers at working temperature (28 °C). Feed pressure measured by a capacitance manometer (model CeramiCel, VCMH series, purchased from Varian Vacuum, Lexington, MA) was adjusted from 0.13 atm to  $10^{-5}$  atm using plug valves 1 and 3 (model Whitey, series 40, purchased from Quebec SFT, Quebec, Canada). During permeation experiments, the pressure drop was less than 5 % of the initial feed pressure when the gas was allowed to expand into the membrane cell using plug valve 2. Effective membrane area was 10.7 cm<sup>2</sup> (membrane size of 17.8 cm<sup>2</sup> supported by a grid mesh of 60 % transmittance; **Figure 2**). Each time the membrane was changed or replaced, it was exposed to vacuum for 18 hours before performing permeation experiments. The driving force for the system was provided by a turbomolecular vacuum pump (model V70, purchased from Varian Vacuum, Lexington, MA). Finally, a residual gas analyzer (model PPT-2A-200EM, purchased from MKS, Wilmington, MA) using a thoriated tungsten filament and an electron multiplier as detector) served as an on-line selective pressure transducer. The RGA was operated in single ion-monitoring mode (SIM) and set at specific m/z ratio (mass over charge) corresponding to the molecular mass of the target gas, e.g. 44 a.m.u. (atomic mass unit) for CO<sub>2</sub>.

Several actions were taken to insure the integrity of the system. To prevent oil vapor backstreaming from the mechanical pump to the vacuum system (UHV and feed chambers), a foreline chemical trap containing a molecular sieve to trap organic compounds was added on both pumps. Moreover, leak detection tests were performed prior to any experiments. A pressure rise test was carried out in the feed entrance tubing at  $1 \times 10^{-5}$  atm (mechanical pump vacuum). The pressure was monitored with a capacitance manometer (see **Figure 1**) with a precision less than 0.05 atm for at least one hour. Leak detection was also performed in the UHV chambers. Prior to each permeation experiment, a background mass spectrum was recorded from  $m/z$  of 2 to 50 amu. Any leak was detected by mass spectrum analysis and fixed before performing permeation experiments.

### 3.4 Residual gas analyzer calibration

Prior to the experiment, the RGA was calibrated as specified by the manufacturer [Basford *et al.*, 1993]. The calibration was performed by correlating the pressure obtained by the RGA to that of an absolute pressure gauge. To do so, the permeation apparatus was modified to include a variable leak valve (model Ultra high Vacuum, purchased from Varian Vacuum, Lexington, MA) allowing pure  $N_2$  to be introduced into the UHV chamber at different pressures. The UHV chambers were first pumped down until the pressure reading by the ionic gauge (model Bayard-Alpert, series 571 purchased from Varian Vacuum, Lexington, MA) was at least  $1 \times 10^{-9}$  atm. The RGA was operated in SIM mode set at  $m/z = 28$  a.m.u. to obtain the partial pressure of  $N_2$  as signal. Then, pure nitrogen was introduced until a signal was recorded by both the ionic gauge and the RGA. The RGA was then tuned until the partial pressure of nitrogen into the UHV chambers matched the total pressure read on the ionic gauge. The variable leak valve was then opened in incremental steps to increase the total pressure into the chambers and the pressure was read either by the ionic gauge and the RGA. The maximum pressure reached for calibration was  $9 \times 10^{-9}$  atm as recommended by the manufacturer [Basford *et al.*, 1993]. The  $N_2$  partial pressure recorded by the RGA was then plotted against the total pressure recorded by the ionic gauge to validate calibration (**Figure 3**). As shown, both pressures matched closely, this observation certifies the accuracy of the partial pressure measurements using the RGA.

To obtain the partial pressure of an other gases, a correction factor, k, was used as described by [Lieszkovszky, Filippelli and Tilford, 1990] :

$$p_i = p_j k \quad (7)$$

where,  $p_j$  is the partial pressure of a selected gas obtained by the RGA and  $p_i$  is the corrected partial pressure of that selected gas. **Table 3** reports the correction factor associated to each permeated gas. This new on-line calibration procedure allows a complete calibration of all penetrants rapidly when compared to traditional calibration techniques using off-line permeation experiment [Schäfer, Vital and Crespo, 2004] or pinhole leaks [Webb *et al.*, 1993].

### 3.5 Flux determination using a RGA

Perfect gas behaviour is described by the perfect gas law as follow :

$$p V = n R T \quad (8)$$

where  $p$  is gas partial pressure,  $V$  is volume of the system,  $n$  is concentration expressed in mole,  $R$  is perfect gas constant and  $T$  is temperature of the system. Derivatizing this equation with respect to time leads to the molar flux defined to be  $\partial n/\partial t$ , so equation 8 becomes :

$$p \frac{\partial V}{\partial t} = R T \frac{\partial n}{\partial t} \quad (9)$$

where the vacuum pumping speed,  $v$ , of the system is introduced as  $\partial V/\partial t$ . Thus,  $J$  is obtained by the following equation :

$$J = \frac{p_i v M}{R T A} \quad (10)$$

where  $p_i$  is obtained from equation 7, and where  $M$ , the molecular mass of the selected gas, and  $A$  the effective membrane area are introduced to convert the molar flux to the permeate flux,  $J$ , in  $\text{g/m}^2 \text{ sec}$ .

## 4. Results and discussion

### 4.1 Transport properties determined by the new on-line permeation apparatus

The new on-line permeation apparatus using a RGA as partial pressure transducer was used to obtain the fluxes of pure  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  and He passing through the polymeric membranes. Before converting the RGA signal into permeation flux, the corresponding background signal was subtracted from the transient flux signal. This method can produce the transient flux quickly and precisely (**Figure 4**). Transient flux curves were obtained by the permeation apparatus with all gas-membrane systems under study and showed the same behavior (not shown). These curves allow to determine the permeation coefficient with flux at steady-state, and the diffusion coefficient using the lag-time equation 6.

Transient flux curves were also measured at increasing feed pressure,  $p_o$ , and the flux at steady-state,  $J_{\text{steady-state}}$ , for each feed pressure values, were obtained for all gas-membrane systems. **Figure 5** presents  $J_{\text{steady-state}}$  for PI membrane as a function of  $p_o$ . The same trend is observed for all gas-polymer systems and could be described by a linear relationship fitting the origin. Determination coefficient,  $r^2$ , higher than 0.95 were found for all tested systems (see **Table 4**). This behaviour was interpreted as an indication of an interaction-free permeation process between the penetrants and the membrane in the working feed pressure intervals [De Bo *et al.*, 2003]. Interaction-free permeation was obtained for almost every gas-membrane systems except for PU- $\text{CH}_4$  ( $r^2 = 0.93$ ), PO- $\text{CH}_2\text{O}$  ( $r^2=0.83$ ) and PDMS- $\text{CO}_2$  ( $r^2 = 0.70$ ). In those systems, deviation from linearity was observed at high  $p_o$  values where  $J_{\text{steady-state}}$  seemed too high. This behaviour is consistent with gas permeation properties in rubbery polymers for strongly sorbing penetrants such as  $\text{CO}_2$  and organic compounds ( $\text{CH}_4$ , and  $\text{CH}_2\text{O}$ ) [Lin and Freeman, 2004]. In fact, high penetrant concentration can plasticize the polymer matrix by increasing the polymer local segment motion, thus enhancing penetrant  $J$  especially at high  $p_o$  values [Koros and Hellums, 1990]. This behaviour is mostly observed when a

mechanical stress is imposed on the membrane [Hu *et al.*, 2004] as in the case of combining high feed pressure and high vacuum in the permeated side of the membrane.

Using  $J$  at steady state, the permeability coefficient,  $P$ , was calculated with equation 3 at all feed pressures for all gas-membrane systems. For all systems,  $P$  was constant with feed pressure. The mean  $P$ ,  $P_{\text{mean}}$ , was calculated and all the results are summarized in **Table 5**. For the systems where plasticization was observed, data presenting deviation at high  $p_o$  values were discarded from the calculation. Variations on  $P_{\text{mean}}$  (mean variation coefficient, CV, of 18 %) are slightly higher than variations reported in the literature (CV from 5 to 10 %) [Clément *et al.*, 2004; Merkel *et al.*, 2000b] but are not unusual [Lin and Freeman, 2004] and are not specific to the systems where plasticization was observed. The variations observed may partially result from the types of measurements done. The mass spectrometer used as on-line pressure transducer is sensitive and may likely record any permeation variation. In fact, steady-state flux is measured over several minutes to obtain  $P$ . This may explain the observed variations. **Table 5** also reports the mean diffusion coefficient,  $D_{\text{mean}}$ , obtained by the lag-time method and the mean solubility coefficient,  $S_{\text{mean}}$ , obtained by equation 4. As for  $P$ , the figure represents the mean value of all the data obtained in each feed pressure experiment. No pressure dependency was observed with  $D$  or  $S$  values. Similar variations are also obtained for  $D_{\text{mean}}$  which is consistent with variations reported in the literature [Koros and Hellums, 1990]. However, variations on  $S_{\text{mean}}$  are higher than those reported in the literature (mean variation coefficient of 25 % instead of 10-15 %), reflecting the fact that solubility data were obtained by using both  $P$  and  $D$  values integrating the respective errors on these values. Finally, no permeated gas was detected for the  $N_2$ -PU system over the feed pressure range under investigation (0.01-0.13 atm). The detection limit was estimated to be 0.004 Barrers for  $N_2$  based on the minimal partial pressure detection ( $1 \times 10^{-9}$  atm) and the maximal tested feed pressure (1 atm). Such a behaviour involving very low inert gas permeation has been used to interface gas chromatographic systems with mass spectrometers where organic compound permeation is typically 3 orders of magnitude higher. This special characteristic might also be very useful for atmospheric formaldehyde detection. Membrane permeability is inherited from preparation methods, choice of solvents and rate of solvent evaporation. As all these conditions are unknown for the commercial

polyurethane membrane, it is practically impossible to point out which factors are responsible for the observed behaviour.

The mean transport properties,  $P$ ,  $D$  and  $S$ , of all penetrants decreased in the following order based on membrane material type comparison :

PDMS > PI > PO > PU

It is not surprising to find PDMS as the membrane material with the most interesting transport properties. PU material is usually reported as being an elastomeric polymer with some glassy characteristics [Yoshino *et al.*, 2000]. These characteristics may explain the poor performance of the PU membrane for gas permeation compared to other membranes. CO<sub>2</sub> and CH<sub>2</sub>O were found to be the penetrants with the highest permeability and solubility coefficient values, as expected for organic compounds. Regarding the diffusion coefficient, He is the penetrant with the highest value for all membrane materials, and  $D$  values for formaldehyde are the lowest in all cases. The influence of penetrant and material characteristics on transport properties will be discussed in section 4.3.

#### 4.2 Comparison of transport properties determined by the new on-line permeation apparatus with literature values

We are convinced that documentation of new permeation techniques such as the present one to be validated requires a comparison of complete results for  $P$ ,  $D$  and  $S$  with those of previously described methods. Seldom cases existing in the literature usually compare properties of PDMS membranes for one gas only and one of the three cited parameters. Transport properties determined in this study (**Table 5**) were compared with those documented in the literature, which were obtained mainly by the lag-time method for  $P$  or  $D$  values and by sorption methods for  $S$  values [Baker *et al.*, 1987; Blume *et al.*, 1991; Hägg, 2000; Jordan and Koros, 1990; Leemann, Eigenberger and Strathmann, 1996; Merkel *et al.*, 2000a; 2000b; Michaels and Bixler, 1961; Pinnau and He, 2004; Rogers, Fels and Li, 1972; Singh, Freeman and Pinnau, 1998; Stern *et al.*, 1963;1987; Van Amerongen, 1950; Yeom *et al.*, 2002; Yoshino *et al.*, 2000]. Unfortunately, no data has been found for CH<sub>2</sub>O permeation and for pure gas



permeation through PO membranes. To simplify the comparison, the range of values found in the literature are reported with data obtained in this study (**Table 6**).

In the overall comparison, the data obtained with the new apparatus are in good agreement with published values based on similar comparison studies where authors found variations as high as 500 % [Friess *et al.*, 2004; Hägg, 2000; Merkel *et al.*, 2000a; 2000b; Yeom, Kim and Lee, 1999; Yeom *et al.*, 2000]. Unusual variations as high as 1000 % are observed in the case of **P** values for the CH<sub>4</sub>-PDMS systems. However, D and S values obtained for this system are in very good agreement with published values [Jordan and Koros, 1990; Merkel *et al.*, 2000b; Van Amerongen, 1950], then theoretically the measured **P** values should not show wide discrepancies. Significant variations are also observed between S values for all gas permeations through PI membranes. When N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> are the penetrants, both their **P** and D values from this study are in good agreement with the literature [De Bo *et al.*, 2003; Lin and Freeman, 2004], so by using those quantities to obtain S (equation 4) we expected to obtain values in good agreement with the literature but we did not find such a relationship. A low He permeation is obtained for all tested membranes (**Table 5**) and large discrepancies are observed in comparison with data available in the literature. To explain the cited discrepancies we tried to find a pattern by comparing all of the different techniques used to obtain the data (variable pressure or variable volume and sorption). Unfortunately, no conclusive patterns have been found.

The observed **P**, D and S variations may be associated with several factors related to differences in membrane composition [Baker *et al.*, 1987; Gugliuzza and Drioli, 2005; Yeom and Lee, 1996]. In fact, the monomeric units, the presence of possible additives and the polymerization techniques used are unknown for our membranes. In addition, experimental differences such as temperature, initial feed pressure and downstream pressure may partially explain the discrepancies observed [Hägg, 2000; Mauviel *et al.*, 2005]. All these variables documented in the literature are usually not constant over experimental conditions, an observation which could explain the observed variations on **P**, D and S. The technique employed during our investigation might nevertheless be valid.

In summary, the exercise of making a thorough comparison of results from the literature with our multi-membrane study validates our new technique and underlines the problem of having partial information on system performance. This field of research from now on should address this problem of incomplete information for new techniques.

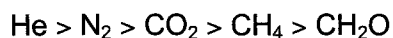
#### 4.3 Transport properties analysis in terms of penetrant and membrane material characteristics

##### 4.3.1 Analysis based on penetrant characteristics

Solubility of a penetrant in a particular polymer at constant operating temperature, pressure and gas composition is a function of penetrant condensability and polymer-penetrant interactions [Ghosal and Freeman, 1994]. Typically, in the absence of specific polymer-penetrant interactions, condensability is dominant and solubility increases with penetrant condensability which is characterized by its critical temperature, its normal boiling temperature, or its Lennard-Jones temperature [Barrer and Skirrow, 1948; Freeman and Pinnau, 1999]. Moreover, diffusion coefficient decreases with the penetrant size defined by its critical volume, van der Waals volume, Lennard-Jones diameter or kinetic diameter [Ghosal and Freeman, 1994]. Therefore smaller, less condensable molecules have a higher diffusion coefficient whereas larger, more condensable molecules have a higher solubility coefficient [Barrer et Skirrow, 1948; Ghosal and Freeman, 1994]. Consequently, a trade-off exists between solubility and diffusion coefficients, which makes ambiguous the relationship between the permeability coefficients and either penetrant size or condensability, with the exception for high free volume membrane such as poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) [Blume *et al.*, 1991; Merkel *et al.*, 2000a ; 2000b].

As mentioned earlier, critical temperature ( $T_c$ ), is frequently used as a scaling factor for penetrant condensability [Merkel *et al.*, 2000a]. Generally, as  $T_c$  increases, penetrant condensability increases and, therefore, in the absence of specific polymer-penetrant interactions, penetrant solubility increases. This behaviour is observed in amorphous polymer and a classical thermodynamic model predicts a linear relationship between the logarithm of gas solubility and penetrant  $T_c$  [Barrer and Skirrow, 1948; Gee, 1947]. In the literature such a relationship is reported for several gas-polymer systems [Blume *et al.*,

1991; Lin and Freeman, 2004; 2005; Merkel *et al.*, 2000a; 2000b; Van Amerongen, 1950; Yeom *et al.*, 2000]. Using our values of solubility coefficients (**Table 5**), the relationship between  $T_b$  (**Table 2**) and  $S$  is verified (**Figure 6 a**).  $T_b$  is used instead of  $T_c$  as the scaling factor for penetrant condensability as suggested by Gee [1947] and Lin and Freeman [2005] because  $T_c$  was not available for formaldehyde. This substitution is allowed because there is a linear relationship between  $T_c$  and  $T_b$  [Lide, 1993; Van Amerongen, 1950]. Our membrane solubility data at 0.01 atm correlates well with penetrant  $T_b$  in all membrane materials, which is consistent with previous results on gas solubility in a variety of media [Lin and Freeman, 2004; Merkel *et al.*, 2000a; Toi, Morel and Paul, 1982; Van Amerongen, 1964]. However, great deviation from all trend lines are observed for He where  $S$  values are lower than predicted from  $T_b$ . This is why He values for all systems have not been used to determine the best-fit line. As He condensability is very weak we may hypothesize that  $T_b$  is not a good indicator to explain its solubilization into dense polymeric membrane. At low penetrant pressure, penetrant diffusion coefficients in all membranes decrease in the following order :



This is the order of increasing penetrant size and is a typical behaviour of both rubbery and glassy polymers [Ghosal and Freeman, 1994]. As mentioned earlier, penetrant size is usually measured by critical volume,  $V_c$ , (see **Table 2** for values). Normally, for rubbery polymer matrix, such as PDMS, the liquid-like polymer matrix has a poor ability to sieve molecules based on size, making the diffusivity a weak function of penetrant size [Merkel *et al.*, 2000a; 2000b]. However, plot of diffusion coefficient against penetrant  $V_c$  shows a good linear relationship (**Figure 6 b**). Of course, instead of a 6 orders of magnitude of variations for  $S$  vs  $T_b$  or 8 orders of magnitude usually reported between  $D$  and  $V_c$  in glassy polymer such as poly(vinyl chloride) [Berens and Hopfenberg, 1982], we observed only one order of magnitude of variations between  $D$  and  $V_c$  for all penetrant-membrane systems with the exception of the PU membranes where a 2-fold variation was observed. This PU behaviour is expected because its glassy transition temperature,  $T_g$ , is the highest of all polymers under study (see **Table 1**), indicating a more glassy character of that polymer.

#### 4.3.2 Analysis based on membrane material characteristics

To allow gas penetration into polymeric film, it is generally needed to extend the intermolecular free space [Berens and Hopfenberg, 1982] or chain flexibility. It is widely known that strong rigidity of a polymer generates a high glassy transition temperature,  $T_g$ , mainly due to the inhibition of both rotation and vibration of the principal chain [Hirayama *et al.*, 1996]. Membrane  $T_g$  decreases as follows (see **Table 1** for values) :

PU > PO > PI > PDMS

As diffusion coefficient is proportional to the ability of penetrant to move in the polymeric network,  $D$  should increase as  $T_g$  decreases [66]. **Figure 7** presents correlations between  $T_g$  and all transport properties ( $P$ ,  $D$  and  $S$ ). As illustrated,  $T_g$  seems to correlate directly with either gas permeability or diffusivity. A deviation is observed for the He-PU system where He diffusion coefficient is higher than suggested by PU  $T_g$  (**Figure 7(b)**). Hirayama and his co-workers [1996] suggested that gas diffusivity of He is affected not only by the flexibility of the PU membrane chain but also by other properties of the polymers. Unfortunately, they did not point out which properties may produce such a deviation. We may make the hypothesis that the chemical environment affects the diffusion of He. Finally, as expected,  $S$  is poorly correlated with polymer  $T_g$  [Lin et Freeman, 2005] (**Figure 7(c)**).

#### 4.3.3 Analysis based on combined penetrant and membrane material characteristics

In general, transport properties are usually analyzed in terms of penetrant interactions, based on  $T_b$  for example, or in terms of membrane material effect, based mainly on  $T_g$ , but no relationship was found that links both the penetrant and membrane material effects to the overall permeation. In order to overcome this lack of links, we propose to use the  $T_g/T_b$  ratio to characterize the gas-polymer system permeation coefficients. As shown in **Figures. 6(a)** and **7(b)**,  $D$  is strongly correlated with  $T_g$  and  $S$  is strongly correlated with  $T_b$ . The former decreases with increasing  $T_g$  while the latter increases with increasing  $T_b$ . So  $P$ , according to equation 4, should decrease as  $T_g/T_b$  increases. This is the exact behaviour that we observe in **Figure 8** for all gas-membrane systems, without any deviation. Then combining high  $T_g$  material with low  $T_b$  penetrant will result

in a high permeability system. This new scaling factor may be used to predict penetrant permeability into non-porous polymeric membrane using both chain flexibility and penetrant condensability characteristics.

## 5. Conclusions

A novel permeation device has been developed which allows precise on-line transient flux to be quickly and directly measured. The proposed calibration technique using a variable leak with N<sub>2</sub> allows a complete calibration of the mass spectrometer for all the tested penetrants. Moreover, this on-line calibration is easy to perform and requires a very small amount of time as compared to traditional calibration techniques [Schäfer, Vital and Crespo, 2004; Webb *et al.*, 1993]. Performance of the apparatus has been illustrated in the rapid and precise determination of the transient flux which allows to obtain the classical transport properties : permeation and diffusion coefficients. Solubility coefficient has also been obtained from those quantities. Transport properties have been evaluated for a feed pressure ranging between 0.01 and 0.1 atm at 28°C. Values obtained are constant over this feed pressure range. Using the transient flux curves,  $P$ ,  $D$  and  $S$  values were obtained for all gas-membrane systems except for N<sub>2</sub> permeation through PU where no gas was detected on the permeate membrane side. This behaviour is not reported in the literature but was always observed in our laboratory over the feed pressure range. A comparison of the transport properties obtained with those reported in the literature reveals good agreement between the values. However, some discrepancies are observed which may be ascribed mainly to membrane composition differences and different operating conditions.

The highest transport properties for all gases are found for PDMS membrane, and the lowest for PU membrane, PI and PO membranes having intermediate values. This order follows membrane glassy transition temperature ( $T_g$ ), PDMS having the lowest and PU the highest  $T_g$  values. Our results showed that both  $P$  and  $D$  values decrease with increasing  $T_g$  values, as previously reported in the literature. Our data set also indicates that diffusion coefficients inversely correlate with  $V_c$ . In fact, our highest diffusion coefficient is found for He whereas the lowest is observed for CH<sub>4</sub>, following the expected trends based on the critical volume ( $V_c$ ) interpretation. Finally, our results

indicate that solubility coefficients are positively correlated with the normal boiling temperature ( $T_b$ ) and that the lowest S values for all membranes are found for He and the highest values for  $\text{CH}_2\text{O}$ . All these relationships are also reported in the literature, a fact that confirms that the new on-line apparatus adequately determines transport properties of any gas-membrane systems.

### **Acknowledgements**

We thank Agriculture and Agri-Food Canada and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for their financial support (grants AAFPJ 256080-01), the FCAR and FCAR-MRST for scholarship grants, Phytronix Technologies and Citadelle for their financial support. The authors would like to acknowledge the constructive pre-submission review provided by Dr. A. Tessier from INRS-ETE. GSC contribution number : 2005500.

## List of symbols

A	effective membrane area ( $m^2$ )
C	penetrant concentration (mol/l)
D	diffusion coefficient ( $cm^2/sec$ )
J	flux at time t ( $g/m^2 h$ )
L	lag time (sec)
m/z	mass over charge ratio (a.m.u.)
n	quantity of a perfect gas (mol)
p	gas partial pressure (atm)
<b>P</b>	permeability coefficient (Barrer)
Q	amount of gas permeating through a membrane at time t (g)
R	gas perfect constant ( $atm m^3/ mol K$ )
S	solubility coefficient ( $cm^3(STP)/(cm^3 atm)$ )
t	time (sec)
T	temperature (K)
V	volume ( $m^3$ )
x	distance in the membrane down the gradient concentration (cm)
k	gas correction factor
M	molecular weight (g/mol)

## Greek letter

$\partial$	partial derivatization
$\ell$	membrane thickness (cm)
$v$	pumping speed (L/sec)

## Subscript

0	upstream membrane side or feed
1	downstream membrane side
t	time
i	corrected partial pressure from RGA measurement
j	raw partial pressure from RGA measurement

## References

- ASTM D 1434-56T Am. Soc. Test. Mat., Philadelphia, **1956**.
- Baker, R.W., N. Yoshioka, J.M. Mohr, A.J. Khan. **1987**. Separation of organic vapors from air, *J. Membr. Sci.*, 31, 259-271.
- Bakker, W.J.W., F. Kapteijn, J. Poppe, J.A. Moulijn. **1996**. Permeation characteristics of a metal-supported silicalite-1 zeolite membrane, *J. Membr. Sci.*, 117, 57-78.
- Barrer, R.M. **1941**. *Diffusion in and through Solids*, Cambridge University Press, London, 1941.
- Barrer, R.M., G.J. Skirrow. **1948**. Transport and equilibrium phenomena in gas-elastomer systems. II. Equilibrium phenomena, *J. Polym. Sci.*, 3, 564-575.
- Barton, A.F.M. *CRC Handbook of Polymer-liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters*, CRC Press, Boston, **1990**.
- Basford, J.A., M.D. Boeckmann, R.E. Ellefson, A.R. Filippelli, D.H. Holkeboer, L. Lieszkovszky, C.M. Stupak. **1993**. Recommended practices for calibration of mass spectrometers for partial pressure analysis, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 11, A22-A40.
- Berens, A.R. Berens, H.B. Hopfenberg. **1982**. Diffusion of organic vapors at low concentration in glassy PVC, polystyrene, and PMMA, *J. Membr. Sci.*, 10, 283-303.
- Blume, I., P.J.F. Schwing, M.H.V. Mulder, C.A. Smolders. **1991**. Vapours sorption and permeation properties of poly(dimethylsiloxane) films, *J. Membr. Sci.*, 61, 85-97.
- Brandrup, J., E.H. Immergut, *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, Toronto, **1989**.
- Brown, W.E., W.J. Sauber. **1959**. Gas transmission by plastics films, *Mod. Plastic* 36, 107-110.
- Brubaker, D.W., K. Kammermeyer. **1953**. Apparatus for measuring permeability of sheet materials, *Anal. Chem.* 25, 424-426.
- Chern, R.T., W.J. Koros, B. Yui, H.B. Hopfenberg, V.T. Stannett. **1984**. Selective permeation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> through Kapton polyimide : effects of penetrant competition and gas phase nonidealities, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 22, 1061-1084.
- Clément, R., A. Jonquière, I. Sarti, M.F. Sposata, M.A.C. Teixidor, P. Lochon. **2004**. Original structure-property relationships derived from a new modeling of diffusion of pure solvents through polymer membranes, *J. Membr. Sci.*, 232, 141-152.
- Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, **1975**.
- Crank, J. and G.S. Park, *Diffusion in Polymer*, Academic Press Inc., London, **1968**.
- Daynes, H. **1920**. The process of diffusion through a rubber membrane, *Proc. R. Soc.* 97A, 286.
- De Bo, I., H. Van Langenhove, P. Pruvost, J. De Neve, J. Pieters, I.F.J. Vankelecom, E. Dick. **2003**. Investigation of the permeability and selectivity of gases and volatile organic compounds for polydimethylsiloxane membranes, *J. Membr. Sci.*, 215, 303-319.
- Freeman, B.D., I. Pinnau. **1999**. Polymeric materials for gas separations in B.D. Freeman and I. Pinnau (Eds.), *Polymer membranes for gas and vapor separations : Chemistry and materials science*, American Chemical Society, Washington DC, 1999 pp. 1-27.



- Friess, K., M. Šípek, V. Hynek, P. Sysel, K. Bohatá, P. Izák. **2004**. Comparison of permeability coefficients of organic vapors through non-porous polymer membranes by two different experimental techniques, *J. Membr. Sci.*, 240 (2004) 179-185.
- Frish, H.L. **1957**. The time lag in diffusion, *J. Phys. Chem.*, 61, 93-95.
- Gee, G. **1947**. Some thermodynamic properties of high polymers, and their molecular interpretation, *Quart rev.*, 1, 265-298.
- George, S.C., S. Thomas. **2001**. Transport phenomena through polymeric systems, *Prog. Polym. Sci.*, 26, 985-1017.
- Ghosal, K., B.D. Freeman. **1994**. Gas separation using polymer membranes : a overview, *Polym. Adv. Technol.*, 5, 673-697.
- Glugliuzza, A., E. Drioli. **2005**. Evaluation of CO<sub>2</sub> permeation through assembled mono-layers: Relationship between structure and transport, *Polymer*, 46, 9994-10003.
- Hägg, M.-B. **2000**. Membrane purification of Cl<sub>2</sub> gas I. Permeabilities as a function of temperature for Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> in two types of PDMS membranes, *J. Membr. Sci.*, 170, 173-190.
- Heilman, W., V. Tammela, J.A. Meyer, V. Stannett, M. Szwarc. **1956**. Permeability of polymer films to hydrogen sulfide gas, *Ind. Eng. Chem.* 48, 821-824.
- Hirayama, Y., T. Yoshinaga, Y. Kusuki, K. Ninomiya, T. Sakakibara, T. Tamari. **1996**. Relation of gas permeability with structure of aromatic polyimides I, *J. Membr. Sci.*, 111, 169-182.
- Hu, C.-C., C.-Y. Tu, Y.-C. Wang, C.-L. Li, K.-R. Lee, J.-Y. Lai. **2004**. Effects of plasma treatment on CO<sub>2</sub> plasticization of poly(methyl methacrylate) gas-separation membranes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, 395-401.
- Jordan, S.M., W.J. Koros. **1990**. Permeability of pure and mixed gases in silicone rubber at elevated pressures, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 28, 795-809.
- Koros, W.J., M.W. Hellums, in J.I. Kroschwitz (Ed.), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley, New York, **1990**, pp. 724-802.
- Leemann, M., G. Eigenberger, H. Strathmann. **1996**. Vapour permeation for the recovery of organic solvents from waste air stream: separation capacities and process optimization, *J. Membr. Sci.*, 113, 313-322.
- Lide, R.L. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, London, **1993**.
- Lieszkovzky, L., A.R. Filippelli, C.R. Tilford. **1990**. Metrological characteristics of a group of quadrupole partial pressure analyzers, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8, 3838-3854.
- Lin, H., B.D. Freeman. **2004**. Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide), *J. Membr. Sci.*, 239, 105-117.
- Lin, H., B.D. Freeman. **2005**. Materials selection guidelines for membranes that remove CO<sub>2</sub> from gas mixtures, *J. Mol. Struc.*, 739, 57-74.
- Mark, J.E., *Polymer Data Handbook*, Oxford university press, New York, **1999**.

Mauviel, G., J. Berthiaud, C. Vallières, D. Roizard, E. Faver. **2005**. Dense membrane permeation : From the limitations of the permeability concept back to the solution-diffusion model, *J. Membr. Sci.*, 266, 62-67.

Merkel, T.C., V. Bondar, K. Nagai, B.D. Freeman. **2000a**. Sorption and transport of hydrocarbone and Perfluorocarbon gases in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 38, 273-296.

Merkel, T.C., V. Bondar, K. Nagai, B.D. Freeman, I. Pinnau. **2000b**. Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane), *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 38, 415-434.

Merkel, T.C., R.P. Gupta, B.S. Turk, B.D. Freeman. **2001**. Mixed-gas permeation of syngas components in poly(dimethylsiloxane) and poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) at elevated temperatures, *J. Membr. Sci.*, 191, 85-94.

Michaels, A.S., H.J. Bixler. **1961**. Flow of gases through polyethylene, *J. Polym. Sci.*, 12, 413-439.

Nijhuis, H.N., M. H. V. Mulder, C. A. Smolders. **1993**. Selection of Elastomeric Membranes for the Removal of Volatile Organics from Water, *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 2227-2243.

O'Brien, K.C., W.J. Koros, T.A. Barbari, E.S. Sanders. **1986**. A new technique for the measurement of multicomponent gas transport through polymeric films, *J. Membr. Sci.* 29, 229-238.

Paul, D.R., A.T. DiBenedetto. **1965**. Diffusion in Amorphous polymers, *J. Polym. Sci.*, Part C 10, 17-44.

Pasternak, R.A., J.F. Schimscheimer, J. Heller. **1970**. A dynamic approach to diffusion and permeation measurements, *J. Polym. Sci.*, Part A-2, 8, 467-479.

Payne, D.G., H.H. Hoehn, M. Panar. **1976**. Measurement of gas permeability of polymers. II. Apparatus for determination of permeabilities of mixed gases and vapors, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 287-301.

Peter, A. Physical Chemistry, W.H. Freeman and Company, New York, **1994**.

Pinnau, I., Z. He. **2004**. Pure and mixed-gas permeation properties of polydimethylsiloxane for hydrocarbon/methane and hydrocarbon/hydrogen separation, *J. Membr. Sci.*, 244, 227-233.

Rogers, C.E., M. Fels, N.N. Li. Separation by permeation through polymeric membranes, in N.N. Li (Ed.), *Recent Developments in Separation Science* vol. II, CRC Press, Ohio, **1972**, pp. 116-117.

Schäfer, T., J. Vital, J.G. Crespo. **2004**. Coupled pervaporation/mass spectrometry for investigating membrane mass transport phenomena, *J. Membr. Sci.*, 241, 197-205.

Singh, A., B.D. Freeman, I. Pinnau. **1998**. Pure and mixed gas acetone/nitrogen permeation properties of polydimethylsiloxane [PDMS], *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 36, 289-301.

Stern, S.A., P.J. Gareis, T.F. Sinclair, P.H. Mohr. **1963**. Performance of a versatile variable-volume permeability cell. Comparison of gas permeability measurements by the variable-volume and variable-pressure methods, *J. Appl. Polym. Sci.* 7, 2035-2051.

Stern, S.A., V.M. Shah, B.J. Hardy. **1987**. Structure-Permeability relationships in silicone Polymers, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 25, 1263-1298.

- Tanaka, K., H. Kita, K.-I. Okamoto, R.D. Noble, J.L. Falconer. **2002**. Isotopic-transient permeation measurements in steady-state pervaporation through polymeric membranes, *J. Membr. Sci.* 197, 173-183.
- Toi, K., G. Morel, D.R. Paul. **1982**. Gas sorption and transport in poly(phenylene oxide) and comparisons with other glassy polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 2997-3005.
- Van Amerongen, G.J. **1950**. Influence of structure of elastomers on their permeability to gases, *J. Polym. Sci.*, 5, 307-332.
- Van Amerongen, G.J. **1964**. Diffusion in elastomers, *Rubber Chem. Tech.*, 37, 1065-1152.
- Watson, J.M., M.G. Baron. **1995**. Precise static and dynamic permeation measurements using a continuous-flow vacuum cell, *J. Membr. Sci.*, 106, 259-268.
- Webb, J.A., D.I. Bower, I.M. Ward, P.T. Cardew. **1993**. The effect of drawing on the transport of gases through polyethylene, *J. Polym. Sci.*, 31, 743-757.
- Yasuda, H., K. Rosengren. **1970**. Isobaric measurement of gas permeability of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 2839-2877.
- Yeom, C.K., B.S. Kim, J.M. Lee. **1999**. Precise on-line measurement of permeation transients through dense polymeric membranes using a new permeation apparatus, *J. Membr. Sci.*, 161, 55-66.
- Yeom, C.K., K.-H. Lee. **1996**. A study on permeation behaviour of a liquid mixture through PVA membrane having a cross linking gradient structure, *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 1271-1279.
- Yeom, C.K., J.M. Lee, Y.T. Hong, K.Y. Choi, S.C. Kim. **2000**. Analysis of permeation transients of pure gases through dense polymeric membranes measured by a new permeation apparatus, *J. Membr. Sci.*, 166, 71-83.
- Yeom, C.K., S.H. Lee, H.Y. Song, J.M. Lee. **2002**. Permeations of a series of VOCs/N<sub>2</sub> mixtures through PDMS membrane, *J. Polym. Sci.*, 198, 129-143.
- Yoshino, M., Z. Ito, H. Kita, K.-I. Okamoto. **2000**. Effects of hard-segment polymers on CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas-separation properties of poly(ethylene oxide)-segmented copolymers, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 38, 1707-1715.
- Ziegl, K.D., H.K. Frensdorft, D.E. Blair. **1969**. Measurement of hydrogen isotope transport in poly(vinyl fluoride) films by the permeation-rate method, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 7, 809-819.

**Table 1** Polymeric membrane thickness and glassy transition temperature( $T_g$ ).

<b>Membrane</b>	<b>Thickness (mm)</b>	<b>T<sub>g</sub> (K)</b>
PI	0.15 ± 0.01	205.15 <sup>a</sup>
PU	0.51 ± 0.01	304 <sup>b</sup>
PO	0.51 ± 0.01	250.15 <sup>c</sup>
PDMS	0.97 ± 0.01	148.15 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Brandrup et Immergut, 1989

<sup>b</sup> mean value from literature, Mark, 1999

<sup>c</sup> Lide, 1993

<sup>d</sup> Barton, 1990

**Table 2** Penetrant normal boiling temperature,  $T_b$ , critical temperature,  $T_c$ , and critical volume,  $V_c$ .

Penetrant	$T_b$ (K) <sup>a</sup>	$T_c$ (K) <sup>a</sup>	$V_c$ (cm <sup>3</sup> /mol) <sup>a</sup>
He	4.2221	5.1953	57
N <sub>2</sub>	77.35	126.2	89.8
CO <sub>2</sub>	194.65	304.14	93.9
CH <sub>4</sub>	111.668	190.56	99.2
CH <sub>2</sub> O	252.15	404 <sup>b</sup>	<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Lide, 1993

<sup>b</sup> Data estimated from the linear relationship between  $T_b$  and  $T_c$  where  $T_b=0.62T_c$  ( $r^2=0.99$ )

<sup>c</sup> No available data

**Table 3** Penetrant correction factor for ionization and vacuum pumping speed.

<b>Penetrant</b>	<b>Correction factor for ionization, <math>k^a</math></b>	<b>Vacuum pumping speed, <math>v^a</math> (L/sec)</b>
He	0.14	60.0
N <sub>2</sub>	1.00	68.0
CO <sub>2</sub>	1.44	68.0
CH <sub>4</sub>	1.52	67.4
CH <sub>2</sub> O	2.60 <sup>b</sup>	68.0

<sup>a</sup> Lieszkovszky, Filippelli and Tilford, 1990

<sup>b</sup> Based on acetaldehyde correction factor

**Table 4** Slope and determination coefficient from the flux-feed pressure relationship from pure gases permeation through polymeric membranes as a function of feed pressure.

Membrane	Penetrant	Feed pressure range (atm x 10 <sup>3</sup> )	Slope of the Flux- feed relationship <sup>a</sup> x 10 <sup>3</sup>	r <sup>2</sup>
PI	He	1.3 – 195	0.017	0.95
	CH <sub>4</sub>	3.9 – 138	1.6	0.99
	N <sub>2</sub>	15.6 – 137	3.5	0.99
	CO <sub>2</sub>	0.7 – 4.6	61.9	0.95
	CH <sub>2</sub> O	3.2 – 10.4	1.7	0.99
PU	He	18.2 – 312	0.001	0.98
	CH <sub>4</sub>	65.0 – 364	1.2	0.93
	CO <sub>2</sub>	39.0 – 429	2.7	0.98
	CH <sub>2</sub> O	6.5 – 45.5	2.5	0.99
PO	He	18.2 – 169	0.005	0.99
	CH <sub>4</sub>	1.3 – 169	1.1	0.99
	N <sub>2</sub>	11.7 – 533	1.3	0.99
	CO <sub>2</sub>	1.3 – 93.6	53.5	0.99
	CH <sub>2</sub> O	3.9 – 9.1	9.1	0.83
PDMS	He	7.0 – 138	1.9x10 <sup>-5</sup>	0.97
	CH <sub>4</sub>	2.6 – 134	2.4	0.99
	N <sub>2</sub>	15.6 – 80	9.5	0.99
	CO <sub>2</sub>	1.6 – 3.9	82	0.70
	CH <sub>2</sub> O	0.7 – 7.9	13.4	0.95

<sup>a</sup> Slope of the correlation curve equation for flux vs feed pressure plot

**Table 5** Transport properties (i.e. permeation, diffusion and solubility coefficients) in permeation of pure gases through polymeric membranes at 28 °C.

Membrane	Penetrant	n <sup>a</sup>	P <sub>mean</sub> <sup>b</sup> (Barrer)	D <sub>mean</sub> <sup>c</sup> (cm <sup>2</sup> /sec) x 10 <sup>6</sup>	S <sub>mean</sub> <sup>d</sup> (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> · atm) x 10 <sup>2</sup>
PI	He	20	0.03 ± 0.01	40 ± 30	0.08 ± 0.05
	CH <sub>4</sub>	18	9.0 ± 1.0	12 ± 2	60 ± 20
	N <sub>2</sub>	17	13 ± 1	20 ± 2	49 ± 2
	CO <sub>2</sub>	8	170 ± 50	15 ± 2	920 ± 420
	CH <sub>2</sub> O	6	70 ± 20	5 ± 2	1300 ± 780
PU	He	20	0.008 ± 0.001	120 ± 30	0.005 ± 0.001
	CH <sub>4</sub>	4	0.21 ± 0.05	1.3 ± 0.2	13 ± 4
	N <sub>2</sub> <sup>e</sup>	-	-	-	-
	CO <sub>2</sub>	5	16 ± 2	1.9 ± 0.2	640 ± 40
	CH <sub>2</sub> O	4	24 ± 3	0.9 ± 0.2	2100 ± 300
PO	He	14	0.010 ± 0.005	44 ± 16	0.02 ± 0.01
	CH <sub>4</sub>	19	6.0 ± 0.5	4.0 ± 0.3	120 ± 10
	N <sub>2</sub>	29	5 ± 1	5.0 ± 0.3	70 ± 9
	CO <sub>2</sub>	5	100 ± 20	6 ± 1	1100 ± 300
	CH <sub>2</sub> O	13	28 ± 5	4.0 ± 0.3	600 ± 120
PDMS	He	11	0.30 ± 0.05	560 ± 90	0.03 ± 0.01
	CH <sub>4</sub>	24	90 ± 20	170 ± 20	40 ± 9
	N <sub>2</sub>	12	180 ± 20	130 ± 4	110 ± 10
	CO <sub>2</sub>	10	1300 ± 200	110 ± 10	400 ± 300
	CH <sub>2</sub> O	9	290 ± 160	15 ± 3	1300 ± 800

<sup>a</sup> Number of replicates

<sup>b</sup> Mean permeability obtained from flux at steady-state (5) at all feed pressure : Barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> (STP) cm/(cm<sup>2</sup> s cmHg)

<sup>c</sup> Mean diffusion coefficient obtained by lag-time experiment (10) at all feed pressure

<sup>d</sup> Mean solubility coefficient obtained by S = P/D at all feed pressure

<sup>e</sup> No permeation observed over the pressure range under investigation



**Table 6** Comparison of transport properties values (permeation, diffusion and solubility coefficients) determined in this study and in the literature (*italic values*) for pure gases permeation through polydimethylsiloxane (PDMS), polyisoprene (PI) and polyurethane (PU), at 20-35 °C.

Membrane	P (Barrer)				D (cm <sup>2</sup> /sec) x 10 <sup>6</sup>				S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> atm)			
	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	He	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	He	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	He
PDMS <sup>a</sup>	130-450 <sup>b</sup>	2800-5600	500-1600	561-600	80-280	70-330	80-250		0.2-0.9	1.4	0.4	
	<i>179<sup>c</sup></i>	<i>1330</i>	<i>85</i>	<i>0.3</i>	<i>126</i>	<i>113</i>	<i>174</i>		<i>1.1</i>	<i>3.9</i>	<i>0.38</i>	
PI <sup>d</sup>	7-9	131-154		310	9.4-11.7	11-12.5	8.9	216	0.055	0.9		0.011
	<i>13</i>	<i>170</i>		<i>0.03</i>	<i>20</i>	<i>15</i>	<i>12</i>	<i>44</i>	<i>0.49</i>	<i>9.2</i>		<i>0.0008</i>
PU <sup>e</sup>		31-59				3.4-5.7				0.66-0.92		
		<i>16</i>				<i>1.9</i>				<i>6.40</i>		

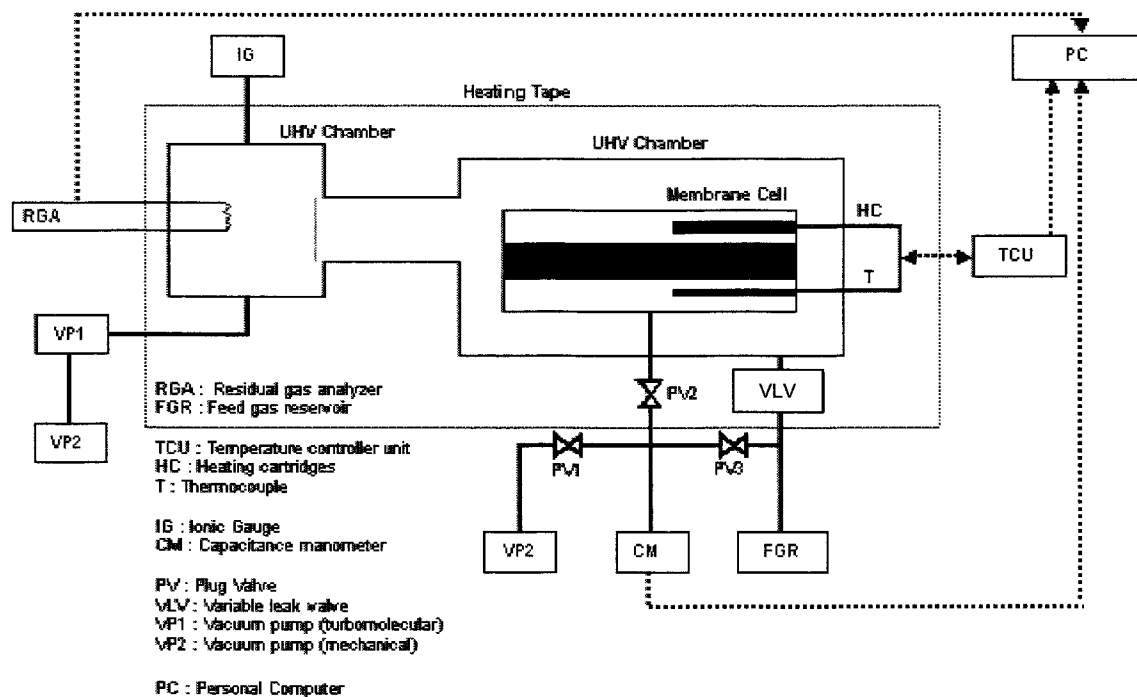
<sup>a</sup> references for PDMS [Baker *et al.*, 1987; Blume *et al.*, 1991; Hägg, 2000; Jordan and Koros, 1990; Leemann, Eigerberger and Strathmann, 1996; Merkel *et al.*, 2000b; Michales and Bixler, 1961; Pinnau and He, 2004; Rogers, Fels and Li, 1972; Sing, Freeman and Pinnau, 1998; Stern *et al.*, 1963; Stern, Shah and Hardy, 1987; Yeom *et al.*, 2002]

<sup>b</sup> range of values from literature for temperature range from 20 to 35°C. Same for all the Table.

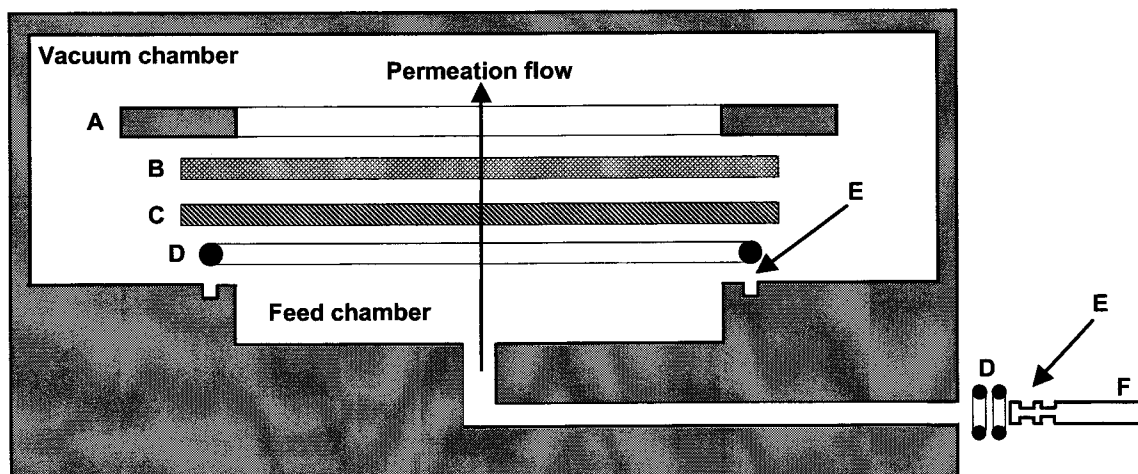
<sup>c</sup> italic values are from this study at 28 °C. Same for all the Table.

<sup>d</sup> references for PI [Michaels and Bixler, 1961; Van Amerongen, 1950; Yoshino *et al.*, 2000]

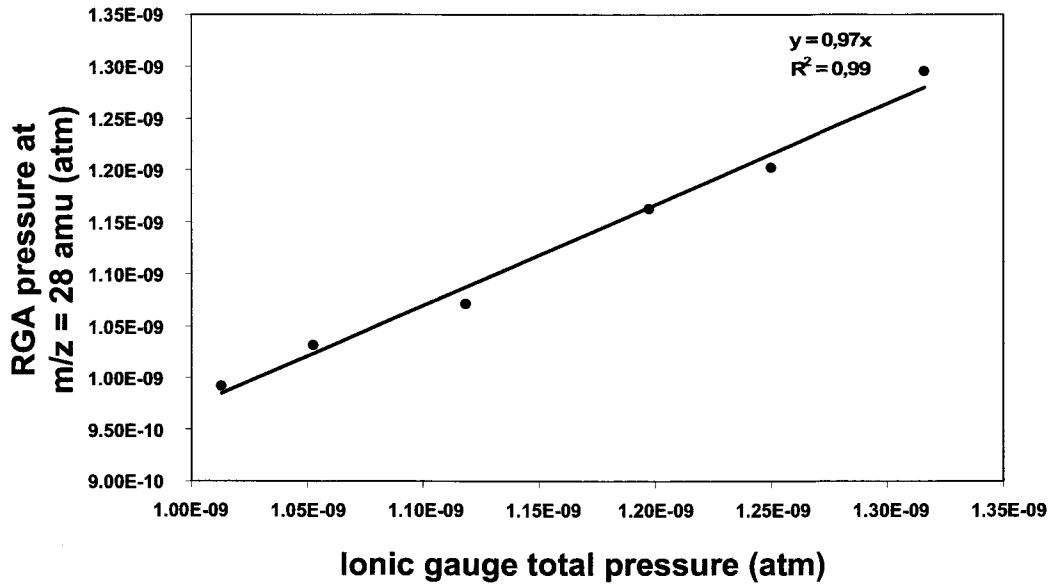
<sup>e</sup> reference for PU [Clément *et al.*, 2004]



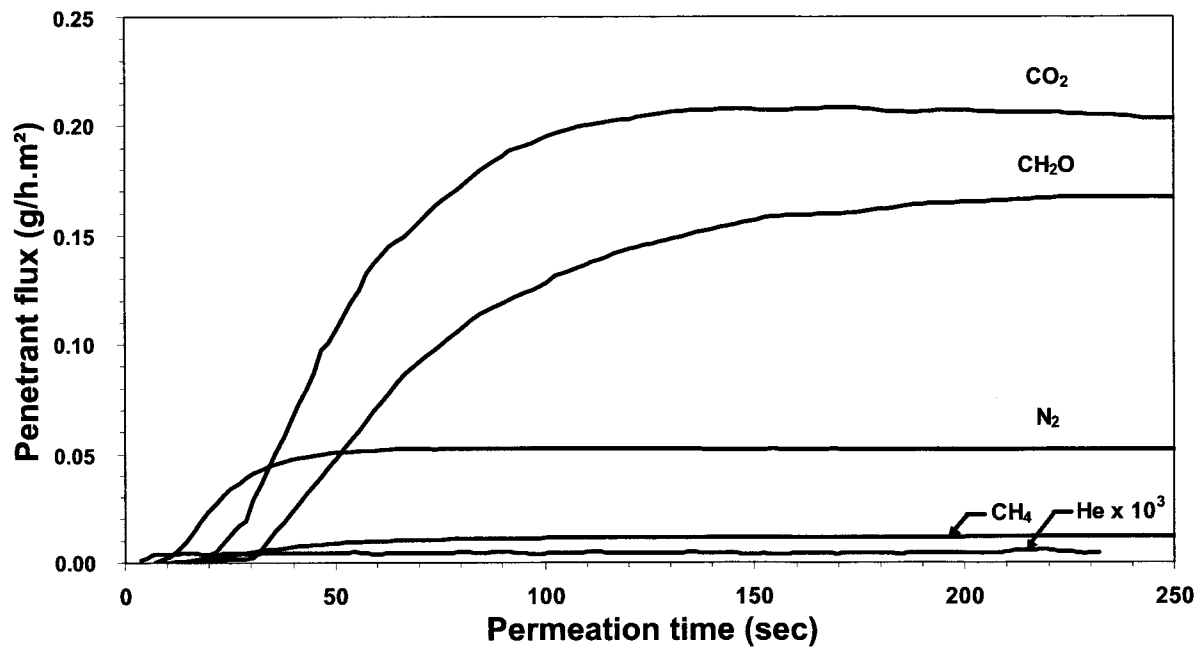
**Figure 1** Schematic representation of the novel on-line permeation apparatus.



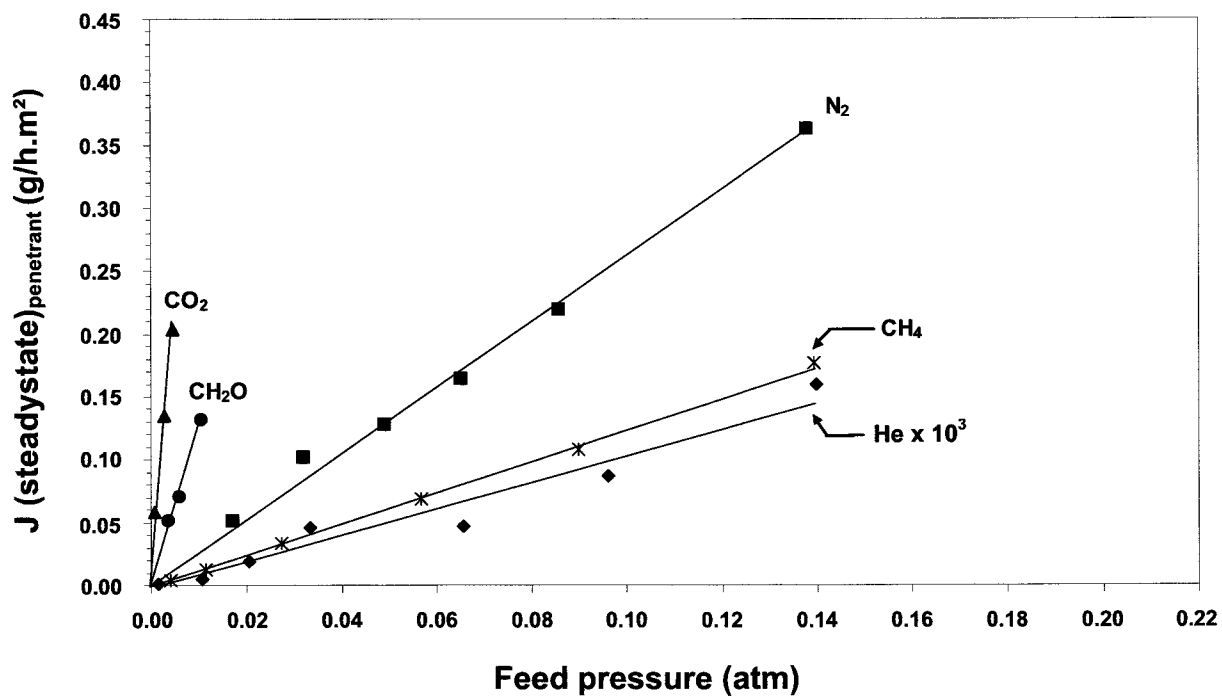
**Figure 2** Transversal and exploded cut of the permeation chamber. A) Mechanical support (open surface area of 17.8cm<sup>2</sup>), B) Grid mesh (60 % transmittance), C) Sheet membrane, D) O-ring, E) o-ring groove, F) Feed gas entrance.



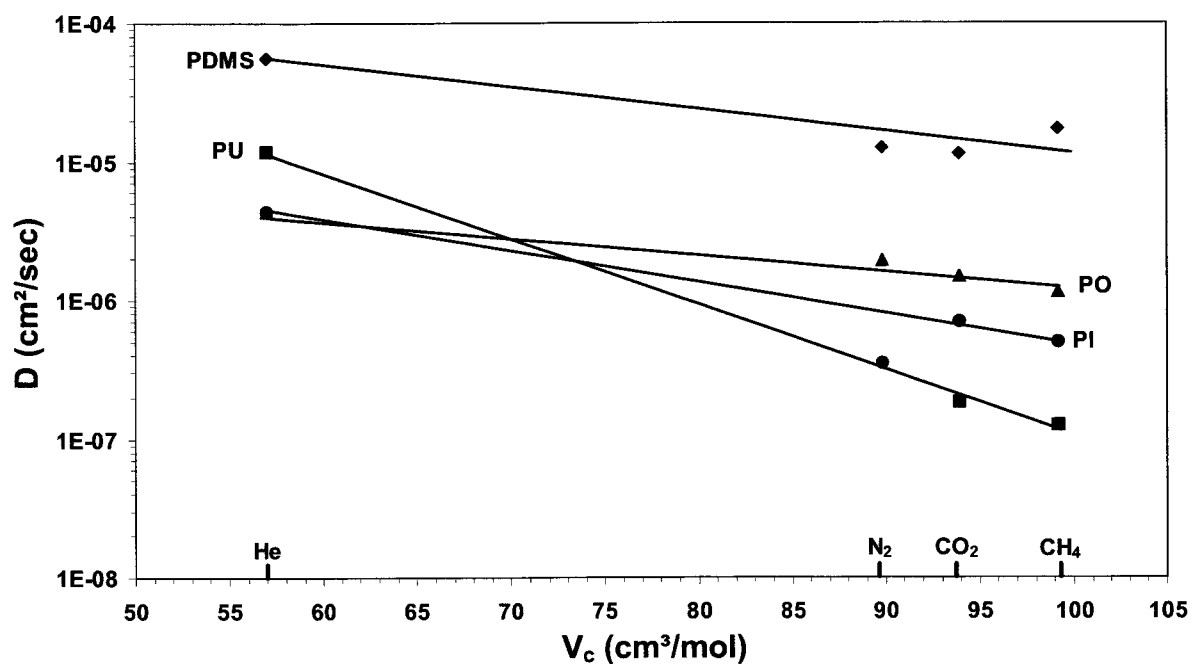
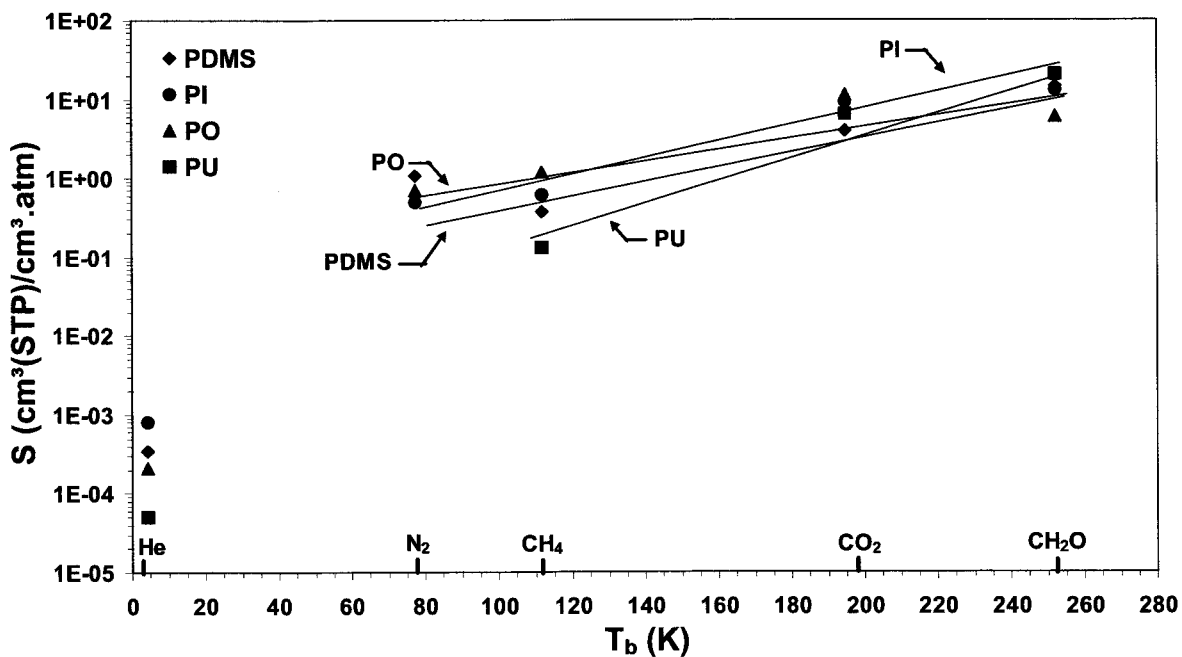
**Figure 3** Relationship between pressures measured by the ionic gauge and by the residual gas analyzer, RGA, set at  $m/z = 28$  a.m.u, for different  $N_2$  partial pressure values in the UHV chambers at a control temperature of  $28^\circ\text{C}$ .



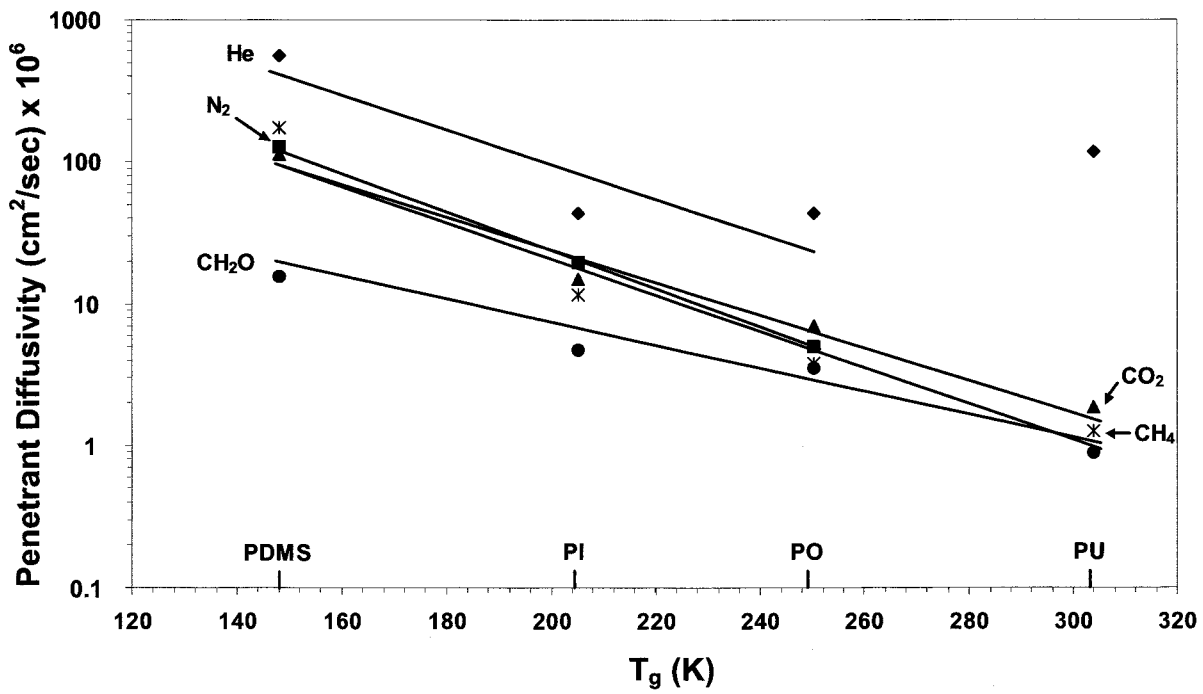
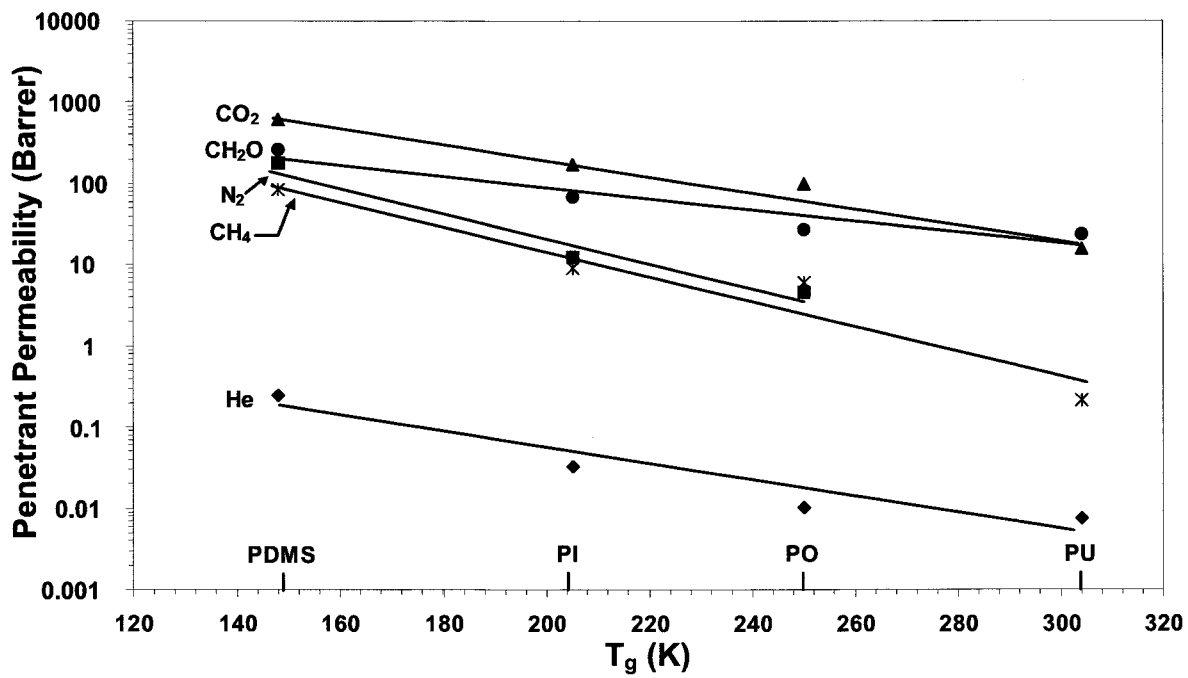
**Figure 4** Flux of transients of pure gases against permeation time through polyisoprene at 28 °C and 0.013 atm of feed pressure.



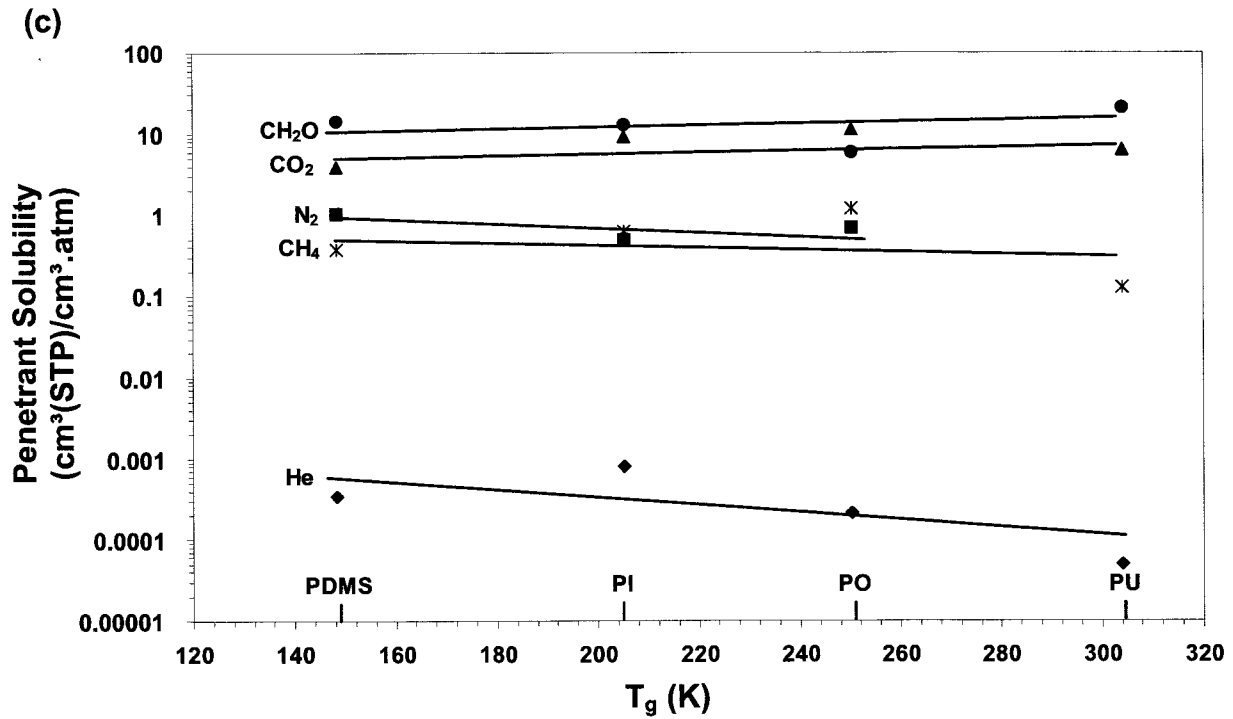
**Figure 5** Fluxes of penetrant at steady state as a function of the feed pressure for the permeation of pure gases through polyisoprene at 28 °C.



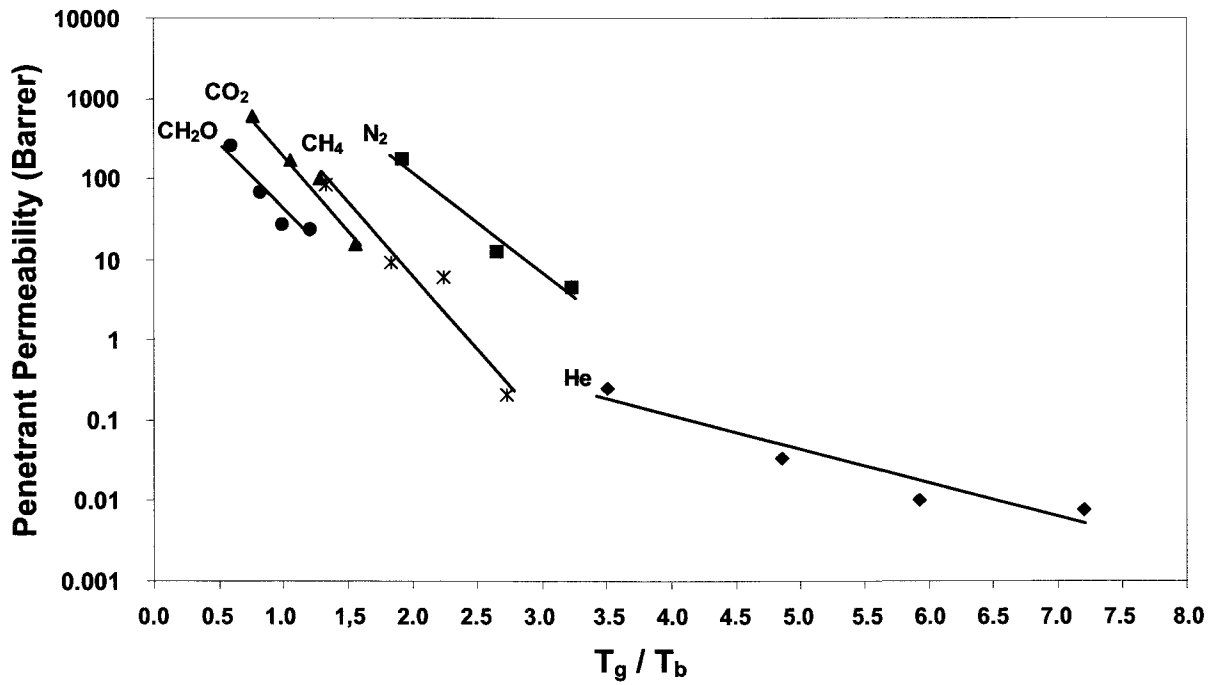
**Figure 6** (a) Solubility coefficient of penetrant in polymeric membrane at 28 °C, and 0.01 atm as a function of penetrant boiling temperature,  $T_b$ . He values have been rejected for all trend lines. (b) Diffusion coefficient of penetrants in polymeric membrane at 28 °C and 0.01 atm as a function of penetrant critical volume,  $V_c$ . In both figures trend lines are the best fit. For  $T_b$  and  $V_c$  values see Table 2.







**Figure 7** (a) Permeability coefficient of penetrants in polymeric membranes at 28 °C as a function of polymeric membranes glassy transition temperature,  $T_g$ . (b) Diffusion coefficient of penetrants in polymeric membranes at 28 °C as a function of polymeric membranes  $T_g$ . PU value has been rejected for the He trend line (c) Solubility coefficient of penetrants in polymeric membranes at 28 °C as a function of polymeric membranes  $T_g$ . All trend lines are the best fit. For  $T_g$  values see Table 1.



**Figure 8** Permeability coefficient of penetrants in polymeric membranes at 28 °C as a function of the ratio of polymeric membrane  $T_g$  and penetrant  $T_b$ , ( $T_g/T_b$ ). All the trend lines are the best fit. For  $T_g$  and  $T_b$  values see Tables 1 and 2, respectively.

## Article 2

# **Relationship between stable carbon isotope fractionation and P, D and S coefficients during CO<sub>2</sub> permeation through polymeric membranes**

Patrice Tremblay<sup>1,2</sup>, Martine M. Savard<sup>3</sup> and Réal Paquin<sup>4</sup>

Article soumis au Journal : Journal of Materials Science, JMISC-6349

<sup>1</sup> Université du Québec, INRS-ETE, 490 de la Couronne, Québec, Canada, G1K 9A9.

<sup>2</sup> Phytronix Technologies, 337 Saint-Joseph Ouest, Québec, Canada, G1K 3B3

<sup>3</sup> Geological Survey of Canada, NRCan, 490 de la Couronne, Québec, Canada, G1K 9A9.

<sup>4</sup> Université Laval, département de physique, génie physique et d'optique, Cité universitaire, Québec, Canada, G1K 7P4.

## Résumé

Les relations entre le facteur de fractionnement isotopique des isotopes stables du carbone et les propriétés de transport membranaire classiques sont rapportées. Un montage expérimental a été développé pour déterminer le rapport isotopique des isotopes stables du carbone du CO<sub>2</sub> issu d'une perméation sous des conditions d'état-stationnaire. Les rapports isotopiques du carbone du CO<sub>2</sub> en amont et en aval (à l'état-stationnaire) de la membrane sont comparés pour obtenir le facteur de fractionnement isotopique ( $\alpha$ ). Les expériences de perméation menant à la détermination des rapports isotopiques ont été effectuées à 28°C et à une pression de CO<sub>2</sub> en amont de la membrane variant entre 0,13 et 1,3 atm selon la membrane utilisée (polydiméthylsiloxane, polyisoprène, polyoctenamère et polyuréthane). Les résultats démontrent que le CO<sub>2</sub> de perméation est appauvri en carbone-13 pour l'ensemble des systèmes CO<sub>2</sub>-membrane. Ils démontrent également que le facteur de fractionnement isotopique est très sensible à la température de transition vitreuse, T<sub>g</sub>, des membranes. Finalement, le fractionnement isotopique est relié aux coefficients de diffusion et de solubilité (D et S) : une faible valeur de D ou une grande valeur de S produit un grand facteur de fractionnement isotopique. Puisque ces propriétés de transport produisent un effet opposé sur le fractionnement isotopique, leur rapport (S/D) est plus utile pour prédire les tendances au fractionnement isotopique des membranes polymériques. De plus, les résultats suggèrent que les isotopes stables du carbone ont un comportement de perméation différent lors de leur perméation au travers de membranes vitreuses et amorphes.

Mots clés : Perméation gazeuse ; Spectrométrie de masse des rapports isotopiques ; Dioxide de carbone ; Isotopes stables du carbone ; Fractionnement isotopique ; Coefficient de diffusion ; Coefficient de solubilisation ; Membranes polymériques

## Abstract

The relationships between stable carbon isotope fractionation factor with membrane classical transport properties are reported. A permeation set-up was developed to perform isotope ratio mass spectrometric measurements on CO<sub>2</sub> permeation streams at steady-state. The permeated CO<sub>2</sub> and feed CO<sub>2</sub> stable carbon isotopic ratios were compared to obtain the permeate-feed isotopic fractionation factor ( $\alpha$ ). The permeation experiments leading to isotopic ratio measurements were performed at 28 °C and at a feed pressure ranging from 0.13 to 1.3 atm depending on the membrane material used (polydimethylsiloxane, polyisoprene, polyoctenamer and polyurethane). The results show that permeated CO<sub>2</sub> is depleted in 13-carbon for all CO<sub>2</sub>-membrane systems. They also show that the CO<sub>2</sub> isotopic fractionation factor is highly sensitive to membrane glassy temperature ( $T_g$ ). Lastly, isotopic fractionation is related to both diffusion and solubility coefficients (D and S): a low D or a high S produce high isotope-fractionation factors. As both transport properties produce opposite effects on the fractionation factor, their ratio (S/D) is best suited to predict the isotopic fractionation trends for polymeric membranes. C-isotopes seem to behave differently during permeation through rubbery and glassy membrane as suggested by the results.

Keywords : Gas permeation ; Isotope ratio mass spectrometry ; Carbon dioxide ; Carbon stable isotope ; Isotopic fractionation; Diffusion coefficient ; Solubility coefficient ; Polymeric Membranes

## 1. Introduction

In the last three decades permeation of hydrogen, carbon and oxygen isotopes of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O gases through metallic [Luo *et al.*, 2005; Nishikawa *et al.*, 1996], inorganic [Coplen and Hanshaw, 1973; Fritz, Hinz and Grossman, 1987] and porous or non-porous polymeric membranes [Mercea, 1983; Nelson *et al.*, 1996; Zakrzewska-Trznadel, Chmielewski and Miljevic, 1996] has been studied under various experimental conditions, as gas permeation, pervaporation, distillation and hyperfiltration. In those processes, membrane technology is used to recover or purify one isotope from a mixture, *e.g.*, tritium from the two other H isotopes in a Deuterium-Tritium (DT) fusion reactor. Developing membrane technologies for isotopic separation is important for stable isotope field applications as hydrospheric and atmospheric pollution, pollution monitoring or source fingerprinting of organic pollutants. Studies in these research fields are time consuming mostly because sample preparation is generally an off-line process. As membrane technologies can be adaptable for on-line analyses their use to extract or enrich environmental samples for on-line isotopic characterization might improve the work load of isotopic environmental research. However, the behaviour of stable carbon isotopes during permeation is not reported in the literature and must be documented prior to any field applications.

Therefore, the objectives of this study are to ; (1) develop a set-up to evaluate the carbon stable isotope fractionation during gas permeation processes ; (2) specifically determine the stable carbon isotopic fractionation of CO<sub>2</sub> permeating through various non-porous commercial polymeric membranes such as polydimethylsiloxane (PDMS), polyurethane (PU), polyoctenamer (PO) and polyisoprene (PI) ; and lastly (3), establish a predicting relation between the isotopic fractionation and the glassy temperature of the polymeric membranes as well as with the classical transport properties (*P*, *D* and *S*) of the corresponding CO<sub>2</sub>-membrane system.

## 2. Theory basics

### 2.1 Isotope systematics

All carbon isotopic compositions of samples in this study are reported in the standard  $\delta$ -notation in the VPDB (Vienna PeeDee Belemnite) scale ( $\delta^{13}\text{C}$ ) [Mills *et al.*, 1993].  $\delta^{13}\text{C}$  is defined as the relative difference, in parts per thousand (‰), between the isotope ratio of the sample and the VPDB carbonate standard (established by the International Atomic Energy Authority, IAEA, Vienna) as :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{sample}} = \frac{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{sample}}}{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{standard,VPDB}}} - 1 \quad (1)$$

Isotopic fractionation refers to the change in the relative abundance of isotopes of an compound due to their difference in masses during a physical or a chemical process [Criss, 1999]. This difference is usually reported as the isotopic fractionation factor,  $\alpha$ , as described by :

$$\alpha_{\text{A-B}} = \frac{R_{\text{A}}}{R_{\text{B}}} \quad (2)$$

where A and B might refers to the reactant and product of a chemical reaction, or to two different phases of a separation process. However, it is useful to convert  $\alpha$  in terms of  $\delta$ -value by combining equations 1 and 2 to obtain :

$$\alpha_{\text{upstream-downstream}} = \frac{1000 + \delta_{\text{upstream}}}{1000 + \delta_{\text{downstream}}} \quad (3)$$

### 2.2 Gas permeation

Transport of gases through a dense polymeric membrane is usually described by a solution-diffusion model [Wijmans and Baker, 1995]. The gas dissolves in the membrane material and then diffuses through it along a concentration gradient. This

model generally comprises three steps : (i) gas adsorption or absorption at the upstream boundary (the sorption step), (ii) its diffusion through the membrane and (iii) its desorption or evaporation on the downstream side of the membrane. The driving force for the transport process which involves sorption, diffusion and permeation is the concentration gradient across the membrane or the partial pressure difference between the upstream and the downstream side of the membrane.

This process is described by Fick's laws of diffusion which give the flux,  $J$ , in the flow direction [Atkins, 1994; Crank and Park, 1968]. If gaseous diffusion through a sheet membrane of thickness  $\ell$  is under steady-state conditions,  $J$  is described by [Crank, 1975] :

$$J = P \frac{p_0 - p_1}{\lambda} \quad (4)$$

where  $P$  is the permeability coefficient, and  $p_0$  and  $p_1$  are the partial gas pressure on the upstream and the downstream side of the membrane respectively. In a rubbery polymer, if there is a linear relationship between the external vapour pressure and the corresponding concentration within the sheet surface, i.e. the sorption isotherm is linear as described by Henry's law [Atkins, 1994], the permeability coefficient may be expressed as :

$$P = D S \quad (5)$$

where  $D$  is the diffusion coefficient, which should be constant over the pressure range under investigation, and  $S$  is the solubility coefficient.  $P$  is obtained experimentally by measuring the flux for a known pressure gradient, whereas  $D$  is obtained by measuring the time-lag before a steady state is reached [Frish, 1957].  $S$  can then be calculated by equation 5.

### 2.3 Isotope fractionation and membrane technology

Isotopic fractionation has been reported to occur during reverse osmosis of aqueous Li solution with a polymeric membrane [Whitworth, Marinas and Fritz, 1994]. Permeated



$\text{Li}^+$  was isotopically lighter (enriched in  $^6\text{Li}^+$ ) than the feed solution. The authors attributed the isotopic fractionation to a slight difference in permeability coefficients of Li isotopes. Isotopic fractionation of oxygen and hydrogen has also been reported during ultrafiltration of water through a mineral membrane (montmorillonite disc) [Coplen and Hanshaw, 1973].

Isotopic fractionation occurs during hydrogen-deuterium-tritium separation with palladium alloy membranes [Evans, Harris and Koros, 1983; Sakaguchi *et al.*, 1989; Whitworth, Marinas and Fritz, 1994; Wileman and Harris, 1985]. The isotopic fractionation observed has been attributed to differences in the diffusion coefficient of  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  and  $^3\text{H}$  [Luo *et al.*, 2005; Whitworth, Marinas and Fritz, 1994] and in the solubility coefficient [Nishikawa *et al.*, 1996]. Higher permeation and diffusion coefficients and lower solubility coefficient for  $^1\text{H}$  relative to  $^2\text{H}$  were also observed during hydrogen isotope separation using polymeric membranes such as polyethylene, polyethylene terephthalate, polytetrafluoroethylene and polyvinylchloride [Frish and Rogers, 1964; Mercea, 1983; Mercea, Cună et Kreibik, 1990; Mercea and Tosa, 1985]. These studies report different isotopic fractionation values among membrane materials suggesting that the isotopic fractionation might be strongly dependent on the nature of the polymer.

Pervaporation through porous membrane has also been reported to fractionate stable isotopes. Water pervaporation through cellulosic [Chmielewski *et al.*, 1991a] and hydrophobic or hydrophilic [Mercea, 1983; Chmielewski *et al.*, 1991b] membranes induces fractionation of hydrogen and oxygen stable isotopes. Authors report that gaseous water, collected on the downstream side of the membranes, was enriched in  $^1\text{H}$  and in  $^{16}\text{O}$  and observed that hydrophobic membranes produce higher enrichment values as compared to hydrophilic membranes. These observations confirm the influence of the membrane material on the fractionation factor. In summary, stable isotope fractionation is observed in permeation and pervaporation processes where the light isotopes are reported to be enriched on the downstream side of the membrane. Transport properties (D and S) and membrane physical characteristics such as hydrophilic character seem to be good indicators of the isotopic fractionation magnitude. However, no data are reported in the literature on the fractionation of stable carbon isotopes, which should be documented before membrane permeation could be used to

characterize the carbon isotopic ratio of organic compounds under permeation steady-state conditions where the gas is sampled.

### 3. Experimentals

#### 3.1 Materials

Polydimethylsiloxane (PDMS), polyisoprene (PI) and polyurethane (PU) membranes were purchased from AAA-ACME Rubber Company (Tempe, AZ), and the polyoctenamer (PO) one from Degussa (Parsippany, NJ). The thickness of the membranes was randomly measured at 25 points over the surface and the values obtained were within the instrumental error of the digital vernier ( $\pm 0.01$  mm). The mean values were 0.97, 0.15, 0.51 and 0.51 mm for PDMS, PI, PO and PU membrane, respectively. The membranes were used without pre-treatment except for a degassing step prior to the permeation experiments where the background in the vacuum chamber was monitored at the mass over charge ratio ( $m/z$ ) of 44 a.m.u. (atomic mass unit) with a quadrupole residual gas analyzer, RGA, (model PPT-2A-200EM purchased from MKS, Wilmington, MS) until it stabilized for at least one hour.  $\text{CO}_2$  with a purity of at least 99.9 % was obtained from BOC Canada (Quebec, Canada).

#### 3.2 Results from previous experiments

Both the time lag and the steady-state pressure were measured previously to obtain independently the diffusion and permeation coefficients ( $D$  and  $P$ ), from which the solubility coefficient ( $S$ ) was obtained with equation 5 for  $\text{CO}_2$  permeation through the PDMS, PI, PO, and PU membranes [Tremblay *et al.*, 2006]. Transport properties ( $P$ ,  $D$ , and  $S$ ) were determined at several feed pressures ( $p_o$ ), and at an operating temperature of  $28.0 \pm 0.1$  °C (**Table 1**). The reported values correspond to the mean values for 5 to 10 replicates. The experiments were performed with a permeation apparatus based on mass spectrometry permeate flux measurement as described by Tremblay *et al.* [2006]. These previously determined data will be related to the  $\text{CO}_2$ -carbon stable isotope ratios through permeation experiments. The PU membrane was used in its glassy phase since it has been shown that under these experimental conditions  $P$ ,  $D$ , and  $S$  values were independent from feed pressure [Tremblay *et al.*, 2006].

### 3.3 CO<sub>2</sub> permeation experiments for δ<sup>13</sup>C measurements

A schematic of the developed permeation set-up is illustrated in **Figure 1** as based on the work of Tremblay *et al.* [2006] on gas permeation. The membrane cell temperature was fixed at 28.0 ± 0.1 °C using heating cartridges controlled by a thermocouple interfaced to a personal computer. A heating ribbon was also used to maintain the vacuum chambers at working temperature (28.0 °C). CO<sub>2</sub> was fed from a 85 L cylinder and introduced by plug valves 3 and 4 (PV3 and PV4). The effective sheet membrane area was 10.7 cm<sup>2</sup>. The pressure gradient through the membrane was provided by a turbomolecular vacuum pump (model V70, purchased from Varian Vacuum, Lexington, MA). Lastly, a RGA operated in single ion-monitoring mode (SIM) set at m/z of 44 a.m.u. was used as an on-line selective pressure transducer.

To perform permeation experiments, CO<sub>2</sub> was fed into tubing at a pressure of 0.13 to 1.3 atm monitored using a capacitance manometer (model CeramiCel, serie VCMH purchased from Varian Vacuum, Lexington, MA). The feed CO<sub>2</sub> was introduced at isotopic equilibrium to eliminate any isotopic fractionation during gas expansion in the tubing. Then, the permeation experiment was started and CO<sub>2</sub> was allowed to expand into the membrane cell. The pressure drop was less than 5 % of the initial feed pressure. At steady-state, when the permeation flux became constant over time as monitored by the RGA, the U-trap was immersed into liquid nitrogen to condense the permeating CO<sub>2</sub> for a period varying between 2 to 3 hours depending on the membrane type. At the end of the trapping time, the feed chamber was evacuated through PV2 and the vacuum chamber was isolated from the vacuum pumping by closing PVV1 (see **Figure 1** for valve localization). The cold-finger (sample port) was immersed into liquid nitrogen and the U-trap was heated up to room temperature. The CO<sub>2</sub> expanded into the tubing was recondensed in the cold-finger by the cryogenic pumping effect and sealed. Off-line measurements of the CO<sub>2</sub>-carbon stable isotope ratios were performed using a static dual-inlet isotope ratio mass spectrometer (IRMS; VG-Fison, Prism III) with an analytical precision of 0.05 ‰. Feed CO<sub>2</sub>-carbon stable isotope composition (-41.4 ± 0.1 ‰ n=10) was evaluated on samples taken directly from the feed cylinder.

## 4. Results and discussion

### 4.1 Performance of the permeation set-up

Here we examine if the permeation set-up or the experimental procedures could have contributed to the isotopic fractionation of CO<sub>2</sub>. First, during gas permeation, we kept the amount of permeated CO<sub>2</sub> low compared to that of the CO<sub>2</sub> feed to obtain a constant  $\alpha$  value and eliminate a potential Rayleigh fractionation effect (feed isotopic composition variation over time). The magnitude of this effect was evaluated with equation 6 [Criss, 1999] :

$$\frac{1000 + \delta_{e, \text{feed}}}{1000 + \delta_{i, \text{feed}}} = f^{\alpha_{\text{feed-permeate}} - 1} \quad (6)$$

where  $\delta_{e, \text{feed}}$  is the isotope ratio of the feed CO<sub>2</sub> at the end of the permeation experiment,  $\delta_{i, \text{feed}}$  is the initial CO<sub>2</sub> feed isotopic composition,  $\alpha_{\text{feed-permeate}}$  is the fractionation factor for the CO<sub>2</sub>-membrane system, and  $f$  is the fraction of the feed CO<sub>2</sub> lost during the permeation process. The results show that  $\delta_{i, \text{feed}} - \delta_{e, \text{feed}}$  is equal to or less than 0.08 ‰ for all CO<sub>2</sub>-membrane systems. Therefore, no correction was applied to the isotopic results.  $\delta^{13}\text{C}$  values are reported relative to V-PDB scales [Coplen, 1994] throughout this paper.

The U-trap and the cold-finger cryogenic trapping steps, where CO<sub>2</sub> can be lost, constitute other sources of isotopic fractionation. To assess the efficiency of the cryogenic traps, the RGA signal during the permeation process was monitored when the CO<sub>2</sub> cryogenic trapping was performed. The RGA signal during CO<sub>2</sub> permeation through the PO membrane shows that the residual background during both cryogenic trapping steps was lower than the initial background (**Figure 2**). This observation indicates that the CO<sub>2</sub> permeating through the membrane at steady-state was completely trapped into the U-trap and recovered and sealed into the cold-finger (sampling tube). The same result was observed for the other CO<sub>2</sub>-membrane systems. Moreover, when the background gas in the vacuum chamber and tubing lines was trapped for the same

period of time (2 to 3 hours), no CO<sub>2</sub> was detected by the IRMS system, which confirms that no isotopic contamination is originating from background. Therefore, the monitoring of gas pressure in the overall permeation set-up confirms that no loss or contamination at steady-state could cause isotopic fractionation of the permeated CO<sub>2</sub> during the experimental procedures used to evaluate the CO<sub>2</sub> carbon isotope ratio.

## 4.2 Membrane isotopic fractionation

The  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\alpha_{\text{feed-permeate}}$  values obtained for CO<sub>2</sub> permeation through the various polymeric membranes are displayed in **Table 1** with the transport properties previously obtained for each CO<sub>2</sub>-membrane system [Tremblay *et al.*, 2006]. The results show that the permeated CO<sub>2</sub> is depleted in <sup>13</sup>C as compared to the feed CO<sub>2</sub> which is in agreement with previous data on oxygen and hydrogen stable isotopes fractionation for metallic and polymeric membranes [Chmielewski *et al.*, 1991a; 1991b; Coplen and Hanshaw, 1973; Evans, Harris et Koros, 1983; Luo *et al.*, 2005; Mercea, 1983; Sakaguchi *et al.*, 1989; Whitworth, Marinas and Fritz, 1994; Wileman and Harris, 1985]. The lowest fractionation is observed with the PDMS membrane whereas the highest is recorded with the PU membrane. The PU membrane has been identified as a glassy membrane with some rubbery characters [Tremblay *et al.*, 2006] because the permeation experiments were conducted at a temperature (301 K) close to its T<sub>g</sub> (304 K). However, the glassy character of all membranes seems to influence the overall isotopic fractionation as the PDMS membrane presents the lowest isotopic fractionation (lower T<sub>g</sub> value) whereas the PU membrane presents the highest isotopic fractionation (highest T<sub>g</sub> value; Table 1). Several chemical and physical membrane properties may interplay to yield the isotopic fractionation factors observed during CO<sub>2</sub> permeation. Given that the classical transport properties as expressed by the *P*, *D* and *S* coefficients reflect all influencing factors, documenting their relationship with fractionation factors may depict how the stable carbon isotopes behave during CO<sub>2</sub> permeation. In the next sections, we examine the relationships which exist between the isotopic fractionation coefficients and the classical transport properties of the corresponding CO<sub>2</sub>-membrane systems as well as the membrane glassy transition temperature.

### 4.2.1 Transport properties and membrane isotopic fractionation factor

In our experiments, isotopic fractionation is found to be related to the  $P$  values where high carbon isotopic fractionation is observed for low  $P$  values (**Figure 3a**). This behaviour is coherent with the inverse permeability/selectivity trend [Robeson, 1991] which implies that if the permeability coefficient increases the separation factor of gas pairs (selectivity) decreases. Here, as permeability increases, membrane selectivity between  $^{13}\text{CO}_2$  and  $^{12}\text{CO}_2$  decreases. As permeation is the product of both gas solubilization and diffusion through the membrane, the  $\alpha_{\text{feed-permeate}}(\text{CO}_2)$  should also be related to these properties. Up to now theoretical works on membranes isotopic fractionation were undertaken in the study of the behaviour of stable H, Li and O isotopes without paying attention to explain the observed isotopic fractionation in relation with the coefficients  $D$  and  $S$ . Documenting isotopic fractionation induced by membrane extraction steps is important if the membrane technologies have to be applied to isotopic applications such as gas monitoring.

The carbon isotope fractionation factor ( $\alpha_{\text{feed-permeate}}$ ) is found to decrease as  $D_{\text{mean}}$  increases (**Figure 3b**). The  $\text{CO}_2$  diffusion into polymeric network needs kinetic energy to work against the cohesive force and to create the adequate vacancy in the polymer network [Pandey and Chauhan, 2001]. Then, more work has to be provided for  $\text{CO}_2$  to diffuse into small free volume systems since low  $D$  values are associated with such systems [Ziegel and Eirich, 1970]. This work is associated to the activation energy of diffusion which is reported to be interrelated with  $D$  and the free volume of the polymer [Alentiev and Yampolskii, 2006; Yampolskii *et al.*, 1998]. Moreover, it is reported that  $D$  increases with isotope mass [Baird and Schwartz, 1999]. Therefore, in small free volume membrane, the diffusion of the  $^{13}\text{CO}_2$  species is lowered as its activated energy of diffusion is higher than in large free volume system. PDMS having a large free volume, a small isotopic fractionation factor is produced (relatively higher  $\delta^{13}\text{C}$  in product than for other membranes).

Solubilization can also produce fractionation among isotopes. Frisch and Volpe [1984] found that isotope fractionation arising from sorption of small gas molecules into rubbery polymer is best understood when the enthalpy of sorption ( $\Delta H_s$ ) is used to describe the isotope behaviour.  $\Delta H_s$  is associated to the amount of energy needed by the system to overcome a potential energy barrier separating states of free gaseous and dissolved  $\text{CO}_2$ . According to their quantum treatment the  $\Delta H_s$  of the molecule bearing the heavy

isotopes is lower than that of the molecule bearing the light isotopes [Frisch et Volpe, 1984]. Therefore, it is thermodynamically more favourable for the system to dissolve  $^{13}\text{CO}_2$  into the membrane than  $^{12}\text{CO}_2$ . The isotopic fractionation factors obtained in this study inversely correlate with  $\text{CO}_2$  solubility coefficient and a linear relationship potentially exists for the PI, PO and PDMS membranes (**Figure 3c**). This observed relationship for  $\text{CO}_2$  is in agreement with the quantum treatment suggested by Frisch and Volpe [1984] stating that systems with low  $\text{CO}_2$  solubility (e.g. PDMS membranes) present low isotopic fractionation due to high  $^{13}\text{CO}_2$  solubilization into the polymeric network. Solubilization into a glassy polymer is described by combining Henry's law (linear sorption isotherm) and the Langmuir terms [Koros, Chan and Paul, 1977]. Previous studies have not identified the typical pressure-dependency of the S coefficient generally quantified by the Langmuir sorption isotherm for the PU- $\text{CO}_2$  system [Tremblay *et al.*, 2006]. However, our data set shows that solubilization into rubbery or glassy polymers strongly influences the C-isotope behaviour (**Figure 3**). Sorption into glassy polymer occurs in two different environments, the so-called “rubbery” and “microvoid” sections. The former is described as a frozen microvoid in the material where the chain mobility is highly restricted. These rigid polymeric sections, which are scarcely present in the PI, PO and PDMS membranes, seem to favor  $^{12}\text{CO}_2$  solubilization. This suggestion is inferred from the fact that overall the highest fractionation factor is obtained for the PU membrane, the only membrane to contain such rigid sections. Clearly, more work needs to be performed to confirm this behaviour, however the results are expressing an isotopic solubilization difference between glassy and rubbery membranes.

The  $P$  and  $D$  relationship with  $\alpha_{\text{feed-permeate}}$  does not present a clear trend (**Figure 3 a and b**) and does not seem best suited to describe the isotopic ratios during permeation, in contrast to the trend between  $\alpha_{\text{feed-permeate}}$  and  $S$  for the rubbery membranes. As  $D$  and  $S$  produce opposed effects on  $\alpha_{\text{feed-permeate}}$ , diffusion and solubilization coefficients are used in conjunction to report the overall isotopic fractionation produced during the permeation process. The ratio  $S/D$  plotted against  $\alpha_{\text{feed-permeate}}$  presents an excellent correlation ( $R^2=0.98$ ) where  $\alpha_{\text{feed-permeate}}(\text{CO}_2) = 0.0005 \ln (S/D) + 1.0002$  (**Figure 4**). This logarithmic relationship is apparently valid for the glassy PU membrane. The  $S/D$  factor might be useful to best predict the isotopic fractionation factor for  $\text{CO}_2$ -carbon stable isotope permeation through polymeric sheet membranes even though more data need to be obtained to fully extend this relationship to glassy polymers.

#### 4.2.2 Isotopic fractionation factor and membrane glassy transition temperature

The glassy transition temperature,  $T_g$  is used to explain membrane physical properties such as the intermolecular free space, the chain flexibility or the diffusion coefficient [Berens and Hopfenberg, 1982; Hirayama *et al.*, 1996; Yoshino *et al.*, 2000]. A high polymer rigidity is associated with a high  $T_g$  value mostly because rotation and vibration within the principal polymeric chain and are inhibited [Berens and Hopfenberg, 1982]. Therefore, C isotopes likely diffuse differently through rigid and soft polymeric networks, indeed in opposite ways as the fractionation factor decreases with high diffusion coefficient (**Table 1**). Moreover,  $T_g$  values are easily available for a plethora of membrane types and chemical compositions, making it a suitable property to predict the C-isotope behaviour during permeation. A linear relationship is observed between  $T_g$  and the fractionation factor for the rubbery membranes ( $r^2 = 0.99$ ; **Figure 5**). Low membrane  $T_g$  (low polymeric network rigidity, high D value) as encountered in PDMS membranes is associated with a small isotopic fractionation, whereas a high membrane  $T_g$  such as the one found in PO membranes imparts to a large isotopic fractionation. Permeation model for gas molecules in a polymeric membrane in rubbery state ( $T$  above  $T_g$ ) involves gas trapping by surrounding bubbles of parallel polymer segments, whereas in glassy state ( $T$  below  $T_g$  as encounter for the PU membrane), it is suggested that gas diffusion occurs from jumps from a pre-existing cavity to another [Ziegel and Eirich, 1970]. In addition, the cavities available in glassy state are larger but fewer than for elastomeric materials [Ziegel and Eirich, 1970]. Our experimental results support this interpretation as PU membranes present the highest carbon isotope fractionation factor for  $\text{CO}_2$  as the system minimizes the work needed for the diffusion by favouring the small  $^{12}\text{CO}_2$  molecules to permeate through the polymeric network. Isotopic fractionation in rubbery membranes might be predicted by the membrane  $T_g$  value.

## 5 Conclusions

A set-up has been developed and employed to perform permeation experiments and  $\text{CO}_2$  cryotrapping at steady-state followed by total gas recovery for off-line isotope ratio mass spectrometry measurements. The overall performance of this set-up has been evaluated and the results show that neither the experimental operations nor the



apparatus set-up induce loss or contamination of CO<sub>2</sub> during the permeation process. Using this new tool, we present the first results describing the relationships between carbon stable isotope fractionation factors and transport properties for CO<sub>2</sub> permeation through four polymeric membranes (polydimethylsiloxane, polyurethane, polyoctenamer and polyisoprene). The results have demonstrated that carbon isotope fractionation was induced during gaseous CO<sub>2</sub> permeation. As expected, <sup>12</sup>C preferentially permeates through the membrane. Isotopic fractionation has been found to correlate with membrane glassy temperature (T<sub>g</sub>). Perhaps such a relationship could be later used to predict carbon isotopic fractionation when the other properties of permeation are not available. The isotopic fractionation factor has also been related to the classical transport properties (*P*, *D* and *S* coefficients). Of most importance, the results have shown that  $\alpha_{\text{feed-permeate}}$  for CO<sub>2</sub> is best described by combining both the solubility and diffusion coefficients. Now that these trends between the isotopic fractionation and the classical transport properties have been documented, further research could then determine in greater detail how membrane physico-chemical properties influence the behavior of stable isotopes during permeation processes.

### **Acknowledgements**

We thank Agriculture and Agri-Food Canada and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for their financial support (grants AAFPJ 256080-01), the FCAR and FCAR-MRST for scholarship grants, Phytronix Technologies and Citadelle for their financial support. The authors would like to acknowledge the constructive pre-submission review provided by Dr. A. Tessier from INRS-ETE and the technical support provided by Luidgi Morais from MAPAQ. GSC contribution number : 20060162.

### List of symbols

$\Delta H_s$	enthalpy of sorption (J/g)
D	diffusion coefficient (cm <sup>2</sup> /sec)
f	fraction of feed CO <sub>2</sub> lost during permeation experiment
J	flux at time t (g/m <sup>2</sup> h)
m/z	mass over charge ratio (a.m.u.)
p	partial pressure (atm)
<b>P</b>	permeability coefficient (Barrer = 10 <sup>-10</sup> cm <sup>3</sup> (STP) cm / (cm <sup>2</sup> s cmHg))
R	isotope ratio
S	solubility coefficient (cm <sup>3</sup> (STP)/(cm <sup>3</sup> atm)
T	working temperature (K)
T <sub>g</sub>	glassy transition temperature (K)

#### *Greek letter*

$\alpha$	isotopic fractionation factor
$\delta$	delta-value (‰)
$l$	membrane thickness (cm)

#### *Subscript*

0	upstream membrane side or feed
1	downstream membrane side
A	part A (refers to feed side of the membrane)
B	part B (refers to the permeate side of the membrane)
i	initial
e	end
ref	isotopic reference
x	sample

## References

Alentiev, A.Y., Yampolskii Y.P. **2002**. Meares equation and the role of cohesion energy density in diffusion in polymers, *J. Membr. Sci.*, 206, 291-306.

Atkins, P. *Physical Chemistry*, W.H. Freeman and Company, New York, **1994**.

Baird, J.K., Schwartz E.M. **1999**. Isotope effect in hydrogen diffusion in metals, *Z. Phys. Chem.*, 211, 47-68.

Barton, A.F.M., *CRC Handbook of Polymer-liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters*, CRC Press, Boston, **1990**.

Berens, A.R., Hopfenberg H.B. **1982**. Diffusion of organic vapors at low concentration in glassy PVC, polystyrene, and PMMA, *J. Membr. Sci.*, 10, 283-303.

Brandrup J., Immergut E.H., *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, Toronto, **1989**.

Chmielewski, A.G., Zakrzewska-Trznadel G., Miljevic N.R., Van Hook W.A. **1991a**. Investigation of the separation factor between light and heavy water in the liquid/vapor membrane permeation process, *J. Membr. Sci.*, 55, 257-262.

Chmielewski, A.G., Zakrzewska-Trznadel G., Miljevic N.R., Van Hook W.A. **1991b**.  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  and H/D separation factors for liquid/vapor permeation of water through an hydrophobic membrane, *J. Membr. Sci.*, 60, 319-329.

Coplen, T.B. **1994**. Reporting of stable hydrogen, carbon, and oxygen isotopic abundances, *Pure Appl. Chem.*, 66, 273-276.

Coplen, T.B., B.B. Hanshaw. **1973**. Ultrafiltration by compacted clay membrane – I. Oxygen and hydrogen isotopic fractionation, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 2295-2310.

Crank, J., G.S. Park. *Diffusion in Polymers*, Academic Press Inc., London, **1968**.

Crank, J. *The Mathematic of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, **1975**.

Criss, R.E. *Principles of stable isotope distribution*, Oxford University Press, New York, **1999**.

Evans, J., Harris I.R., Koros D.K. **1983**. A proposed method of hydrogen isotope separation using palladium alloy membranes, *J. Less-Common Met.*, 89, 407-414.

Frisch, H.L. **1957**. The time lag in diffusion, *J. Phys. Chem.*, 61, 93-95.

Frisch, H.L., Rogers C.R. **1964**. Quantum isotope effect in permeation, *J. Chem. Phys.*, 40, 2293-2298.

Frisch, H.L., Volpe R.A. **1984**. Quantum-mechanical isotope effect in gas sorption in polymer glasses, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys.*, 22, 2279-2280.

Fritz, S.J., Hinz D.W., Grossman E.L. **1987**. Hyperfiltration-induced fractionation of carbon isotopes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 1121-1134.

Hirayama, Y., Yoshinaga T., Kusuki Y, Ninomiya K, Sakakibara T., Tamari T. **1996**. Relation of gas permeability with structure of aromatic polyimides I, *J. Membr. Sci.*, 111, 169-182.

Koros, W.J., Chan A.H., Paul D.R. **1977**. Sorption and transport of various gases in polycarbonate, *J. Membr. Sci.*, 2, 165-190.

Lide, R.L., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, London, **1993**.

Luo D.L., Xiong Y.F., Song J.F., Huang G.A. **2005**. Hydrogen isotope separation factor measurement for single stage hydrogen separators and parameters for a large-scale separation system, *Fusion Sci. Technol.*, 48, 156-158.

Mark, J.E. *Polymer Data Handbook*, Oxford university press, New York, **1999**.

Mercea, P. **1983**. Permeation of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> through polymers, *Isotopenpraxis*, 19, 153-155.

Mercea, P., Cună S., Kreibik St. **1990**. Permeation of a H<sub>2</sub> + HD + D<sub>2</sub> gas mixture through a polymer membrane, *Isotopenpraxis*, 26, 18-22.

Mercea, P., Tosa V. **1985**. Quantum isotope effects in gas transport through polymers, *Isotopenpraxis*, 21, 413-417.

Mills, I., Cvitaš T., Homann K., Kallay N., Kuchitsu K., *Quantities, units and symbols in physical chemistry*, Blackwell science, **1993**.

Nelson, D.A., Ducan J.B., Jensen G.A., Burton S.D. **1996**. Isotopomeric water separations with supported polyphosphazene membranes, *J. Membr. Sci.*, 112, 105-113.

Nishikawa, M., Shiraishi T., Kawamura Y., Takeishi T. **1996**. Permeation rate of hydrogen isotopes through palladium-silver alloy, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 33, 774-780.

Pandey, P., R.S. Chauhan. **2001**. Membranes for gas separation, *J. Prog. Polym. Sci.*, 26, 853-893.

Robeson, L.M. **1991**. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *J. Membr. Sci.*, 62, 165-185.

Sakaguchi, H., Yagi Y., Shiokawa J., Adachi G. **1989**. Hydrogen isotope separation using rare earth alloy films deposited on polymer membrane, *J. Less-common Met.*, 149, 185-191.

Tremblay P., Savard M.M., Vermette J., Paquin R. **2006**. Gas permeability, diffusivity and solubility of N<sub>2</sub>, He, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, and formaldehyde in dense polymeric membranes using a new on-line permeation apparatus, *J. Membr. Sci.*, 282, 245-256.

Whitworth, T.M., Marinas B.J., Fritz S.J. **1994**. Isotopic fractionation and overall permeation of lithium by a thin-film composite polyamide reverse osmosis membrane, *J. Membr. Sci.*, 88, 231-241.

Wijmans, J.G., Baker R.W. **1995**. The solution-diffusion model: a review, *J. Membr. Sci.*, 107, 1-21.

Wileman, R.C.J., Harris I.R. **1985**. The permeability behaviour of protonium and deuterium through a Pd-7.5at.%Y membrane, *J. Less-Common Met.*, 109, 367-374.

Yampolskii Y., Shishatskii S., Alentiev A., Loza K. **1998**. Correlation with and prediction of activation energies of gas permeation and diffusion in glassy polymers, *J. Membr. Sci.* 148, 59-69.

Yoshino, M., Ito Z, Kita H., Okamoto K.-I. **2000**. Effects of hard-segment polymers on CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas-separation properties of poly(ethylene oxide)-segmented copolymers, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **38**, 1707-1715.

Zakrzewska-Trznadel, G., Chmielewski A.G., Miljevic N.R. **1996**. Separation of protonium/deuterium and oxygen-16/oxygen-18 by membrane distillation, *J. Membr. Sci.*, **113** (1996) 337-342.

Ziegel, K.D., Eirich R. **1970**. Isotope effect in gas transport. I. Measurement of the free volume element in four polymers above the glass transition temperature, *J. Polym. Sci. Part A-2*, **8**, 2015-2027.

**Table 1** Classical transport properties,  $P$ ,  $D$  and  $S$  values from lag-time experiments for  $\text{CO}_2$  permeation and permeated  $\text{CO}_2$   $\delta^{13}\text{C}$  and the isotopic fractionation factor between the feed and the permeated  $\text{CO}_2$ ,  $\alpha_{\text{feed-permeate}}$ , for  $\text{CO}_2$  permeation through four polymeric membranes

Membrane	$T_g$ (K) <sup>a</sup>	$p_o$ (atm x $10^3$ )	$P^b_{\text{mean}}$ (Barrer <sup>c</sup> )	$D^b_{\text{mean}}$ ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ) x $10^6$	$S^b_{\text{mean}}$ ( $\text{cm}^2(\text{STP})/\text{cm}^3 \cdot \text{atm}$ ) x $10^{-2}$	$n^d$	$\delta^{13}\text{CO}_2$ permeate (‰) <sup>e</sup>	$p^f$	$\alpha_{\text{feed-permeate}}(\text{CO}_2)$
<b>PU</b>	304 <sup>g</sup>	39 – 429	16 ± 2	1.9 ± 0.2	640 ± 40	18	-44.1 ± 0.5	1.3 x 10 <sup>-5</sup>	1.0029 ± 0.0005
<b>PO</b>	250	12 – 533	100 ± 2	6 ± 1	1100 ± 30	14	-44.0 ± 0.2	2.6 x 10 <sup>-7</sup>	1.0027 ± 0.0002
<b>PI</b>	205	0.7 – 4.6	170 ± 50	15 ± 2	920 ± 420	17	-43.3 ± 0.3	0.008	1.0020 ± 0.0003
<b>PDMS</b>	148	1.6 – 3.9	1300 ± 200	110 ± 10	400 ± 300	18	-42.2 ± 0.2	1.6 x 10 <sup>-5</sup>	1.0008 ± 0.0002

<sup>a</sup> Membrane glassy transition temperature [Barton, 1990; Brandrup and Immergut, 1989; Lide, 1993; Mark, 1999].

<sup>b</sup> Mean value calculated from data for each  $P_o$  evaluated.

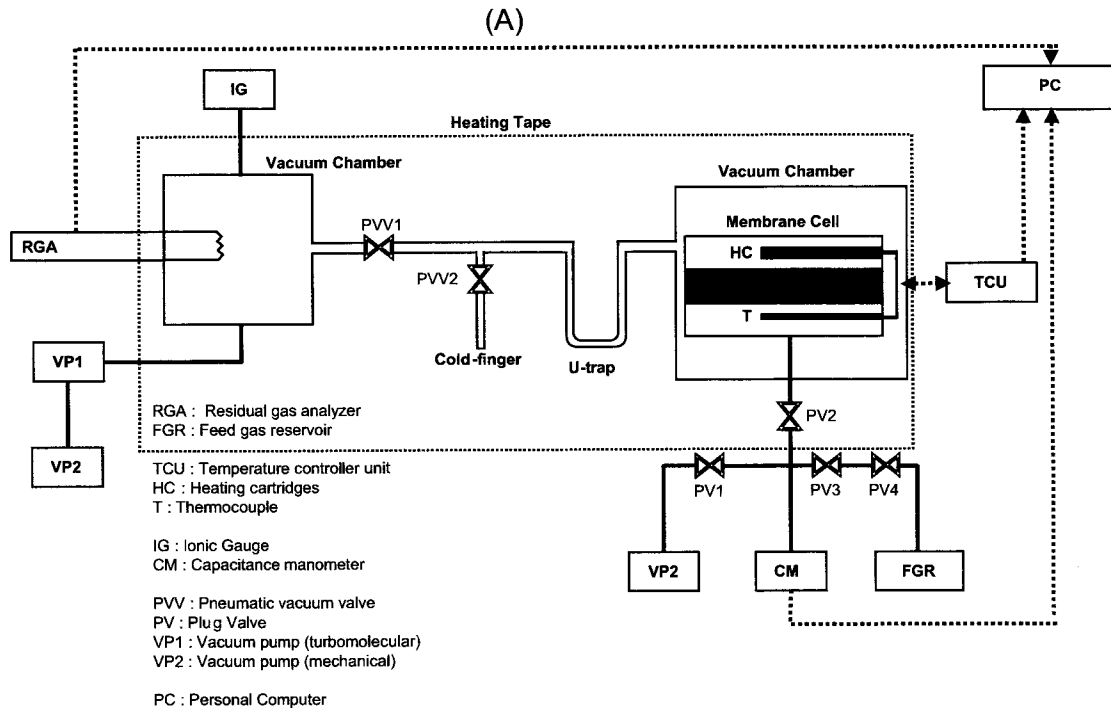
<sup>c</sup> Barrer =  $10^{-10}$   $\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm} / \text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{cmHg}$ .

<sup>d</sup> Replicate of isotopic measurement

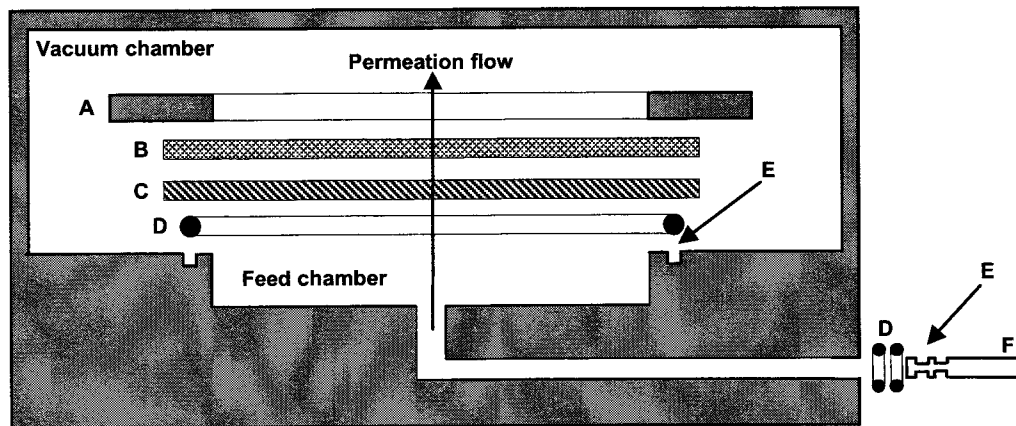
<sup>e</sup> Feed  $\text{CO}_2$   $\delta^{13}\text{C}$  = -41.4 ± 0.1 ‰.

<sup>f</sup> Un-paired bilateral  $t$ -test between feed and permeated  $\text{CO}_2$   $\delta^{13}\text{C}$  values.

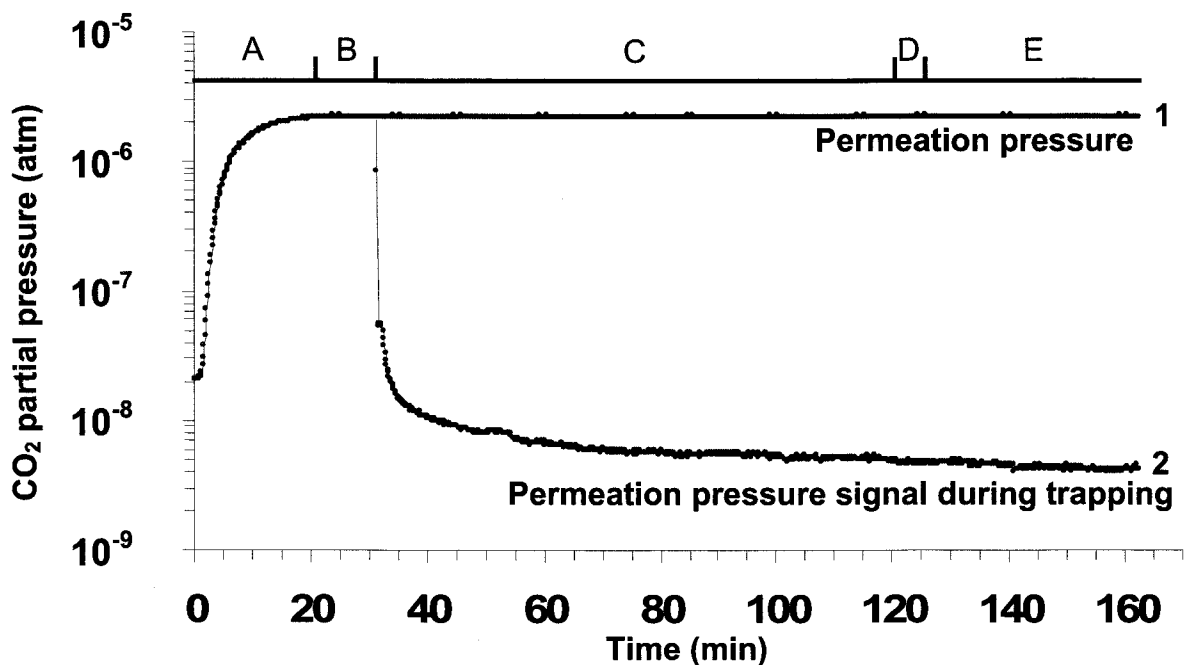
<sup>g</sup> Mean value from literature [Mark, 1999].



(B)

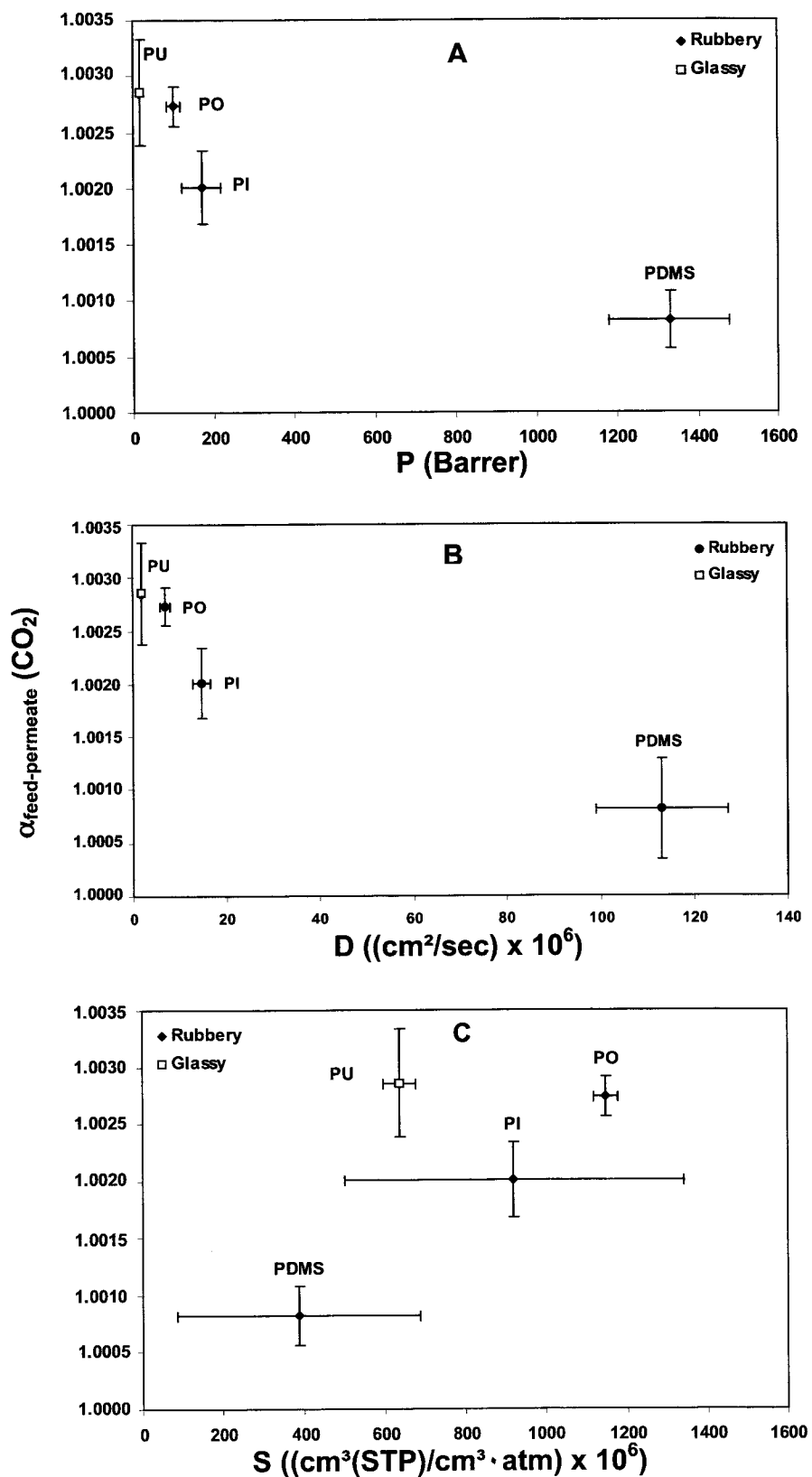


**Figure 1.** Schematic representation of the novel on-line permeation set-up (A) and transversal and exploded view of the permeation chamber (B). Lettering refers to: A) mechanical support (open surface area of 17.8 cm<sup>2</sup>), B) grid mesh (60 % transmittance), C) sheet membrane, D) o-ring, E) o-ring groove, and F) feed gas entrance.

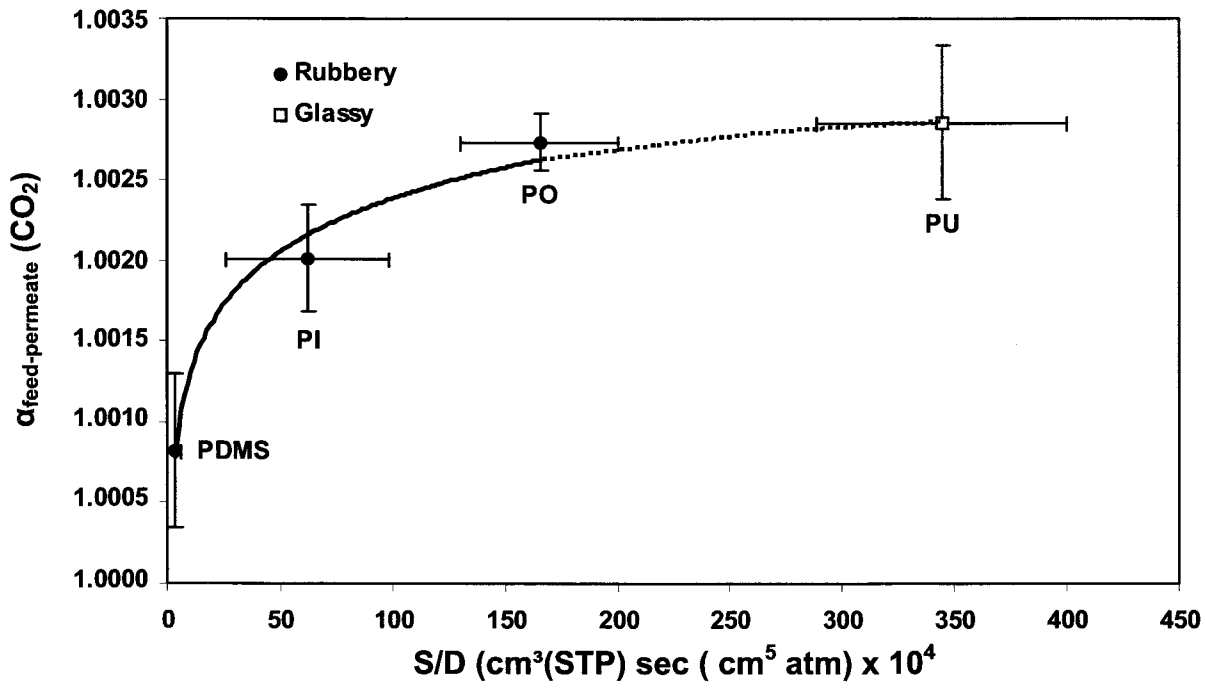


**Figure 2** Superposing RGA signals at  $m/z = 44$  a.m.u., 1) during a  $\text{CO}_2$  permeation experiment through a polyoctenamer membrane (PO) until permeation steady-state conditions are reached and 2) during a  $\text{CO}_2$  permeation experiment through a PO membrane where the permeating  $\text{CO}_2$  under steady-state conditions is trapped in liquid nitrogen. A) transient flux, B) steady-state flux, C) signal during  $\text{CO}_2$  cryotrapping into the U-trap, D) signal during  $\text{CO}_2$  recovery into the cold-finger (PVV1 closed, Fig. 1) and E) residual signal into vacuum chambers on the permeated side of the membrane (PVV1 open and PVV2 closed, see Fig. 1).

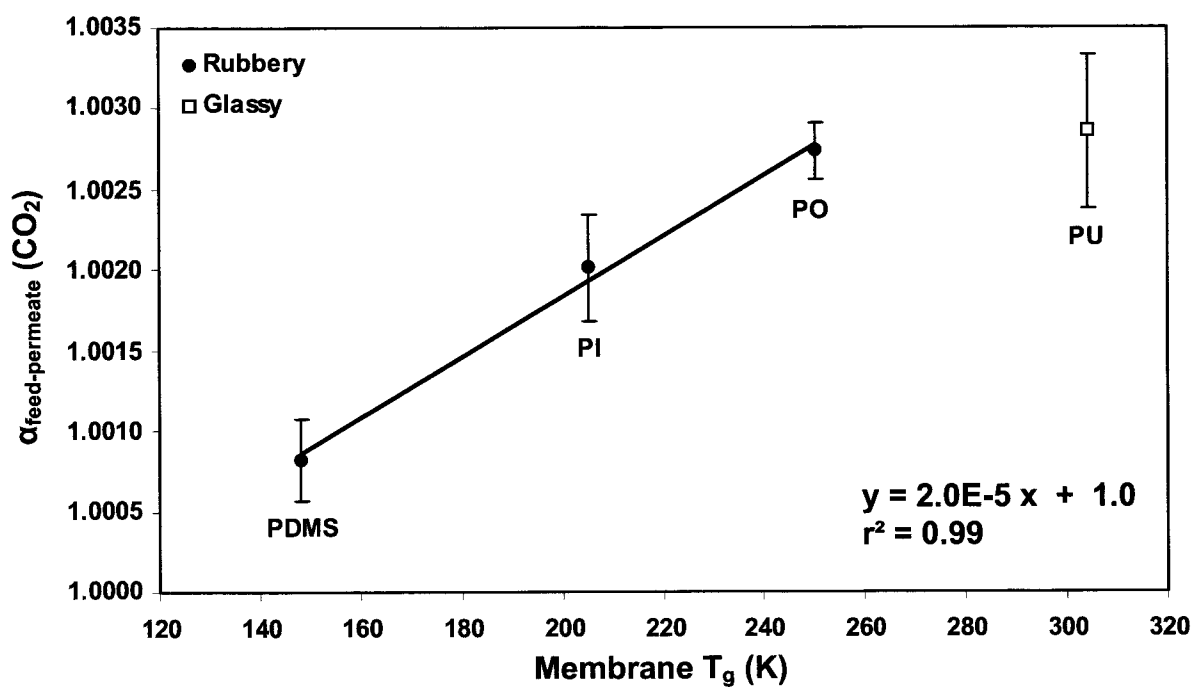




**Figure 3** Stable carbon isotopic fractionation factor between feed and permeated CO<sub>2</sub> from permeation through four polymeric membranes as function of A) permeation coefficient, B) diffusion coefficient and C) solubility coefficient.



**Figure 4** Stable carbon isotopic fractionation factor between feed and permeated  $\text{CO}_2$  from permeation through four polymeric membranes as a function of the solubility and the diffusion coefficient ratio,  $S/D$ .



**Figure 5** Stable carbon isotopic fractionation factor between feed and permeated  $\text{CO}_2$  from permeation through four polymeric membranes as a function of membrane glassy transition temperature,  $T_g$ .

## Article 3

# Membrane permeation continuous-flow isotope ratio mass spectrometry (MP-CF-IRMS) for on-line carbon isotopic ratio determination

Patrice Tremblay<sup>1,2</sup>, Martine M. Savard<sup>3</sup>, Anna Smirnoff<sup>3</sup> and Réal Paquin<sup>4</sup>

To be submitted to : Rapid Communication in Mass Spectrometry

<sup>1</sup> Université du Québec, INRS-ETE, 490 de la Couronne, Québec, Canada, G1K 9A9.

<sup>2</sup> Phytronix Technologies, 337 Saint-Joseph Ouest, Québec, Canada, G1K 3B3

<sup>3</sup> Geological Survey of Canada, NRCan, 490 de la Couronne, Québec, Canada, G1K 9A9.

<sup>4</sup> Université Laval, département de physique, génie physique et d'optique, Cité universitaire, Québec, Canada, G1K 7P4.

## Résumé

La perméation gazeuse a été combinée à la spectrométrie de masse des rapports isotopiques pour la mesure du  $\delta^{13}\text{C}$  en mode dynamique. Le montage expérimental, nommé perméation membranaire-chromatographie en phase gazeuse-combustion-spectromètre de masse des rapports isotopiques (PM-CG-C-SMRI), permet de piéger quantitativement les gaz de perméation, à l'état stationnaire, en aval de la membrane et de les transférer dans le CG-C-SMRI. Des tests en laboratoires démontrent que le système développé n'introduit pas de fractionnement isotopique sur les isotopes stables du carbone du  $\text{CO}_2$  et que les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  démontrent aucune différence statistique avec celles obtenues à la suite d'analyse en mode statique en employant un SMRI à double entrées asynchrones. Le formaldéhyde gazeux produite à partir d'une solution commerciale de formaldéhyde a été utilisée pour des expériences de perméation membranaire et pour analyse en SMRI-D. La valeur  $\delta^{13}\text{C}$  du formaldéhyde employée pour les expériences de perméation a été déterminée suite à l'analyse d'un échantillon d'espace de tête de la solution aqueuse de formaldéhyde utilisée pour la génération du formaldéhyde gazeux. La comparaison des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  du formaldéhyde obtenues par l'analyse de l'espace de tête et celles obtenues à partir d'un échantillon de la solution aqueuse confirme que l'équilibre liquide-vapeur n'induit aucun fractionnement isotopique du carbone du formaldéhyde. L'analyse isotopique des échantillons gazeux du formaldéhyde en amont de la membrane révèle un appauvrissement en  $^{13}\text{C}$  par rapport à celui en aval de la membrane. La valeur du fractionnement isotopique membranaire correspond à  $1.0026 \pm 0,0003$ . Les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  des échantillons ont été normalisées à l'aide d'une courbe d'étalonnage à deux points adaptée pour couvrir une plage en valeur  $\delta^{13}\text{C}$  comprise entre -42 et -10 ‰. Le montage PM-CG-C-SMRI permet de déterminer les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  d'échantillons de formaldéhyde gazeux sans procédure de dérivation chimique et ce en conservant une bonne précision analytique.

Mots clés : Perméation membranaire ; Analyse en SMRI ; Isotopes stables du carbone ; SMRI-D ; Formaldéhyde ; Dioxide de carbone

## Abstract

Gaseous membrane permeation has been combined with continuous-flow isotope ratio mass spectrometry for on-line  $\delta^{13}\text{C}$  measurements. The experimental setup, referred to as membrane permeation-gas chromatography/combustion/isotope ratio mass spectrometry (MP-GC-C-IRMS), allows to quantitatively trap gas streams from membrane permeation under steady-state conditions and to perform on-line gas transfers into a GC-C-IRMS system. Laboratory tests using  $\text{CO}_2$  demonstrate that the MP-GC-C-IRMS system does not fractionate  $\text{C}_{\text{CO}_2}$  isotopes except for the membrane permeation process. Moreover, no statistical difference has been observed between the values of the  $\delta^{13}\text{C}$  for  $\text{CO}_2$  permeated on-line or off-line, both measured on a dual-inlet static IRMS. Gaseous formaldehyde generated from aqueous formaldehyde solutions has also been used as feed gas for permeation experiments and on-line  $\delta^{13}\text{C}$  determination. The feed-formaldehyde  $\delta^{13}\text{C}$  value has been pre-determined by sampling the headspace of the thermostated aqueous formaldehyde solution. Comparing this  $\delta^{13}\text{C}$  value obtained with that obtained for direct aqueous formaldehyde injection confirms that the headspace sampling does not generate isotopic fractionation. The isotopic on-line analysis of permeated formaldehyde entails a decrease in  $^{13}\text{C}$  concentration, what corresponds to an isotopic fractionation factor of  $1.0026 \pm 0.0003$ . The  $\delta^{13}\text{C}$  values have been normalized using an adapted two-point isotopic calibration curve for  $\delta^{13}\text{C}$  values ranging from  $-42$  to  $-10$  ‰. The MP-GC-C-IRMS system allows the  $\delta^{13}\text{C}$  determination of formaldehyde without chemical derivatization.

Keywords : Membrane permeation; IRMS analysis; Stable carbon isotope; CF-IRMS; Formaldehyde, Carbon dioxide

## 1. Introduction

Significant instrumental developments have been made to introduce organic mixtures into isotopic ratio mass spectrometers (IRMS). Coupled gas chromatograph (GC) and IRMS systems using a combustion (C) furnace (GC-C-IRMS) have been used to characterize the isotopic content of organic mixtures [Barrie, Bricout and Koziel, 1984]. This combustion approach converts organic carbon of organic compounds separated by GC to CO<sub>2</sub> which is separated from other combustion products (e.g. H<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub>) and introduced into the IRMS system to measure stable carbon isotopic composition. This technique increases significantly sample throughput and offers high precision and accuracy for isotopic characterization. Hence, GC-C-IRMS has become the technique of choice for isotopic characterization of organic mixtures that can be separated by GC. On-line gas sampling using cryogenic traps may selectively sample CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> or N<sub>2</sub>O and be interfaced to continuous flow (CF) GC-C-IRMS [Brand, 1995; Fisher *et al.*, 2006; Torn *et al.*, 2003], allowing satisfactory results for isotopic analyses of targeted gases. However this technique, called Precon, suffers from a lack of selectivity since all condensed gases are sampled. Recently, the use of membranes for the separation step have reached considerable attention in the chemical industry. For gas separation applications, membranes offer the advantage to control the permeation of chemicals. Separation of various gases is achieved by the combined effects of gas solubilization into the membrane and gas diffusion through it [Wijmans and Baker, 1995].

Membrane separation introduction has been successfully combined to GC-MS(quadrupole) [Eustache and Histi, 1981; Ferreira, van Keulen and da Fonseca, 2002; Schäfer, Vital and Crespo, 2004; She and Hwang, 2006;] but not to isotopic ratio mass spectrometry. Conceptually, membrane separation could be used as a gas sampling technique for a GC-C-IRMS system leading to a powerful on-line analytical system. It could be used for applications such as gas monitoring from fermentation processes [Groupy *et al.*, 2000], flavour recovery in the food industry [Cordella *et al.*, 2002; Fink *et al.*, 2004], characterization of atmospheric pollutants and tracking groundwater pollutants and their transformation [Beneteau, Aravena and Frape, 1999; Schmidt *et al.*, 2004].

For the specific application of fingerprinting formaldehyde contamination in air [e.g. Grutter *et al.*, 2005], sampling gaseous formaldehyde by membrane permeation may constitute a considerable step forward. Until now, compound-specific carbon isotopes analysis of atmospheric

formaldehyde was performed mainly on derivative forms of formaldehyde using 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH) or cysteamine as derivatization agents [Johnson and Dawson, 1990; Wen *et al.*, 2005; Yu *et al.*, 2006]. These agents modify the carbon isotope signature of the formaldehyde and thus degrade accuracy and precision of the  $\delta^{13}\text{C}$  value. Formaldehyde  $\delta^{13}\text{C}$  values obtained from the cysteamine derivative, a 2-C compound, show a precision of 0.6 ‰ [Yu *et al.*, 2006], whereas  $\delta^{13}\text{C}$  ratios obtained from 2,4-DNPH derivative, a 5-C compound, show a precision ranging between 1.7 and 2.2 ‰ [Wen *et al.*, 2005]. These results reflect the fact that as larger numbers of carbon atoms are added to the target compound, the precision of the calculated  $\delta^{13}\text{C}$  value deteriorates [Gross and Glaser, 2004; Rieley, 1994]. Fractionation processes such as the kinetic isotope effect may also be observed during chemical derivatization and may cause additional imprecision [Rieley, 1994]. Formaldehyde isotopic characterization in air without chemical derivatization has been obtained without any pre-separation [Rice and Quay, 2006]. The analytical precision associated to the  $\delta^{13}\text{C}$  values was 1.1 ‰. Successful permeating underivatized formaldehyde through a polymeric sheet membrane has been reported. The permeation setup used a mass spectrometer as on-line pressure transducer, and allowed measurement of the permeation and the diffusion coefficients [Tremblay *et al.*, 2006]. Moreover, this setup has also been used to evaluate the isotopic fractionation of carbon stable isotopes during  $\text{CO}_2$  permeation under steady-state conditions using a polydimethylsiloxane (PDMS) membrane [Tremblay *et al.*, 2007]. This off-line isotopic characterization showed a constant isotopic fractionation of  $1.0008 \pm 0.0002$  between the feed and the permeated  $\text{CO}_2$  with an excellent analytical precision of 0.2 ‰ for the  $\delta^{13}\text{C}$  values. Based on these results, we believe that underivatized formaldehyde membrane permeation constitutes a promising technique for increasing precision on isotopic analysis and may be combined to continuous-flow IRMS analysis to develop an efficient on-line analytical tool.

The permeation setup previously reported [Tremblay *et al.*, 2006; 2007] was coupled to a commercial GC-C-IRMS system. This article shows how the combination of the membrane technology with the GC-C-IRMS is made operational after going through the following five main experimental steps : (1) a two-point isotopic calibration curve is developed to normalize the  $\delta^{13}\text{C}$  values obtained with the GC-C-IRMS system; (2) The headspace of an aqueous formaldehyde solution is sampled to evaluate the  $\delta^{13}\text{C}$  of gaseous formaldehyde; (3) the C-isotope fractionation for the membrane permeation setup and the GC-C-IRMS system are quantified; (4) C-isotopic fractionation obtained for  $\text{CO}_2$  using the membrane permeation (MP) GC-C-IRMS



(MP-GC-C-IRMS) setup is compared with that obtained from static dual-inlet IRMS [Tremblay *et al.*, 2007] and lastly, (5) formaldehyde is analyzed for its  $\delta^{13}\text{C}$  ratios with the MP-GC-C-IRMS system.

## 2. Experiments

### 2.1 Chemicals and materials

Commercial polydimethylsiloxane (PDMS) sheet membranes were chosen because they offer high rates of formaldehyde permeation and diffusion [Tremblay *et al.*, 2006]. The membrane (thickness of  $0.97 \pm 0.01$  mm), purchased from AAA-ACME Rubber Company (Tempe, AZ, USA), were used after a 12 hour degassing period under ultra high vacuum (total pressure lower than  $10^{-9}$  atm). Certified 99,9 %  $\text{CO}_2$  were used for the experiments. The commercial aqueous formaldehyde solution used contained formaldehyde at 37 % wt and methanol at 10-15% wt as stabilization agent. The isotopic international reference material and the isotopic laboratory standards employed for the calibration procedure (section 2.3) are listed in **Table 1**.

### 2.2 Isotopic ratio analytical systems

All the CF-IRMS measurements were performed at the DeltaLab of the Geological Survey of Canada. The CF-IRMS system was combined to an elemental analyzer (EA) and used as an independent CF-IRMS system for the calibration procedure. The same CF-IRMS system was coupled to a GC-C interface for the isotopic calibration procedure and with the developed MP-GC interface for all sample measurements ( $\text{CO}_2$  and formaldehyde). Stable carbon isotope ratios were reported as  $\delta^{13}\text{C}$  values in per mil (‰) relative to the international reference V-PDB [Coplen, 1994].

The EA-CF-IRMS system was equipped with a Carlo Erba NC 2500 EA analyzer coupled to a Prism III mass spectrometer (Thermo Scientific). The GC-C-IRMS system, used alone or interfaced to the membrane permeation setup, was equipped with a HP 5890 series II gas chromatograph (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, UAS) coupled to the Prism III mass spectrometer via a combustion interface (CuO as oxidizing agent) operated at  $850^\circ\text{C}$ . The GC was operated with a RTX-1MS column (30 m x 0.25 mm x 0.10  $\mu\text{m}$ ). Temperature of the injection port was set at  $250^\circ\text{C}$ , and the helium flow at 1.5 mL/min.  $\text{CO}_2$ , formaldehyde and

methanol GC elution were performed at 28°C either when directly injected into the GC or when the GC was interfaced to the membrane permeation setup via a 6-port valve. For the fluorene and 5 $\alpha$ -androstane isotopic analysis, the GC column was held at 140 °C for 1 min after which the temperature was raised to 220 °C at a rate of 20 °C/min, and held for 5 min. Split injection (30:1) was used when a sample was introduced directly into the GC injection port. When a sample was introduced into the GC via the 6-port valve, the splitless mode was used.

### 2.3 Permeation setup and experiments

The permeation setup used in the present work was described in detail previously [Tremblay *et al.*, 2006; 2007]. The core of the setup *i.e.* the membrane cell and the ultra high vacuum chamber (UHV), is held at  $28.0 \pm 0.1$  °C by a temperature controller unit (TCU, **Figure 1A**). The pressure gradient, from the feed chamber to the UHV chamber through the membrane, is provided by a turbomolecular vacuum pump.

The feed gases were introduced at isotopic equilibrium as follows : following the expansion of the feed gases into the tubing and before exposing it to the membrane interface, an equilibrium period of 5 minutes were allowed to prevent any isotopic fractionation of the feed gases. A quadrupole residual gas analyzer (RGA) model PPT-2A-200EM (MKS instruments) operated in single ion-monitoring mode (SIM) was used for on-line partial gas pressure monitoring. Under steady-state permeation conditions, *i.e.* when the permeation flux became constant over time, the gas was condensed into a U-trap immersed into liquid nitrogen. This sample was then transferred outside the vacuum chamber for either off-line or on-line carbon stable isotopic characterization.

### 2.4 Isotopic calibration procedure

A systematic procedure has been developed and applied for daily calibration of the isotopic gas composition streaming from the GC-C-IRMS, as this system includes several steps where fractionation may occur [Meier-Augenstein, Watt and Langhans, 1996; Merritt and Hayes, 1994]. A two-point isotopic calibration curve was generated (**Figure 2**) following the GC-C-IRMS analysis of two laboratory standards (**Table 1**) : CO<sub>2</sub> with  $\delta^{13}\text{C}$  value of  $-10.8 \pm 0.1$  ‰, previously calibrated in static dual-inlet mode, and methanol (CH<sub>3</sub>OH) with  $\delta^{13}\text{C}$  value of  $-46.2 \pm 0.3$  ‰. This two-point calibration curve was validated using, as check-points, three laboratory

standards: fluorene ( $-26.9 \pm 0.2$  ‰), 5 $\alpha$ -androstane ( $-28.8 \pm 0.2$  ‰) and CO<sub>2</sub> ( $-42.8 \pm 0.1$  ‰). Fluorène and 5 $\alpha$ -androstane were calibrated against the international reference material (**Table 1**) using the independent EA-CF-IRMS system and CO<sub>2</sub> was previously calibrated in static dual-inlet mode. The calculated  $\delta^{13}\text{C}$  values of these laboratory standards from the two-point isotopic calibration curve were compared to the known  $\delta^{13}\text{C}$  values. The isotopic difference between the measured and the calculated  $\delta^{13}\text{C}$  values should be less than 0.5 ‰ to apply the calibration curve to the unknowns. Methanol  $\delta^{13}\text{C}$  value was obtained through numerous analyses by extrapolating a two-point calibration curve obtained with CO<sub>2</sub> ( $-10.8 \pm 0.1$  ‰, and  $-42.8 \pm 0.1$  ‰) and validated with fluorène, and 5 $\alpha$ -androstane as check-point.

## 2.5 Formaldehyde atmosphere generation and $\delta^{13}\text{C}$ characterization

The gaseous formaldehyde used for the permeation experiment was prepared using a 3.5 L stainless steel pre-evacuated vacuum vessel (total pressure less than  $10^{-6}$  atm), into which 10  $\mu\text{L}$  of aqueous formaldehyde were injected through a Teflon<sup>®</sup> septum. The vessel was heated to 70°C for 16 hours in a thermostated oven in order to generate a formaldehyde atmosphere at a partial pressure of  $0.7 \times 10^{-4}$  atm corresponding to a concentration of 1 ppmv. Similar concentration are reported to evaluate the gaseous underivatized formaldehyde  $\delta^{13}\text{C}$  value [Rice and Quay, 2006]. Formaldehyde to be used in the permeation experiments was prepared daily by this procedure. The composition of this formaldehyde atmosphere was also evaluated by mass spectrometry using a RGA operated in scan mode.

Given that the concentration of formaldehyde was too low in the vacuum vessel to be directly injected into the GC-C-IRMS, an alternative way to obtain the feed formaldehyde  $\delta^{13}\text{C}$  value is necessary. Therefore, gaseous formaldehyde in the headspace of an aqueous formaldehyde solution was sampled and injected directly into the GC-C-IRMS system as follows : seven mL of an aqueous formaldehyde solution (37 % wt) were sealed into a 10-mL glass bottle with a screw cap fitted with a 12 mm blue Chromaterm GC septum. After allowing at least 4 hours for equilibration at 25 °C, 1 mL gas samples were obtained from the headspace using a Hamilton gastight locking syringe, and were injected into the split/splitless injection port of the GC to separate formaldehyde and methanol. To evaluate if isotopic fractionation occurred during the gas-liquid partition process of formaldehyde, the aqueous formaldehyde solution was also directly injected into the GC-C-IRMS system.

The amount-dependent isotopic fractionation of the GC-C-IRMS system [Schmitt, Glaser and Zech, 2003] was also evaluated by varying the volume injected of both solution and headspace formaldehyde samples to match the detection signal linearity zone (previously evaluated with CO<sub>2</sub> samples) from  $1 \times 10^{-10}$  to  $8 \times 10^{-9}$  V ( $m/z = 45$ ). Moreover, both direct and headspace formaldehyde sample injections were performed in split (30:1) and splitless modes to evaluate the isotopic fractionation related to the split injection mode.

## 2.6 MP-GC/C/IRMS coupling performance

To evaluate the performance of the gas transfert components between the membrane permeation setup and the GC-C-IRMS system, the following procedures were performed : (1) a leak detection was performed daily on the He lines including all connections of the 6-port Valco valve using a gas leak detector, (2) the efficiency of the sample transfer from CT1 to CT2 (outside the UHV chamber, see **Figure 1**) was evaluated, and (3) possible organic contamination from the residual gas present in the UHV chamber and the He transfer line was evaluated.

## 2.7 Permeation experiments for isotopic ratio characterization

Two types of C-isotopic ratio characterization were performed on the permeated gases using the membrane permeation setup. First, the permeated gases were analyzed by off-line IRMS [Tremblay *et al.*, 2007]. Secondly, the sampled permeated gases were directly transferred into the GC-C-IRMS using the interface of the MP-GC-C-IRMS setup. The off-line isotopic characterization was performed with CO<sub>2</sub> as feed gas while the experiments involving the MP-GC-C-IRMS setup were performed with both CO<sub>2</sub> and formaldehyde as feed gas.

### 2.7.1 Off-line permeated CO<sub>2</sub> isotopic characterization in dual-inlet mode

$\delta^{13}\text{C}$  values of 21 permeated CO<sub>2</sub> samples obtained using off-line IRMS measurements were obtained by Tremblay *et al.* [2007]. The IRMS used was a dual-inlet VG Prism. Three additional measurements of  $\delta^{13}\text{C}$  were added for this study. These 3 samples were analyzed in a different laboratory (the DeltaLab of the Geological Survey of Canada) using a dual-inlet Prism III. The feed CO<sub>2</sub>-carbon stable isotope composition used for the permeation experiments was

evaluated on samples taken directly from the feed cylinder and measured to be  $-10.8 \pm 0.1$  ‰ (n=10).

### 2.7.2 On-line permeated CO<sub>2</sub> and formaldehyde isotopic characterization

The type of permeation experiments performed in the present work was also previously described in detail [Tremblay *et al.*, 2006; 2007]. Briefly, the permeated gas, at steady-state, was first trapped into CT1 (**Figure 1**). Two different trapping times were tested : 30 and 60 minutes. The trapped gas was then transferred to CT2 by differential temperature. During this operation, He was introduced into the tubing, and the gas sample was confined into a fixed volume (**Figure 1**). A 6-port Valco valve (30 µL) was used as a third cryogenic trap (8 µL immersed) to cryo-focus the permeated gas sample coming from CT2 under a He flow set at 1.5 mL/min, before being injected into the GC/C/IRMS system. All gas transfers between the cryogenic traps were performed during a fixed period of time of 5 min, which is enough for a complete gas transfer.

## 3. Results and Discussion

### 3.1 Isotopic calibration procedure

The isotopic calibration procedure using a two-point isotopic ratio curve allows to normalize the  $\delta^{13}\text{C}$  values (**Figure 2**) obtained with the GC-C-IRMS. Such normalization was performed daily on all samples and corrections on the sample was less than 0.3 ‰. This isotopic calibration procedure, covering a large range of isotopic  $\delta^{13}\text{C}$  values (up to 35 ‰).

### 3.2 $\delta^{13}\text{C}$ analysis of formaldehyde

Formaldehyde partition between the aqueous and gas phase does not fractionate the stable carbon isotopes at 25°C (**Table 2**). This observation is important because contradictory conclusions have been reported about isotopic fractionation during headspace sampling of dissolved volatile organic compounds (VOC) in aqueous solution [Hunkeler and Aravena, 2000; Hunkeler *et al.*, 2001; Slater *et al.*, 1999; Smallwood, Philp and Burgoyne, 2001; Song *et al.*, 2002]. In fact some authors reported that gas/liquid partition is a fractionation-free process [Slater *et al.*, 1999; Song *et al.*, 2002] while others reported a 0.17 to 1.46 ‰ enrichment in  $^{13}\text{C}$

in the headspace as compared to the liquid phase [Hunkeler and Aravena, 2000; Hunkeler *et al.*, 2001; Smallwood, Philp and Burgoyne, 2001].  $^{13}\text{C}$  depletion was attributed to the mass-dependent effect of the van der Waals interaction on the vibrational energy of the molecules in the liquid phase [Hunkeler and Aravena, 2000]. However, this isotopic fractionation effect is normally associated to chlorinated and aromatic hydrocarbons-VOC [Hunkeler and Aravena, 2000; Hunkeler *et al.*, 2001].

According to model for the liquid-vapor equilibrium of an aqueous solution of formaldehyde and methanol [Maurer, 1986; Walker, 1944], the concentration of methylene glycol (M.W. 48 g/mol) and ethylene glycol (M.W. 62 g/mol) in the aqueous phase formed from reaction of formaldehyde with water and methanol respectively, should be less than 0.26 %. As both species were not detected on the mass spectrum obtained by the RGA (**Figure 3**), we conclude that the gaseous formaldehyde was in the monomeric form (HCHO), at a concentration higher than 99 %. Therefore, the  $\delta^{13}\text{C}$  value of feed formaldehyde is set to be  $-50.8 \pm 0.4 \text{ ‰}$  (**Table 2**).

Moreover, according to the results presented in **Table 2**, the GC-C-IRMS system does not show an amount-dependency on the isotopic signal as shown by the excellent precision (0.3 ‰) obtained from injection of various sample volumes into the system. This excellent precision obtained from sample injection performed randomly in split and splitless mode, also confirms that the split injection mode (used during the calibration procedure) does not induce isotopic fractionation on stable carbon.

### 3.3 Sample integrity during MP-GC-C-IRMS measurements

The performance of the membrane permeation setup were previously described [Tremblay *et al.*, 2006; 2007]. Here, the analytical routine of the developed interface between the membrane-permeation peripheral with the GC-C-IRMS system was evaluated : (1) all detected leaks were fixed prior to any experiment, (2) the sample transfer from CT1 to CT2 (outside the UHV chamber, see **Figure 1**) was considered complete when no signal was detected by the RGA ( $m/z$  scan from 10 to 70 amu) following the transfer, and (3) contamination was considered nil from the residual gas present in the entire setup, including the He lines because no  $\text{CO}_2$  signal ( $m/z$  44, 45 and 46 amu) was detected during a three-hour sampling of the residual gas present in the UHV chamber and transferred into the GC/C/IRMS. These tests confirm that the entire

gas sample was transferred from the UHV chamber into the GC/C/IRMS without detectable loss or contamination.

### 3.4 Dual-inlet versus continuous-flow for CO<sub>2</sub> δ<sup>13</sup>C determination

The same isotopic fractionation factor ( $\alpha_{\text{feed-permeation}}$  for the CO<sub>2</sub>-PDMS system) is obtained for the IRMS static (dual inlet) and dynamic (CF) modes even if permeation experiments were carried out with two different feed-gas isotopic ratios ( $-10.8 \pm 0.1 \text{ ‰}$  and  $-41.4 \pm 0.1 \text{ ‰}$ ; **Table 3**) and measured with two different IRMS systems. This concordance confirms that the on-line interface inserted between the membrane permeation setup and the GC/C/IRMS system allows accurate isotopic characterization without isotopic discrimination or contamination. As expected, the performance of the CF-IRMS in terms of analytical precision is somewhat inferior to that of the dual-inlet system (0.2 relative to 0.3 ‰). However, the MP-GC-C-IRMS precision is better than most reported GC-C-IRMS ones, which are generally around 0.5 ‰ [e.g. Brenna *et al.*, 1997] and lower than similar formaldehyde isotopic characterization method reported in the literature (precision of 1.1 ‰) [Rice and Quay, 2006]. Therefore, the on-line coupling of MP with GC-C-IRMS does not introduce additional imprecision to the δ<sup>13</sup>C measurements.

### 3.5 Formaldehyde δ<sup>13</sup>C analyses using the MP-CF-IRMS

The δ<sup>13</sup>C values measured for formaldehyde were normalized using the two-points isotopic calibration curve, which led to adjustments of the δ<sup>13</sup>C values less than 0.3 ‰. The  $\alpha_{\text{feed-permeation}}$  for the system correspond to  $1.0026 \pm 0.0003$  (**Table 4**). Clearly, the isotopic fractionation observed does not depend on the amount of trapped formaldehyde under permeation steady-state conditions because the same result is obtained with trapping of 2.7 or 5.3 µg (**Table 4**). Therefore, the observed isotope fractionation is solely related to permeation and it could be applied to the isotopic analysis of formaldehyde of unknown origin. Moreover, the MP-GC/C/IRMS experiments were carried out on underivatized formaldehyde samples, with an excellent analytical precision (0.4 ‰). These features are distinctive from previous studies [Johnson and Dawson, 1990; Rice and Quay, 2006; Wen *et al.*, 2005; Yu *et al.*, 2006]. The formaldehyde atmosphere stability was tested by performing successive permeation experiments with the same simulated formaldehyde atmosphere. The formaldehyde δ<sup>13</sup>C values have been measured 4, 6 and 8 hours after its generation and the  $\alpha_{\text{feed-permeation}}$  obtained is the same for all samples without observed variations related to the delay between the permeation

experiment and the atmosphere generation (**Table 5**). We can conclude that the feed  $\delta^{13}\text{C}$  is stable for at least 8 hours after gaseous formaldehyde has been generated. As formaldehyde is a very reactive organic chemical, we recommend to use daily prepared gaseous formaldehyde to carry out laboratory tests on its stable carbon isotopic composition. Further work could now focus on introducing capillary membranes in the system to enhance the sampling capacity of the MP-CG-C-IRMS.

The  $\alpha_{\text{feed-permeation}}$  for the  $\text{CH}_2\text{O}$ -PDMS system is higher than the  $\alpha_{\text{feed-permeation}}$  for the  $\text{CO}_2$  using the same membrane (**Tables 3 and 4**). Carbon isotopic fractionation of  $\text{CO}_2$  is reported to be strongly correlated to the coefficients of diffusion and solubility (D and S) for permeation through several polymeric membranes, where high S/D ratios induce a large stable carbon isotopic fractionation [Tremblay *et al.*, 2007]. These results suggest that the fractionation factor produced during MP-GC-C-IRMS analyses could be modulated by selecting appropriate membrane material. For example, to minimize fractionation produced during the formaldehyde permeation, the material selection could focus on lowering the formaldehyde solubility and/or increasing its diffusivity. On the other hand a higher fractionation potential could be obtained with a membrane material with a higher S/D ratio. Briefly, the interplay of membrane S and D on gas permeation and fractionation allows adapting the MP-GC-C-IRMS to a broad range of potential applications.

#### 4. Conclusions

The first experimental setup combining on-line membrane permeation to continuous-flow isotope ratio mass spectrometry was presented here. The new membrane-permeation-gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometer setup, MP-CG-C-IRMS, enables determination the  $\delta^{13}\text{C}$  values of permeated  $\text{CO}_2$  and formaldehyde at steady-state during permeation experiments with a polydimethylsiloxane membrane.  $\delta^{13}\text{C}$  values for  $\text{CO}_2$  obtained with this new setup have been compared with off-line, dual-inlet IRMS analyses and the results clearly demonstrate that the MP-CG-C-IRMS system allows precise and accurate isotopic characterization. Gaseous formaldehyde atmospheres have been prepared using aqueous formaldehyde solution introduced into a pre-evacuated vacuum chamber to investigate the isotopic fractionation induced during gas permeation through the PDMS membrane. Headspace analysis of the aqueous formaldehyde solution allows the determination of the feed formaldehyde  $\delta^{13}\text{C}$  and the experiments have demonstrated that the partitioning process



involved in headspace analysis did not produce stable carbon isotopic fractionation. Therefore, the carbon isotope  $\alpha_{\text{feed-permeation}}$  obtained for the CH<sub>2</sub>O-PDMS system was  $1.0026 \pm 0.0003$ . gaseous formaldehyde has been assessed to be isotopically stable for 8 hours, a time laps which covers a regular working day. These results are the first to present formaldehyde  $\delta^{13}\text{C}$  values devoid of the effects of chemical derivatization. Even though more work has to be done to fully develop the potential of this new experimental concept, the results clearly demonstrate that the MP-GC-C-IRMS setup can characterize the isotopic composition of gases with good precision and accuracy.

### **Acknowledgements**

We thank Agriculture and Agri-Food Canada and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for their financial support (grants AAFPJ 256080-01), the FCAR and FCAR-MRST for scholarship grants, Phytronix Technologies and Citadelle for their financial support. The authors would like to acknowledge the pre-submission review provided by Dr. Normand Tassé from INRS-ETE and the technical support provided by Luidgi Morais from MAPAQ and Marc R. Luzincourt from the Geological Survey of Canada. GSC contribution number : 2007XXXX.

## Reference

- Barrie, A., Bricout J. and Koziat J. **1984**. Gas chromatography – Stable isotope analysis at natural abundance levels. *Biomed. Mass Spectrom.*, 11, 583-588.
- Beneteau, K.M., Aravena R. and Frapce S.K. **1999**. Isotopic characterization of chlorinated solvents – laboratory and field results. *Org. Chem.*, 30, 739-753.
- Brand W.A. **1995**. Precon: A fully automated interface for the pre-GC concentration of trace gases in air for isotopic analysis. *Isotopes Environ. Health Stud.*, 31, 277-284.
- Brenna, J.T., Corso T.N., Tobias H.J. and Caimi R.J. **1997**. High-precision continuous-flow isotope ratio mass spectrometry. *Mass Spectrom. Rev.*, 16, 227-258.
- Coplen, T.B. **1994**. Reporting of stable hydrogen, carbon, and oxygen isotopic abundances. *Pure Appl. Chem.*, 66, 273-276.
- Cordella, C., Moussa I., Martel A.-C., Sbirrazzuoli N. and Lizzani-Cuvelier L. **2002**. Recent development in food characterization and adulteration detection : Technique-oriented perspectives. *J. Agri. Food Chem.*, 50, 1751-1764.
- Eustache, H. and Histi G. **1981**. Separation of aqueous organic mixtures by pervaporation and analysis by mass spectrometry or a coupled gas chromatograph-mass spectrometer. *J. Membr. Sci.*, 8, 105-114.
- Ferreira, B.S., van Keulen F. and da Fonseca M.M.R. **2002**. A microporous membrane interface for the monitoring of dissolved gaseous and volatile compounds by on-line mass spectrometry. *J. Membr. Sci.*, 208, 49-56.
- Fink, K., Richling E., Heckel F. and Schreier P. **2004**. Determination of  $^2\text{H}/^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotope ratios of (*E*)-methyl cinnamate from different sources using isotope ratio mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, 52, 3065-3068.
- Fisher, R., Lowry D., Wilkin O., Sriskantharajah S. and Nisbet E.G. **2006**. High-precision, automated stable isotope analysis of atmospheric methane and carbon dioxide using continuous-flow isotope-ratio mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 20, 200-208.
- Goupry, S., Rochut N., Robins R.J. and Gentil E. **2000**. Evaluation of solid-phase microextraction for the isotopic analysis of volatile compounds produced during fermentation by lactic acid bacteria. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 2222-2227.
- Gross, S. and Glaser B. **2004**. Minimization of carbon addition during derivatization of monosaccharides for compound-specific  $\delta^{13}\text{C}$  analysis in environmental research. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 18, 2753-2764.
- Grutter, M., Flores E., Andraca-Ayala G. and Baez A. **2005**. Formaldehyde levels in downtown Mexico city during 2003. *Atmos. Environ.*, 39, 1027-1034.
- Hunkeler, D. and Aravena R. **2000**. Determination of compound-specific carbon isotope ratios of chlorinated methanes, ethanes, and ethenes in aqueous samples. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2839-2844.
- Hunkeler, D., Butler B.J., Aravena R. and Barker J.F. **2001**. Monitoring biodegradation of methyl *tert*-butyl ether (MTBE) using compound-specific carbon isotope analysis. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 676-681.
- Johnson, B.J. and Dawson G.A. **1990**. Collection of formaldehyde from clean air for carbon isotopic analysis. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 898-902.

Maurer G. **1986**. Vapor-liquid equilibrium of formaldehyde-and water-containing multicomponent mixtures. *AIChE Journal*, 32, 932-948.

Meier-Augenstein, W., Watt P.W. and Langhans C.-D. **1996**. Influence of gas chromatographic parameters on measurement of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotope ratios by gas-liquid chromatography-combustion isotope ratio mass spectrometry. *J. Chromatogr.*, A752, 233-241.

Merritt, D.A. and Hayes J.M. **1994**. Factors controlling precision and accuracy in isotope-ratio monitoring mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 66, 2336-2347.

Rice, A.L. and Quay P.D. **2006**. Isotopic analysis of atmospheric formaldehyde by gas chromatography isotope ratio mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 78, 6320-6326.

Rieley, G. **1994**, Derivatization of organic compounds prior to gas chromatographic-combustion-isotope ratio mass spectrometric analysis : identification of isotope fractionation processes. *Analyst*, 119, 915-919.

Schäfer, P., Vital J. and Crespo JG. **2004**. Coupled pervaporation/mass spectrometry for investigating membrane mass transport phenomena. *J. Membr. Sci.*, 241, 197-205.

Schmidt, T.C., Zwank L., Elsner M., Berg M., Meckenstock R.U. and Haderlein S.B. **2004**. Compound-specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments : a critical review of the state of the art, prospects, and future challenges. *Anal. Bioanal. Chem.*, 378, 283-300.

Schmitt, J., Glaser B. and Zech W. **2003**. Amount-dependant isotopic fractionation during compound-specific isotope analysis. *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 17, 970-977.

She, M. and Hwang S.-T. **2006**. Recovery of key components from real flavor concentrates by pervaporation. *J. Membr., Sci.*, 279, 86-93.

Slater, G.F., Dempster H.S., Lollar B.S. and Ahad J. **1999**. Headspace analysis : A new application for isotopic characterization of dissolved organic contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 33,190-194.

Smallwood, B.J., Philp R.P. and Burgoyne T.W. **2001**. The use of stable isotopes to differentiate specific source markers for MTBE. *Environ. Foren.*, 2, 215-221.

Song, D.L., Conrad M.E., Sorenson K.S. and Alvarez-Cohen L. **2002**. Stable carbon isotope fractionation during enhanced in situ bioremediation of trichloroethene. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2262-2268.

Torn, M.S., Davis S., Bird J.A., Shaw M.R. and Conrad M.E. **2003**. Automated analysis of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios in  $\text{CO}_2$  and dissolved inorganic carbon for ecological and environmental applications. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 17, 2675-2683.

Tremblay, P., Savard M.M. and Paquin R. **2007**. First experimental relationship between transport properties and stable C isotope fractionation during  $\text{CO}_2$  permeation through membranes. *J. Mat. Sci.*, JM5C-6349.

Tremblay, P., Savard M.M., Vermette J. and Paquin R. **2006**. Gas permeability, diffusivity and solubility of nitrogen, helium, methane, carbon dioxide and formaldehyde in dense polymeric membranes using a new on-line permeation apparatus. *J. Membr. Sci.*, 282, 245-256.

Walker F.J. In *Formaldehyde*, Reinhold publishing corporation; New York, **1944**, 393.

Wen, S., Feng Y., Yu Y., Bi X., Wang X., Sheng G., Fu J. and Peng P. **2005**. Development of a compound-specific isotope analysis method for atmospheric formaldehyde and acetaldehyde. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6202-6207.

Wijmans, J.G. and Baker R.W. **1995**. The solution-diffusion model : a review. *J. Membr. Sci.*,107, 1-4.

Yu, Y.X., Wen S., Feng Y.L., Bi X.H., Wang X.M., Peng P.A., Sheng G.Y. and Fu J.M. **2006**. Development of a compound-specific carbon isotope analysis method for atmospheric formaldehyde via NaHSO<sub>3</sub> and cysteamine derivatization. *Anal. Chem.*, 78, 1206-1211.

**Table 1** Isotopic international reference material and isotopic laboratory standards used for the isotopic calibration procedure.

	<b>Name</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math> (‰)</b>
<b>International reference material<sup>a</sup></b>	L-SVEC (Lithium carbonate)	-46.5 ± 0.2
	NBS-19 (Calcium carbonate)	+1.95
	IAEA-CH-6 (Sucrose)	-10.4 ± 0.2
	IAEA-CH-7 (Polyethylene foil)	-31.8 ± 0.2
	IAEA-CO-9 (Barium carbonate)	-47.1 ± 0.2
<b>Laboratory standard</b>	5 $\alpha$ -Androstane, 98 %	-28.8 ± 0.2
	Fluorene, 98 %	-26.9 ± 0.2
	CO <sub>2</sub>	-10.8 ± 0.1
	CO <sub>2</sub>	-41.4 ± 0.1
	Methanol	-46.2 ± 0.3

<sup>a</sup> Purchased from the International Atomic Energy Agency (Vienna, Austria).

**Table 2** Feed formaldehyde  $\delta^{13}\text{C}$  values obtained from aqueous formaldehyde direct injection and aqueous formaldehyde headspace injection of individual unpaired samples.

Injection mode	Direct injection $\text{CH}_2\text{O } \delta^{13}\text{C } (\text{‰})$	Signal intensity (nA)	Headspace injection $\text{CH}_2\text{O } \delta^{13}\text{C } (\text{‰})$	Signal intensity (nA)
S <sup>a</sup>	-50.8	1,7	-50.3	1,2
S	-51.1	5,7	-50.1	3,2
SI <sup>b</sup>	-50.3	3,8	-51.7	2,4
SI	-51.2	2,2	-50.9	2,8
SI	-50.8	2,5	-51.1	2,5
S	-50.2	9,2	-50.9	1,9
S	-51.0	5,8	-50.1	2,0
SI	-51.1	8,4	-50.9	3,1
S	-50.6	3,4	-50.7	3,6
SI	-50.7	4,5	-51.5	2,9
S	-50.8	1,2	-50.1	2,5
S	-51.0	2,2	-50.9	2,1
SI	-51.2	3,2	-51.5	3,3
SI	-51.2	7,5	-50.1	1,6
SI	-50.8	5,6	-50.9	1,8
S	-50.4	4,9	-51.6	3,1
<b>Mean</b>	<b>-50,8</b>		<b>-50,8</b>	
<b>SD</b>	<b>0,3</b>		<b>0,6</b>	
<b>Overall <math>\delta^{13}\text{C } (\text{‰}) : -50.8 \pm 0.4</math></b>				

<sup>a</sup> Split injection mode

<sup>b</sup> Splitless injection mode

**Table 3**  $\delta^{13}\text{C}$  and isotopic fractionation factor,  $\alpha_{\text{feed-permeated}}$ , of permeated  $\text{CO}_2$  previously measured in static dual-inlet IRMS analyses, and currently measured with the MP-GC-C-IRMS.

Static dual-Inlet <sup>a</sup>			MP-GC-C-IRMS	
Permeation $\text{CO}_2$	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\alpha_{\text{feed-permeation}}^b$	Permeation $\text{CO}_2$	$\alpha_{\text{feed-permeation}}^d$
	-41.8	1.0004	-11.9	1.0012
	-42.5	1.0012	-11.3	1.0005
	-42.2	1.0009	-11.5	1.0007
	-42.3	1.0010	-10.9	1.0002
	-42.0	1.0006	-11.6	1.0008
	-42.1	1.0007	-11.6	1.0008
	-42.0	1.0006	-11.8	1.0011
	-42.2	1.0009	-11.6	1.0008
	-42.2	1.0009	-11.8	1.0010
	-42.4	1.0011	-12.0	1.0012
	-42.1	1.0008	-12.0	1.0012
	-42.2	1.0009	-11.9	1.0011
	-41.9	1.0006	-12.1	1.0013
	-42.6	1.0012	-11.2	1.0004
	-41.6	1.0002	-11.7	1.0009
	-42.2	1.0009	-11.9	1.0011
	-42.4	1.0011	-11.9	1.0010
	-42.2	1.0009	-12.0	1.0010
	-12.0	1.0012	-11.4	1.0010
	-11.5	1.0007	-11.4	1.0010
	-11.6	1.0008	-11.1	1.0000
<b>Mean</b>	<b>-42.2</b>	<b>1.0008</b>	<b>-11.7</b>	<b>1.0009</b>
<b>SD</b>	<b>0.2</b>	<b>0.0002</b>	<b>0.3</b>	<b>0.0003</b>
<b>Mean</b>	<b>-11.7</b>	<b>1.0009</b>		
<b>SD</b>	<b>0.3</b>	<b>0.0003</b>		

<sup>a</sup> Samples with  $\delta^{13}\text{C}$  of  $-42.2 \pm 0.2$  ‰ from Tremblay et al. [2007], and samples with  $\delta^{13}\text{C}$  of  $-11.7 \pm 0.3$  ‰ from this study.

<sup>b</sup>  $\alpha_{\text{feed-permeated}} = [(1000 + \delta^{13}\text{C}_{\text{feed}}) / (1000 + \delta^{13}\text{C}_{\text{permeated}})]$ .

<sup>c</sup> Feed  $\text{CO}_2$   $\delta^{13}\text{C} = -41.4 \pm 0.1$  ‰ and  $-10.8 \pm 0.1$  ‰.

<sup>d</sup> Feed  $\text{CO}_2$   $\delta^{13}\text{C} = -10.8 \pm 0.1$  ‰.

**Table 4** Formaldehyde  $\delta^{13}\text{C}$  values obtained from MP-GC-C-IRMS with two different trapping times.

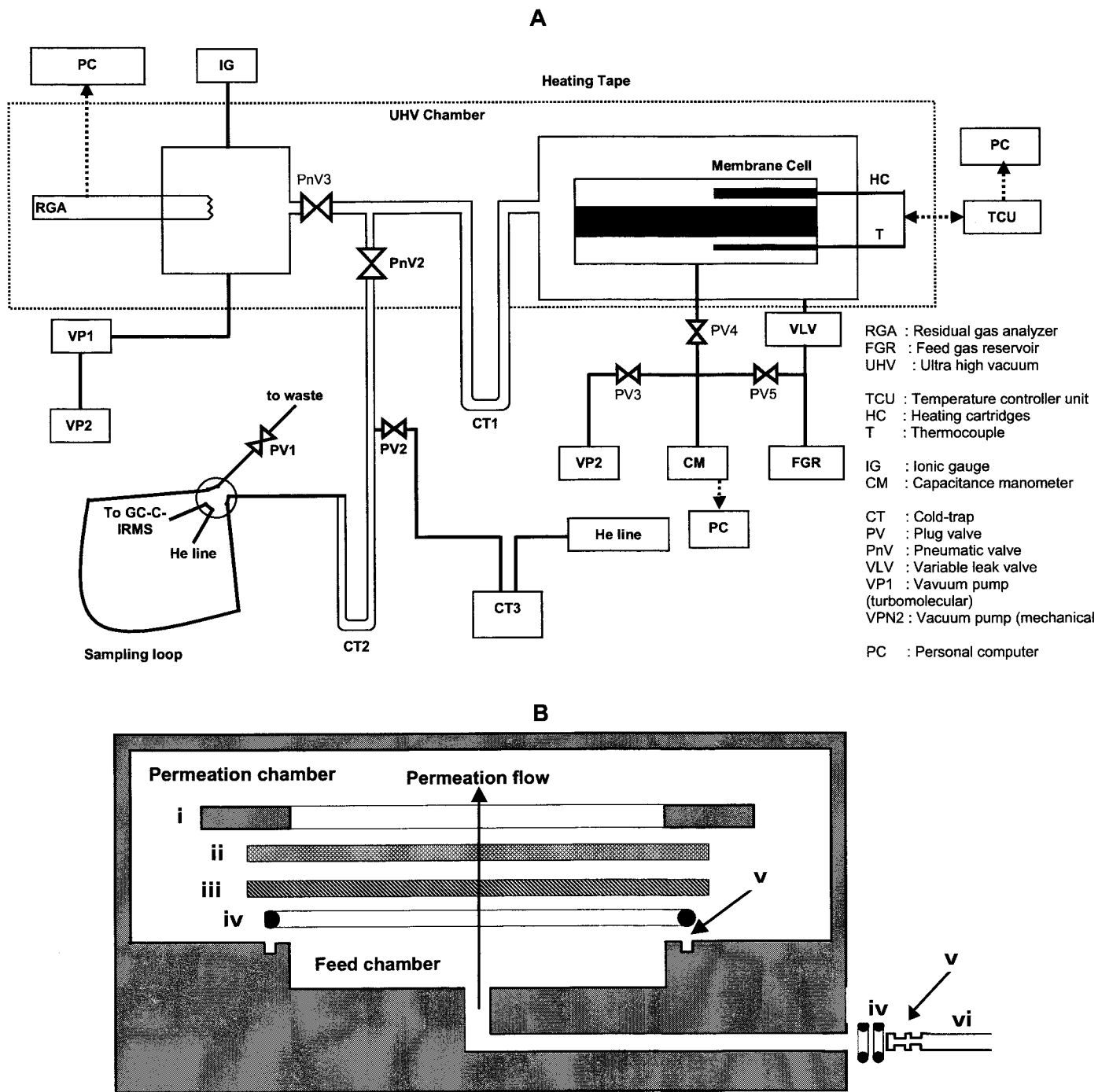
Permeated Amount extracted ( $\mu\text{g}$ ) <sup>a</sup>	Permeated $\text{CH}_2\text{O}$ $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\alpha_{\text{feed-permeation}}$
5.3 (60 min.)	-52.7	1.0019
	-53.1	1.0023
	-53.2	1.0026
	-53.5	1.0028
	-53.8	1.0031
2.7 (30 min.)	-52.8	1.0021
	-52.9	1.0022
	-53.4	1.0027
	-53.7	1.0029
	-53.7	1.0030
<b>Mean</b>	<b>-53.3</b>	<b>1.0026</b>
<b>SD</b>	<b>0.4</b>	<b>0.0003</b>

<sup>a</sup> Calculated from P at  $p_0 = 0.7 \times 10^{-4}$  atm.

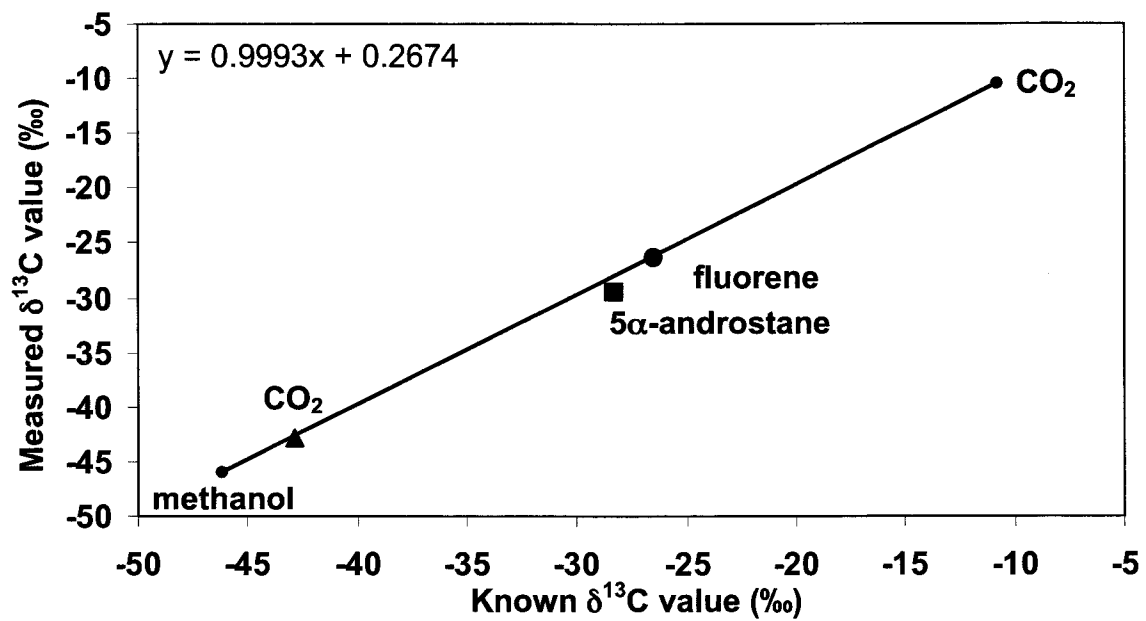
<sup>b</sup> Trapping time: 60 minutes

<sup>c</sup> Trapping time: 30 minutes.

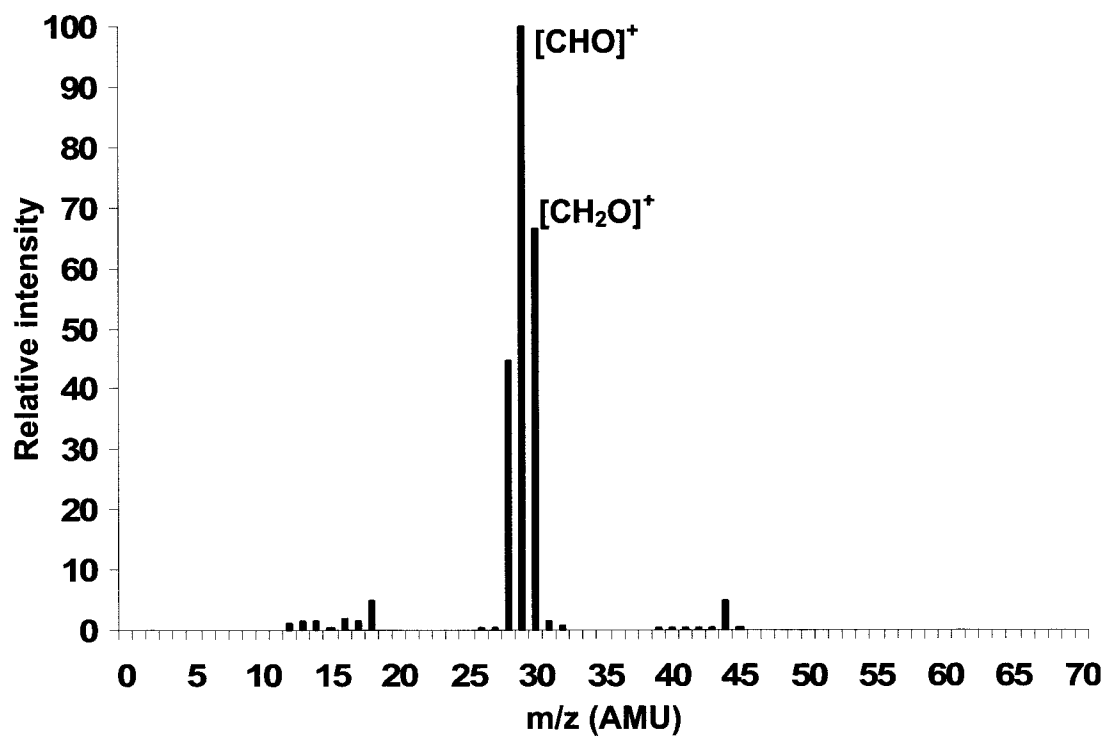




**Figure 1** Schematic representation of the MP-GC-C-IRMS setup in (A), and exploded cross-section of the permeation chamber in (B). i) mechanical support (open surface area of 17.8 cm<sup>2</sup>), ii) grid mesh (60 % transmittance), iii) sheet membrane, iv) O-ring, v) O-ring groove, vi) feed gas entrance (through PV4, above).

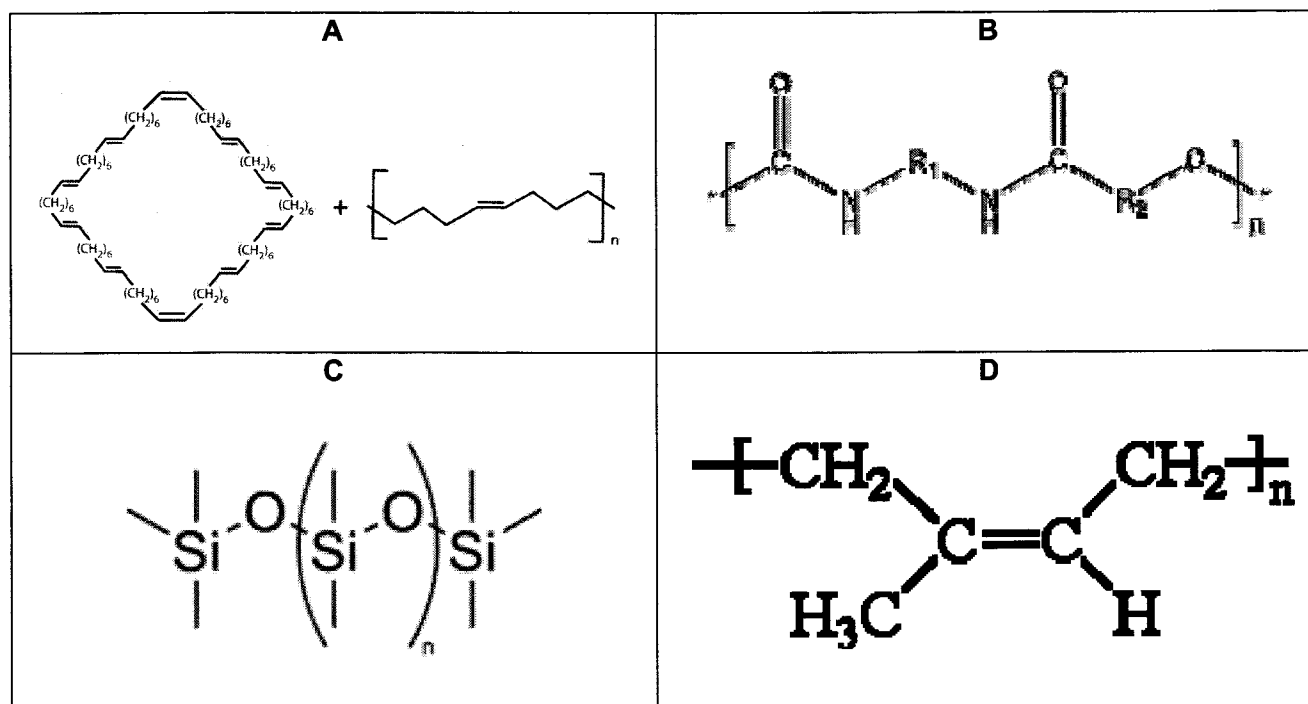


**Figure 2** Example of a typical two-points isotopic calibration curve generated with methanol and  $\text{CO}_2$  (-10.8 ‰) as end-points, and fluorene, 5 $\alpha$ -androstane, and  $\text{CO}_2$  (-42.8 ‰) as check-points.



**Figure 3** Mass spectrum of gaseous formaldehyde.

## ANNEXE 1



**Figure 7** Structure chimique des polymères composant les membranes à l'étude. A) polyoctenamère (PO), B) polyuréthane (PU), C) polydimethylsiloxane (PDMS) et D) polyisoprène (PI).

## ANNEXE 2

### A-2 Description technique des composantes du montage de perméation

#### A-2.1 Système de pompage

Le système de pompage comprend deux pompes à déplacement rotatif dans un liquide lubrifiant scellé. Quoique très efficaces, ces pompes nécessitent l'installation d'une trappe chimique contenant une zéolite permettant l'adsorption des composés organiques provenant de l'huile de lubrification. Ce dispositif minimise les gaz organiques résiduels et évite d'éventuelles contaminations.

Une pompe turbomoléculaire est employée pour maintenir une pression en aval de la membrane variant entre  $10^{-6}$  et  $10^{-10}$  atm. Ce type de pompe ne requiert aucun fluide de lubrification pour son utilisation et ne peut introduire de contamination organique dans le système. La vitesse de pompage est dépendante de la vélocité thermique moyenne des molécules et conséquemment de la masse moléculaire. Ainsi, la vitesse de pompage combinée à la pression partielle du gaz dans l'enceinte à vide permet de calculer les flux de perméation en temps réel (cf. section 3.5, Article 1; Partie II).

#### A-2.2 Technique de mesure du vide (jauges de pression et analyseur de gaz résiduels)

La valeur de la pression de gaz en amont de la membrane est suivie à l'aide d'une jauge de pression à diaphragme avec une précision de 0,5 %. La mesure de la pression est indépendante de la nature du gaz. La mesure de la pression en aval de la membrane est assurée par un analyseur de gaz résiduels, AGR. L'AGR est un spectromètre de masse à source d'ionisation ouverte avec un filtre de masse quadripolaire. Étalonné à l'aide d'une jauge de pressions de type Bayard-Alpert, il permet à la fois une analyse qualitative des espèces présentes à l'intérieur de l'enceinte sous vide et la détermination de leur pression partielle, conduisant ainsi au flux de perméation [Lieszkovzsky, Filippelli et Tilford, 1990]. La procédure d'étalonnage est décrite à la section 3.4 de l'article 1 présentée à la Partie II du document. L'AGR, opéré en continu, permet l'analyse de la pression partielle sur une gamme linéaire

comprise entre  $10^{-10}$  et  $10^{-6}$  atm avec une limite de détection correspondante à  $10^{-9}$  atm [Basford *et al.*, 1993].

### A-2.3 Matériaux et techniques de conception

Le choix des matériaux et des techniques de conception d'un système à vide visant une application instrumentale est d'une grande importance. Le matériau privilégié pour les systèmes à vide est l'acier inoxydable 316. Ce matériau résiste aux conditions prévalant dans une enceinte à vide et ne réagit pas en présence des gaz à l'étude. Les pièces ont été préalablement nettoyées à l'acétone et ont fait l'objet d'un dégazage sous-vide ( $10^{-3}$  atm) pendant 12 heures. Cette étape permet de réduire les gaz résiduels issus des huiles de coupe et autres contaminants organiques pouvant modifier le signal isotopique [Schauer *et al.*, 2003].

En ce qui a trait aux techniques de conception, elles font référence aux techniques de scellage, à la sélection des valves et à l'usinage des diverses pièces de montage. Les joints employés pour la jonction de pièces et de la tubulure dans les zones de vide primaire sont des joints de type Swagelok. Ce type de joint permet l'étanchéité pour le spectre de pression couvrant le vide primaire (0,1 à  $10^{-5}$  atm). À l'endroit de l'enceinte de perméation où règne le haut-vide, deux types de joints sont employés. Des joints en cuivre OFHC (*oxygen free high conductivity*) unissent les pièces métalliques de l'enceinte. Ces joints sont utilisés selon les recommandations de l'organisation internationale de standardisation (ISO) du comité TC 112 [ISO, 2006]. En ce qui a trait au joint de jonction des valves à vide et de la tubulure, des raccords à étanchéité de surface par joint torique sont employés (technologie VCR<sup>®</sup> de Nupro<sup>®</sup>). Finalement, des joints en Viton<sup>®</sup> sont employés pour la jonction de l'entrée des gaz à la chambre de perméation et au niveau de l'étanchéité de la membrane (**Figure 1(2-d)**). Ce type de joint est employé pour sa versatilité. Des calculs d'expansion et de compression ont été effectués avec le logiciel « inPHorm » (version 2.1 de la compagnie Parker) afin d'obtenir les dimensions exactes des gorges devant être usinées pour l'installation des joints. Cette pratique assure le meilleur comportement des joints sous leurs conditions d'opération.

Ces joints ne sont pas entièrement imperméables aux gaz. Toutefois, le taux de perméation des gaz à l'étude au travers du Viton® est inférieur à 0,2 %<sup>11</sup> selon les données de perméation rapportées dans la littérature [Sturn *et al.*, 2004]. Il est important de spécifier que ces joints n'influencent pas l'analyse isotopique des isotopes stables du carbone du CO<sub>2</sub> [Revesz et Coplen, 1991; Schauer *et al.*, 2003].

#### **A-2.4 Grillage de support**

La différence de pression entre l'amont et l'aval de la membrane varie de 3 à 6 ordres de grandeur. Il est donc important d'inclure un support pour la membrane afin de réduire au maximum les déformations pouvant affecter la perméation membranaire [Brier *et al.*, 1990]. Un grillage d'acier inoxydable est employé, puisqu'il est un matériau relativement inerte à basse température [Brier *et al.*, 1990; Johnson *et al.*, 1997]. La surface active de la membrane est corrigée pour compenser l'ombrage créé par le grillage (transmittance de 60 % selon le fabriquant).

#### **A-2.5 Vannes d'étanchéité**

Le système d'introduction des gaz est opéré à l'aide d'un système de vannes à boisseau sphérique ou « Plug valve » (**Figure 1(1-g)**, *cf.* Figures 1, Articles 1 et 2; Partie II). Ces valves, conjointement avec le système de pompage mécanique, permettent d'ajuster la pression de gaz en amont de la membrane sur une plage de 0,01 à 100 atm, avec un taux de fuite maximal de 0,1 mL /min.

#### **A-2.6 Vanne à taux de fuite variable**

Une vanne à taux de fuite variable est employée pour l'étalonnage de l'AGR. Cette vanne, non illustrée à la **Figure 2**, permet d'introduire de l'azote dans l'enceinte où prévalent des conditions de haut-vide. Avec un contrôle de fuite de 10<sup>-13</sup> atm l / sec, la pression partielle d'azote dans le système peut être ajustée avec une très grande précision, à des pressions variant entre 1 et 10<sup>-13</sup> atm.

---

<sup>11</sup> La perméation de N<sub>2</sub>, du CO<sub>2</sub> et de He à travers du Viton® est inférieure par un facteur minimal de 10 à celle du polyuréthane. Cette membrane est celle qui présente les plus faibles taux de perméation parmi les membranes étudiées (*cf.* Table 5; Article 1; Partie 2). De plus, le rapport de la surface de travail de la membrane à celle du joint de Viton est de 50. Le facteur de perméation entre la membrane de PU et celle du joint de Viton est donc au minimum de 500.

## Références

Basford, J.A., M.D. Boeckmann, R.E. Ellefson, A.R. Filippelli, D.H. Holkeboer, L. Lieszkovszky, C.M. Stupak. **1993**. Recommended practices for calibration of mass spectrometers for partial pressure analysis, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 11, A22-A40.

Bier, M.E., T. Kotiaho, R.G. Cooks. **1990**. Direct insertion membrane probe for selective introduction of organic compounds into a mass spectrometer. *Anal. Chim. Acta.*, 231, 175-190.

International Standardization Organization, **2006**, site internet :  
<http://www.iso.org/iso/en/stdsdevelopment/tc/tclist/TechnicalCommitteeDetailPage.TechnicalCommitteeDetail?COMMID=3114>

Johnson, R.C., K. Koch, N. Kasthurikrishnan, W. Plass, J.S. Patrick et R.G. Cooks. **1997**. An evaluation of low vapor pressure liquids for membrane introduction mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.*, 32, 1299-1304.

Lieszkovszky, L., A.R. Filippelli, C.R. Tilford. **1990**. Metrological characteristics of a group of quadrupole partial pressure analyzers, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8, 3838-3854.

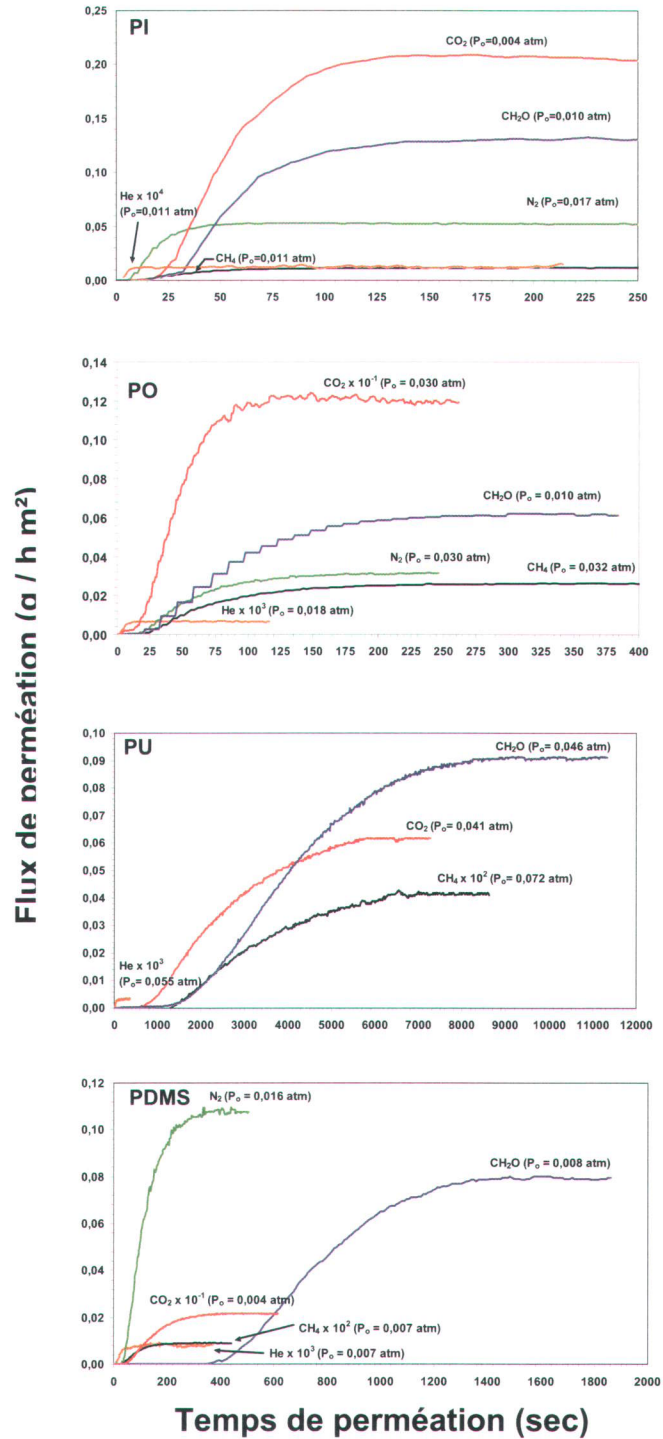
Revesz, K., T.B. Coplen. **1991**. Caution on the use of Viton<sup>®</sup> or FETFE<sup>®</sup> o-rings in carbon dioxide sample containers for  $\delta^{18}\text{O}$  analysis. *Chem. Geol.*, 86, 259-261.

Schauer, A.J., C.-T. Lai, D.R. Bowling, J.R. Ehleringer. **2003**. An automated sampler for collection of atmospheric trace gas samples for stable isotope analyses. *Agric. For. Meteorol.*, 118, 113-124.

Sturm, P., M. Leuenberger, C. Sirignano, R.E.M. Neubert, H.A.J. Meijer, R. Langenfelds, W.A. Brand, Y. Tohjima. **2004**. Permeation of atmospheric gases through polymer O-rings used in flasks for air sampling. *J. Geophys. Res.*, 109, D04309.

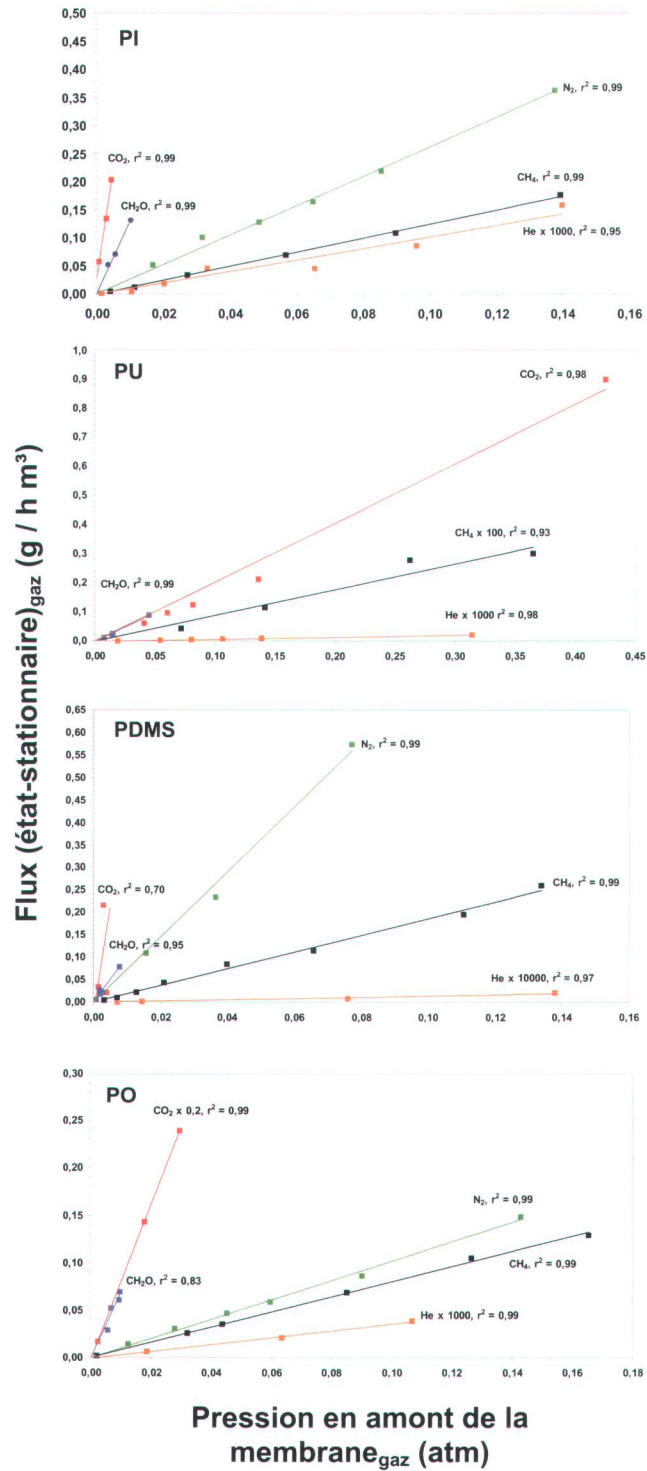


## ANNEXE 3



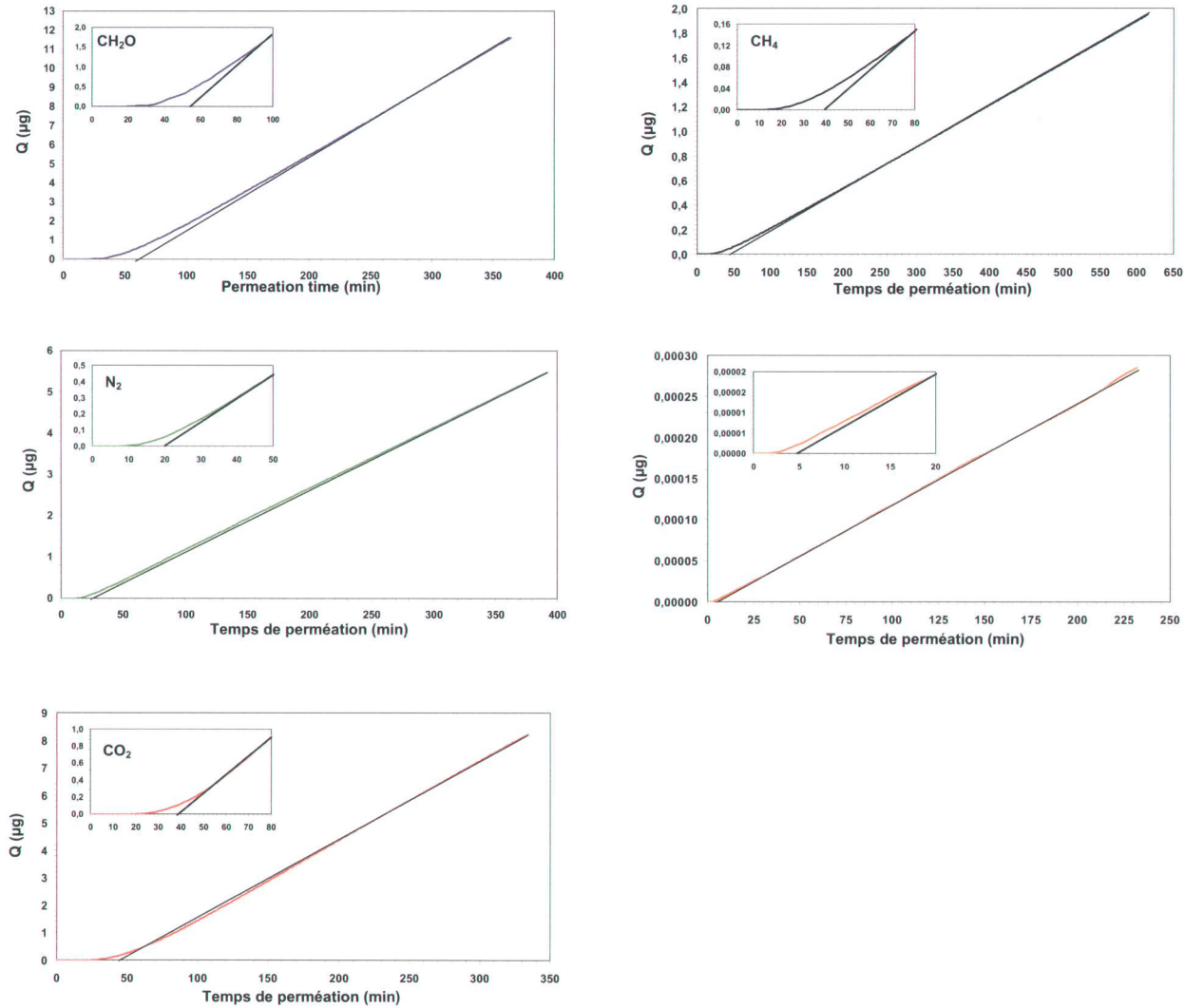
**Figure 8** Flux de perméation en fonction du temps de perméation pour l'ensemble des systèmes gaz-membrane à diverses pressions de gaz en amont de la membrane.

## ANNEXE 4



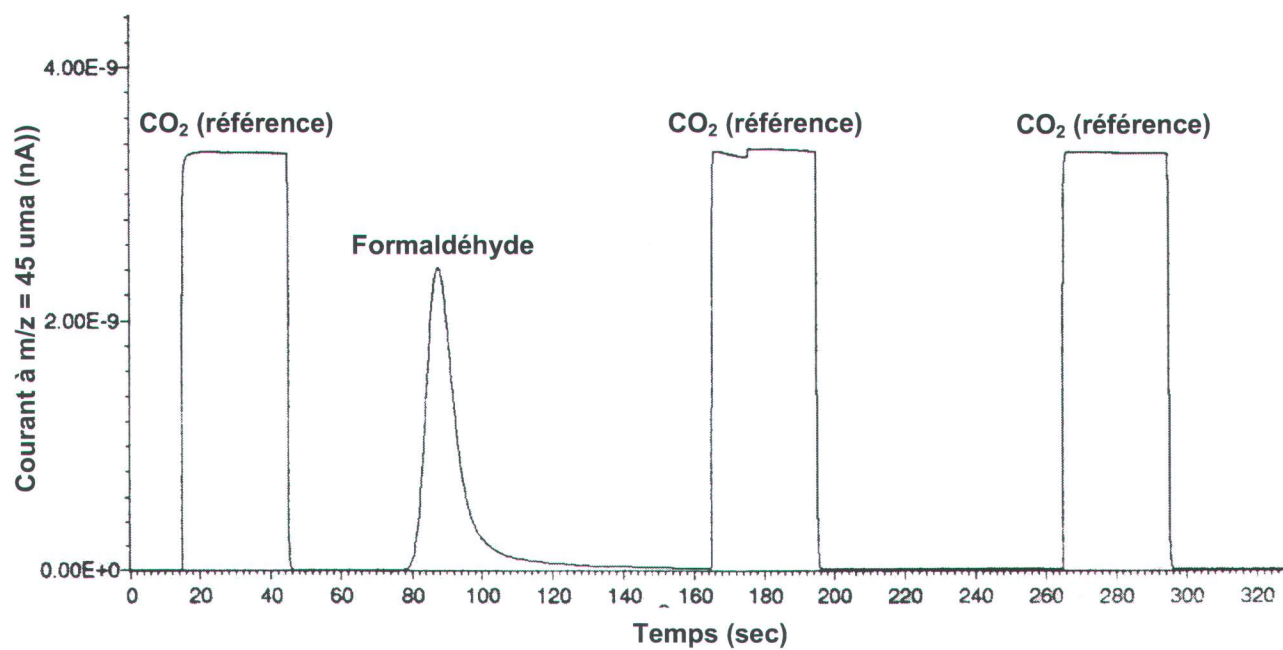
**Figure 9** Dépendance du flux de perméation en fonction de la pression de gaz en amont de la membrane pour l'ensemble des systèmes gaz-membrane.

## ANNEXE 5



**Figure 10** Quantité de pénétrant en aval de la membrane en fonction du temps de perméation au travers de la membrane de PI du CH<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et He respectivement à des pressions en amont de la membrane de 0,010, 0,017, 0,004, 0,011 et 0,011 atm.

## ANNEXE 6



**Figure 11** Signal d'intensité au rapport  $m/z$  de 45 uma d'un échantillon de formaldéhyde à la suite de son analyse à l'aide du montage de PM-CG-C-SMRI.