

La spectrométrie de masse à rapport isotopique

But:

Déterminer les rapports des isotopes stables des éléments légers (H, C, N, O, S, gaz rares etc) car donnent une information sur l'origine de la matière et sa formation

J. Savarino, N. Caillon, X. Fain J. Chappellaz J. Jaffrezo (LGGE)
E. Kerstel, D. Romanini (LiPhys)
J-C Clément (LECA)
L. Charlet (ISTerre)

Point de contact: joel.savarino@ujf-grenoble.fr

Les forces en présence à l'OSUG

Au LGGE (contact J. Chappellaz et J. Savarino)

➤ Deux spectromètres de chez Thermo - MAT 252 et 253

Au LiPhys (contact D. Romanini et E. Kerstel)

➤ Systèmes IR laser en développement

➤ Développeurs : 3 chercheurs, 1 Pr, 1 IR

➤ Laboratoires: LECA, ISTerre, LGGE

L' échelle delta

➤ Exemple des isotopes de l' oxygène: ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O

Abondance moyenne sur Terre:

^{16}O : 99.762 %

^{17}O : 0.038 %

^{18}O : 0.200 %

➤ Mesure des variations des rapports sur échelle δ

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{ech}} / \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{std}} - 1$$

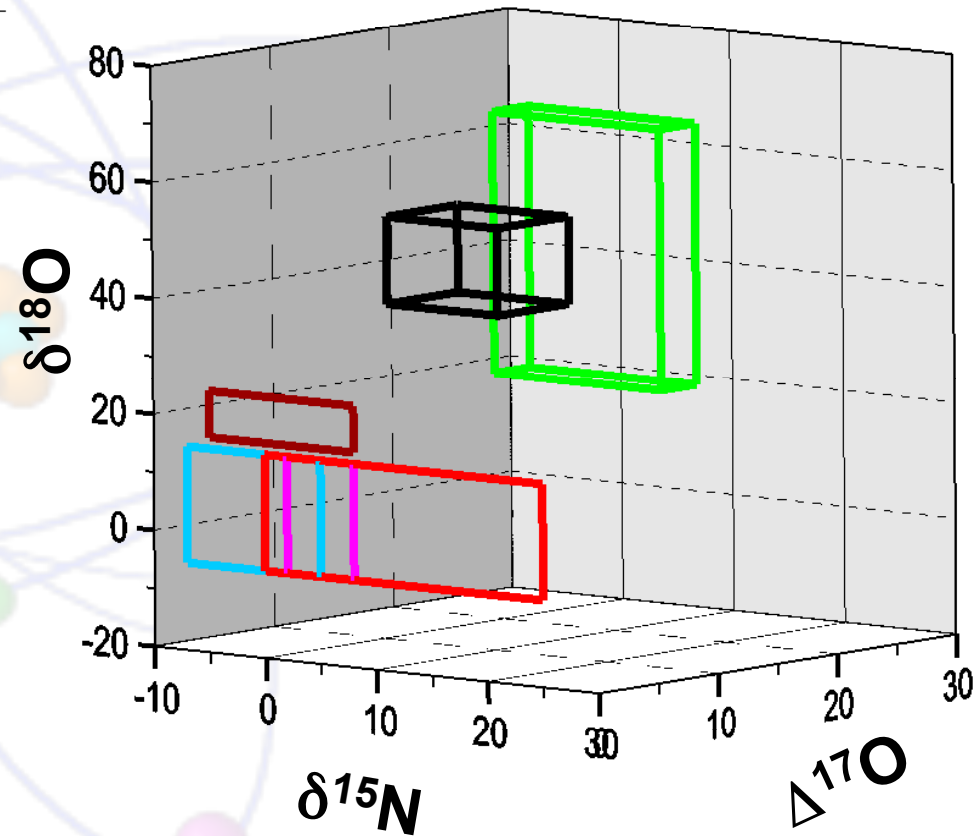
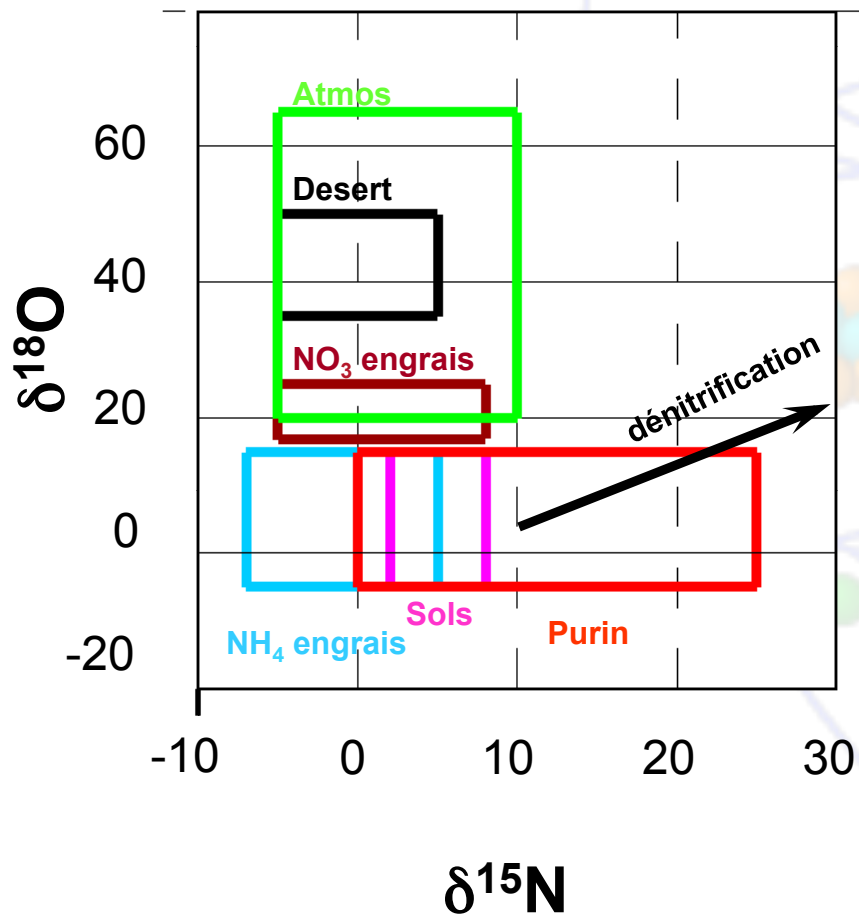
Différence 0.2001 et 0.2000 \rightarrow 0.5 ‰

Attention: on ne mesure les abondances absolues (peu d'intérêt) mais les enrichissements ou appauvrissements par rapport à une référence internationale \rightarrow mesure bien plus précise

Les meilleurs précisions atteignent aujourd' hui 0.01 ‰

Diagramme multi-isotopes du nitrate

(Kendall et al.)



Les techniques

Deux méthodes existent aujourd'hui

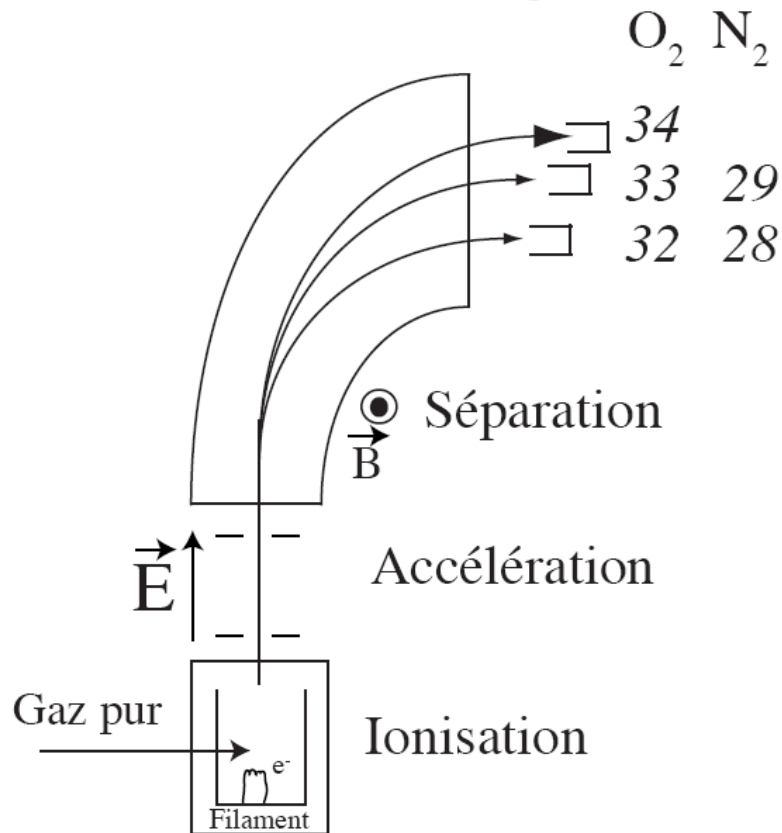
➤ La méthode traditionnelle - IRMS

Principe: gaz ionisé, accéléré et séparé en masse selon rapport m/e

➤ La méthode nouvelle – CRDS/OF-CEAS

Principe: spectroscopie IR d'absorption, cavité à haute réflectivité, mesure basée soit sur les transitions rovibrationnelles, soit sur le temps de parcours, caractéristiques de l'absorption

IRMS - Principe de fonctionnement



1. Échantillon sous forme gazeux
2. Introduction dans la chambre de ionisation
3. Ionisation par impact électronique (1 ion/300 molécules)
4. Accélération des ions
5. Séparation suivant m/e par électro-aimant
6. Mesure des courants ionique (\sim nA au pA) et amplification par cage de faraday

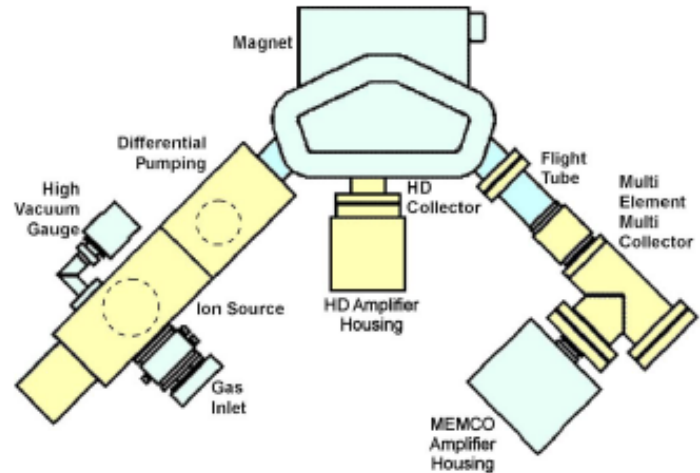
Attention: le gaz utilisé pour la mesure n'est pas forcément l'échantillon

Le Model Thermo Finnigan MAT253



1 m

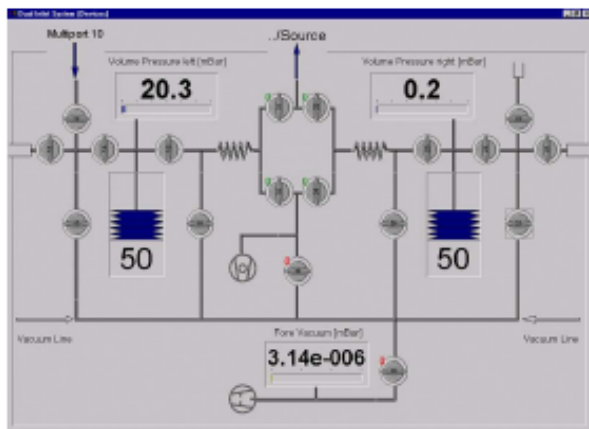
Fig. 2-1 Partial view of the Instrument showing the arrangement of the analyzer



Rappel: libre court moyen ~ 1 m \rightarrow impose un ultra vide $10^{-6} - 10^{-8}$ mbar

Deux principes de fonctionnement pour l'introduction de l'échantillon

Mode Dual-inlet

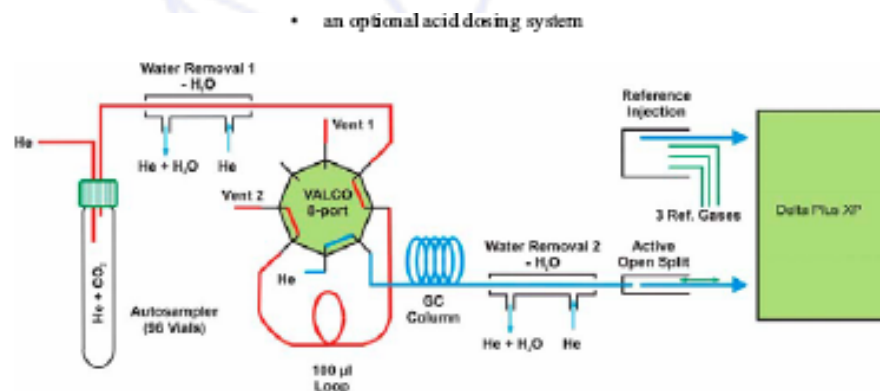


Gaz de travail pur, alternance référence/échantillon

Av: excellente précision (~ 0.01 ‰)

In: pré traitement d'échantillon, long, quantité d'échantillon

Mode flux continu-couplage GC-MS



Gaz de travail pur, alternance référence/échantillon

Av: pré traitement simplifié, faible quantité, automatisme

In: précision (~ 0.5 ‰), one shoot

IRMS – Avantages/Désavantages

Technique de référence

Méthode la plus précise

La mieux développée

Sa versatile

Son coût

Sa technicité

Son encombrement

Équipement disponible à l'OSUG

Finnigan MAT 252



Finnigan MAT 253



➤ Gaz de travail CO_2 ou N_2O → $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

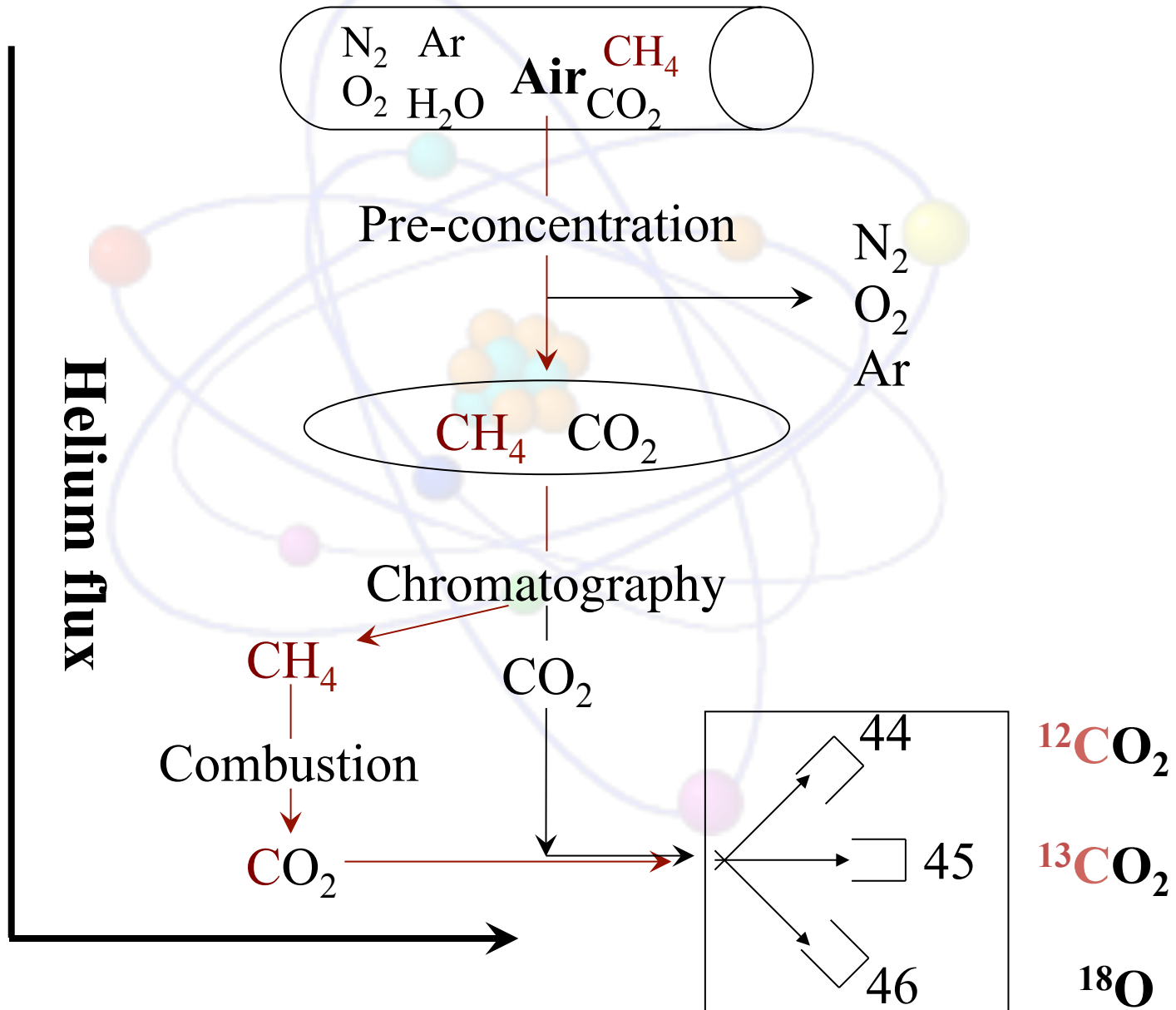
➤ Interface combustion CH_4 → CO_2

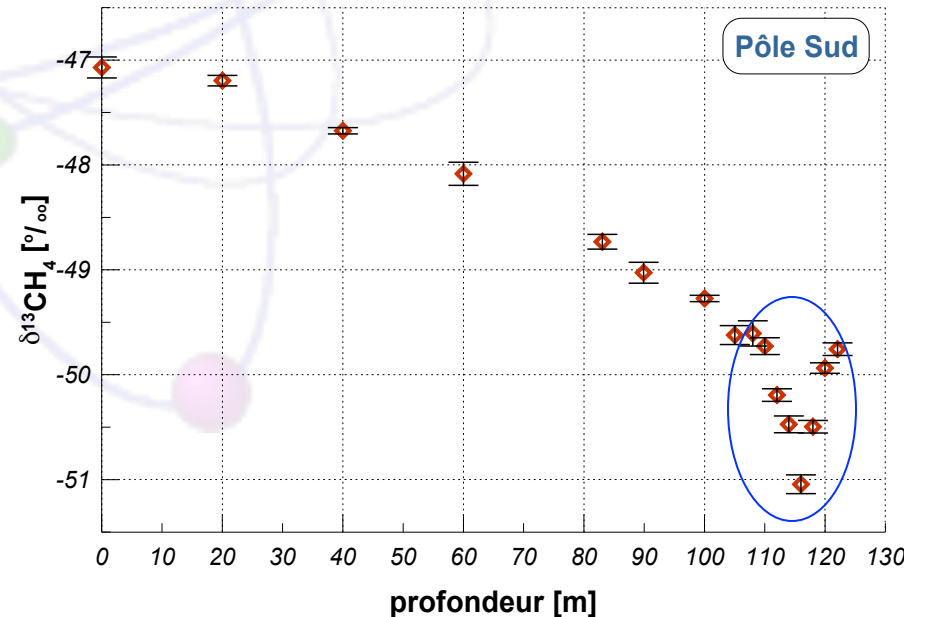
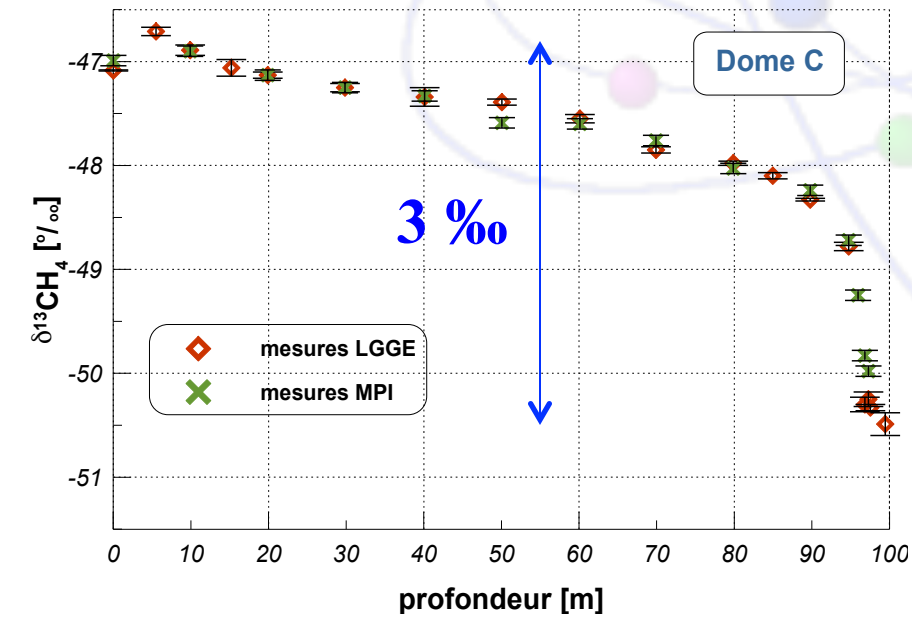
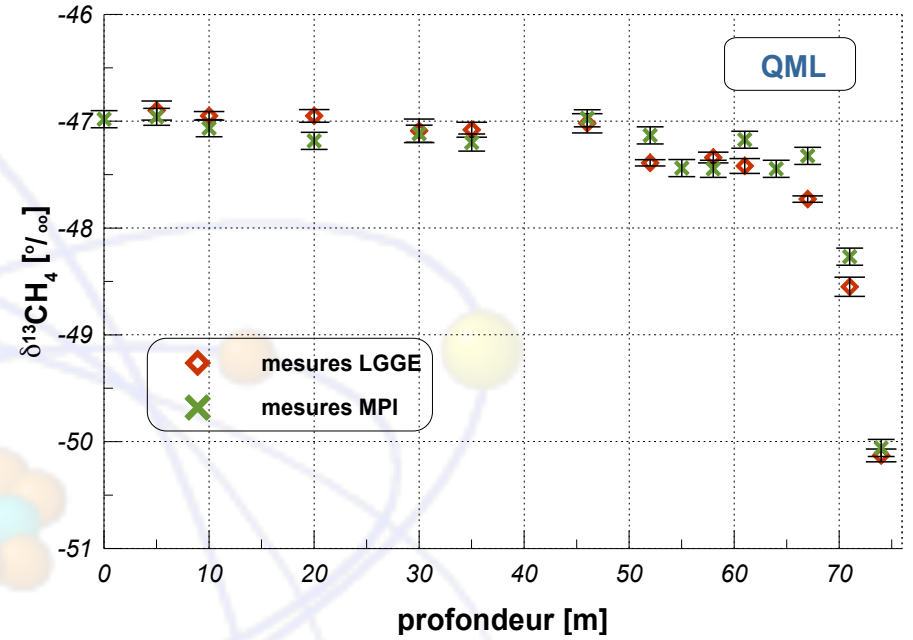
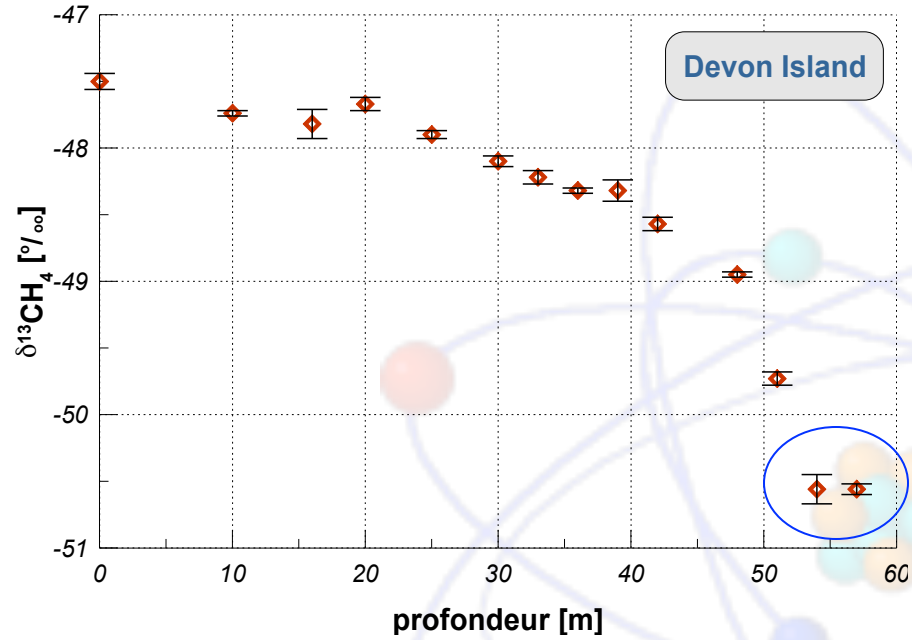
➤ Gaz de travail $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{SO}_2/\text{SF}_6$ → $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}, ^{17}\text{O}/^{16}\text{O})$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$

➤ Interface gas bench & AE

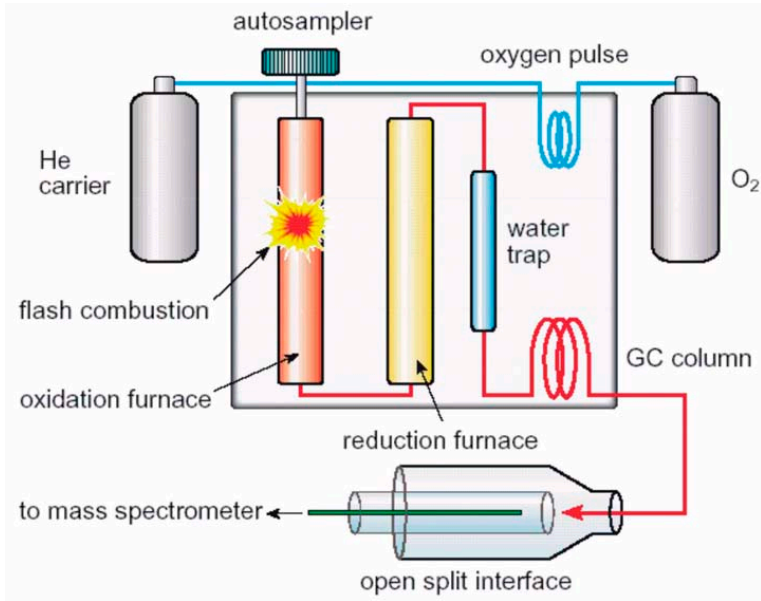
Les deux spectromètres fonctionnent en dual inlet ou flux continu

Principle Analyse CH₄, CO₂





Couplage EA-IRMS



Isotope S et O
Sulfate – 1 umol

Couplage GC-IRMS

Isotope N et O
oxydes d'azote
100 nmol

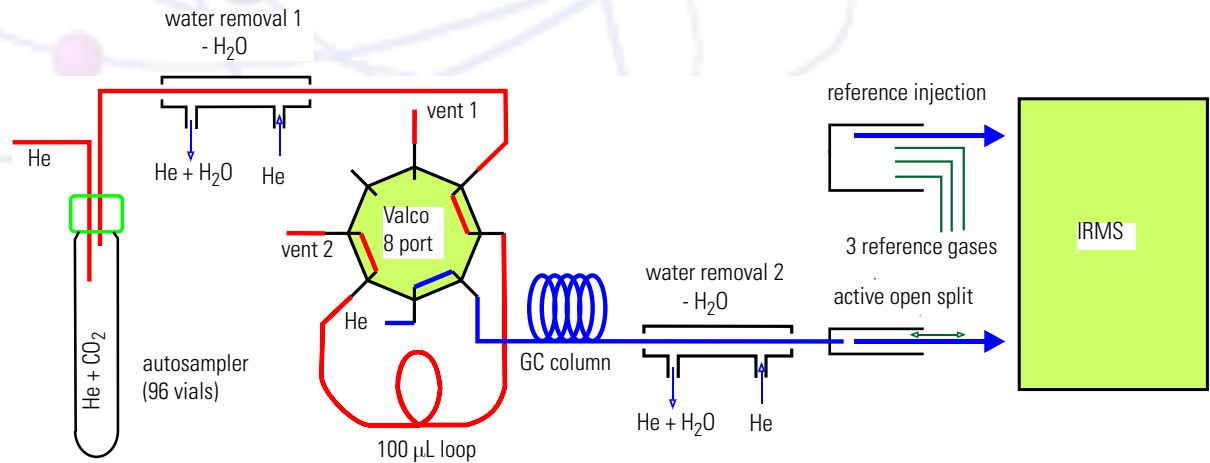
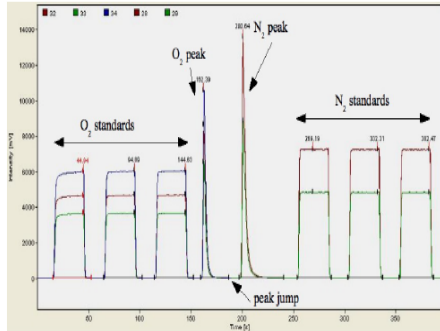


Figure 5-1. Schematic of GasBench II components

$\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{15}\text{N}$



IRMS



GC column



$\text{N}_2 + \text{O}_2$



Open split

Gold catalyze

Ammonium/Nitrate/Nitrite sample
(100 nmol)



He flush

Incubation or reduction



Nitrate \rightarrow N_2O



Etat Actuel

Finnigan MAT 252

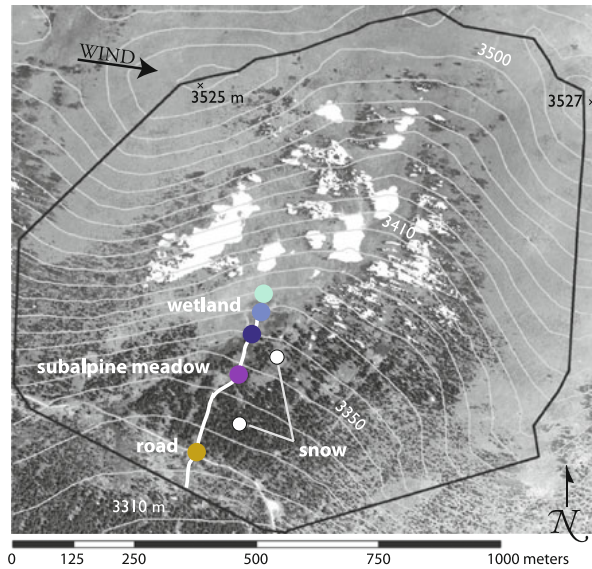
- En standby, vers une reconversion en mesure isotopes N,O
- Mesure de C assurée par laser IR, en cours de développement

Finnigan MAT 253

- Opérationnel pour N, O NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- (2000 éch./an, 150 éch/sem)
- En cours de validation O SO_4^{2-}
- En développement futur isotopie complète de S via SF_6 ou H_2S (Laser)

Niwot Range, Colorado

Darrouzet et al. 2012

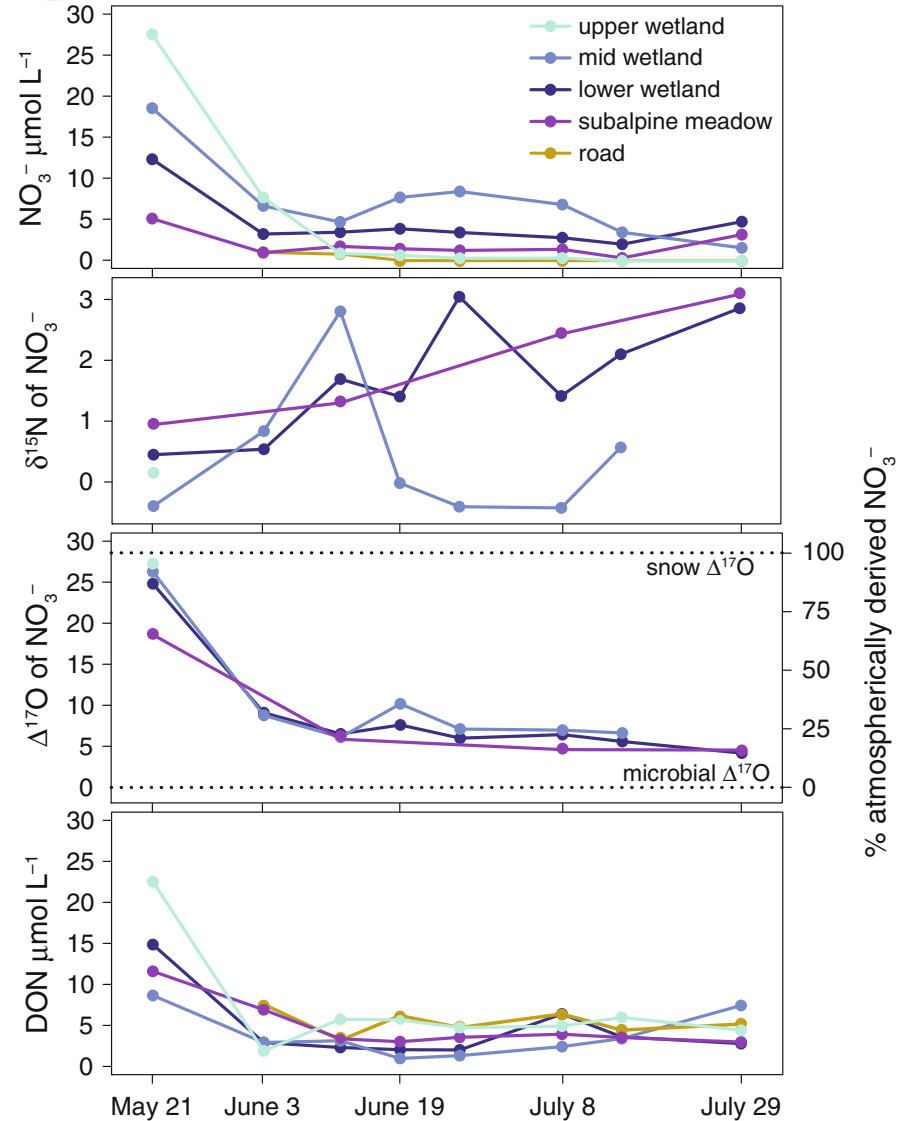


Décharge printanière

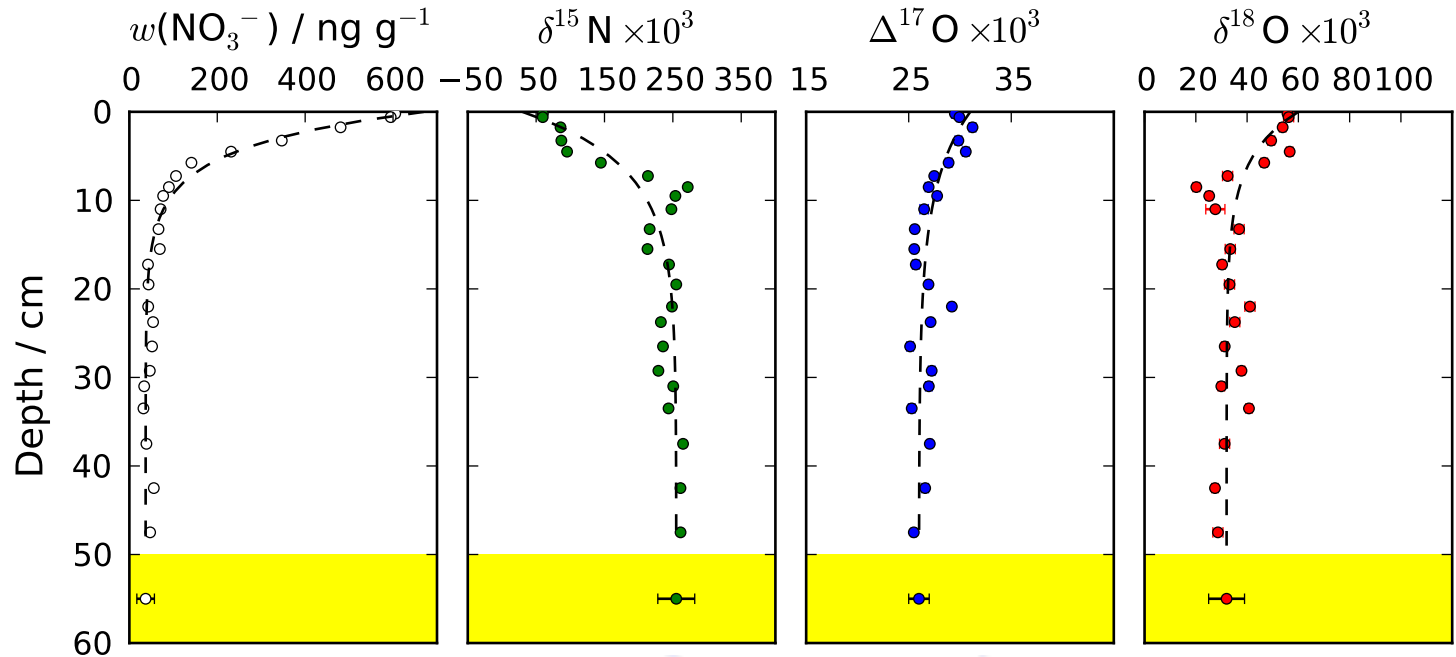


Turnover: 7 j

Steady-state: 17% nitrate atmos.



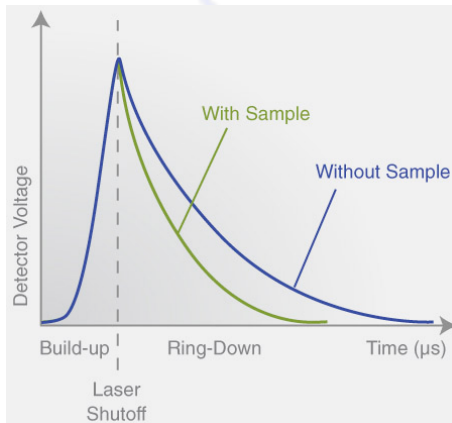
Exemple de résultat $\Delta^{17}\text{O}$, $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate



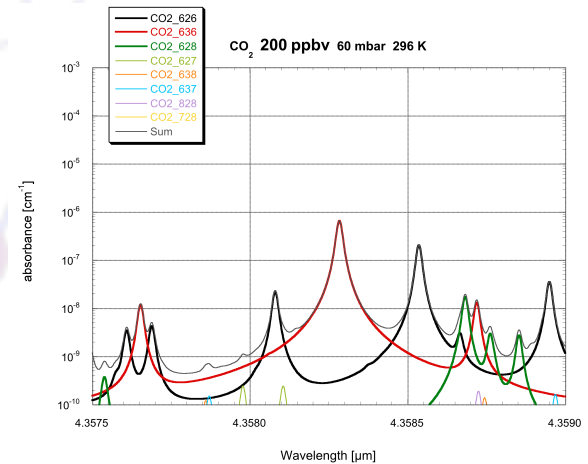
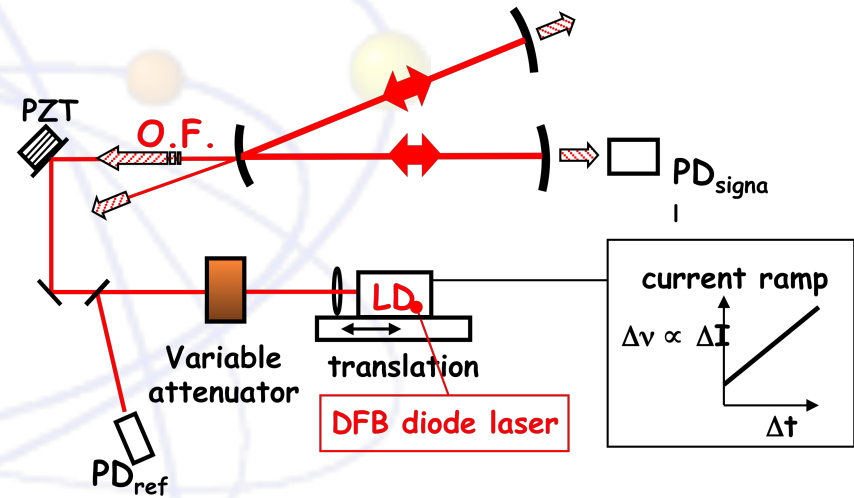
Analyse possible à haute résolution d'un puits de
neige Antarctique sur des concentrations de
l'ordre de 20ng/g

Les Techniques Laser

CRDS



OF-CEAS



CRDS

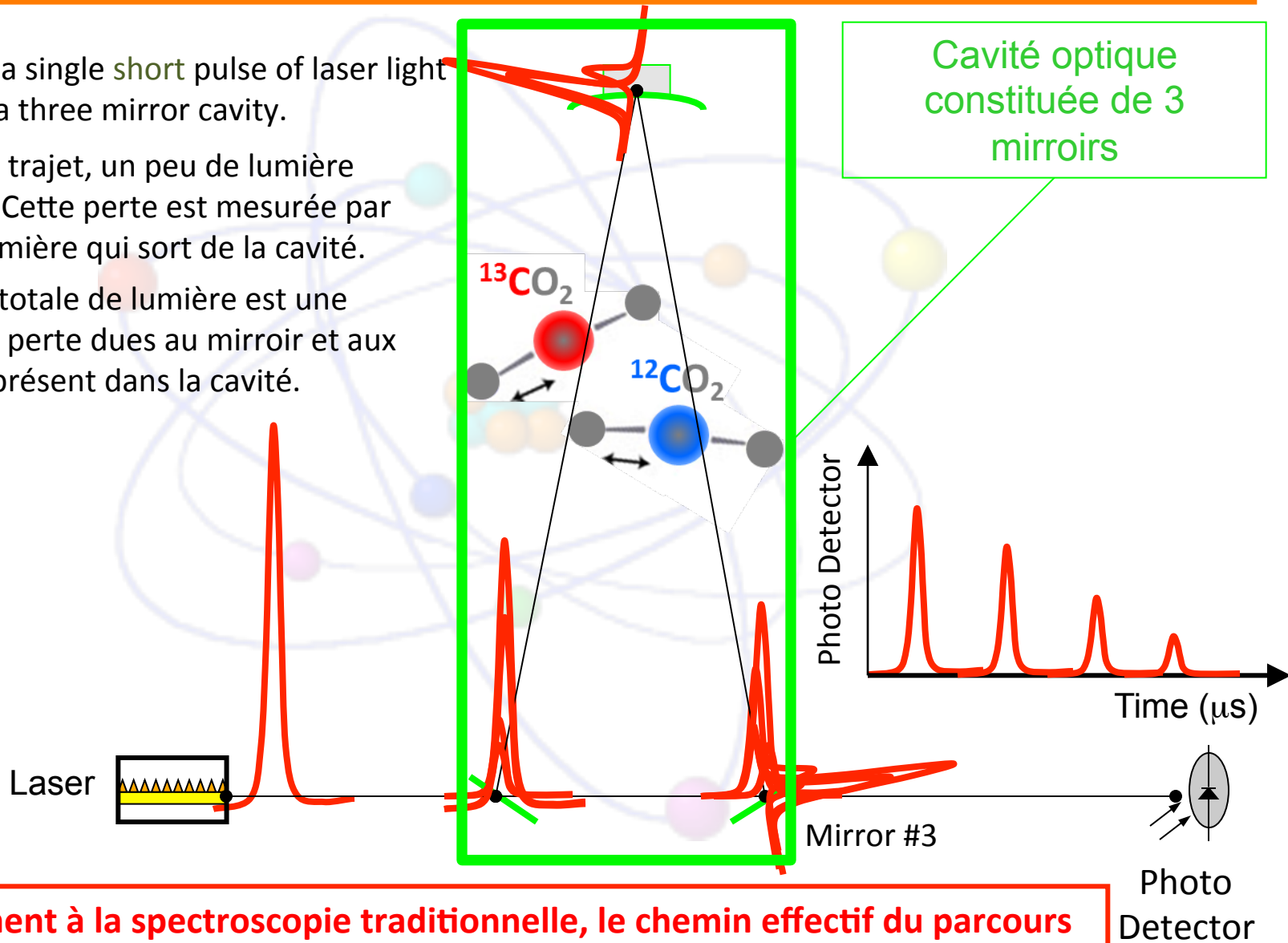


Marché dominé par les fabricants PICARRO et Los Gatos Research (CH_4 , CO_2 , N_2O , H_2O)

Plus beaucoup d'espace pour le développement – Y a qu'à ... sachant que la mesure c'est une chose et l'interprétation une autre

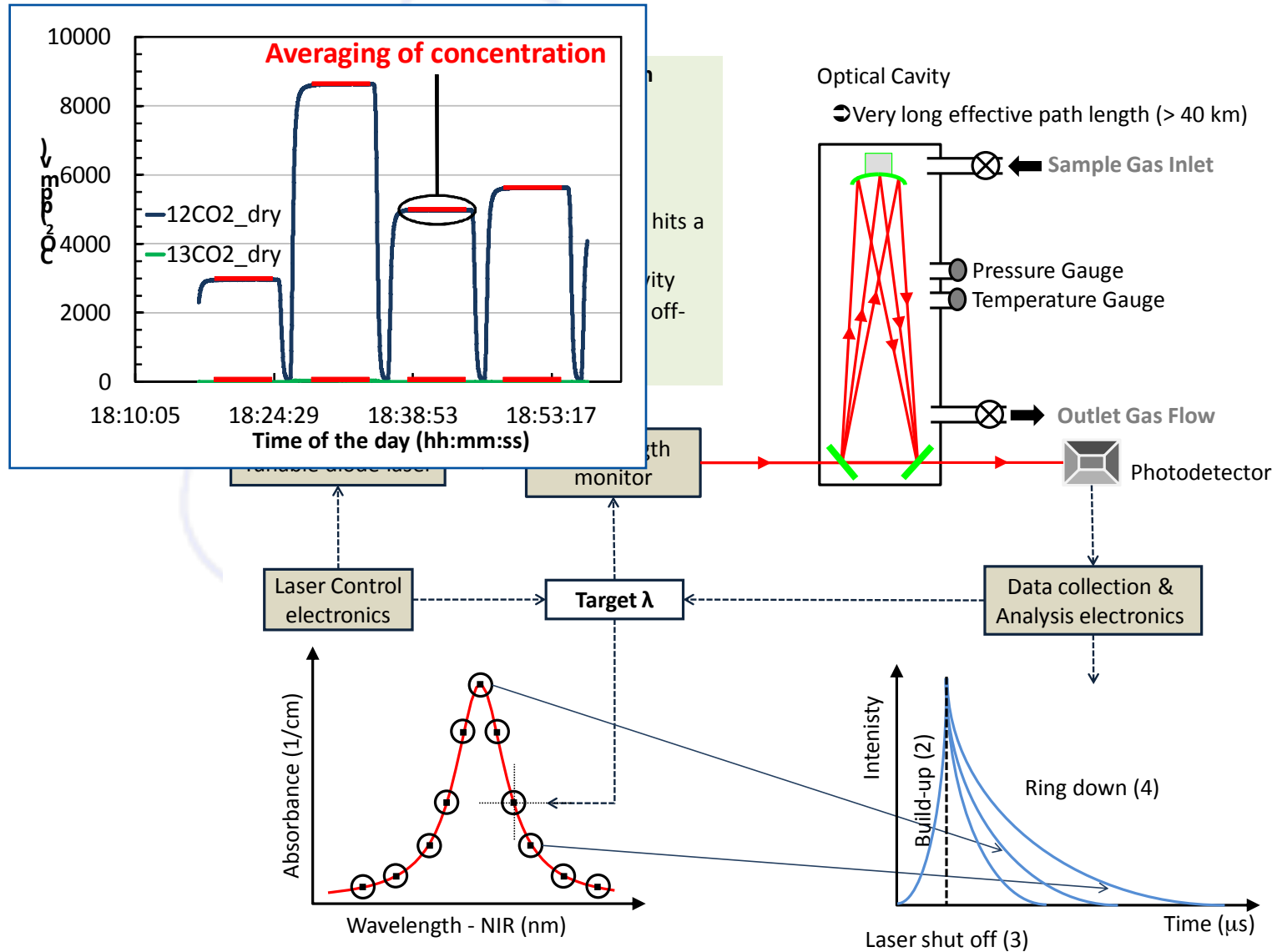
Description

- Consider a single short pulse of laser light entering in a three mirror cavity.
- A chaque trajet, un peu de lumière est perdue. Cette perte est mesurée par le peu de lumière qui sort de la cavité.
- La perte totale de lumière est une fonction de perte dues au miroir et aux absorbant présent dans la cavité.



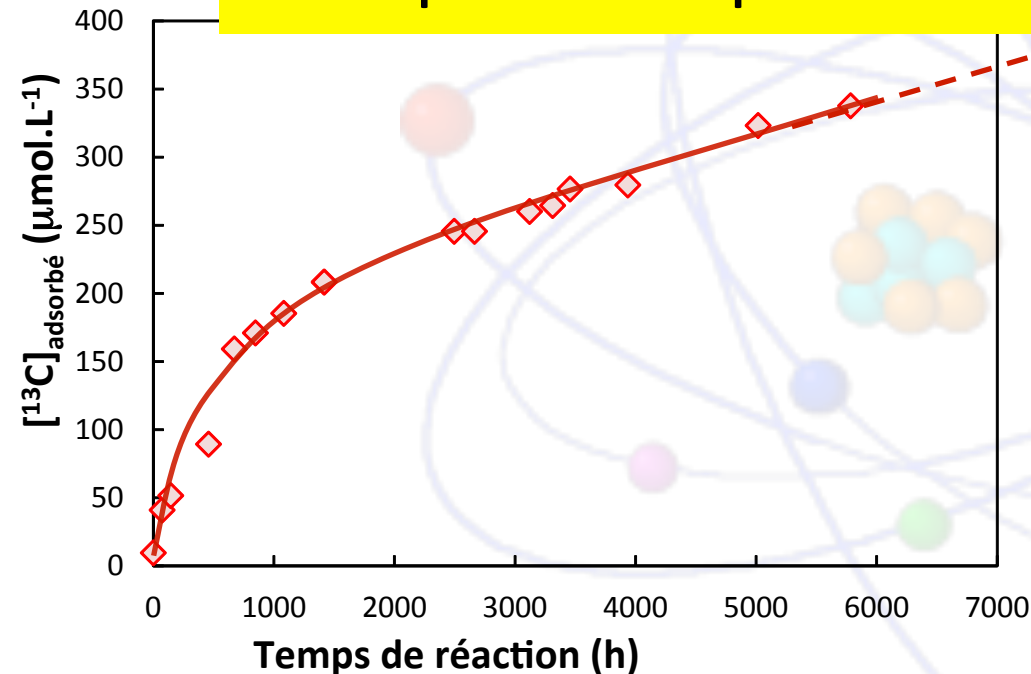
Contrairement à la spectroscopie traditionnelle, le chemin effectif du parcours de la lumière approche ≈ 20 km (un pulse de lumière est réfléchi $\sim 100,000$ fois)

Algorithme d'une mesure isotopique



Une application : l'enrichissement du ^{13}C au cours du temps

Capacité d'adsorption d'une nano-calcite enrichie en ^{12}C



En supposant que la vitesse d'incorporation reste constante pour atteindre :

$-1 \text{ ‰ (i)} < \delta^{13}\text{C} < -19 \text{ ‰ (ii)}$

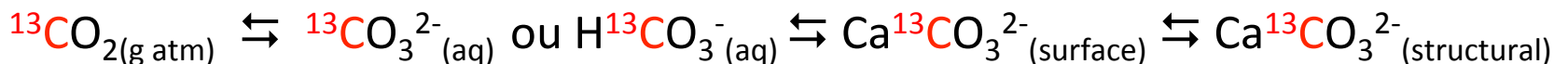
Cette calcite enrichie en ^{12}C aurait la capacité de fixer :

$0,109 < n(^{13}\text{C}) < 0,111$

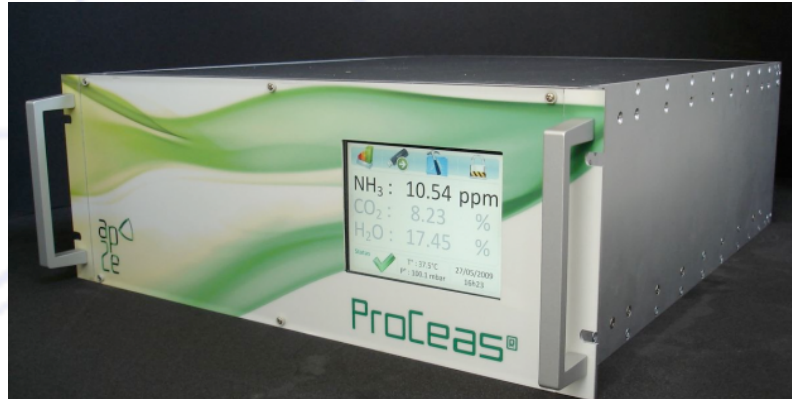
Unité : mmol/g Calcite(*)

✓ On constate une augmentation du $\delta^{13}\text{C}$, c'est-à-dire **une augmentation de la teneur en « ^{13}C » de la calcite.**

✓ Incorporation/fixation du ^{13}C dans la calcite.



OF-CEAS

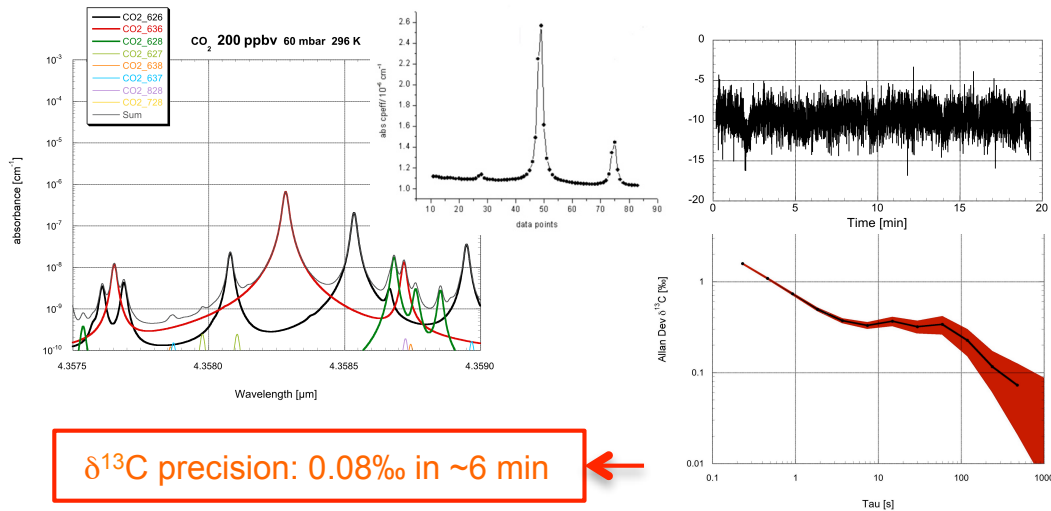


Technique commercialisée par AP2E sous licence UJF/LiPhys

Technique brevetée par D. Romanini

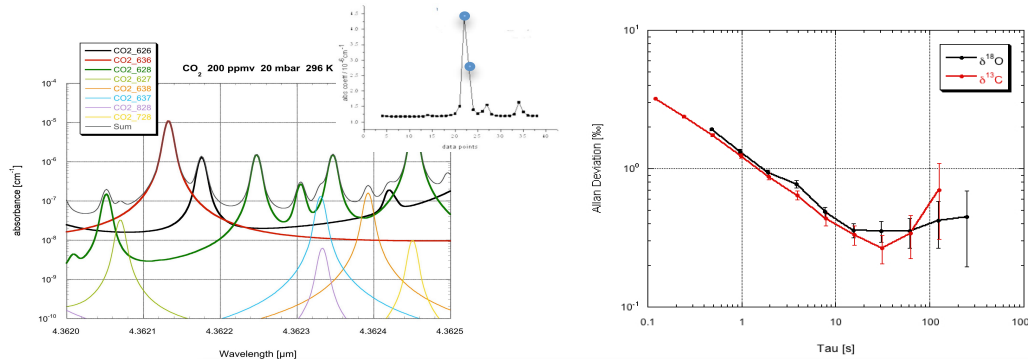
Développement en cours pour isotopes C (CO₂)
Collaboration LiPhys/LGGE

Diluted sample: 200 ppb CO₂ in air: ~10 picomol CO₂



$\delta^{13}\text{C}$ precision: 0.08‰ in ~6 min

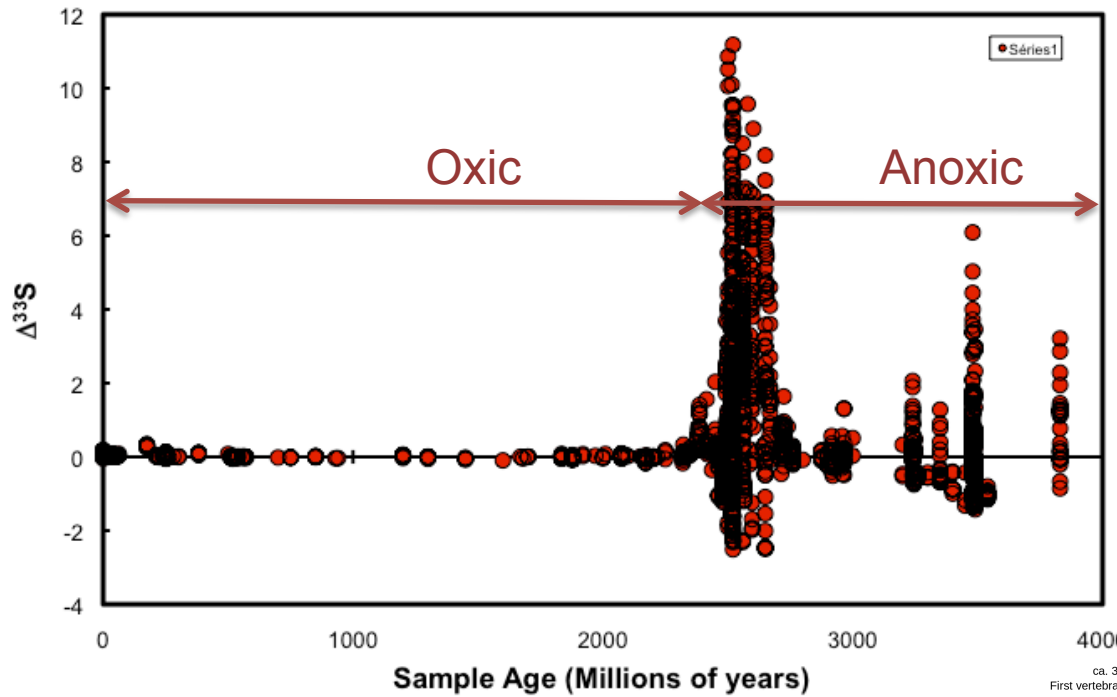
Paleo-atmospheric sample 200 ppm CO₂: ~10 nanomol CO₂



$\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ precisions: 0.3‰ in ~30 s:
pressure is too low, lines too narrow

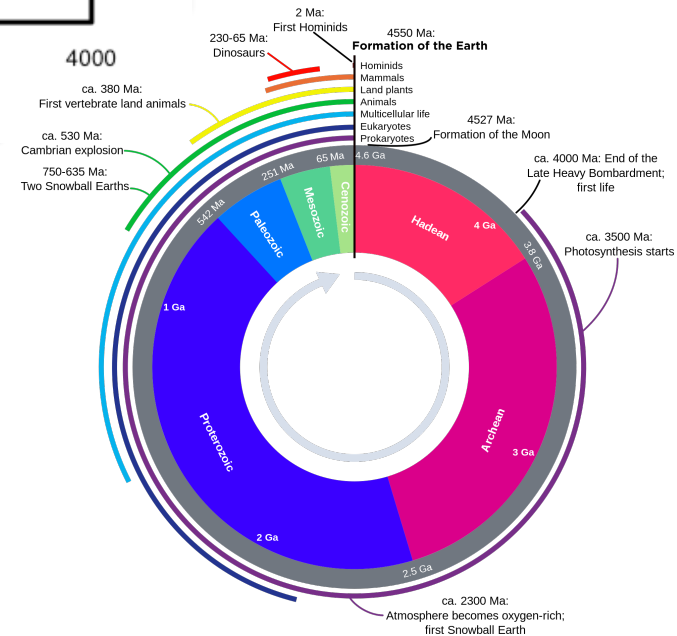
- Work in progress: Stabilization of cavity temperature and mode structure (frequency scale); Lasers at requested wavelengths
- Goal of precision < 0.05‰ on (sub-) nanomol CO₂ samples appears within reach
- Sub-cm resolution on ice-core: many more datapoints, obtained much faster

Why Sulfur Isotopes? ... Cosmochemistry



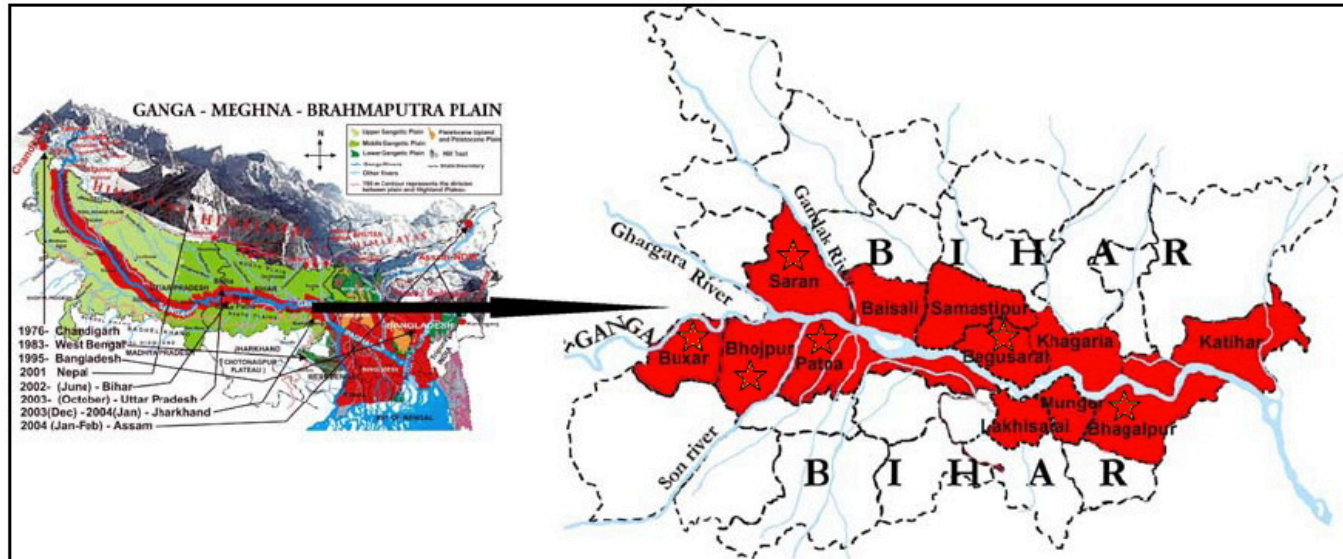
Sulfur isotope anomaly in sedimentary rocks is the only atmospheric indicator of the late oxygenation of Earth's atmosphere:

Anoxic = no ozone = increased UV = SO_2 photolysis



Why Sulfur Isotopes? ... Arsenic pollution

In soils and dams, the bioreduction of sulfate to sulfide (as $H_2S(g)$ and precipitated FeS and pyrite) has led to large amounts of H_2S released in the atmosphere and to the exposure to toxic geogenic arsenic of 60 million people in SE Asia via drinking water.



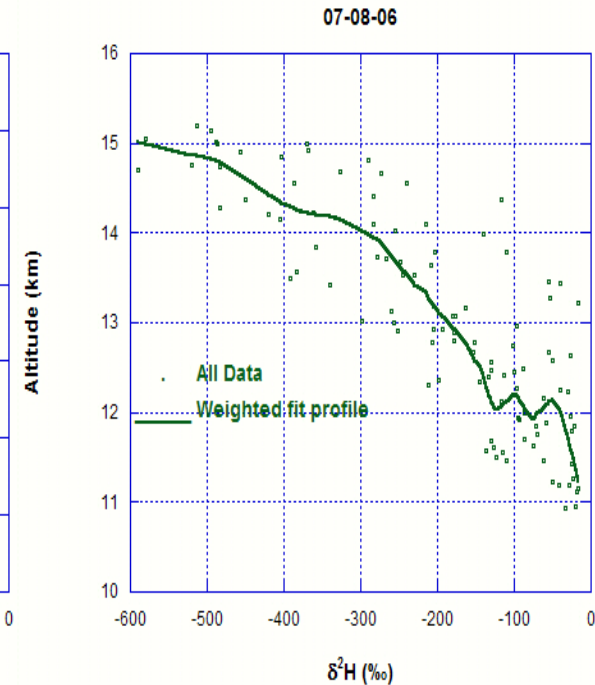
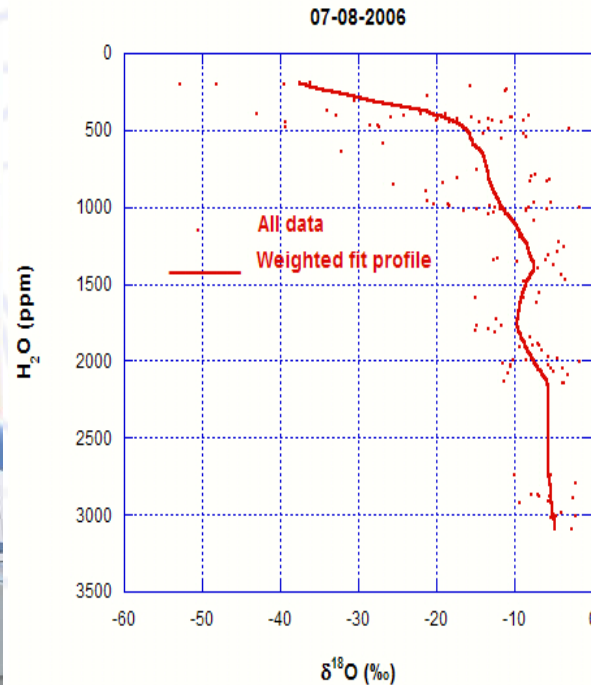
Rapports isotopiques de l'eau

E. Kerstel (CIO/Groningen en 2006)

Objectif : comprendre l'aridité de la stratosphère

Réalisation : appareil pour la mesure embarquée

Campagne AMMA, été 2006 Burkina-Faso : avion stratosphérique M55 Geophysica



Les profils isotopiques obtenus concordent assez bien avec les prédictions des modèles. Performances de l'appareil sont à améliorer...

Laser IR– Avantages/Désavantages

A priori transportable

Faible consommation

Fréquence de mesure

Simplicité

Sélectivité (construit pour un gaz)

Précision moins bonne que IRMS

Apparente simplicité

Stabilité

