

## COUPLAGE SPECTROMETRE DE MASSE ISOTOPIQUE AVEC ANALYSEUR ELEMENTAIRE

- Applications à la mesure des rapports isotopiques  
 $C^{13}/C^{12}$  et  $N^{15}/N^{14}$

H. CASABIANCA, P. JAME ET M. BIGOIS  
CNRS - Service Central d'Analyses  
BP 22  
69390 VERNAISON

### Résumé:

La mise au point du couplage de la spectrométrie de masse isotopique avec un analyseur élémentaire Carbone-Azote (CN), permet l'étude des rapports isotopique  $^{13}C/C^{12}$  et  $N^{15}/N^{14}$  totalement automatisée de grandes séries d'échantillons. La haute sensibilité de l'appareillage permet la détermination des rapports isotopiques dans le domaine microanalytique voire ultra microanalytique, 20 à 50  $\mu g$  pour le carbone et l'azote respectivement.

### I - INTRODUCTION

Récemment, le Service Central d'Analyse a été équipé d'un appareil de spectrométrie de masse isotopique (FINNIGAN DELTA S), système à six collecteurs avec pompage différentiel.

Cet appareil dispose de deux systèmes d'introduction :

- le système INLET : Introduction classique par volumes variables ;
- le système ON LINE : Couplage avec un analyseur élémentaire CN, permettant l'analyse rapide de grandes séries et totalement automatisé.

Dans un premier temps, nous allons présenter l'appareillage et le principe de la mesure, ensuite nous présenterons quelques résultats statistiques sur les analyses  $C^{13}$  et  $N^{15}$  de références et discuterons de l'application à l'analyse de grandes séries d'échantillons.

## II MATERIEL ET METHODES

### II-1 L'analyseur Elementaire CN (voir schéma n°1)

L'analyseur élémentaire utilisé est fabriqué dans nos services. Il se décompose en trois parties. Une unité de combustion comprenant deux fours fixes maintenus à 1050 et 850°C.

La partie supérieure comprend une allonge à trous permettant la récupération des godets usagés ayant contenu le prélèvement analytique afin d'éviter une pollution du catalyseur d'oxydation (partie à 850°C).

L'ensemble est sous flux constant d'un mélange hélium oxygéné à 3 %. Les gaz issus de cette combustion (eau, dioxyde de carbone, oxyde d'azote) passent sur un remplissage de cuivre réduit maintenu à 450°C (réduction des oxydes d'azote). L'eau est piégée par un tube garni de perchlorate de magnésium anhydre. Lors d'analyses d'azote  $N^{15}$ , nous ajoutons un piège garni d'ascarite (amiante sodée) permettant l'élimination totale du dioxyde de carbone.

Enfin, en troisième lieu, une unité de chromatographie et de détection catharométrique permet la séparation et le dosage de l'élément considéré. Elle comprend une enceinte thermostatée et 2 m de colonne HAYESEPTQ (tube 1/4)

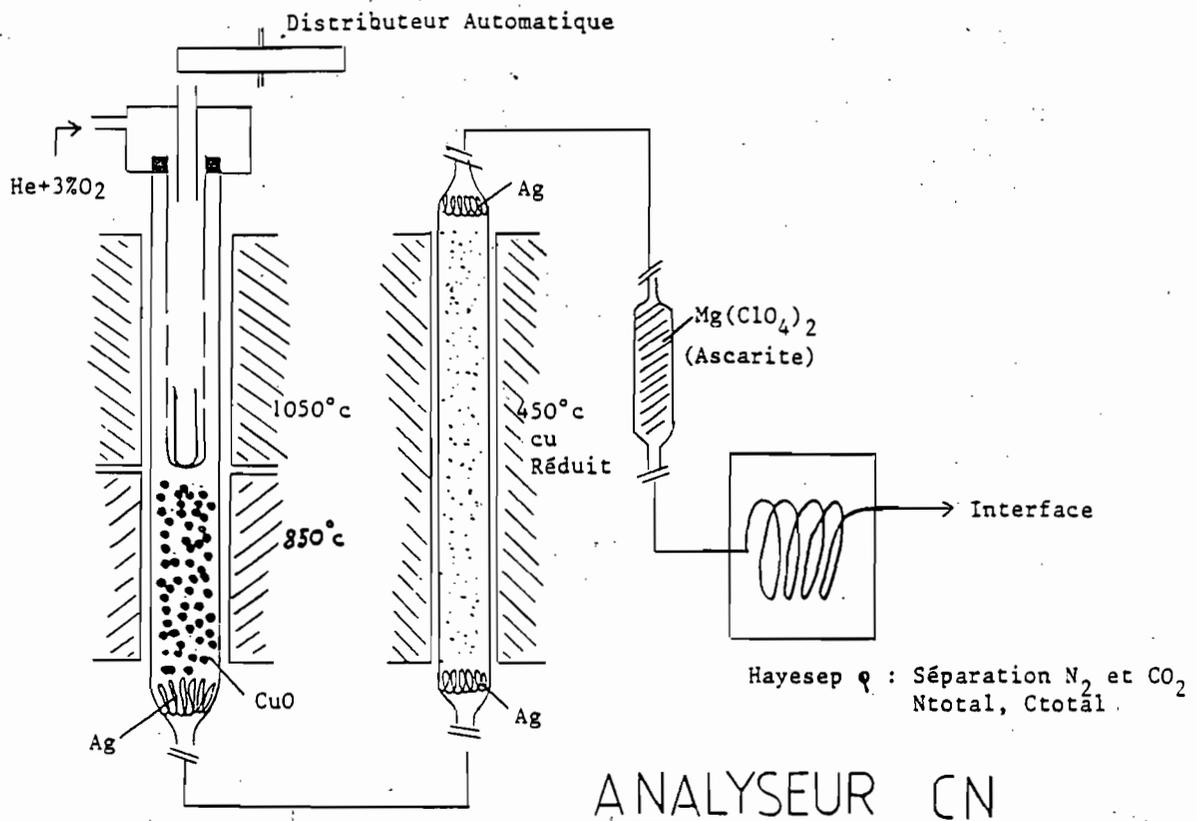


Schéma 1 : L'analyseur élémentaire CN

## II-2 Le système d'interface

Le flux d'hélium issu de l'analyseur est connecté à un boîtier interface FINNIGAN, permettant outre le réglage de la pression d'hélium dans la source (SPLIT), l'introduction programmable de gaz de référence à des pressions variables.

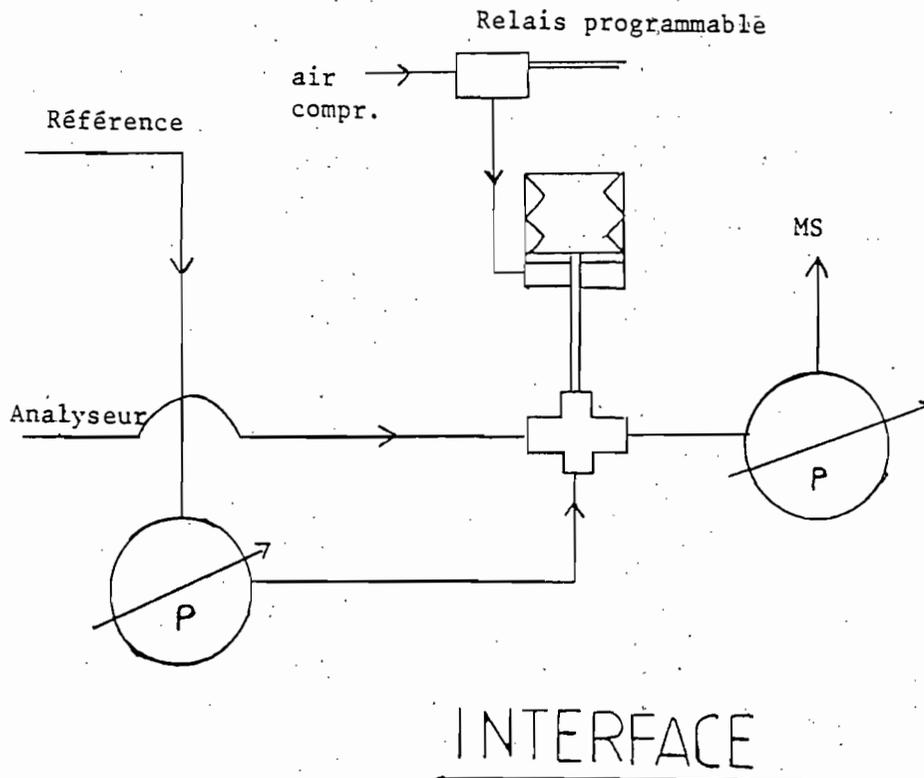


Schéma 2 : Principe de l'interface

## II-3 Spectromètre de masse et acquisition

L'appareillage (FINNIGAN DELTA S) est équipé d'un pompage différentiel permettant l'obtention de vide ultime de  $10^{-9}$  m bar et de haute sensibilité. Nous nous étendrons pas sur la partie purement spectromètre de masses mais plutôt sur le principe de la mesure.

Dans un premier temps, l'appareil effectue un pic "center" (variation de haute tension, afin de déterminer la tension maximale corrélée à un signal optimal d'ions.

Ensuite, il effectue une mesure du bruit de fond. Après un temps d'attente, programmable, le gaz de référence est introduit dans le flux d'hélium (à une pression et durant un temps réglable). L'analyseur élémentaire est automatiquement activé (distributeur) afin d'effectuer la minéralisation d'un échantillon pesé en capsule d'argent. Le gaz issu de l'unité de combustion est introduit dans le spectromètre de masse et les différents signaux relatifs aux masses analysées sont intégrés chaque seconde, afin de déterminer les rapports. Après le passage du gaz à analyser, un autre pulse de référence est introduit afin de vérifier la bonne stabilité au cours de l'analyse (6 minutes).

L'analyse suivante est automatiquement activée et se déroule comme nous venons de le décrire. Le schéma 3 résume une analyse ON LINE.

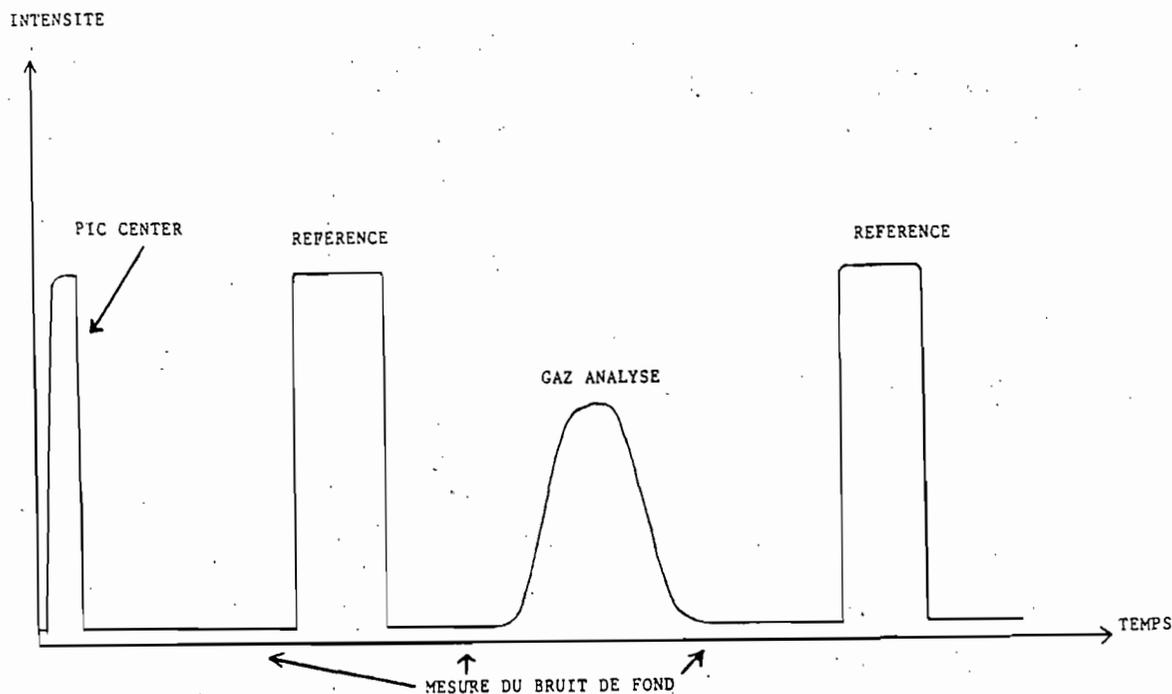


Schéma 3 : Analyse ON LINE

Il est à noter que contrairement à l'analyse par introduction directe, les deux gaz (référence et échantillon) ne sont pas introduits à la même pression, pouvant introduire une erreur sur la mesure (pressure effect). Afin de palier à cet effet, nous effectuons une calibration avec le gaz de référence à diverses pressions. Le calcul mathématique de la corrélation entre la pression partielle du gaz de référence et le voltage correspondant permet de corriger cet effet de pression.

### III RESULTATS ET ANALYSES STATISTIQUES

Rappelons que les résultats sont exprimés en  $\delta^{\circ}/\infty$  définis de la façon suivante :

$$\delta^{\circ}/\infty = \frac{R_{SA}}{R_{STD}} - 1 \times 1000$$

#### III - 1 Analyse du carbone $^{13}C$

Le tableau I résume les valeurs en  $\delta^{\circ}/\infty$ , l'écart type  $\sigma$ , la confiance  $\sigma_{+95}$  (calculée à l'aide de la loi de STUDENT), obtenus à partir de mesures effectuées sur de diverses substances organiques. La sensibilité de l'appareil permet la détermination sur un équivalent de 20  $\mu g$  de carbone, avec une reproductibilité de  $\pm 0.3 \delta^{\circ}/\infty$ .

REPRODUCTIBILITE et SENSIBILITE  
 $C^{13}$

Produit	%C	$\delta C^{13} \text{‰}$	$\sigma$	$\sigma_{95}$	N
OXAMIDE	27.28	- 21.35	0.21	0.3	52
ALANINE	40.44	- 24.00	0.21	0.3	74
GLUCOSE	40.00	- 11.13	0.25	0.3	111
VANILLINE	63.15	- 28.27	0.2	0.3	53
SACCHAROSE	42.11	- 26.81	0.2	0.3	79
ACETANILIDE	71.09	- 30.83	0.24	0.35	69
ATROPINE	70.56	- 28.75	0.2	0.3	75
CAFEINE	49.48	- 38.97	0.2	0.3	42

Les pesées sont comprises entre 20  $\mu g$  et 500  $\mu g$  de carbone total.

TABLEAU I

### III-2 Analyse de l'azote N<sup>15</sup>

Le tableau II résume les valeurs en  $\delta^{\circ}/\text{‰}$ , écart type et confiance sur des mesures, obtenus sur diverses substances azotées. La sensibilité de l'appareil permet une détermination pour un équivalent de 50  $\mu\text{g}$  d'azote.

REPRODUCTIBILITE et SENSIBILITE  
N<sup>15</sup>

Produit	N%	$\delta\text{N}^{15} \text{‰}$	$\sigma$	$\sigma_{95}$	N
CAFEINE I	28.85	- 17.13	0.15	0.25	136
CAFEINE II	28.85	-12.06	0.19	0.30	109
AMMONIUM SULFATE	21.20	2.12	0.15	0.25	69
ATROPINE	4.84	- 13.53	0.25	0.40	67
ACETANILIDE	10.36	0.86	0.21	0.35	59
ALANINE	15.72	1.18	0.16	0.25	71

Les pesées sont comprises entre 40  $\mu\text{g}$  et 500  $\mu\text{g}$  d'azote total.

## TABLEAU II

### IV. CONCLUSION

Un tel couplage entre un analyseur élémentaire et un spectromètre de masse isotopique permet la détermination rapide (6 minutes) du rapport isotopique (précision 0.3 $^{\circ}/\text{‰}$ ) et la teneur totale en carbone et azote (0.3%).

Des applications à l'étude de métabolisme de plantes (effet de l'efficacité de l'utilisation de l'eau) ou à la détermination d'azote dans les sols ne sont plus à prouver.

La sensibilité de l'instrument permet de travailler dans le domaine microanalytique voire ultra-microanalytique.

Le Service Central d'Analyse offre ces prestations aux différents laboratoires de recherche du secteur public et privé.

De prochains développements nous permettrons de faire l'analyse de l'oxygène  $O^{18}$  sur la matière organique, de réaliser le couplage avec la chromatographie capillaire.