

Charte de fonctionnement de la Plateforme d'ANalyse des ISotopes Stables (PANISS)

Merci à toute personne utilisatrice des instruments de la plateforme PANISS de lire et signer la charte de fonctionnement. Pour les stagiaires, doctorants et post-doctorants, cette charte doit aussi être signée par leur responsable-permanent au CEREGE.

1. Présentation

La plateforme d'analyse des isotopes stables du CEREGE (PANISS) se partage en 4 applications analytiques: 1) analyses $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ des **carbonates**; 2) analyses $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{17}\text{O}$ des **silicates** et oxydes; 3) analyses $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$ et δD de l'**eau** et de la vapeur d'eau et 4) analyses $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$ et δD des **composés organiques**.

Les données acquises alimentent principalement les recherches du CEREGE sur les paléoclimats, les cycles de l'eau et du carbone, et la planétologie. PANISS répond aussi aux demandes d'analyses en collaboration, ou en prestation, de la part d'organismes académiques français et étrangers. La plateforme développe une activité de formation importante.

La plateforme est sous la responsabilité technique et scientifique de Corinne Sonzogni (ingénieure CNRS) et Anne Alexandre (chercheuse CNRS), respectivement.

Equipements et mesures réalisées

Carbonates (pièces 362 et 366)

- Spectromètre de masse à introduction double DI-IRMS (**Delta V Plus**, Thermo Scientific) couplé à une ligne de préparation automatisée des carbonates (**Carbonates Device Kiel IV**, Thermo Scientific): mesures $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sur microéchantillons de 20-150 μg .
- Spectromètre laser IRIS (**Delta Ray**) avec URI Connect, Thermo Scientific): mesures $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sur échantillons $\geq 500 \mu\text{g}$ et du CO_2 en continu, mesures $\delta^{13}\text{C}$ sur Carbone Inorganique Dissous de l'eau.
- Microbalance

Silicates (pièce 366)

- Spectromètre de masse à introduction double DI-IRMS (**Delta V Plus**, Thermo Scientific) couplé à une ligne manuelle d'extraction de l'oxygène des silicates, avec BrF_5 et laser Infra-Rouge à CO_2 (**CO2-laser 30W**, Merchanteck): mesures du $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{17}\text{O}$ sur échantillons de 0,3–1,6 mg.
- Ligne de déshydratation sous flux d'azote et à très haute température (1100°C): déshydratation et déshydroxylation des échantillons de silice amorphe hydratée.

Eaux (pièce 372)

- Spectromètre de masse à introduction double DI-IRMS (**Delta Plus**, Thermo Scientific) couplé à une ligne automatisée d'équilibration des échantillons d'eaux (HD Device, Thermo Scientific): mesures δD et $\delta^{18}\text{O}$ sur échantillons de 3- 5 ml.
- Spectromètre laser CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy, **Picarro L2140-i**): mesures δD , $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sur échantillons d'eau de 2 ml et sur vapeur d'eau.

Composés organiques (pièce 357)

- Spectromètre de masse à flux continu CF-IRMS (**Delta V Plus**, Thermo Scientific), relié par une interface **ConFlo IV** aux équipements suivants :
 - Analyseur élémentaire (**Flash EA IsoLink CN**, option SmartEA, Thermo Scientific) équipé d'un passeur automatique d'échantillons : mesures C, N, $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ sur poudres totales.
 - Chromatographe en phase gazeuse (**GC 1310-Isolink II**, Thermo Scientific) équipé d'un passeur automatique d'échantillons (**Triplus RSH**, Thermo Scientific), d'un détecteur FID : mesures δD , $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ sur molécules organiques séparées par chromatographie en phase gazeuse.

2. Fonctionnement de la plateforme et contacts

Pour chaque application une équipe référente composée i) d'un chercheur référent (liste ci-dessous), ii) de Corinne Sonzogni, ingénieure responsable technique de la plateforme. L'équipe référente s'assure de l'usage adéquat des équipements par rapport aux objectifs scientifiques affichés, veille à la qualité analytique, à la maintenance et à la jouvence des équipements, valide les données fournies, procède à la facturation, réalise des bilans de gestion réguliers et assure la formation des utilisateurs.

Les demandes d'analyses se font dans le cadre d'une collaboration avec un chercheur référent ou dans le cadre d'une prestation de service, dans la mesure des moyens humains et analytiques disponibles. Les formations diplômantes (doctorat et Master en particulier) sont prioritaires, dans la mesure où le projet dans lequel s'intègre la formation, le nombre (approximatif) d'analyses nécessaires et la période d'obtention des échantillons ont été préalablement discutés avec l'équipe référente.

Les utilisateurs fournissent des échantillons prêts à être analysés (contacter les référents pour les détails) et s'engagent à régler le coût d'analyses sur la base des tarifs fournis.

Tableau 1 : contacts des référents scientifiques et utilisateurs-permanents de la plateforme

Analyses	Nom	Statut	Fonction PANISS	e-mail	tel
Toutes analyses	Corinne Sonzogni	IR CNRS	Resp. technique PANISS	sonzogni@cerege.fr	04 13 94 92 57
Carbonates	Laurence Vidal Clara Bolton	Prof AMU CR CNRS	Référent scientifique	vidal@cerege.fr	04 13 94 92 69 04 13 94 91 81
Silicates	Anne Alexandre	DR CNRS	Resp. scientifique PANISS et référent scientifique	alexandre@cerege.fr	04 13 94 91 66
	Florence Sylvestre	DR IRD		sylvestre@cerege.fr	04 13 94 92 60
Eaux	Christine Vallet- Coulomb	MCF AMU	Référent scientifique	vallet@cerege.fr	04 13 94 92 65
Organiques	Guillaume Leduc	CR CNRS	Référent scientifique	leduc@cerege.fr	04 13 94 92 23
	Yannick Garcin	CR IRD		garcin@cerege.fr	04 13 94 92 05

3.

4. Horaires d'utilisation des équipements de la plateforme

Les utilisateurs non permanents (étudiants, doctorants et post-doctorants) sont accueillis sur la plateforme de 9H à 17H. Pour des raisons de sécurité, en dehors de cette plage horaire, ils doivent avoir

l'autorisation d'un référent pour venir y travailler.

5. Procédures de préparation des échantillons pour analyses

5.1. Applications Carbonates

Préparation des échantillons

Nettoyage vials:

- Nettoyage vials avec de l'eau bidistillée 15 min dans bain à ultra sons
- Rinçage des vials 1 fois à l'eau bidistillée
- Rinçage des vials à l'éthanol absolu

Pesée des échantillons à la microbalance

- Delta V plus-Kiel IV : 40 -120 µg
- Delta Ray-U Connect : ≥500 µg
-

v Séquence des échantillons-standards dans les carrousels des Kiel:

Les carrousels contiennent 46 places pour les analyses. Deux lignes parallèles de 24 vials numérotées de 1/1 à 1/24 et 2/1 à 2/24.

- Ne rien mettre en position 1/1 et 2/1.
-

Entrer la séquence d'analyses dans ISODAT et lancer la séquence d'analyse

v Séquence des échantillons-standards dans les carrousels du Delta Ray:

Le carrousel contient 59 places pour les analyses.

- Ne rien mettre en position 60.
- Peser les échantillons
- Mettre le carrousel dans le rack échantillon et flusher 5 minutes tous les échantillons
- Acidifier manuellement avec 3 gouttes d' H_3PO_4
- Laisser réagir 1 H à 80 °C.
- Lancer la séquence

5.2. Applications Silicates

Nettoyage portoir-échantillons:

- Nettoyage du portoir en nickel avec de l'éthanol ; 15 min au bain à ultrasons ; puis nettoyage de chaque trou au coton tige, rinçage, séchage 2 h dans l'étuve à 100°.

Pesée des échantillons des échantillons et standards : voir avec les référents pour le nombre de standards et échantillons à peser.

- Quartz, Boulanger 50-100, NBS 28 : 1,5 mg
- phytolithes-diatomées: 1,6 mg
- météorites : 1,8- 2,2 mg

- micro-échantillons : 0,3 mg-1,5 mg

Conservation des échantillons dans le dessiccateur.

Déshydratation, extraction de l'O₂ et analyses isotopiques: les protocoles dépendent du type d'échantillon et d'analyses ($\delta^{17}\text{O}$ ou pas, haute précision nécessaire ou pas) et sont préparés avec les référents.

5.3. Application Eaux

Préparation des échantillons :

Nettoyage des fioles (IRMS) et des vials (Laser) avec de l'eau bidistillée par simple rinçage et séchage 2 h à l'étuve à 100°.

Remplissage des échantillons d'eau pour analyses IRMS :

- Remplir les fioles avec 5 ml d'eau (échantillon ou standard) et un catalyseur de platine (indispensable pour les analyses de Deutérium).
- Répartition des fioles : 16 échantillons et 8 standards (parmi 3 standards maison) sont analysés par séquence. Les échantillons sont systématiquement dupliqués (soit 8 échantillons différents pas séquence). Une séquence complète ($\delta^{18}\text{O}$ et δD) dure 48h.

Remplissage des échantillons d'eau pour analyses Laser :

- Filtration des échantillons indispensable sauf cas particulier
- Les échantillons doivent avoir une conductivité inférieure à 1 mS/cm. Dans le cas contraire, prévoir l'analyse par IRMS.
- Remplir les fioles avec 1,8 ml d'eau (échantillon ou standard).
- Répartition des fioles au sein d'une séquence (ordre et nombre de réplicats d'échantillons et de standards internes) à discuter avec les référents en fonction des objectifs de l'étude. En moyenne, une séquence de 48h permet l'analyse d'environ 15 échantillons dupliqués.

5.4. Application Composés organiques

L'application est en cours de développement. La procédure d'utilisation n'est pas encore détaillée.

5. Contrôle qualité

Environ 1/3 du temps de fonctionnement des spectromètres de masse sont consacrés à des tests ou des calibrations.

Des standards internationaux et des standards de laboratoire sont analysés en même temps que les échantillons. Ils permettent de vérifier le bon fonctionnement de toute la chaîne analytique, la justesse et la précision des résultats exprimés en ‰ vs PDB pour les carbonates, ‰ vs V-SMOW pour les eaux et les silicates et ‰ vs air, PDB ou V-SMOW pour les composés organiques.

Tableau 2 : standards utilisés par applications

Applications	Carbonates	Silicates	Eaux	Organiques
Nb standards/nb d'échantillons	1/3	1/2	1/4	à définir
Standards IAEA ou internationaux	NBS19	NBS28	VSMOW, SLAP2	n-alcanes, Acetanilide
Standards de laboratoire		Boulangé, MSG60, UWG, San Carlos	Ice, Tap, Sea	

Chaque maintenance (changement de filament, modification des réglages de source, changement de

bouteille de gaz de référence ...) est suivie de tests et de calibrations par rapport aux standards de référence de l'IAEA.

Pour chacune des applications, les opérations d'analyse ou de maintenance sont consignées dans un cahier de laboratoire.

6. Validation des résultats

Les résultats d'analyses sont corrigés/normalisés/validés par l'équipe référente avant d'être envoyés aux utilisateurs.

7. Sécurité

En cas de problème ou de doutes sur une marche à suivre, les utilisateurs doivent prévenir les ingénieures de la plateforme PANISS, Corinne Sonzogni et Martine Couapel, dont les bureaux (359 et 355) sont à proximité, ou leur responsable au sein de la plateforme (tableau 1), pour une prise en charge.

- Lors de la manipulation d'azote liquide il est obligatoire de porter gants et lunettes pour éviter les brûlures.
- En cas de brûlure chimique ou à l'azote liquide, rapidement mettre la zone brûlée sous flux d'eau froide puis prévenir.
- Les salles de la plateforme sont équipées de détecteurs de fuites. Dans le cas où l'alarme d'un détecteur sonne, les utilisateurs doivent rapidement quitter la salle de travail et prévenir.
- Une trousse de secours est à disposition près de la ligne de déshydratation des silicates, salle 366.
- La ligne d'extraction de l'oxygène des silicates comprend du BrF_5 (toxique, nocif, corrosif et explosif) et un laser IR de classe IV, dont les utilisations sont dangereuses. Les utilisateurs ne sont pas autorisés à manipuler sur la ligne sans la présence à proximité de Corinne Sonzogni, Florence Sylvestre ou Anne Alexandre. Avant toute utilisation de la ligne, une formation sécurité est dispensée par l'équipe référente. La fiche des données de sécurité du BrF_5 ainsi que le protocole à suivre en cas de fuite de BrF_5 sont affichés à l'entrée de la salle 366- silicates.

Utilisation de BrF_5 (toxique, nocif, corrosif et explosif)



E - Explosif



T+ - Très toxique



Xn - Nocif



G - Corrosif

Utilisation d'un laser classe IV



Date et Signature de l'utilisateur

Signature de l'encadrant (permanent CEREGE)