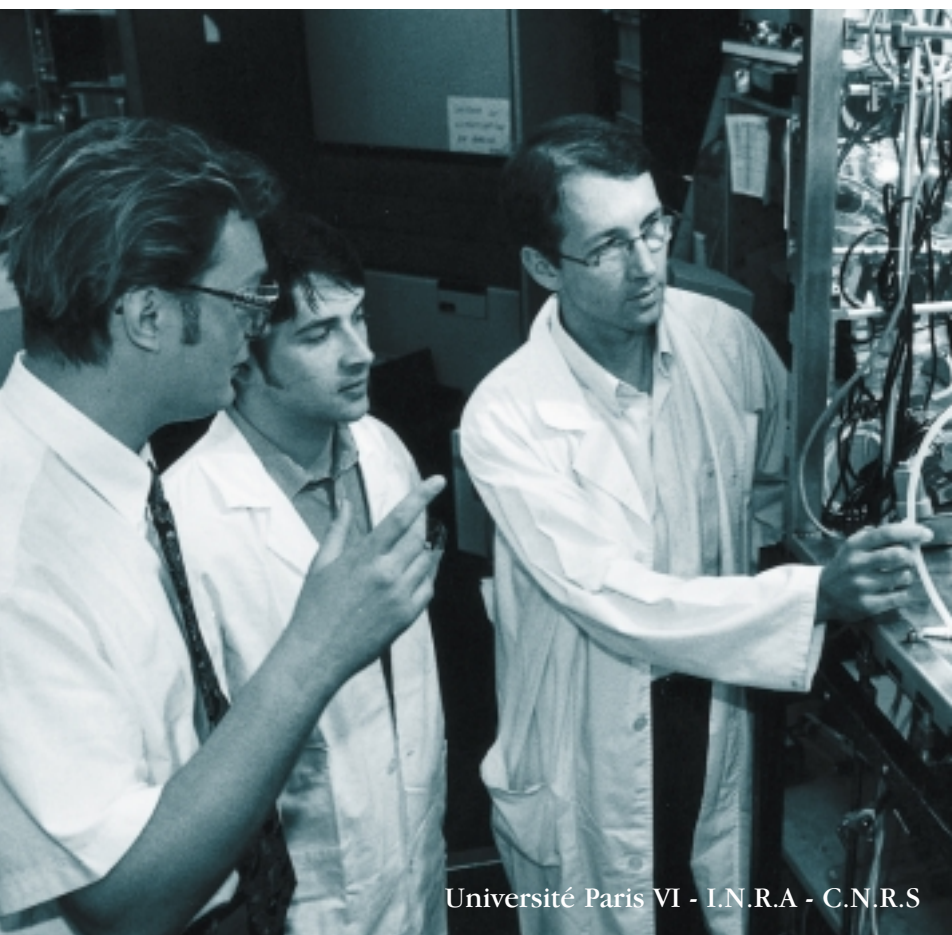


---

# Le Laboratoire de Biogéochimie Isotopique

*Un exemple de collaboration*



Case Study

Université Paris VI - I.N.R.A - C.N.R.S

# **Le Laboratoire de Biogéochimie Isotopique**

© 1998 Air Products and Chemicals Inc.

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced without the prior permission of Air Products

## **Les isotopes pour résoudre bien des mystères**

Le Laboratoire de Biogéochimie Isotopique (LBI) de l'Université Pierre et Marie Curie est une unité de recherche associée à l'I.N.R.A et au C.N.R.S. Il s'intéresse principalement à l'utilisation des isotopes stables en abondance naturelle pour la meilleure connaissance des grands cycles biogéochimiques : cycles de l'eau, du carbone et de l'azote.

Plus concrètement, les 20 personnes qui y travaillent en permanence se penchent sur des sujets aussi divers que la pollution par les nitrates, l'étude de l'humus des sols, la distinction entre l'ivoire de mammoth et celle de l'éléphant, ou encore le régime alimentaire de l'homme de Néandertal.

C'est d'ailleurs pour les recherches de son équipe sur ce dernier sujet que le Professeur André Mariotti a reçu en 1994, au nom du Laboratoire, le prix scientifique Philip Morris.

**Le principal sujet d'études du LBI, l'isotope, ne peut être mesuré que dans des conditions de vide extrême, comparable à celui qui règne sur la lune. Dans ces conditions particulières, la moindre contamination peut compromettre la mesure ou endommager les appareils.**

**C'est pourquoi le Laboratoire ne peut se permettre d'utiliser pour ses recherches des gaz vecteurs de qualité moyenne, et cela, malgré des contraintes budgétaires non négligeables.**

**Heureusement, l'hélium de qualité GC d'Air Products lui a permis de concilier exigences techniques et financières.**

### **Flash-Back**

Depuis 1992, Air Products est le fournisseur du LBI pour la quasi totalité des gaz nécessaires à ses mesures: air, oxygène, azote... et des liens solides se sont rapidement tissés entre les deux entités. Cependant, en 1994, la recherche croissante de performances analytiques du Laboratoire l'a poussé à améliorer la qualité des gaz vecteurs qu'il utilisait et il est passé, pour l'hélium, d'une qualité 4.5 à une qualité 5.5. La concurrence casse alors les prix et Air Products qui ne souhaite pas suivre ce genre de politique, perd la fourniture de ce gaz. Le contact n'est pas pour autant rompu et c'est dans un climat de confiance jamais démenti que Constantin Esposito, technico-commercial de la Division Gaz Spéciaux d'Air Products, revient à la mi-96 proposer à Cyril Girardin et Gérard Bardoux, ses deux interlocuteurs au LBI, un tout nouveau produit, l'hélium GC. Convaincu que cette qualité de gaz possède des atouts techniques propres à les aider dans leurs études et cela à un coût à portée de leur bourse, il les persuade aisément d'accepter gratuitement une bouteille pour deux mois d'essais. Si ces derniers sont concluants, il aura bien sûr, repris un marché, mais il aura surtout établi la preuve de l'extrême pureté de l'hélium GC d'Air Products.

En effet, devant l'importance pour le Laboratoire des enjeux tant techniques que financiers liés à ce gaz, les tests qu'il va subir seront draconiens.

### **Le cahier des charges et les enjeux.**

Les proportions respectives d'isotopes lourds et légers qui entrent naturellement dans la composition de certains produits sont une de leurs caractéristiques intrinsèques. Cela explique que ces isotopes soient exploités dans le domaine médical (pour diagnostiquer certains ulcères de l'estomac), mais aussi dans la répression des fraudes (pour différencier la vanille naturelle de celle de synthèse ou le jus d'orange 100% pur jus d'autres contrefaçons...) ou encore dans le domaine environnemental. Mais les isotopes présentent des différences de masse extrêmement faibles et leur étude requiert des instruments de haute précision. L'outil de mesure adapté pour quantifier ces isotopes et qui tient lieu de balance, est un spectromètre de masse isotopique. Le LBI en possède 7. L'évolution de ces dernières années a tenté de concilier deux impératifs : produire toujours plus d'analyses et traiter des échantillons de plus en plus petits. La technologie des appareils a donc évolué vers des systèmes automatisés dits "en ligne", qui réalisent le couplage de différents "préparateurs" d'échantillons avec le spectromètre de masse isotopique.

Ces préparateurs sont principalement des analyseurs élémentaires, capables de prendre en compte des échantillons totaux solides (sol, végétaux...) ou liquides (huiles) et des chromatographes en phase gazeuse qui permettent l'étude de molécules séparées.

Le traitement des échantillons, leur circulation dans les préparateurs puis leur transfert vers l'analyseur nécessite l'utilisation de nombreux gaz : de l'oxygène pour l'oxydation, de l'hélium pour le transport (gaz vecteur) et enfin de l'azote et du CO<sub>2</sub> pour le calibrage du spectromètre.



Or, sachant que le système est balayé en permanence par un courant d'hélium (à raison de  $10\text{m}^3$  par mois et par appareil) et que la prise d'essai du matériel dont on veut définir la composition isotopique peut faire, selon sa nature, de quelques centaines de microgrammes à quelques dizaines de nanogrammes, il est clair que la haute pureté des différents gaz évoqués plus haut est fondamentale pour garantir la qualité de la mesure. En effet, une contamination, même faible quantitativement, renferme une signature qui peut venir perturber la mesure recherchée.

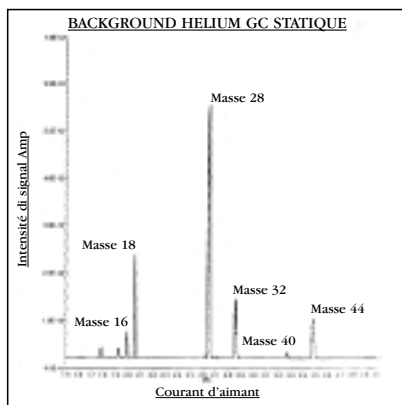
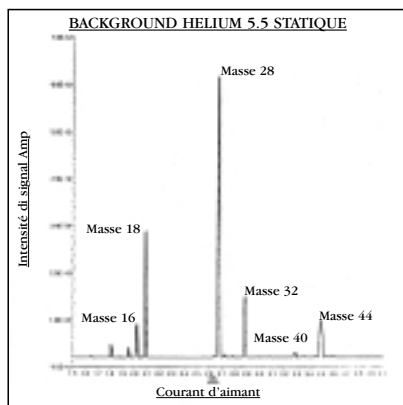
Deux autres raisons peuvent être invoquées pour justifier une traque sévère des impuretés : il arrive qu'un échantillon soit unique et ne puisse être mesuré qu'une seule fois. Dans ce cas, l'intérêt scientifique ne donne pas droit à l'erreur. Enfin, l'appareillage utilisé est très onéreux (plus du million de francs par instrument) et il n'est donc pas question de lui faire courir le moindre risque de dégradation.

A la lecture de ces différents motifs, on comprend aisément qu'il est indispensable pour les utilisateurs de pouvoir juger de la pureté du gaz et donc de son innocuité pour le système. Heureusement, le spectromètre de masse isotopique possède une sensibilité adaptée à cette étude. Il permet ainsi d'identifier le niveau de contribution des masses susceptibles d'interférer sur les mesures d'azote 15 et de carbone 13 : la masse 28 pour l'azote et le monoxyde de carbone, la masse 44 pour le dioxyde de carbone, la masse 40 pour l'argon, la masse 18 pour l'eau et la masse 16 pour le méthane.

## L'épreuve du feu

“La curiosité scientifique, l'intérêt financier indéniable représenté par un nouveau gaz proposé à un moindre coût que le produit standard que nous utilisons... et surtout la démarche commerciale de Monsieur Esposito nous a incité à accepter de tester une bouteille d'hélium GC d'Air Products.” déclare Gérard Bardoux, assistant ingénieur au C.N.R.S. Ces tests, débutés en mars 1997 et étalés sur 2 mois, ont consisté à comparer de l'hélium 5.5 classique à l'hélium GC d'Air Products.

Les premières études ont été effectuées avec une configuration normale d'utilisation : l'hélium, gaz vecteur, entre dans le préparateur pour assurer le transport de l'échantillon jusqu'au spectromètre de masse isotopique.



Le résultat ? Les spectres de masse obtenus avec l'un et l'autre gaz montrent des profils identiques c'est-à-dire que les intensités des signaux observés pour une masse donnée sont très proches. (Notons que dans tous les cas, le niveau de contribution des gaz contaminants est très minime, puisque dans des valeurs environ mille fois inférieures au domaine de mesure habituel).

Afin d'affiner l'étude en ne prenant plus en compte les artefacts dus au préparateur, d'autres mesures ont ensuite été réalisées mais cette fois-ci directement sur le spectromètre de masse, sans passer par l'unité de préparation des échantillons. Elles confirment les premières observations effectuées avec même un relatif avantage pour l'hélium GC.

Ce dernier affiche en effet des taux d'impuretés comparables ou légèrement meilleurs que l'hélium 5.5 classique, en particulier pour les contaminants qui intéressent le LBI, à savoir le CO<sub>2</sub>, le N<sub>2</sub>, l'H<sub>2</sub>O, le CO, le CH<sub>4</sub> et l'Ar. (cf tableau ci-contre).

L'hélium GC d'Air Products remplit donc avec succès le cahier des charges établi par le fournisseur d'instruments du laboratoire. "Il se révèle donc une alternative particulièrement intéressante pour nous, compte tenu des économies qu'il autorise" conclut Cyril Girardin, ingénieur d'études à l'I.N.R.A.

### **Les secrets de l'hélium GC et du process BIP.**

Le BIP (Built-In-Purifier) est un élément à part entière de la bouteille d'hélium GC qui, combiné à une méthodologie particulière de conditionnement du gaz, garantit le contrôle total de sa qualité jusqu'au terme de son utilisation.

Plus qu'un simple purificateur, c'est un dispositif qui comporte une valve au design spécifique et fait partie intégrante de tout un process.

### Mesure des intensités des signaux par Spectrométrie de masse isotopique

Masse mesurée Unité de masse atomique	Gaz mesuré	Valeur pour le vide résiduel de l'appareil (valeurs en pico-ampère)	Hélium 5.5 par rapport au vide résiduel de l'appareil (pico-ampère)	Hélium GC par rapport au vide résiduel de l'appareil (pico-ampère)
44	Dioxyde de Carbone	0,4	<b>0,6</b>	<b>0,6</b>
40	Argon	0,2	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>
32	Oxygène	0,7	<b>0,8</b>	<b>0,7</b>
28	Azote + monoxyde de Carbone	1,4	<b>4,8</b>	<b>4,2</b>
18	Eau	1,7	<b>1,2</b>	<b>0,7</b>
16	Méthane	0,4	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>



Air Products choisit tout d'abord avec soin un cylindre en acier inoxydable, neuf ou sortant de réépreuve et répondant à certains critères de pression. Séché durant 24h pour éliminer toutes les impuretés qui auraient pu être piégées dans sa structure, ce cylindre voit ensuite sa vanne classique remplacée par le module BIP composé d'une vanne double voie, d'un tube plongeur qui contient le purificateur et d'un limiteur de pression résiduelle.

La bouteille est alors remplie par de l'hélium 5.0 à 210 bars (les 10 bars de surplus seront utilisés pour les analyses de contrôle). L'opérateur effectue ensuite un premier contrôle en prélevant, via la voie d'entrée, un peu du gaz qui vient d'être introduit afin de vérifier que le cylindre n'est pas contaminant.

Verrouillage de la voie d'entrée, ouverture de la voie de sortie, il est temps d'effectuer, via cette dernière, un second prélèvement du gaz qui est passé par le "purificateur interne". Si la teneur en O<sub>2</sub> est inférieure à 10 ppb et celle en H<sub>2</sub>O à 20 ppb, on a la certitude que le filtre a fonctionné correctement.

Indépendamment de ces contrôles systématiques sur chaque cylindre, l'efficacité et la capacité de purification du BIP ont été mesurées avec soin par des expériences menées par les laboratoires certifiés ISO 9000 d'Air Products. Elles ont permis de prouver que le produit répond aux spécifications voulues à différents degrés de pression alors que dans un cylindre traditionnel, les impuretés ont tendance à augmenter au fur et à mesure que la pression décroît, entraînant ainsi fréquemment des inadéquations au cahier des charges à basse pression.

Ces expériences ont également démontré que le système de filtration interne BIP élimine simultanément de nombreuses particules. C'est ainsi que d'une manière générale, les gaz GC contiennent moins de 10 particules (<0,2 μm) par foot<sup>3</sup> en accord avec les spécifications les plus exigeantes.

*Contrairement aux autres gaziers, incapables de prévoir et de contrôler la qualité de leurs gaz une fois ceux-ci conditionnés, Air Products est désormais en mesure de garantir avec certitude que la qualité du gaz extrait d'un cylindre BIP coïncide parfaitement avec le cahier des charges d'origine. Mieux encore, connaissant le degré de pureté du gaz de remplissage et ses contraintes d'utilisation, Air Products est capable de concevoir un BIP axé sur certaines impuretés.*

*Cela lui permet d'offrir une qualité optimale à moindre coût. Les gaz GC offrent ainsi une pureté largement supérieure à des gaz 6.0, mais à des prix nettement plus compétitifs.*

*Le BIP est un parfait exemple de la démarche "qualité totale" d'Air Products. Le groupe contrôle en effet chaque étape du process, du conditionnement du gaz à sa consommation par l'utilisateur en passant par le traitement du cylindre, la conception et le traitement de la valve, la purification à l'intérieur de la bouteille et l'analyse du produit.*

*... Et c'est grâce à cette démarche que l'équipe des Gaz Spéciaux d'Air Products a pu répondre aux exigences du Laboratoire de Biogéochimie Isotopique de l'Université Pierre et Marie Curie avec l'hélium GC.*

*Mieux encore, "Gérard Bardoux et Cyril Girardin savent désormais que nous ne compterons jamais nos efforts pour adapter nos produits et nos services à l'évolution de leurs recherches, toujours plus pointues " affirme Constantin Esposito.*



**Rédaction: Christine Röhlich**  
**(e-mail: [swap@club-internet.fr](mailto:swap@club-internet.fr))**

Air Products France

78, rue Championnet - 75881 Paris Cedex 18

Tél.: +33 (1) 44.92.5100 - Fax : +33 (1) 44.92.5101

European Web : <http://www.airproducts.com/eurospecgas>