

MAGE S7-2: Instruments et méthodes chimiques et physiques

Géochimie isotopique

Etienne Deloule DR CRPG-CNRS

Deloule@crpg.cnrs-nancy.fr



Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques

Cosmochimie, planètes et Terre primitive



- Evolution planétaire précoce
- Conditions de formation de chondres
- La première croûte terrestre
- Les environnements précambriens

Magmas et fluides profonds



- Magmatisme sous les dorsales
- Traçage des processus magmatiques
- Transferts manteau - croûte et flux dans la lithosphère
- Traçage isotopique et datation des minéralisations
- Métaux et gemmes

Surface de notre planète



- Tectonique et exhumation
- Evolution des reliefs
- Dynamique de l'érosion physique et chimique
- Traceurs paléo-environnementaux
- Environnements anthropisés

<http://www.crpg.cnrs-nancy.fr/>

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

MAGE S7-2: Instruments et méthodes chimiques et physiques

Géochimie isotopique

Cours :

Spectrométrie de Masse : principes et instruments -

Techniques de préparation des échantillons et séparation chimique, protocoles analytiques

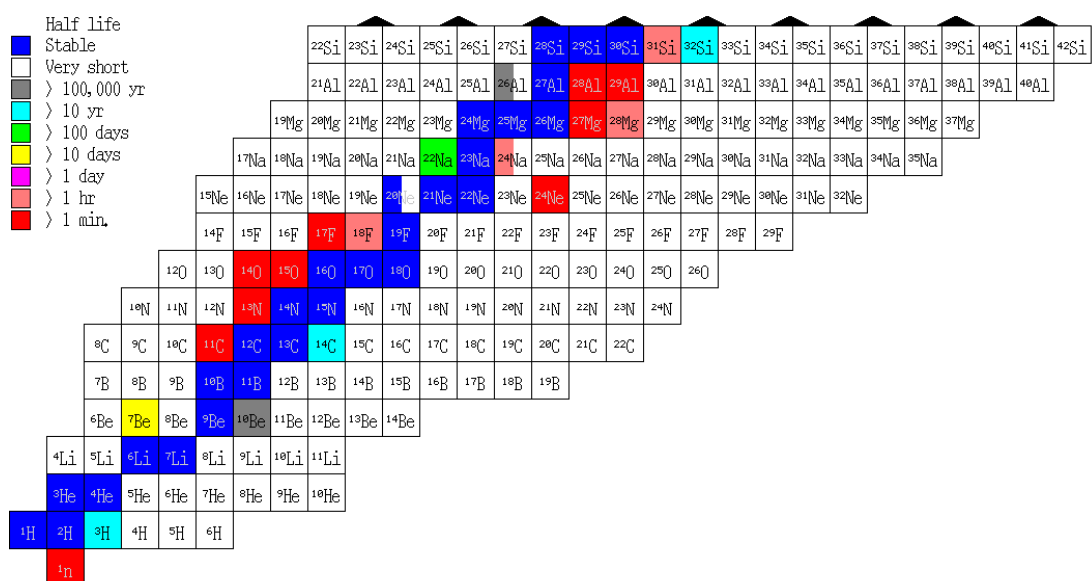
Acquisition et traitement des données

TP : visite des instruments (CRPG) .

TD : Traitement de données.

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

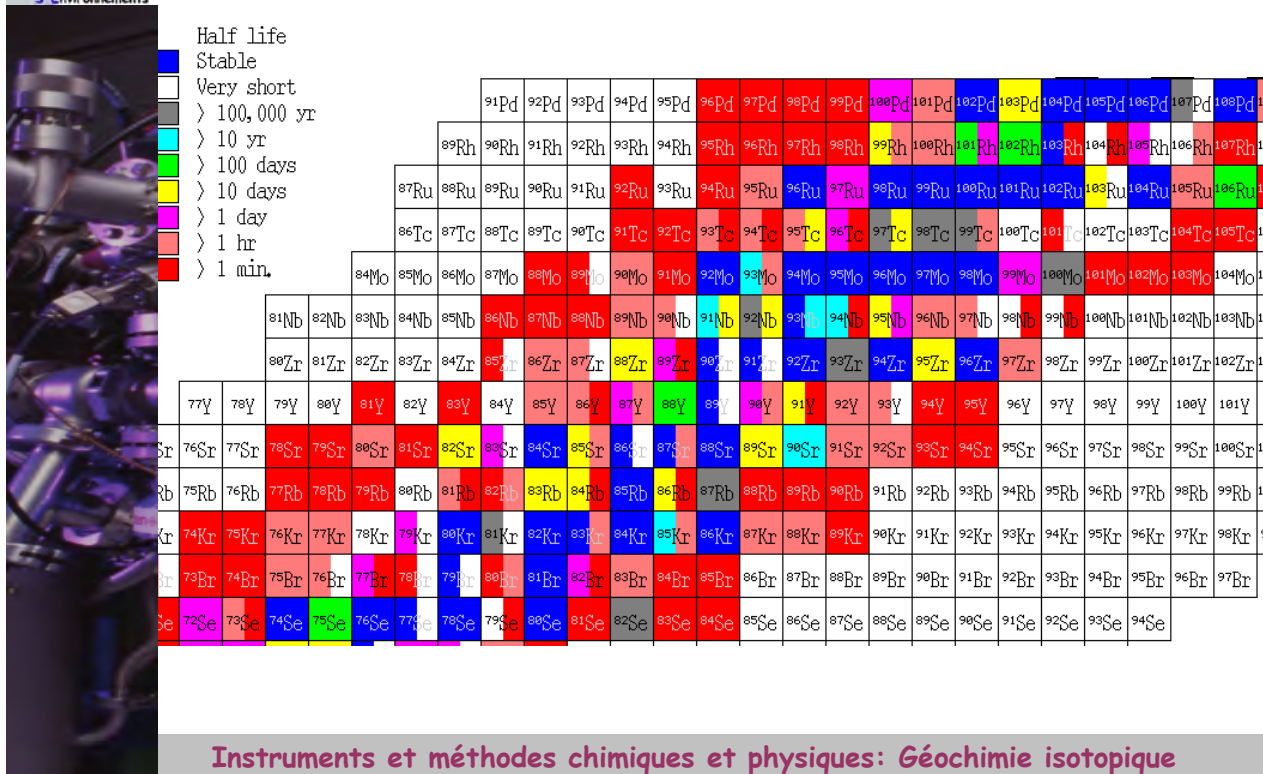
Isotopes et Systèmes Isotopiques éléments légers



Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

Isotopes et Systèmes Isotopiques

éléments de masse intermédiaire



Mesure des rapports isotopiques

I) Introduction

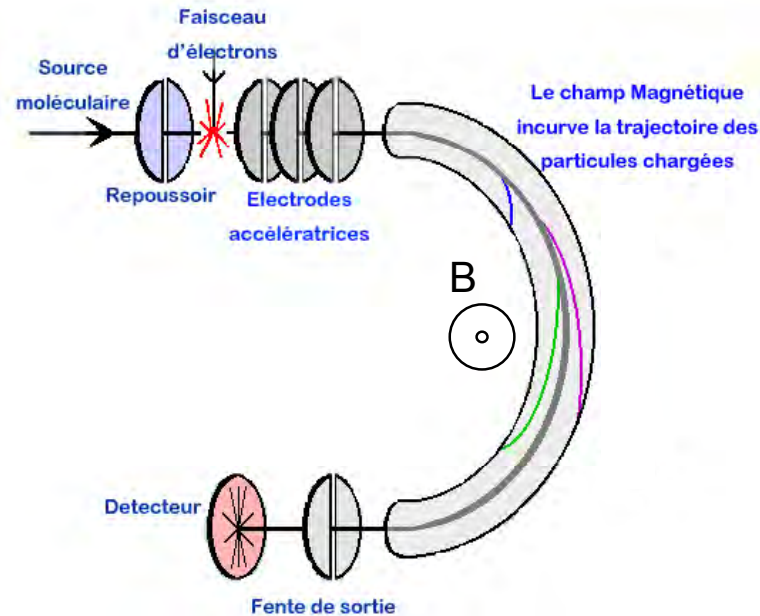
- En 1898 Wien a montré qu'un flux d'ions peut-être dévié par un champ électrique et magnétique.
- En 1912 Thomson montre l'existence de deux isotopes du néon en utilisant un simple appareil à déflexion magnétique.
- En 1918 Dempster et en 1919 Aston fabriquent des appareils plus élaborés qui permettent de mesurer l'abondance relative de différents isotopes.
- Les premiers spectromètres de masse réellement utilisables ont été mis au point pour l'industrie du pétrole dans les années 50. Ils permettaient d'analyser des molécules organiques de masse environ 500 et avec un point de "fusion" en dessous de 350°C.

II.Principe Général d'un spectromètre de masse

Pression < 10^{-6} torr

Source gazeuse

Ionisation par choc électronique



Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

II.Principe Général d'un spectromètre de masse

Différents filtres de masse existant

1. Temps de vol

Séparations des ions en fonction de leur temps de vol.

2. Magnétiques ou Secteur :

Séparations des ions par un champ magnétique Le filtre électrostatique focalise l'énergie cinétique des ions.

3. Quadripolaires

Séparations des ions par un champ électrique modulé

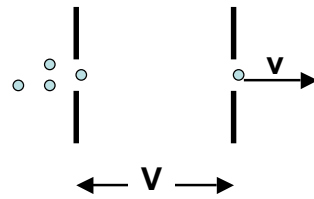
4. Transformée de Fourier (FT-ICR)

Séparations des ions par mesure de la fréquence de rotation d'un ion qui est inversement proportionnelle à la masse. Résolution très bonne aux faibles masses.

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

III. L'analyse des ions par le spectromètre de masse

A. Accélération des Ions



$$zV = \frac{1}{2} mv^2$$

Les ions placés dans un champ électrostatique subissent l'action d'une force constante qui leur communique un mouvement uniformément accéléré.

L'énergie cinétique acquise en fin d'accélération est égale à zV .

A la sortie du champ électrostatique, tous les ions ayant la même énergie cinétique, leur vitesse dépendant de leur masse.

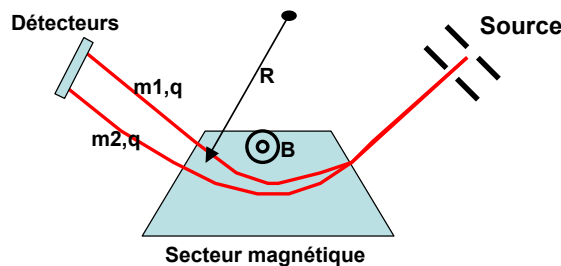
→ Spectrométrie en temps de vol ou à secteur magnétique

Un champ élevé (x kV) permet une meilleure résolution (énergie cinétique des ions $\ll zV$) et donc la mesure de masses plus élevées.

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

B. Spectromètre Magnétique

Action d'un champ magnétique sur la trajectoire des ions. Mesure des masses.



Un ion accéléré à une vitesse v sous l'action d'un champ magnétique B perpendiculaire à sa trajectoire est soumis à une force perpendiculaire à v et à B , suivant la règle d'AMPERE et de valeur Bzv .

Cette force est la force centripète d'un mouvement circulaire uniforme de rayon R , que l'on sait être égale à mv^2 / R :

$$F = Bzv = mv^2/R \quad \text{d'où } R = mv/Bz$$

Pour B donné,

$$mv/z = (2Vm/z)^{1/2} \quad \text{d'où } R = (2Vm/B^2z)^{1/2}$$

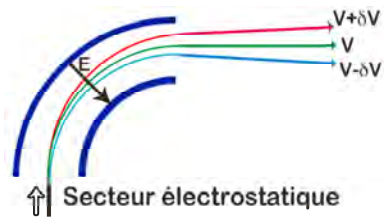
et

$$m/z = B^2R^2 / 2V$$

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

2. Action d'un champ électrostatique circulaire sur la trajectoire des ions.

Mesure des énergies cinétiques.



$$zE = mv^2/r \text{ et } 1/2 mv^2 = zV$$

d'où

$$zE = 2Vz/r \text{ et } r = 2V/E$$

Un ion placé dans un champ électrostatique circulaire E perpendiculaire à sa trajectoire est soumis à une force zE perpendiculaire à sa trajectoire. C'est la force centripète d'un mouvement circulaire de rayon r tel que $zE = mv^2/r$

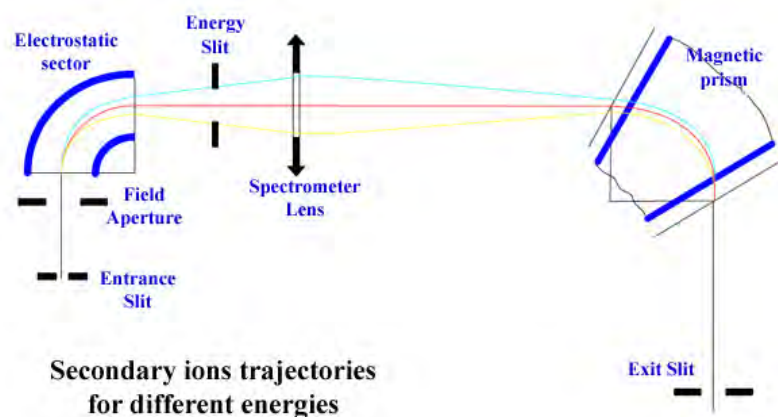
R ne dépend que du rapport V/E .

L'énergie cinétique totale des ions comprend

- l'énergie d'accélération (zV_0);
- l'énergie d'émission
- les pertes d'énergie (choc ou fragmentation)

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

3. Focalisation. Appareil à double focalisation



Focalisation en direction

Les ions issus d'une fente ont des trajectoires divergentes. Entre cette dernière et la fente du collecteur s'exerce l'action focalisante des champs magnétique et électrostatique.

Focalisation en énergie

La double déflexion des ions par un champ électrostatique et un champ magnétique permet de corriger cette dispersion en énergie et d'obtenir une "haute résolution".

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

C. Spectromètres à temps de vol

Les Spectromètres à temps de vol sont les instruments les plus simples. Des ions de masses différentes quittant la source simultanément avec la même énergie mettent un temps différent pour atteindre le détecteur.

- sources à courte durée de temps (sources pulsées)
- collecteur à haute résolution dans le temps.

Des ions de masses m_1 et m_2 auront des vitesses: $v_i = 2V^{1/2} / m_i^{1/2}$.

Si la distance du trajet est d , le temps mis t_i est :

$$t_i = d m_i^{1/2} / 2V^{1/2},$$

$$t_1/t_2 = v_2/v_1 = (m_1/m_2)^{1/2}$$

Le pouvoir de résolution est donné par :

$$m/dm = \frac{1}{2} t/dt$$

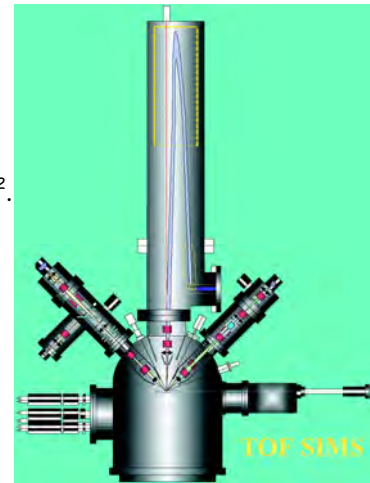
$$v = 1,39 \cdot 10^4 (zV/m)^{1/2}$$

Si $V = 5000$ V et $m = 2500$ D,

$$v = 2 \cdot 10^4 \text{ m sec}^{-1} \text{ (20 km/sec ou 7200 km/h)}$$

Pour un trajet entre la source et le collecteur est de 2 m, $t = 10^{-4}$ sec.

Si le plus petit intervalle de temps qui peut-être mesuré par le collecteur est de 5 nsec, le pouvoir de résolution est de $\approx 10\,000$.



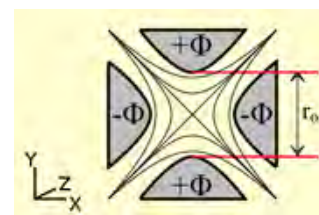
Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

D. Spectrométrie de masse Quadripolaires

Le premier spectromètre de masse a été développé par Paul et al dans les années 60 et maintenant c'est le type de spectromètre le plus utilisé.

L'analyseur quadripolaire

Un quadripôle est constitué de quatre électrodes parallèles de section hyperbolique ou cylindrique. Les électrodes opposées distantes de $2 r_0$ sont reliées entre elles et soumises au même potentiel.



Coupe d'un quadripôle

Les électrodes adjacentes sont portées à des potentiels de même valeur, mais opposés de sorte que l'écart de potentiel soit égal à ϕ_0 . Ce potentiel ϕ_0 résulte de la combinaison de tensions, l'une continue (U) l'autre alternative (V) de haute fréquence f :

$$\phi_0 = U - V \cdot \cos(2\pi f t)$$

Un point de coordonnées (x,y,z) situé dans le champ électrique sera soumis au potentiel :

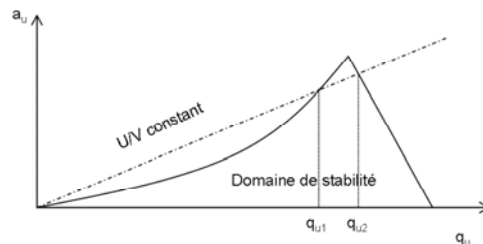
$$\phi = \phi_0 (x^2 - y^2)/r_0^2$$

La tension continue appliquée seule va extraire les ions du quadripôle, en les attirant vers l'extérieur si leur trajectoire n'est pas exactement centrée. La tension alternative va leur donner un mouvement circulaire et des trajectoires en hélice.

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

D. Spectrométrie de masse Quadripolaires

La trajectoire d'un ion pénétrant dans le quadripôle sera décrite par les équations de Mathieu selon les deux autres axes. Il est possible de définir des valeurs U et V des zones de stabilité telles que les coordonnées x et y de l'ion restent strictement inférieures à r_0 .



Les ions qui se trouvent dans cette zone auront donc une trajectoire stable dans le quadripôle et seront détectés.

Avec U/V constant, un balayage de U permet l'observation successive des ions de masse croissante. La résolution entre ces ions est d'autant plus grande que la pente de la droite est élevée.

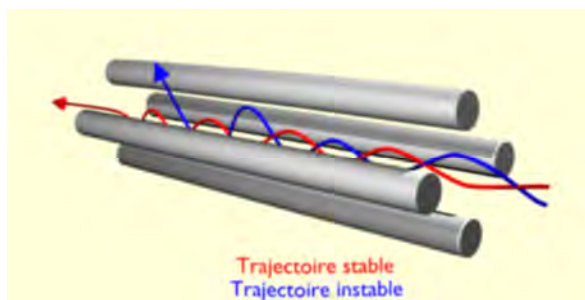


Schéma de la trajectoire stable d'un ion traversant le quadripolaire

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

D. Spectrométrie de masse Quadripolaires

Nota :

En l'absence de tension continue (ou force d'extension), tous les ions de rapports m/z supérieurs à celui fixé par la valeur de V appliquée auront une trajectoire stable (x et $y < r_0$), le quadripôle est alors dit transparent et sert de focalisateur d'ions.

Avantages/désavantages du spectromètre quadripolaire

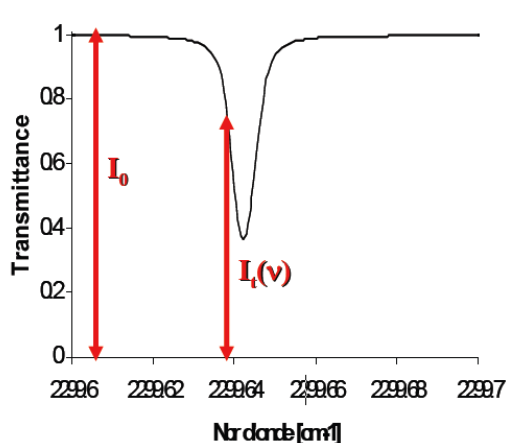
- a. Il ne nécessite pas d'aimant et il est très compact
- b. Il n'est pas nécessaire d'avoir un potentiel très élevé pour la source.
- c. Le temps de balayage de la plage de masse peut-être très rapide
- d. On n'a pas besoin des fentes et il possède un haut niveau de transmission des ions.
- e. Comparé à un spectromètre magnétique sa plage de masse et son pouvoir de résolution sont beaucoup plus modestes.

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

E) Spectromètre Infra Rouge à Transformé de Fourier (FT-ICR)

Séparations des ions par mesure de la fréquence de vibration d'un ion qui est inversement proportionnelle à la masse.

Principe : mesure de l'absorbance α à partir du spectre d'absorption



$$\alpha(\nu) = -\ln(I_t/I_0)$$

$$\Rightarrow \alpha(\nu-\nu_0) = S \cdot f(\nu-\nu_0) \cdot N \cdot l$$

S: intensité de la raie d'absorption

$f(\nu-\nu_0)$: profil normalisé de la raie
(convolution de la fonction d'appareil et du profil de la raie d'absorption)

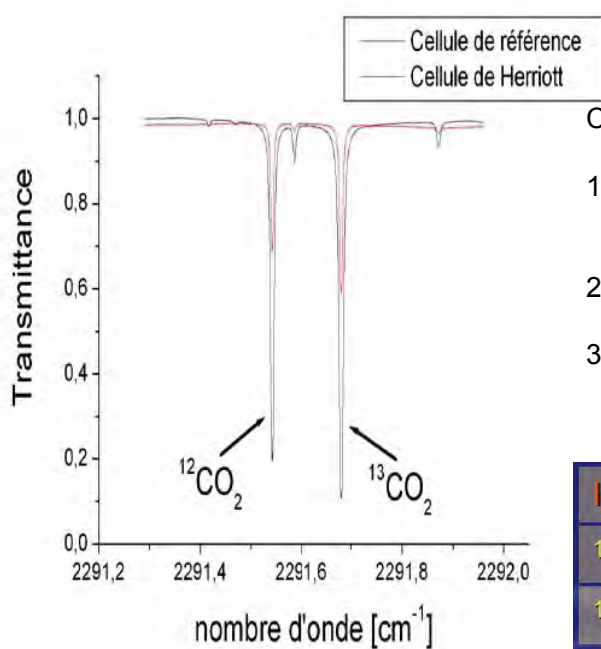
ν_0 : fréquence du centre de la raie

l : longueur du trajet optique effectif

N : [molécules.m-3]

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

E) Spectromètre Infra Rouge à Transformé de Fourier (FT-ICR)



Critères de choix du couple de raies:

1. Intensités similaires pour les deux raies et suffisamment fortes.
2. Minimum de raies interférentes
3. Raies suffisamment proches pour être couvertes par un même mode laser.

Isotope	ν	Branche (J)
$^{12}\text{CO}_2$	2291,54150	P (60)
$^{13}\text{CO}_2$	2291,68034	R (10)

\Rightarrow Accès aux concentrations de $^{13}\text{CO}_2$ et de $^{12}\text{CO}_2$ donc au rapport isotopique.

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

E) Spectromètre Infra Rouge à Transformé de Fourier (FT-ICR)

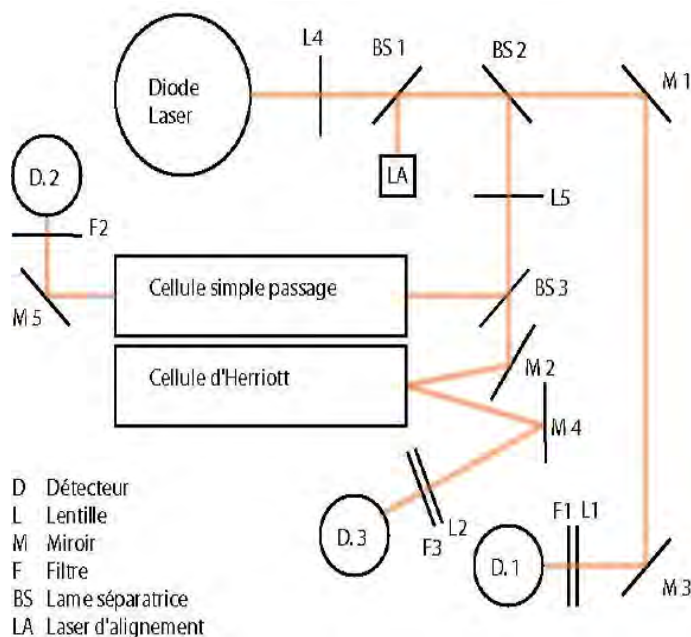


Schéma d'un Spectromètre Infra Rouge

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

E) Spectromètre Infra Rouge à Transformé de Fourier (FT-ICR)

-permet la mesure en continu de $\delta^{13}\text{CO}_2$ avec une précision de $\pm 0.029\%$ pour 24 s d'intégration.

- mesure de la concentration totale satisfaisante.

-Instrument adaptable à la mesure précise d'autres gaz moyennant:

- Changement de la source laser
- Adaptation du trajet optique

Fréquence élevée d'acquisition des mesures de concentration
=> intérêt pour les espèces à variation photochimique rapide comme NO, NO₂ ou O₃



L'instrument SIMCO

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

IV. Les différentes techniques d'ionisation

A. Impact Electronique EI

Les électrons, émis par un filament chauffé, et accélérés par un potentiel (70 eV) interagissent avec les molécules sous forme gazeuse de l'échantillon.

B. Ionisation chimique CI

Ionisation par impact électronique sur un gaz réactif (CH_4 ou NH_3) en large excès par rapport à l'échantillon (A). L'ionisation du réactif est suivie par une réaction ion/molécule.

C. Fast Atom Bombardment

Les molécules fragiles comme les peptides sont dissoutes dans une goutte de glycérol. Cette solution est déposée sur une cible qui est bombardée par des atomes accélérés d'un gaz comme l'argon ou le xénon. Une onde de choc se propage et expulse la molécule chargée avec un proton.

D. Thermoionization

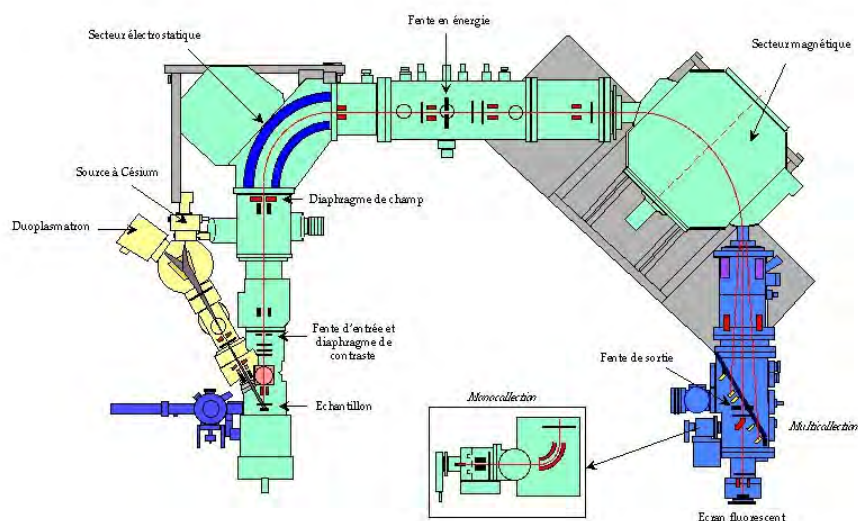
E. Plasma

F. Sonde ionique

G. ...

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

SIMS



www.crpq.cnrs-nancy.fr/Sonde/principes.html

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

SIMS

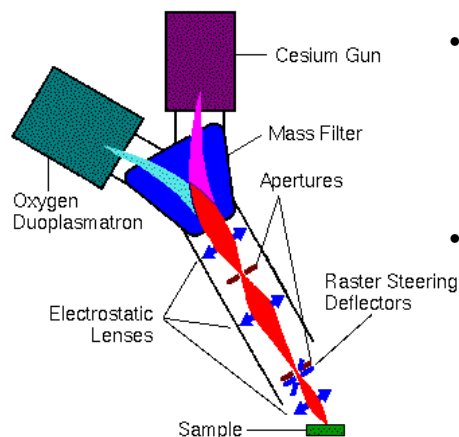
Principe

- Détermination des variations isotopiques et géochimiques à très courte échelle
- Imagerie isotopique et géochimique
- Pas de chimie
- MAIS les rapports isotopiques obtenus sont normalement moins précis que ceux déterminés après séparation chimique par les autres méthodes

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

SIMS

Source

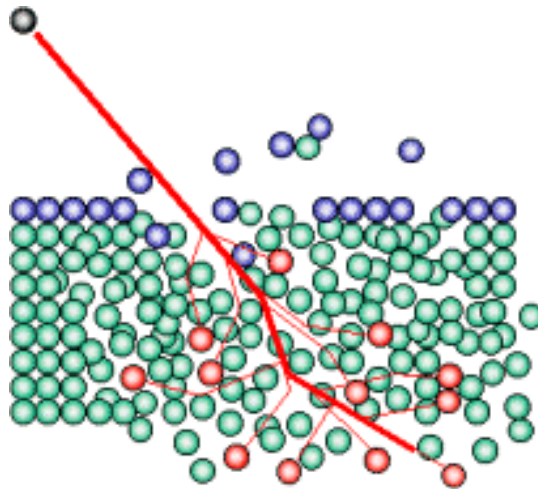


- Des ions primaires sont créés à partir d'un gaz (en général O, Ar,..) dans une source à impact électronique, ou par thermo-ionisation (Cs).
- Ils sont ensuite accélérés et focalisés dans la colonne primaire sur une zone de l'échantillon (0,2 à 10 μm selon l'élément et la sonde)

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

SIMS

Notion d'ion secondaire

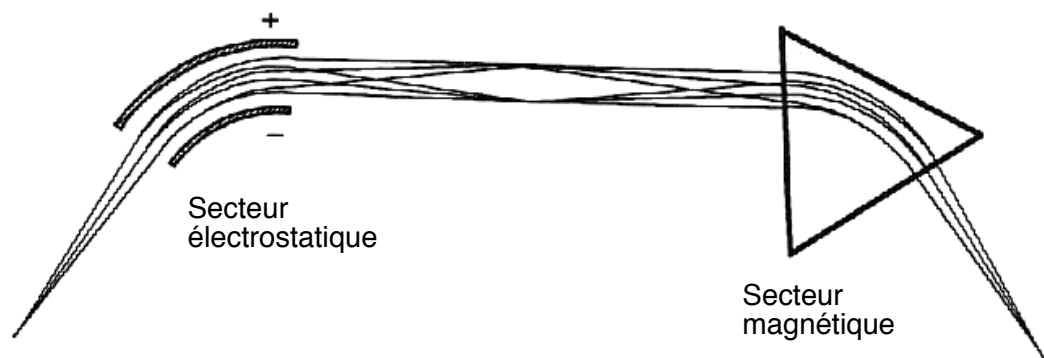


Cette zone est pulvérisée sous l'impact et émet une partie des éléments qui la constituent sous forme d'ions appelés ions secondaires.

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

SIMS

Analyseur



Combinaison de deux secteurs, électrostatique et magnétique, en couplant les deux secteurs dans l'espace de manière à obtenir la double focalisation

=> **Focalisation en énergie et en direction**

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique



SIMS

Collecteurs

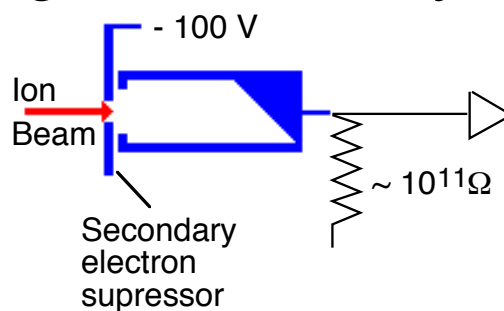
- Cages de Faraday => multicollecion
- Multiplicateur d'électrons
=>monocollecion
- Plaque de microcanaux => imagerie

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique



Détecteurs

Cages de Faraday

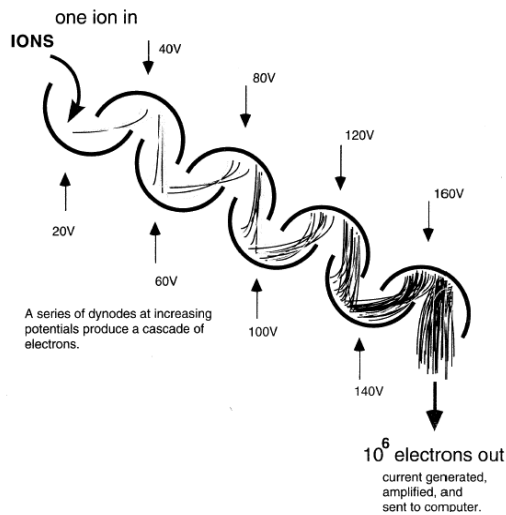


Quand le faisceau d'ions frappe le fond de la cage Faraday, un courant électrique est produit. Ce courant est mesuré à travers une très grande résistance (typiquement $10^{11}\Omega$). La forme allongée de la cage, ainsi que les plaques de suppression d'électrons, minimise la perte d'éventuels électrons secondaires, qui altéreraient le signal. Mesuré ainsi, un signal de 10^{-11} A générera un signal de 1 Volt.

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

Détecteurs

Multiplicateur d'électrons



Quand un ion atteint la première dynode, plusieurs électrons sont émis.

Le potentiel électrique qui est imposé entre les dynodes successives, accélèrent les électrons émis vers la dynode suivante. Chaque électron qui frappe une dynode provoque l'émission de plusieurs autres électrons, qui sont à leur tour accélérés

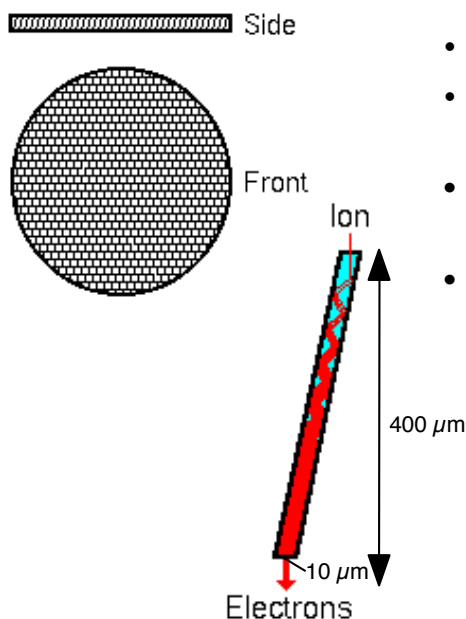
⇒ amplification du signal

⇒ **Mesure en mode digital**
(comptage d'ions) ou **analogique**
(mesure de courant)

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

Détecteurs

Galette à micro-canaux



- Utilisées pour l'imagerie ionique
- Composées de milliers de petits multiplicateurs à dynodes continus
- Le gain engendré par une plaque est de l'ordre de 10^5
- Le couplage de deux plaques dans les SIMS permet d'atteindre facilement un gain de 10^6

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

TIMS

Analyseur

Collecteurs



Source

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

TIMS

La source

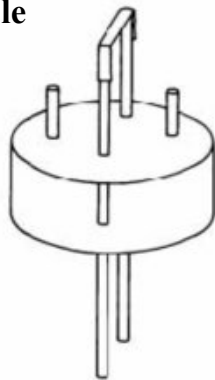
- Chaque échantillon est déposé sur un filament qui va être placé dans un barillet pouvant contenir treize filaments
- Le filament est chauffé entre 800 et 1000K, ce qui permet à l'échantillon de s'ioniser
- Le faisceau obtenu est optimisé :
 - en ajustant le barillet
 - en réglant la vitesse du faisceau
 - en réglant la focalisation verticale et horizontale

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

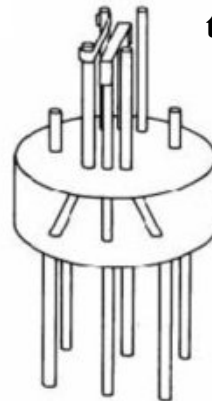
TIMS

Filaments

simple



triple



L'échantillon (après séparation chimique) est déposé sur un filament (Ta, W, Re, Pt). Lors du chauffage, l'évaporation et l'ionisation sont soit simultanées (filament simple) soit consécutives (filament double ou triple)

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

TIMS

Eléments analysables

H																	He				
<i>Ions positifs : valeurs $I < 7$ eV.</i>																					
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf/Ku	Ha/Ns																	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

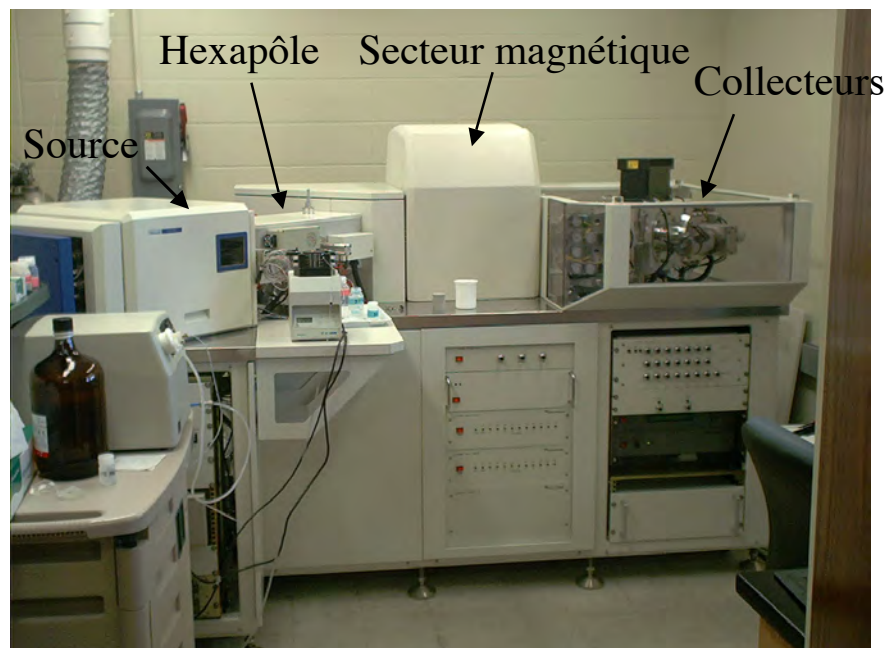
TIMS

Collecteurs



Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

MC-ICP MS



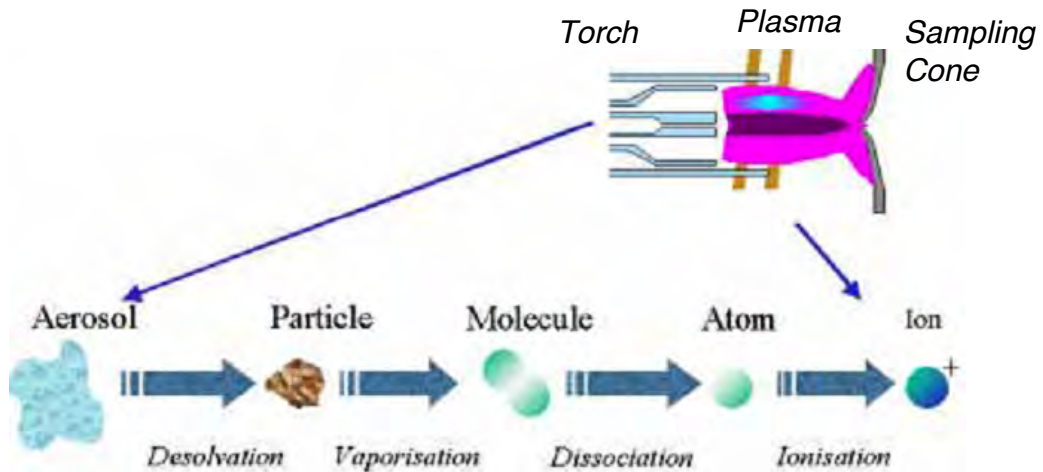
MC-ICP MS Isoprobe GV Instrument.

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

MC-ICP MS

La source

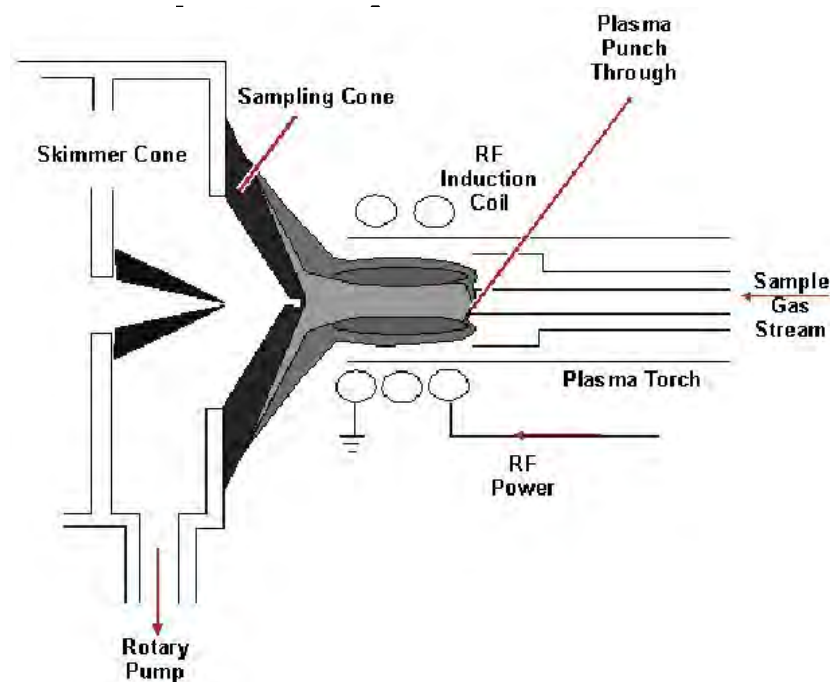
- Echantillon liquide => ionisé dans un plasma d'Ar à 6000K
- Cônes = interface source/analyseur : ne laissent passer qu'une partie des particules selon leur masse



Analyse de : Fe, Mg, Sm, Nd, Lu, Hf, Pb...

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

MC-ICP MS



Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

MC-ICP MS

L'analyseur

- Hexapôle : sélectionne les ions selon leur énergie cinétique
 - Pour les sources plasma (ICPMS), la gamme d'énergie cinétique des ions est assez importante. Il faut donc soit réduire la variation en E_c , soit la compenser
- Electro-aimant : sépare les ions selon leur masse

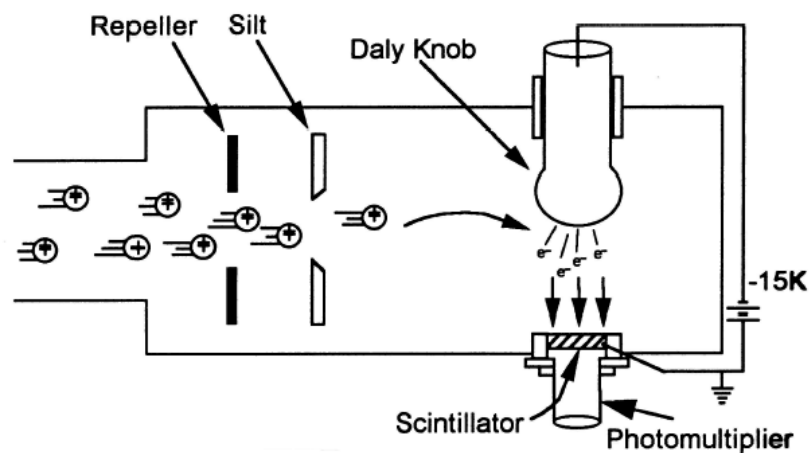
Les collecteurs

- Multicollection : plusieurs masses sont collectées simultanément par des Cages de Faraday
- Détecteur Daly :
 - Plus robuste qu'un multiplicateur d'électrons => les ions ne frappent pas directement le multiplicateur, bonne forme de pic, très fort potentiel d'amplification
 - Grande taille, ne peut pas être utilisé en multicollection

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

Détecteurs

Détecteur Daly



Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

TIMS

Eléments analysables

H	<i>Ions positifs : valeurs $I < 7$ eV.</i>																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf/Ku	Ha/Ns													
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

SIMS

Eléments analysables

H																	He				
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf/Ku	Ha/Ns																	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

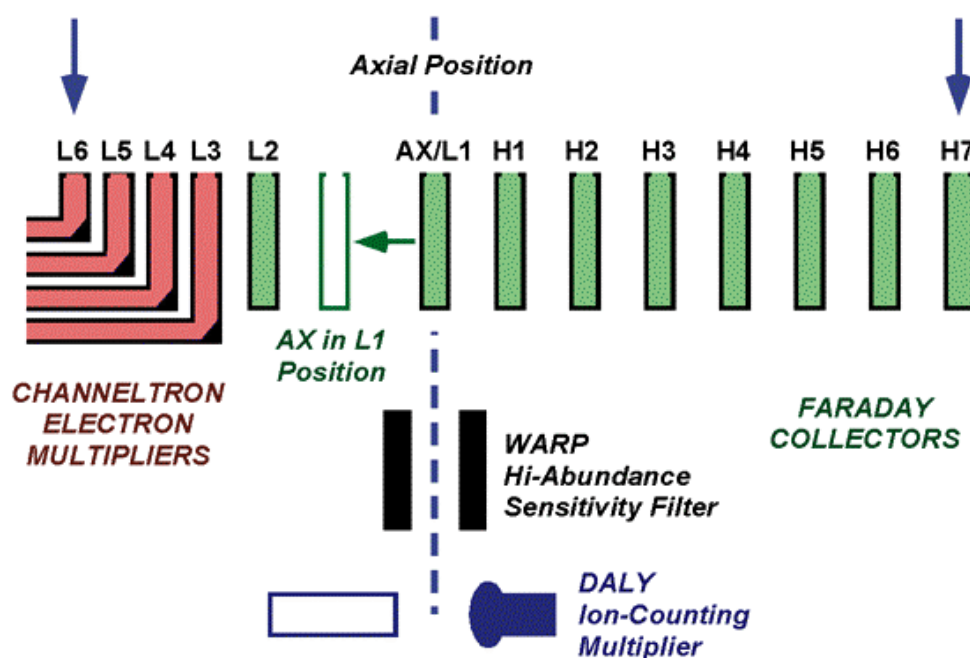
MC ICPMS + IRMS

Eléments analysables

Éléments chimiquement stables																		He			
H																					
Ions positifs : valeurs $I < 7$ eV.																					
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf/Ku	Ha/Ns																	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

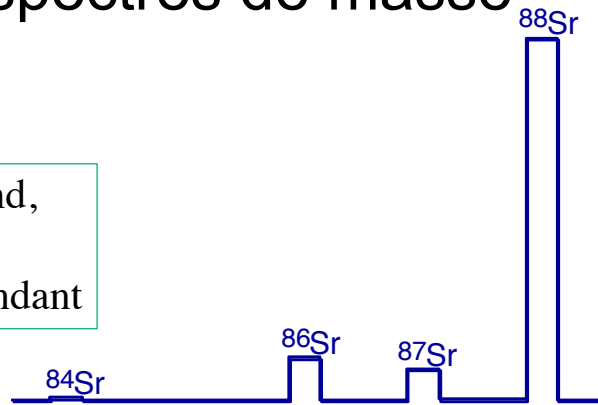
Exemple de multi-collection



Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

Exemple de spectres de masse

Plus le pic est grand,
plus l'isotope
représenté est abondant



Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

ANALYSES

Les standards

- **Standard** : échantillon dont la composition isotopique est connue et reconnue internationalement
- Chaque session d'analyse débute par le passage de standards.

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

ANALYSES

Le fractionnement instrumental

- Les analyses au spectromètre de masse introduisent un fractionnement isotopique instrumental
- ⇒ tous les isotopes d'un même élément n'ont pas le même rendement d'ionisation
- ⇒ Il est lié soit au processus d'ionisation, soit à la transmission du spectromètre, soit au fonctionnement du collecteur
- ⇒ chaque technique analytique a donc un fractionnement qui lui est propre

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

ANALYSES

Normalisation interne

- Dans le cas de l'analyse d'éléments avec au moins deux isotopes non radiogéniques, une normalisation interne peut être réalisée en utilisant une valeur reconnue au niveau international.
- ⇒ $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,7219$, $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$
- Grâce à ces rapports connus, une correction du fractionnement dépendant de la masse induit par l'analyse peut être effectuée.
- Cette correction suit une loi linéaire, puissance ou exponentielle
- Exemple on mesure les rapports
 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_M = 0,7221$ et $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}_M = 0,1203$.
 Calculez le rapport vrai $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_V$

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

ANALYSES

Correction externe

- Dans le cas d'isotopes stables, ou lorsque l'élément analysé ne possède pas deux isotopes non radiogéniques
 - la correction se fait par comparaison avec un standard analysé dans les mêmes conditions que l'échantillon
 - ajouter un autre élément, d'une masse semblable à celle de l'élément étudié, avec deux isotopes non-radiogéniques qui peuvent être utilisés pour une correction interne.