

SPEKTROMETRIA IRMS

(Isotope Ratio Mass Spectrometry)

Pomiar stosunków izotopowych (R) pierwiastków lekkich (H, C, O, N, S)

$$R = {}^2\text{H}/{}^1\text{H}; {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}; {}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}; {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$$
$$({}^{17}\text{O}/{}^{16}\text{O}), {}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}$$

Konstrukcja spektrometrów IRMS umożliwia równoczesny pomiar natężeń prądów jonowych molekuł izotopowych zawierających mierzone izotopy:

Przykładowo:

$$R = I({}^1\text{H}{}^2\text{H})/I({}^1\text{H}{}^1\text{H})$$

$$R = I({}^{13}\text{C}{}^{16}\text{O}_2)/I({}^{12}\text{C}{}^{16}\text{O}_2)$$

$$R = I({}^{12}\text{C}{}^{18}\text{O}{}^{16}\text{O})/I({}^{12}\text{C}{}^{16}\text{O}_2)$$

Ponieważ stosunki izotopowe R są z reguły małymi liczbami, powszechnie stosuje się pomiar względny, tzn. stosuje się naprzemienny pomiar stosunku izotopowego w mierzonej próbce i w standardzie, w ramach jednego cyklu pomiarowego i odnosi się mierzony skład izotopowy do składu izotopowego standardu, podając wynik w promilach.

Definicja wielkości δ :

$$\delta = \frac{R_{PRÓBKA} - R_{STANDARD}}{R_{STANDARD}} \times 1000$$

Jak wynika z definicji wielkości δ , skład izotopowy wyrażony poprzez wielkość δ może być liczbą dodatnią bądź ujemną. Ujemna wartość δ oznacza że zawartość ciężkiego izotopu (^2H , ^{13}C , ^{18}O , ^{15}N , ^{34}S) jest większa w badanej próbce niż w standardzie.

Podstawowe standardy kalibracyjne
(definiują początek skali):

1. V-SMOW (Standard Mean Ocean Water) - ^2H , ^{18}O
 2. V-PDB (Vienna – Pe Dee Bellemnite) - ^{13}C , ^{18}O
 3. Atmosferyczny azot - ^{15}N
 4. Canon Diablo Meteorite (CDT) - ^{34}S
 5. SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation) - ^2H , ^{18}O
- NBS-19 - ^{13}C , ^{18}O
- IAEA-S-1 - ^{34}S
- IAEA-S-2 - ^{34}S

STANDARDY KALIBRACYJNE

Calibration standards distributed by IAEA

Name	Nature	Isotopic ratio	δ ‰	Reference standard	
V-SMOW	water	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$(155.76 \pm 0.05) \times 10^{-6}$ (1) $(155.75 \pm 0.08) \times 10^{-6}$ (2) $(155.60 \pm 0.12) \times 10^{-6}$ (3)	0.00	V-SMOW
		$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	$(2005.20 \pm 0.45) \times 10^{-6}$ (4)	0.00	V-SMOW
		$^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$	$(379.9 \pm 0.8) \times 10^{-6}$ (5)	0.00	V-SMOW
SLAP	water	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$(89.02 \pm 0.05) \times 10^{-6}$ (1) $(89.12 \pm 0.07) \times 10^{-6}$ (2) $(88.88 \pm 0.18) \times 10^{-6}$ (3)	-428.0 (6)	V-SMOW
		$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	$(1893.91 \pm 0.45) \times 10^{-6}$ (7)	-55.50 (6)	V-SMOW
NBS-19	calcite	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$		1.95 (8)	V-PDB
		$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$		-2.20 (8) 28.6 (9)	V-PDB V-SMOW
IAEA-S-1	Ag ₂ S	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$		-0.30 (10)	CDT
IAEA-S-2	Ag ₂ S	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$		21.7 (11)	CDT

(1) - Hagemann *et al.*, 1970.

(2) - De Wit *et al.*, 1980. The value originally reported for V-SMOW was later modified into 155.75×10^{-6} (Mook, personal communication, 1983).

(3) - Tse *et al.*, 1980.

(4) - Baertschi, 1976.

(5) - Li *et al.*, 1988.

(6) - By international agreement (Gonfiantini, 1978).

(7) - Computed from V-SMOW using $\delta^{18}\text{O} = -55.50$ ‰.

(8) - By international agreement (Hut, 1987).

(9) - Computed using for PDB $\delta^{18}\text{O} = 30.9$ ‰ vs. V-SMOW (Hut, 1987).

(10) - Proposed (see in the text and Stichler and Gonfiantini, 1994).

(11) - Provisional value by Robinson and Brenninkmeijer (1987, 1990). IAEA-S-2 is under calibration.

RELACJE MIĘDZY STANDARDAMI KALIBRACYJNYMI V-SMOW, V-PDB, NBS-19, SLAP (¹⁸O)

		<i>CO₂ from V-PDB with H₃PO₄ 100 %</i>			
↑		-0.27	<i>CO₂ equilibrated with V-SMOW at 25°C</i>	↑	
		↓			
		-1.93	<i>CO₂ from NBS-19 with H₃PO₄ 100 %</i>		
10.25		↓			
			V-PDB	41.2	
		-2.20	NBS-19	30.9	-55.50
		↓			
			V-SMOW		
			<i>CO₂ equilibrated with SLAP at 25°C</i>		↓
-55.50		↓			
			SLAP		

Fig. 1 - Internationally agreed values for oxygen-18 concentration differences between calibration materials, and for some related fractionation factors (in italics). Positive values give the relative ¹⁸O enrichment of the upper compound, and negative values the relative ¹⁸O depletion of the lower compound. All values are in ‰. Adapted from Hut, 1987.

Przy pomocy standardów kalibracyjnych i pomocniczych oraz przy pomocy okresowo organizowanych między-laboratoryjnych testów porównawczych laboratoria zajmujące się pomiarami stosunków izotopowych pierwiastków lekkich mogą zapewnić odpowiednią **precyzję** oraz **dokładność** pomiarów izotopowych. Wyniki analiz izotopowych produkowanych przez różne laboratoria mogą być porównywane za sobą porównywane.

STANDARDY POMOCNICZE

Intercomparison samples distributed by IAEA

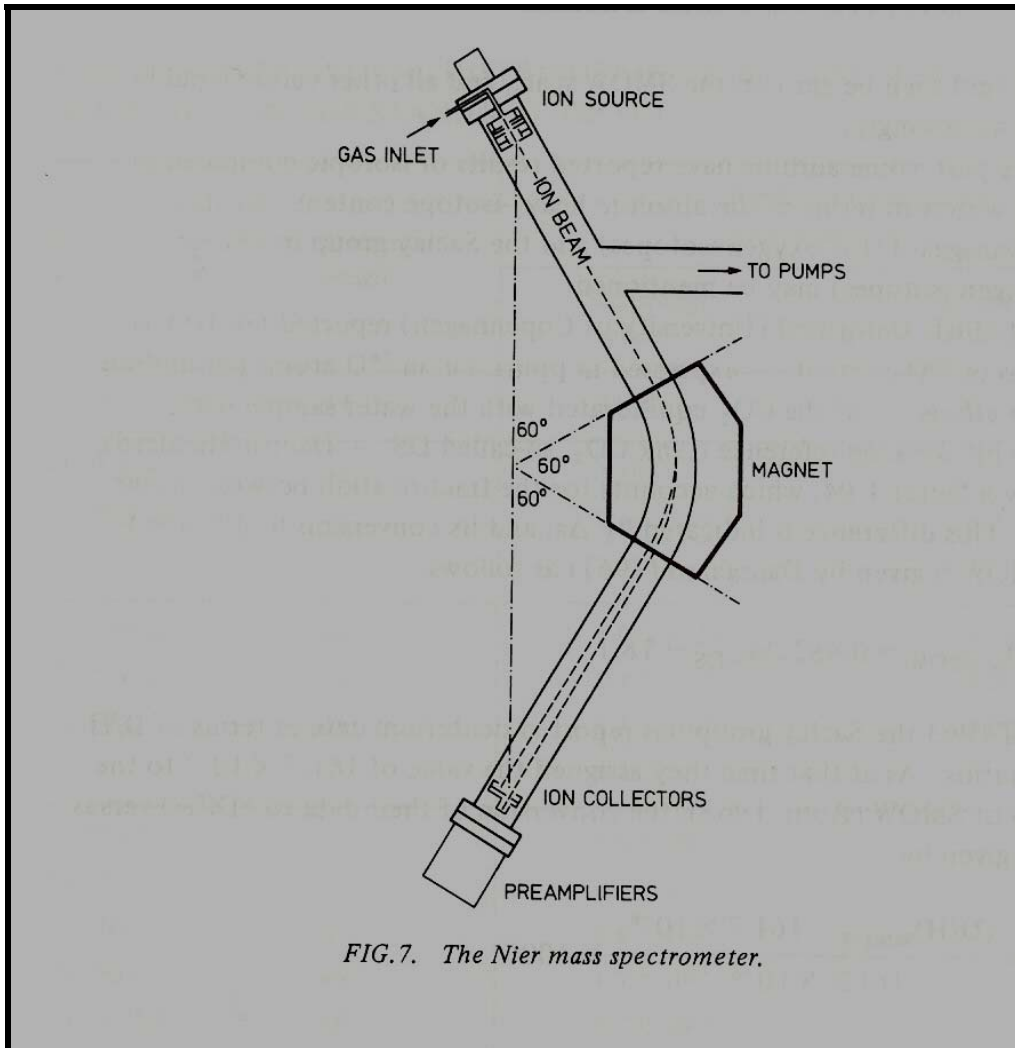
Name	Nature	Isotope	δ_m ‰	σ_1 ‰	n	Reference
GISP	water	^2H	-189.73	0.87	44	V-SMOW
		^{18}O	-24.784	0.075	46	V-SMOW
NBS-18	calcite	^{13}C	-5.029	0.049	16	V-PDB
		^{18}O	-23.035	0.172	17	V-PDB
IAEA-CO-1	calcite	^{13}C	2.480	0.025	10	V-PDB
		^{18}O	-2.437	0.073	11	V-PDB
IAEA-CO-8	calcite	^{13}C	-5.749	0.063	12	V-PDB
		^{18}O	-22.667	0.187	13	V-PDB
IAEA-CO-9	BaCO_3	^{13}C	-47.119	0.149	10	V-PDB
		^{18}O	-15.282	0.093	10	V-PDB
LSVEC	Li_2CO_3	^{13}C	-46.479	0.150	11	V-PDB
		^{18}O	-26.462	0.251	10	V-PDB
USGS-24	graphite	^{13}C	-15.994	0.105	8	V-PDB
NBS-22	oil	^{13}C	-29.739	0.124	17	V-PDB
IAEA-CH-7	poly-ethylene	^{13}C	-31.826	0.114	18	V-PDB
		^2H	-100.33	2.05	6	V-SMOW
IAEA-C-6	sucrose	^{13}C	-10.431	0.126	16	V-PDB
NBS-28	quartz	^{18}O	9.579	0.092	8	V-SMOW
NBS-30	biotite	^{18}O	5.243	0.245	4	V-SMOW
		^2H	-65.70	0.27	3	V-SMOW
IAEA-N-1*	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	^{15}N	0.538	0.186	11	air N_2
IAEA-N-2*	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	^{15}N	20.343	0.473	11	air N_2
IAEA-NO-3*	KNO_3	^{15}N	4.613	0.191	3	air N_2
NBS-123	sphalerite	^{34}S	17.088	0.308	13	CDT
NBS-127	BaSO_4	^{34}S	20.315	0.357	10	CDT
		^{18}O	9.337	0.319	3	V-SMOW

N.B. - $\delta_m = \sum_{i=1}^n \delta_i/n$; $\sigma_1 = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\delta_m - \delta_i)^2 / (n-1)}$.

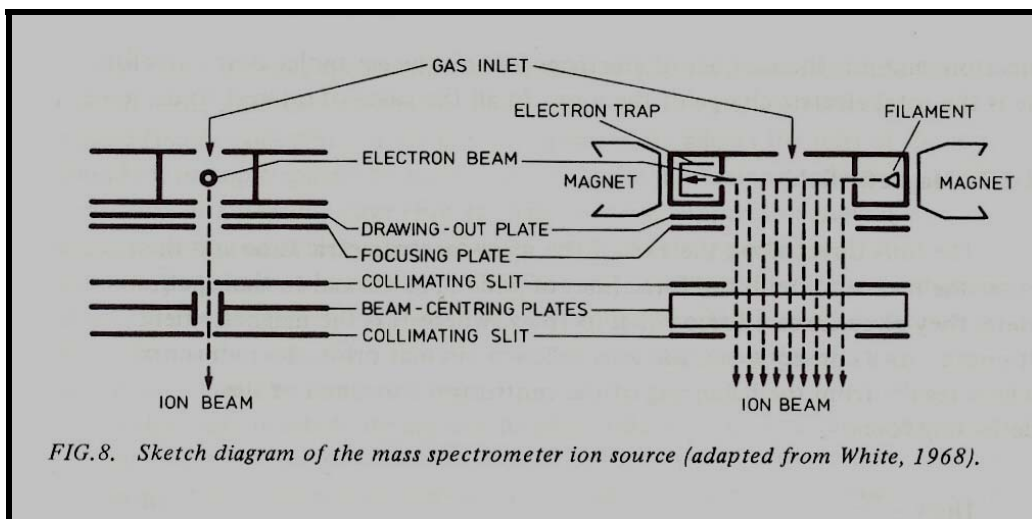
δ_m , σ_1 and n are the values obtained by excluding outliers (2σ criterion) after two iterations.

* Böhlke and Coplen (this volume) report slightly different average values, based on a larger set of measurements.

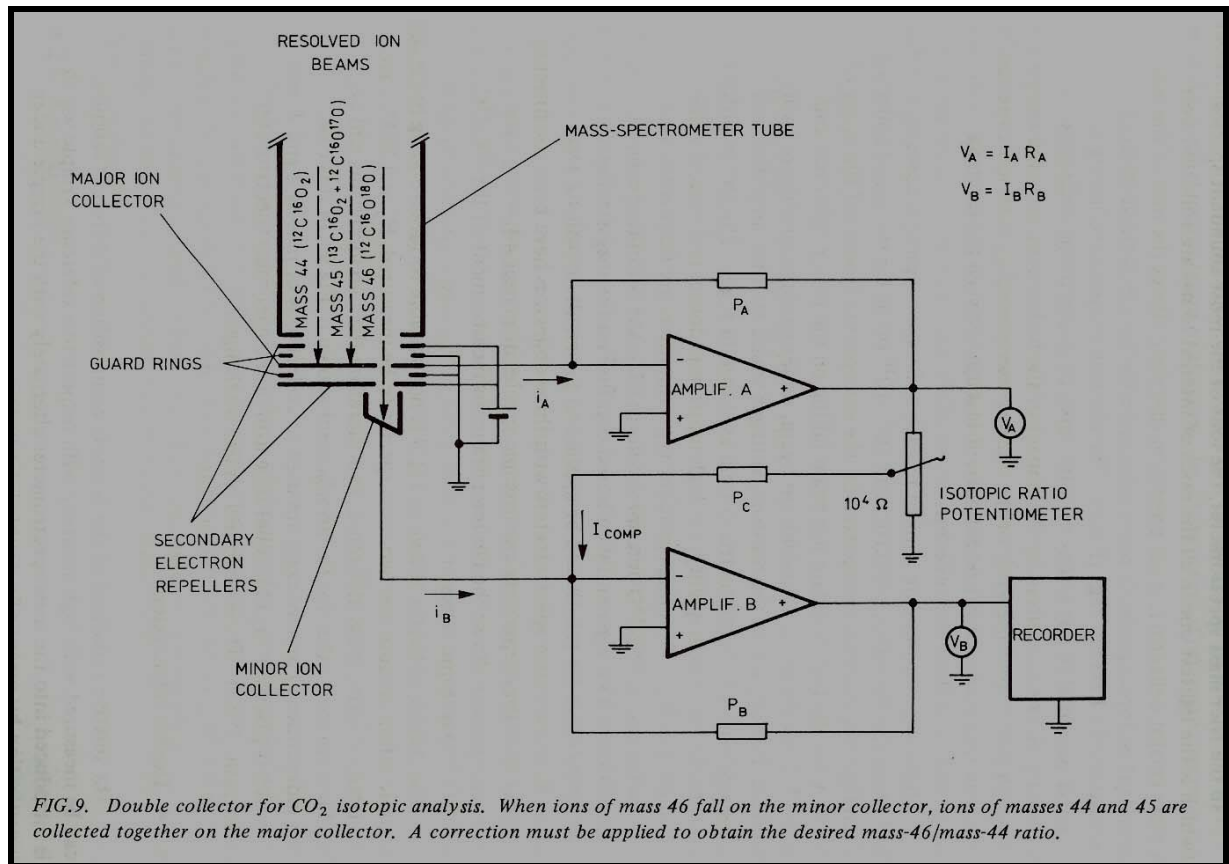
Ogólny schemat ideowy spektrometru IRMS



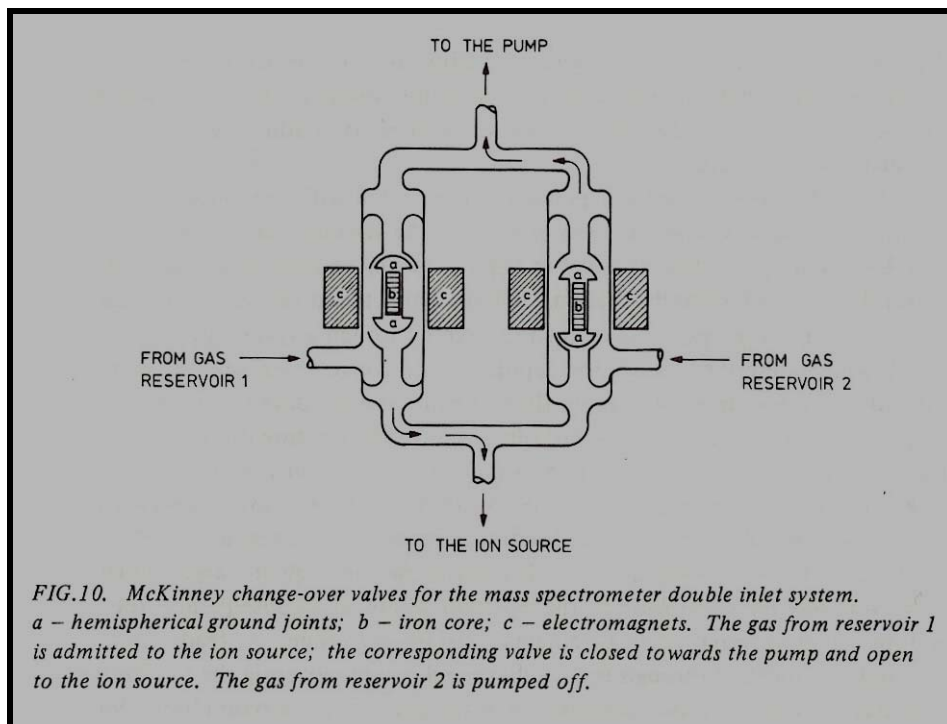
Źródło jonów:



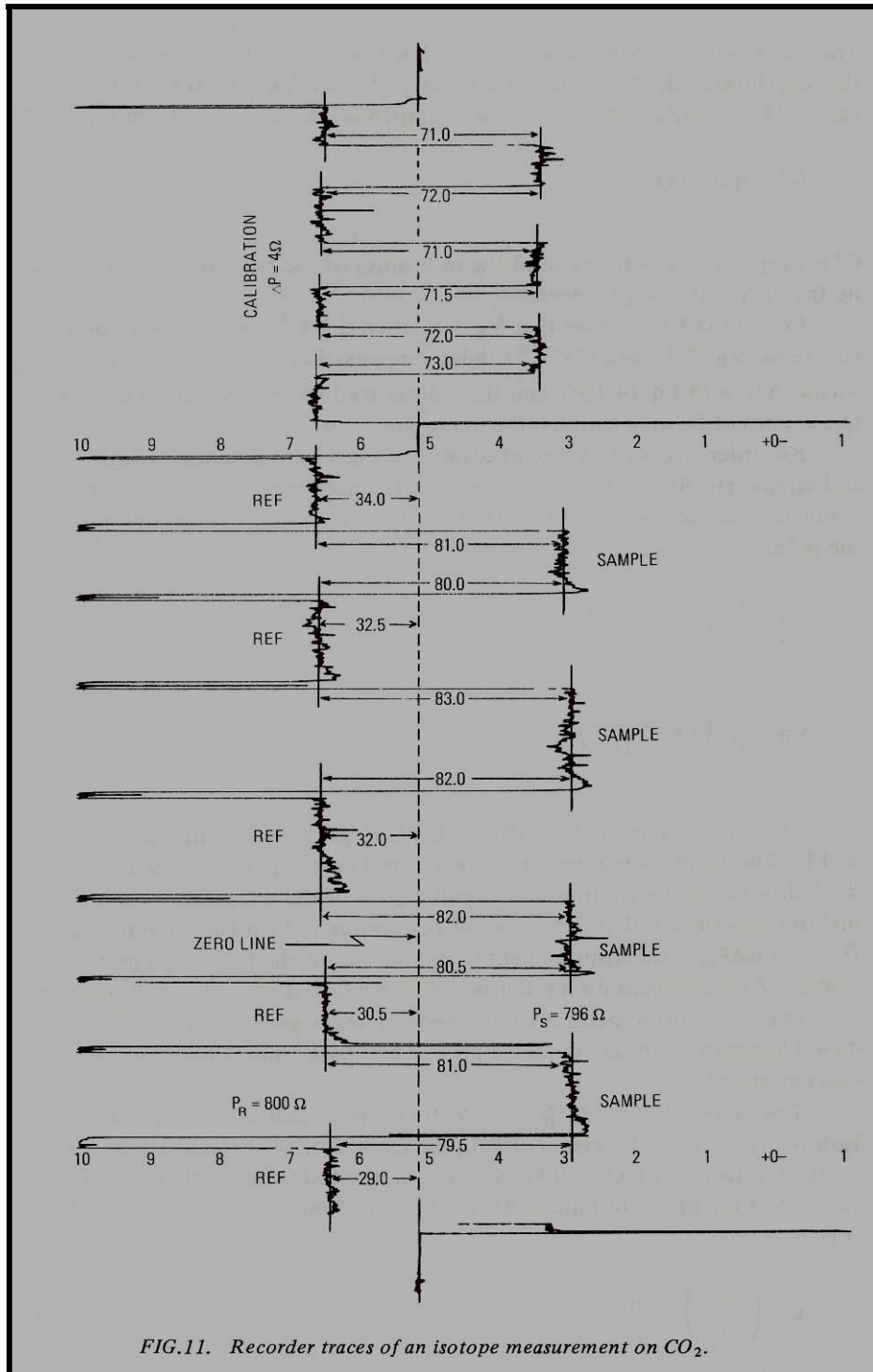
Detekcja w spektrometrze dwu-kolektorowym:



Zawór przełączający:

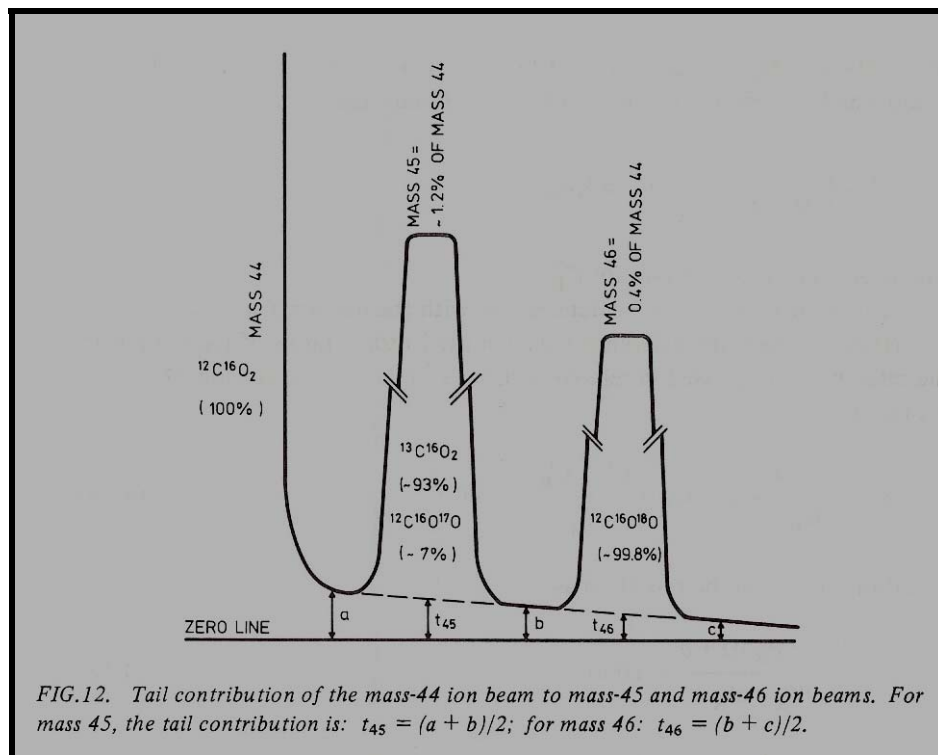


Zapis mierzonych wielkości:



We wczesnych konstrukcjach spektrometrów IRMS konieczne było wprowadzanie szeregu instrumentalnych poprawek do mierzonych wartości δ :

1. Poprawka na tło i na nakładanie się pików



Dla spektrometrów z podwójnym ogniskowaniem poprawka ta może być zredukowana do pomijalnych wartości.

2. Poprawki przy pomiarach izotopowych dwutlenku węgla

Udział procentowy różnych molekuł izotopowych CO₂ w standardzie PDB (CaCO₃) podano w tabeli poniżej:

TABLE VII. STATISTICAL DISTRIBUTION OF ISOTOPIC SPECIES OF CO₂ DERIVED FROM PDB STANDARD (CaCO₃)^a

Isotopic species	Molecular weight	Relative abundance(%) with respect to	
		all isotopic species	all isotopic species with the same mass
¹² C ¹⁶ O ₂	44	98.40	100
¹³ C ¹⁶ O ₂	45	1.106	93.67
¹² C ¹⁶ O ¹⁷ O	45	7.48×10^{-2}	6.33
		1.181	
¹² C ¹⁶ O ¹⁸ O	46	4.092×10^{-1}	99.79
¹³ C ¹⁶ O ¹⁷ O	46	8.4×10^{-4}	0.205
¹² C ¹⁷ O ₂	46	1.4×10^{-5}	0.003
		0.410	
¹³ C ¹⁶ O ¹⁸ O	47	4.6×10^{-3}	
¹² C ¹⁷ O ¹⁸ O	47	1.6×10^{-4}	
¹³ C ¹⁷ O ₂	47	1.6×10^{-7}	
¹² C ¹⁸ O ₂	48	4.3×10^{-4}	
¹³ C ¹⁷ O ¹⁸ O	48	1.7×10^{-6}	
¹³ C ¹⁸ O ₂	49	4.8×10^{-6}	
		5.2×10^{-3}	

^a Values calculated by using the isotopic ratios given by Craig (1957).

Problem:

Z powodu obecności w CO₂ molekuł izotopowych o tych samych masach (molekuły izobaryczne), nie możemy mierzyć bezpośrednio $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$.

Celem naszym jest zmierzenie stosunków izotopowych r_{13} ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) i r_{18} ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) w badanej próbce, wyrażonych poprzez wielkości δ :

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{r_{13P}}{r_{13W}} - 1 \right] \quad (1)$$

$$\delta^{18}\text{O} = \left[\frac{r_{18P}}{r_{18W}} - 1 \right] \quad (2)$$

Gdzie indeks "P" odnosi się do próbki a indeks "W" odnosi się do stosowanego wzorca.

Trzy mierzone prądy jonowe reprezentujące stosunki m/q równe 44, 45 i 46, są budowane przez następujące molekuly izotopowe:



Stosunki izotopowe:

$$r_{45} = I_{45}/I_{44}$$

$$r_{46} = I_{46}/I_{44}$$

Z uwagi na symetrię molekuł CO_2 zawierających ^{17}O bądź ^{18}O ("prawe" i "lewe" położenie atomu ^{17}O bądź ^{18}O w cząsteczce) mamy dwie cząsteczki z ^{17}O bądź ^{18}O dające wkład do masy 45 bądź 46. Stąd mierzone stosunki izotopowe można wyrazić:

$$r_{45} = r_{13} + 2r_{17} \quad (3)$$

$$r_{46} = 2r_{18} + 2r_{13}r_{17} + (r_{17})^2 \quad (4)$$

(pokazać!)

Wielkości mierzone w spektrometrze:

$$\delta_{45} = \left[\frac{P_{45}}{W_{45}} - 1 \right]$$
$$\delta_{46} = \left[\frac{P_{46}}{W_{46}} - 1 \right] \quad (5)$$

gdzie P oznacza odpowiedni stosunek izotopowy w próbce mierzonej względem wzorca W.

W spektrometrach dwu-kolektorowych (Micromass VG 602C) mierzy się bezpośrednio stosunek I_{45} do I_{44} dla otrzymania δ_{45} , ale dla uzyskania δ_{46} mierzony jest stosunek I_{46} do sumy I_{44} i I_{45} . Stąd konieczna jest odpowiednia poprawka.

Na podstawie rozważań opartych o fizykę statystyczną przyjmuje się że stosunek zawartość ^{17}O i ^{18}O w mierzonej próbce i w standardzie jest wyrażona następującą zależnością:

$$\frac{r_{17P}}{r_{17S}} = \sqrt{\frac{r_{18P}}{r_{18S}}}$$

$$r_{17P} = k(r_{18P})^{1/2}$$

(6)

Dla CO₂ z próbki o składzie izotopowym podobnym do składu izotopowego standardu z powyższej relacji wynika następujące przybliżone wyrażenie:

$$\delta_{17} = \delta_{18}/2$$

Stąd ostatecznie otrzymujemy następujące wyrażenia na poszukiwane wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{R_{45}}{R_{13}} \delta_{45} - \frac{R_{17}}{R_{13}} \delta_{46}$$

$$\delta^{18}\text{O} = \delta_{46} \left[1 - \frac{R_{45} R_{17}}{R_{18}} \right]$$

(sprawdzić!)

Gdzie "R" oznacza odpowiedni stosunek izotopowy w gazie wzorcowym stosowanym w pomiarze.

W spektrometrze 3-kolektorowym wszystkie trzy prądy jonowe (I_{44} , I_{45} , I_{46}) mierzone są oddzielnie. Przyjęto bardziej wiarygodną relację między r_{17} i r_{18} :

$$r_{17} = k(r_{18})^\alpha \quad (7)$$

gdzie $\alpha = 0.516$ a przyjęta wartość k będzie zależała od zastosowanego gazu wzorcowego. Dla gazu o składzie izotopowym identycznym z VPDB wartość $k = 0.0099235$.

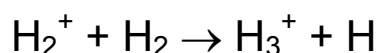
Wstawiając zależność (7) do równań (3) i (4) otrzymujemy następujące wyrażenie:

$$-3k^2(r_{18})^{2\alpha} + 2kr_{45}(r_{18})^\alpha + 2r_{18} - r_{46} = 0 \quad (8)$$

równanie to rozwiązywane jest numerycznie i uzyskiwana jest wartość r_{18} . Równanie (7) jest użyte do uzyskania r_{17} , a r_{13} jest uzyskiwane z równania (3).

3. Poprawki przy pomiarach składu izotopowego H_2

Przy analizie składu izotopowego wodoru, rejestrowane są następujące jony: $^1H_2^+$ (masa 2), $^1H^2H^+$ (masa 3) oraz jon $^1H^1H^1H^+$ (masa 3). Stąd należy zastosować odpowiednią poprawkę na obecność jonu H_3^+ . Jon H_3^+ powstaje w źródle jonów w reakcji:



Reakcja jonizacji wodoru w źródle jonów jest reakcją pierwszego rzędu, tzn. koncentracje jonów izotopowych wodoru są proporcjonalne do ciśnień cząstkowych odpowiednich molekuł izotopowych:

$$[H_2^+] = A p(H_2)$$

$$[{}^1H^2H^+] = A_i p({}^1H^2H)$$

gdzie A i A_i są odpowiednimi stałymi jonizacji.

Formowanie się jonów H_3^+ zachodzi w reakcji drugiego rzędu: koncentracja H_3^+ jest proporcjonalna do iloczynu koncentracji H_2^+ i H_2 . Stąd:

$$[H_3^+] = B p^2(H_2)$$

Zatem mierzony stosunek izotopowy R_3 będzie równy:

$$R_3 = K \frac{[{}^1H^2H^+] + [H_3^+]}{[H_2^+]} = K \left(\frac{A_i}{A} R + \frac{B}{A} p(H_2) \right)$$

gdzie R jest szukanym stosunkiem izotopowym (${}^1H^2H/{}^1H_2$) a K jest stałą. Jak widać, R_3 jest liniowo zależne od $p(H_2)$. Ten fakt został wykorzystany przy korekcji mierzonych wartości δ^2H na obecność jonów H_3^+ (patrz rysunek poniżej).

Ponieważ poprawka na obecność jonów H_3^+ jest funkcją $p(H_2)$ różnice prądów jonowych I_2 dla próbki i wzorca mogą prowadzić do błędów analizy:

2% różnica w $I_2 \rightarrow 2 \text{‰}$ w mierzonej wartości δ^2H .

Nowoczesne spektrometry są wyposażone w elektroniczny system korekcji H_3^+ .

W normalnych warunkach pracy udział jonów H_3^+ nie powinien przekraczać 5% prądu pochodzącego od jonów ${}^1H^2H^+$.

KOREKCJA H_3^+

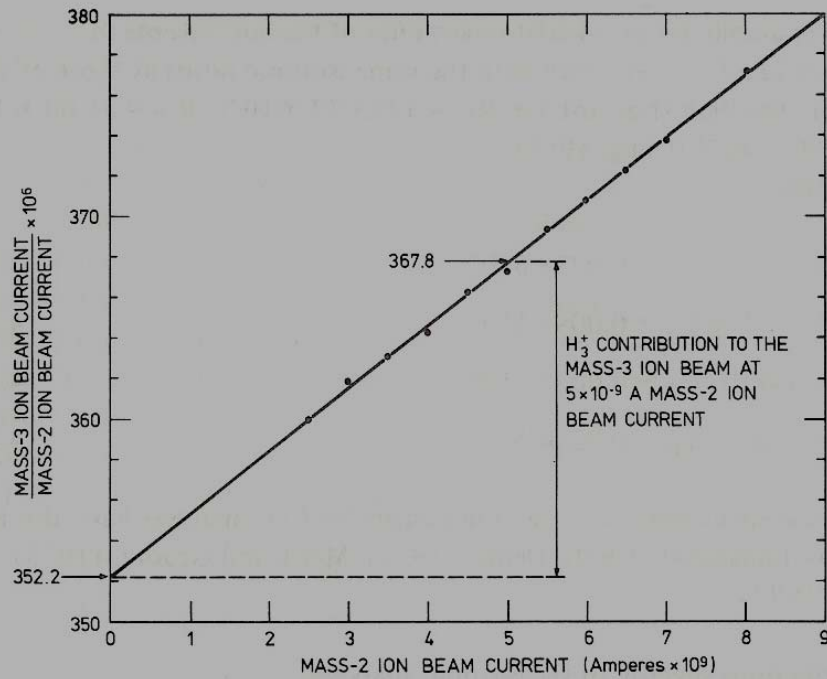


FIG.13. Mass-3/mass-2 ratio as a function of mass-2 ion beam current, to show the H_3^+ contribution. The value of 352.2×10^{-6} , obtained by extrapolation to zero mass-2 ion current, corresponds to the $[HD]/[H_2]$ ratio of the hydrogen gas in the ion source. For a mass-2 ion current of $5 \times 10^{-9} A$, the correction factor for H_3^+ contribution is (Eq.(4.26)):
 $1 + (367.8 - 352.2)/352.2 = 1.0443$.

SPEKTROMETR DELTA S (FINNIGAN MAT)

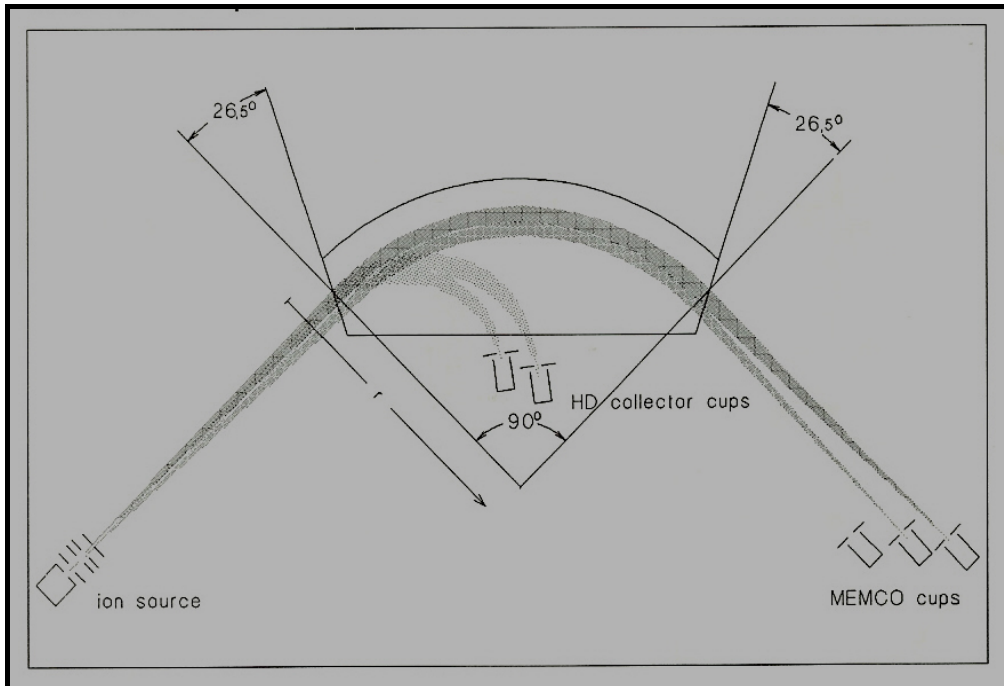
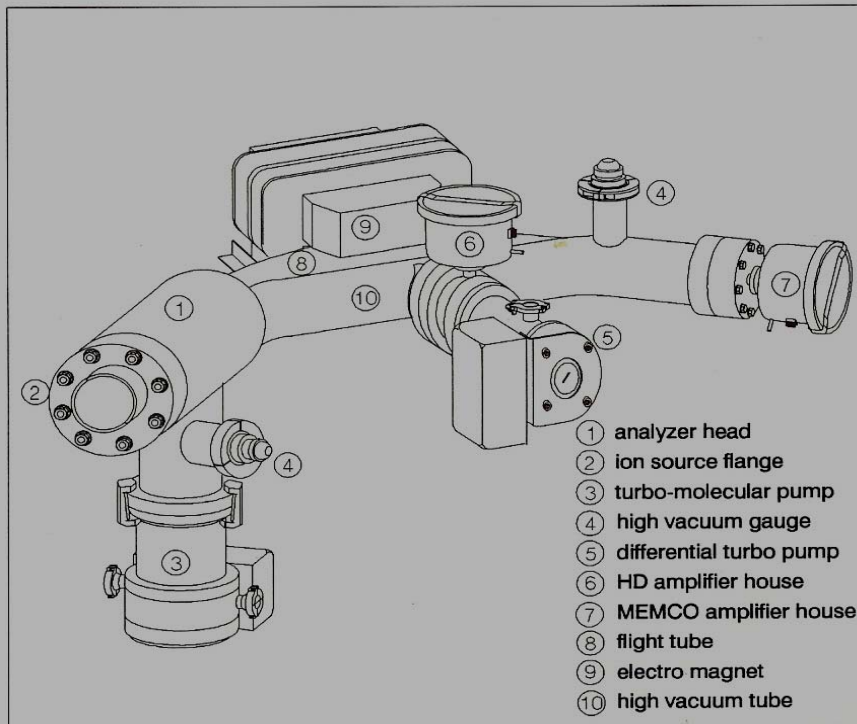
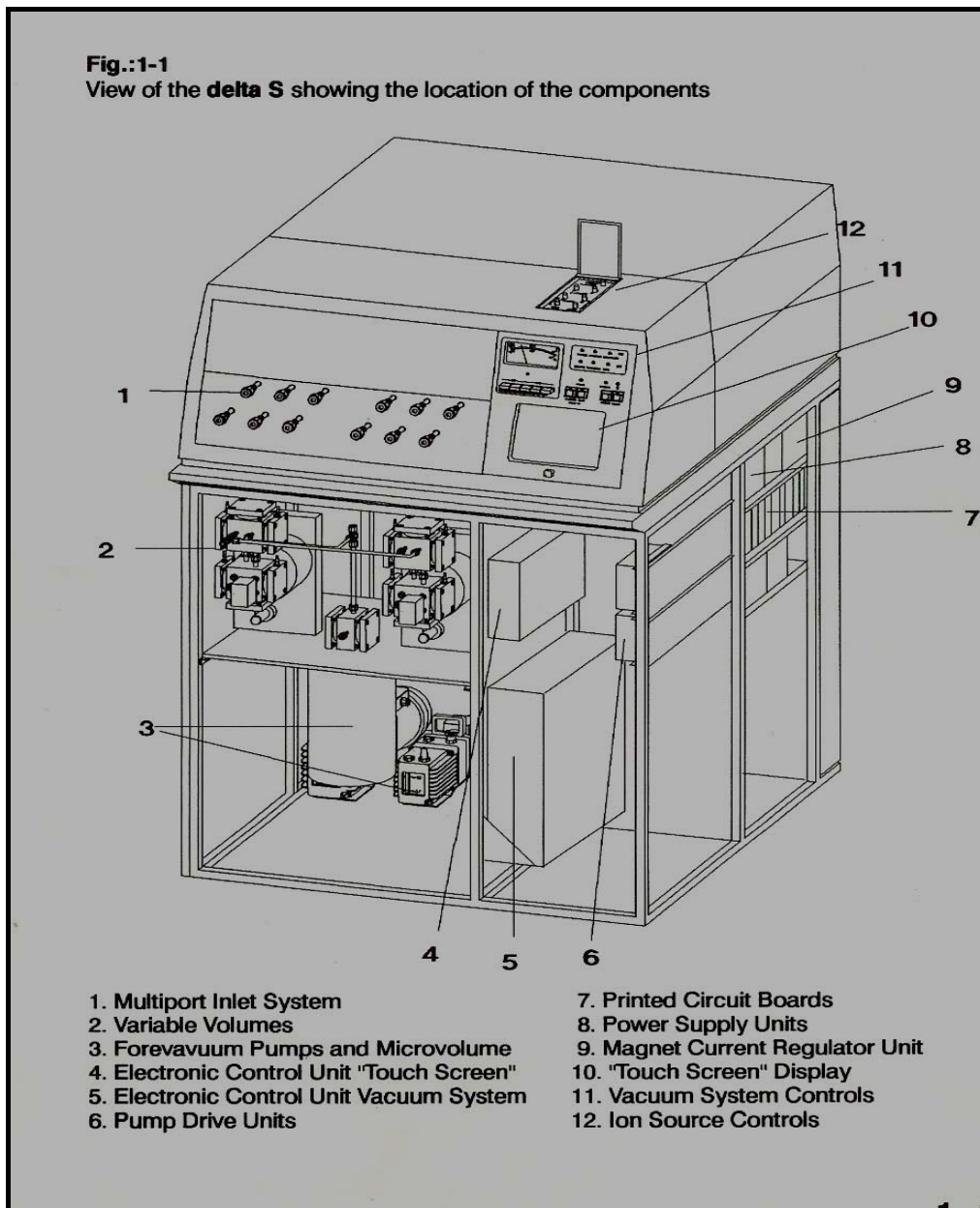


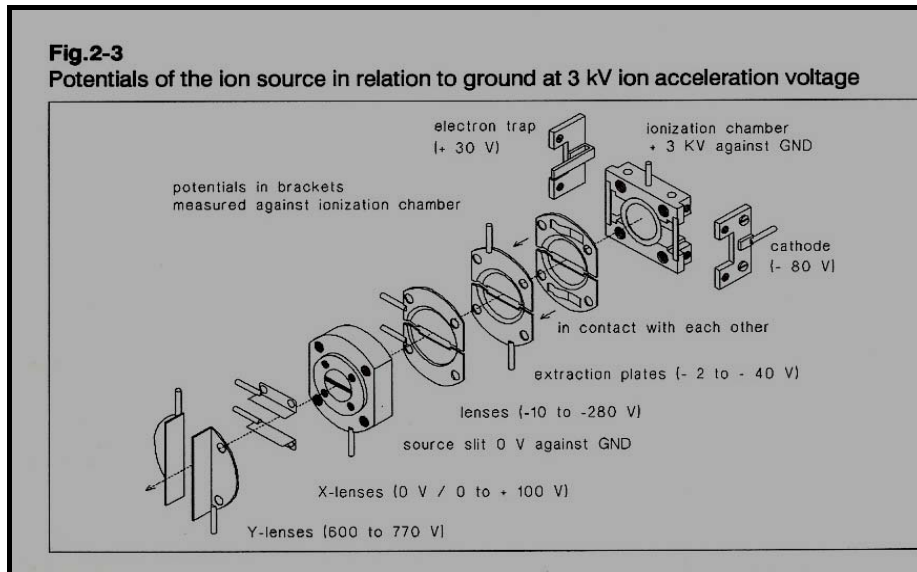
Fig.2-1
Partial view of the instrument showing the arrangement of the analyzer



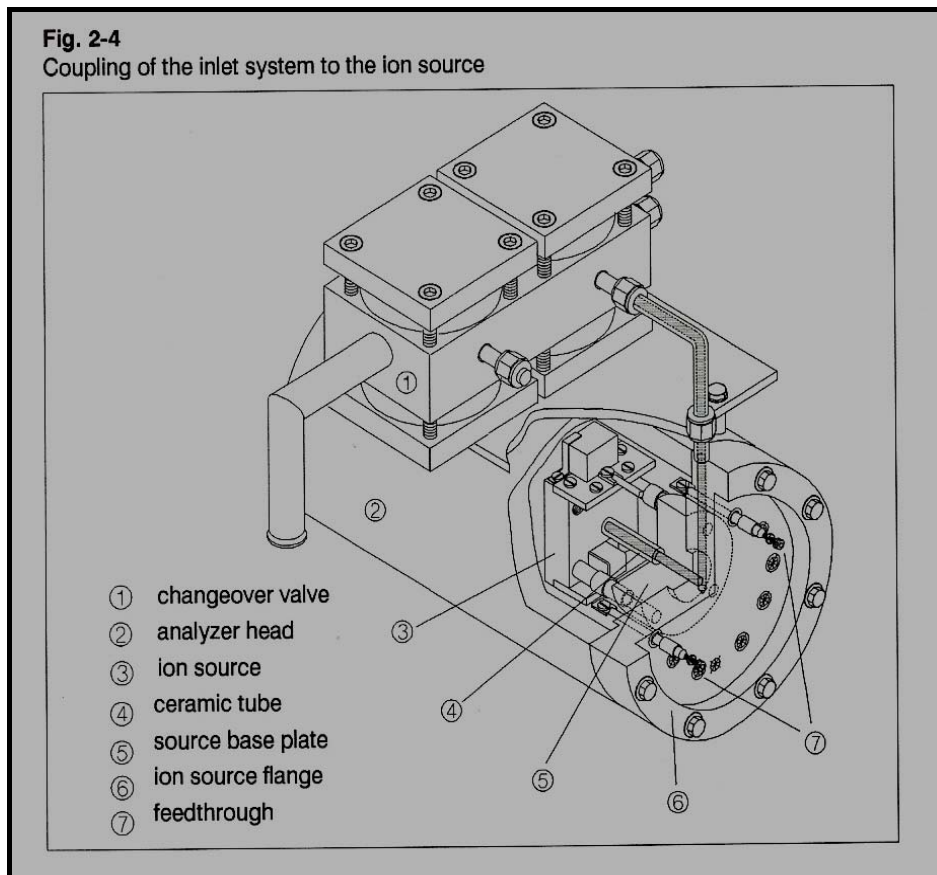
Widok ogólny spektrometru:



Elementy źródła jonów i optyki formującej wiązkę:



Połączenie źródła jonów i układu wejściowego:



System detekcji:

Fig. 2 - 11
Design of a Faraday collector cup

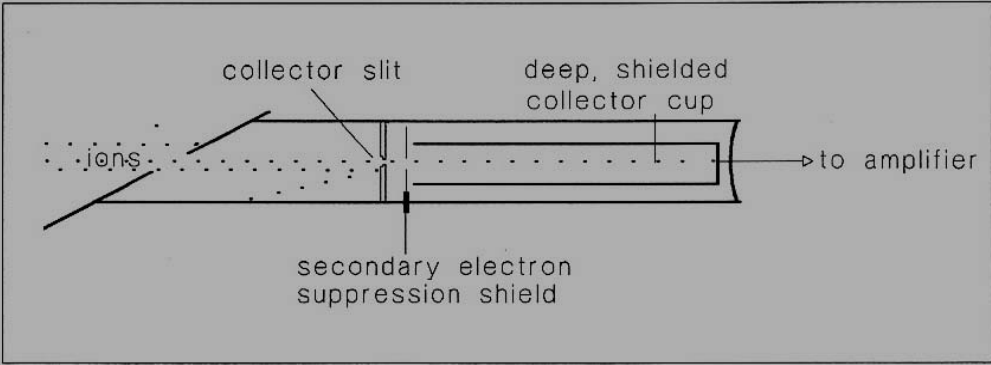
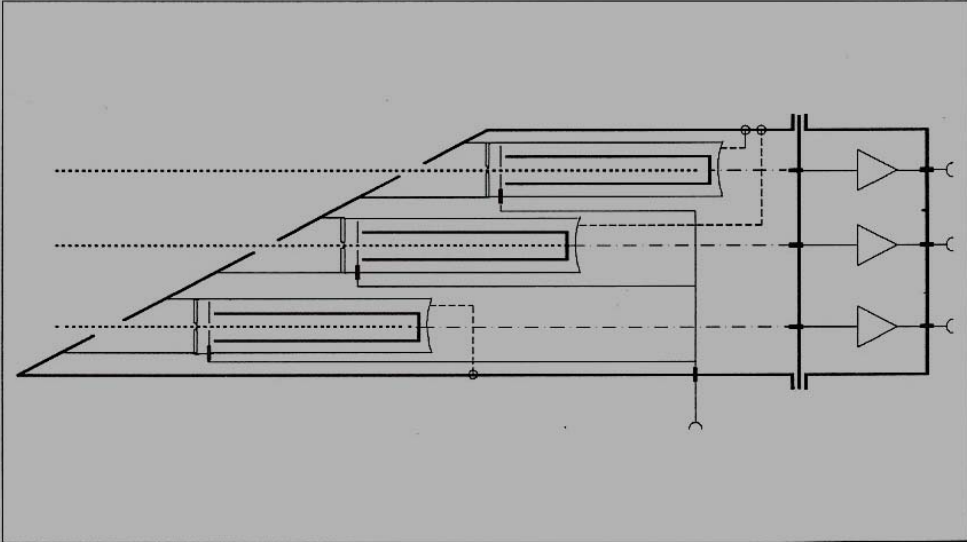
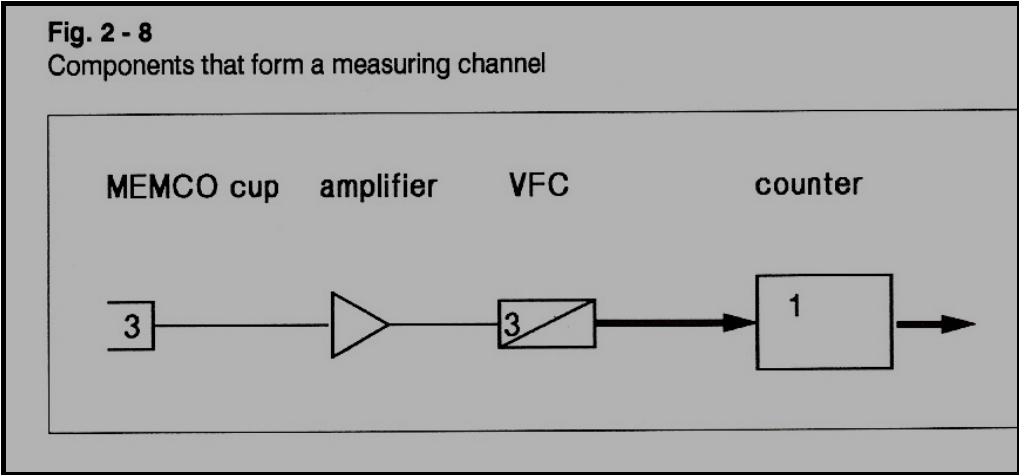
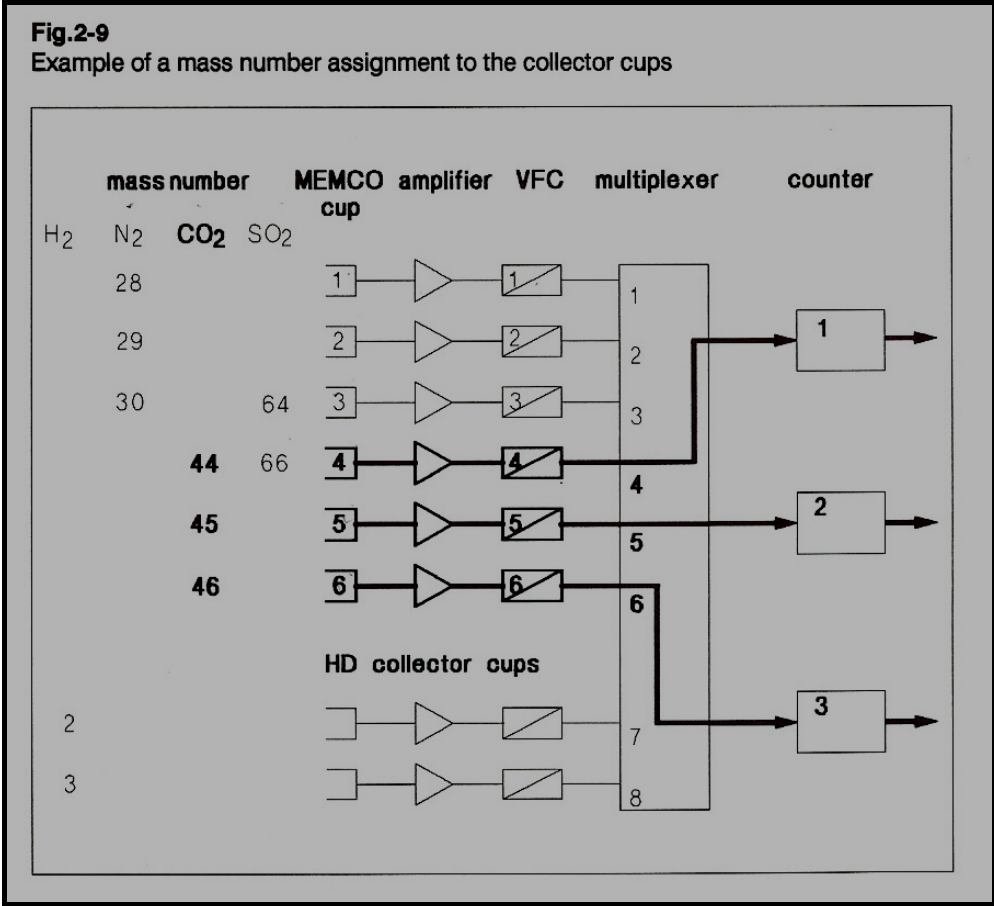


Fig. 2 - 12
Scheme of a 3-cup MEMCO (Multi Element Multi Collector)

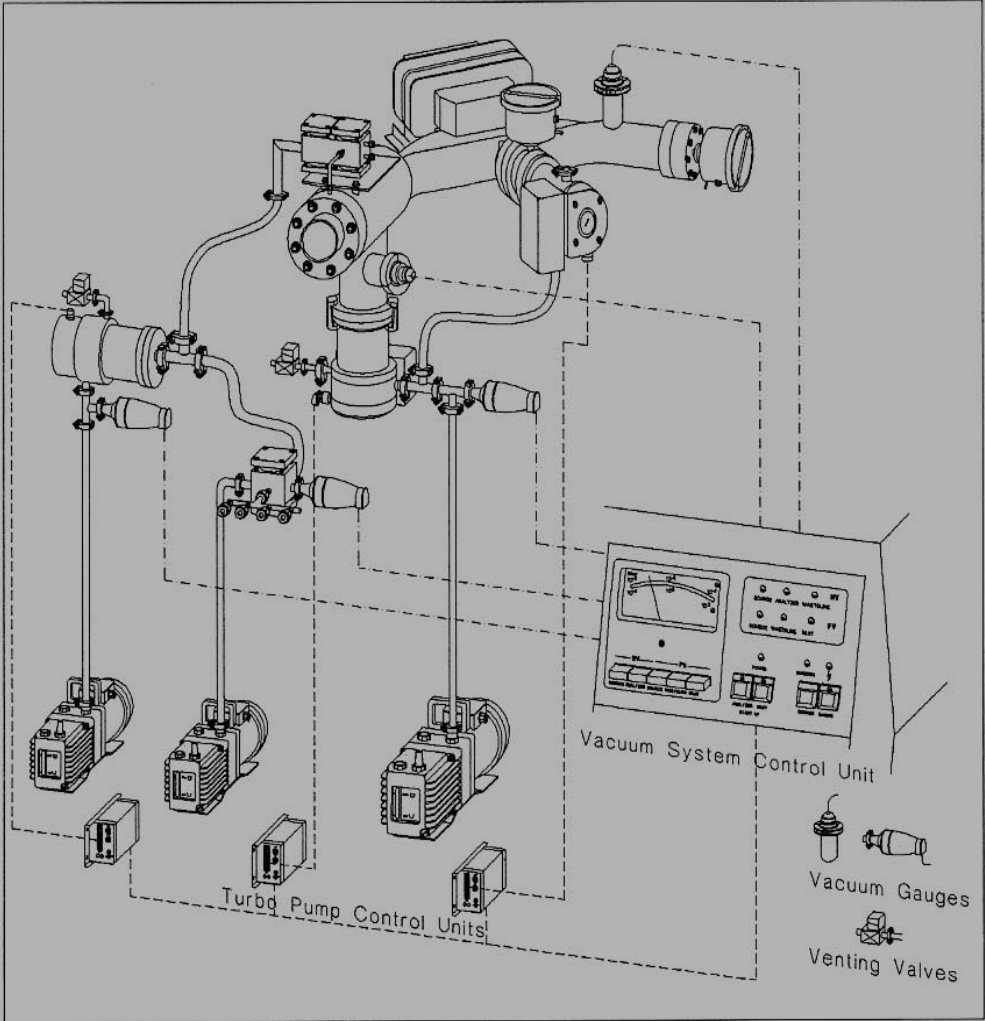


Przyporządkowanie mierzonych mas odpowiednim detektorom:



System pompowania spektrometru:

Fig. 3 - 1
Schematic view of the differential pumping system



Układ wejściowy spektrometru:

Fig. 4 - 2
Schematic of the Dual Inlet System

