

Spektrometry masowe produkcji firmy Finnigan MAT (obecnie Thermo Scientific) używają oprogramowania ISODAT, w którym do wyznaczania składu izotopowego dwutlenku węgla zastosowano opisany poniżej algorytm (Santrock i in., 1985).

Prądy jonowe rejestrowane są w trzech kolektorach pomiarowych odpowiadających m/z równym 44, 45 i 46. Natężenia tych prądów proporcjonalne są do abundancji poszczególnych molekuł izotopowych w analizowanej porcji CO₂. Stosunki izotopowe odpowiadające m/z równym 45 i 46 można opisać następującymi zależnościami:

$${}^{45}R = \frac{{}^{45}I}{{}^{44}I} = \frac{{}^{13}C^{16}O^{16}O + 2 \cdot {}^{12}C^{16}O^{17}O}{{}^{12}C^{16}O^{16}O} = {}^{13}R + 2 \cdot {}^{17}R \quad (1)$$

$${}^{46}R = \frac{{}^{46}I}{{}^{44}I} = \frac{2 \cdot {}^{12}C^{16}O^{18}O + 2 \cdot {}^{13}C^{16}O^{17}O + {}^{12}C^{17}O^{17}O}{{}^{12}C^{16}O^{16}O} = 2 \cdot {}^{13}R \cdot {}^{17}R + ({}^{17}R)^2 + 2 \cdot {}^{18}R \quad (2)$$

gdzie ${}^{13}R$, ${}^{17}R$ i ${}^{18}R$ oznaczają stosunki izotopowe ${}^{13}C/{}^{12}C$, ${}^{17}O/{}^{16}O$ i ${}^{18}O/{}^{16}O$ w CO₂.

Powyższe wzory uwzględniają wkład do wiązek jonowych 45 i 46 wnoszony przez niepożądane molekuly izotopowe pochodzące od izotopu ${}^{17}O$. Z tego względu powyższą procedurę nazywa się często korektą ${}^{17}O$.

Algorytm można przedstawić w następujących krokach:

1. Na podstawie zmierzonych stosunków napięć (${}^{45}r = {}^{45}U/{}^{44}U$, ${}^{46}r = {}^{46}U/{}^{44}U$) pochodzących od mas 44 (kolektor 1), 45 (kolektor 2) i 46 (kolektor 3) wyliczane są wartości stosunków izotopowych ${}^{45}R$ i ${}^{46}R$, zarówno dla standardu (*ws* – *working standard*), jak i dla próbki (*sa*):

$${}^{45}R = 0,01 \cdot {}^{45}r \quad (3)$$

$${}^{46}R = 0,003 \cdot {}^{46}r \quad (4)$$

Czynniki 0,01 i 0,003 uwzględniają fakt, że wzmocnienie w kolektorze 2 (3) jest 100 (333) razy większe niż w kolektorze 1.

2. Do wyznaczenia wartości ${}^{13}R$, ${}^{17}R$ i ${}^{18}R$ potrzebna jest jeszcze zależność między ${}^{17}R$ i ${}^{18}R$ (Clayton i in. 1978):

$${}^{17}R = K ({}^{18}R)^a \quad (5)$$

Stałe a i K przyjmują wartości zalecane w przypadku pomiaru próbek środowiskowych (Santrock i in., 1985):

$$a = 0,516 \quad K = 0,0099235$$

Wartość ${}^{18}R$ (osobno dla próbki i wzorca) wyznaczana jest poprzez numeryczne rozwiązanie równania (6) powstałego z połączenia równań (1), (2) i (5):

$$3K^2 \cdot ({}^{18}R_C)^{2a} - 2 \cdot {}^{45}R_C \cdot K \cdot ({}^{18}R_C)^a - 2 \cdot {}^{18}R_C + {}^{46}R_C = 0 \quad (6)$$

Kolejno wyznaczane są dla próbki i wzorca wartości ${}^{17}R$ (wzór 5) i ${}^{13}R$ (wzór 1).

3. Wyznaczane są wartości $\delta^{13}C$ i $\delta^{18}O$ względem wzorca laboratoryjnego:

$$\delta^{13}C_{ws} = \left(\frac{{}^{13}R_{sa}}{{}^{13}R_{st}} - 1 \right) \cdot 1000 = \left[\frac{{}^{45}R_{st} \left(\frac{\delta^{45}CO_2}{1000} + 1 \right) - 2{}^{17}R_{sa}}{{}^{13}R_{st}} - 1 \right] \cdot 1000 \quad (7)$$

$$\delta^{18}O_{ws} = \left(\frac{{}^{18}R_{sa}}{{}^{18}R_{st}} - 1 \right) \cdot 1000 = \left[\frac{{}^{46}R_{st} \left(\frac{\delta^{46}CO_2}{1000} + 1 \right) - 2{}^{45}R_{st} \left(\frac{\delta^{45}CO_2}{1000} + 1 \right) {}^{17}R_{sa} + 3{}^{17}R_{sa}^2}{{}^{46}R_{st} - 2{}^{13}R_{st} \cdot {}^{17}R_{st} - {}^{17}R_{st}^2} - 1 \right] \cdot 1000 \quad (8)$$

Dane potrzebne do wykonania obliczeń zaznaczono na przykładowym wydruku poniżej.

4. Wyznaczane są wartości $\delta^{13}C$ i $\delta^{18}O$ względem wzorca V-PDB:

$$\delta^{13}C_{PDB} = \delta^{13}C_{ws} + \delta^{13}C_{ws/PDB} + \frac{\delta^{13}C_{ws} \cdot \delta^{13}C_{ws/PDB}}{1000} \quad (9)$$

$$\delta^{18}O_{PDB} = \delta^{18}O_{ws} + \delta^{18}O_{ws/PDB} + \frac{\delta^{18}O_{ws} \cdot \delta^{18}O_{ws/PDB}}{1000} \quad (10)$$

gdzie $\delta^{13}C_{ws/PDB} = -50,039 \text{ ‰}$ i $\delta^{18}O_{ws/PDB} = -30,864 \text{ ‰}$

Literatura:

- Santrock, J., Studley, A., Hades, J.M. 1985. Isotopic Analyses Based on the Mass Spectrum of Carbon Dioxide. *Analytical Chemistry*. Vol. 57, 1444-1448.
- Matsuhisa, Y., Goldsmith, J.R., Clayton, R.N. 1978. Mechanisms of hydrothermal crystallization of quartz at 250°C and 15 kbar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 42, 173-182.

R U N S U M M A R Y

Date / Time...: Tue-Jun-29-1999 / 02:41:14
 Spec.- No.: 31602
 Sample Ident...: IS-3/INTERNAL STD/28.06.2011
 Port number...:
 Method Name...: CO2
 Standard Name.: CO2/2009
 Cup-Config....: CO2-CONF
 Comment.....: NO
 Action.....:

Process information:

| | | | | | | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------------|----------|------------|-------------------------------|-----------------|------------|----------|
| MASS | | 44 | | 45 | | 46 | | |
| BGND- | 1 | | 210.969 | | 212.447 | 212.063 | | |
| | | Ion-Gauge | | | | | | |
| ST | 2.50E-07[mbar] | | 4.957[V] | | 5.637[V] | 6.867[V] | | |
| SA | 2.51E-07[mbar] | | 4.985[V] | | 5.888[V] | 6.847[V] | | |
| Cycle | | 45/ 44 | --- | Delta [%.] | 46/ 44 | --- | Delta [%.] | |
| ST-Mean | ⁴⁵ R _{st} | <u>1.137086</u> | +/- | 0.000015 | ⁴⁶ R _{st} | <u>1.385284</u> | +/- | 0.000029 |
| SA-Mean | ⁴⁵ R _{sa} | <u>1.181012</u> | +/- | 0.000024 | ⁴⁶ R _{sa} | <u>1.373444</u> | +/- | 0.000047 |
| N | | | | 8 | | | | 8 |
| Delta-Mean | | | | 38.631 | | | | -8.548 |
| Std.Deviation | | | | 0.025 | | | | 0.026 |
| Std.Error | | | | 0.009 | | | | 0.009 |

----- corrected for outliers -----

| | | | | | | |
|------------------------|--------------------------------|---------------|----|---|--------------------------------|---------------|
| probability of error | | 20.0% | => | 2 | of | 8 |
| N | | 8 | | | | 7 |
| D2 Outliers | | 0 | | | | 1 |
| Delta-Mean | ^{δ45} CO ₂ | <u>38.631</u> | | | ^{δ46} CO ₂ | <u>-8.555</u> |
| Std.Deviation | | 0.025 | | | | 0.017 |
| Std.Error | | 0.009 | | | | 0.007 |
| Student-factor t (95%) | | 1.895 | | | | 1.943 |
| Std.Error * t | | 0.017 | | | | 0.013 |

----- standardized data -----

| | | | | | |
|---------------------|---------------------------------|----------------|--|---------------------------------|----------------|
| | | 13/12-C | | 18/16-0 | |
| Sample [17-0 corr.] | ^{δ13} C _{ws} | <u>41.976</u> | | ^{δ18} O _{ws} | <u>-8.651</u> |
| Sample vs. PDB | ^{δ13} C _{PDB} | <u>-10.164</u> | | ^{δ18} O _{PDB} | <u>-39.248</u> |
| Sample vs. VSMOW | | | | | -9.551 |
| Atom% Excess | | -0.011 | | | -0.002 |

----- interfering masses -----

| | | | | |
|-----------|-------|---------|--------|-------------------------|
| Baseline: | 200.0 | 200.0 | 200.0 | |
| Mass 1: | 44.0 | Port:ST | Cup 1: | 4.93759[V] 100.000 % |
| Mass 2: | 18.0 | Port:SA | Cup 2: | 0.52940[V] 0.107 % |