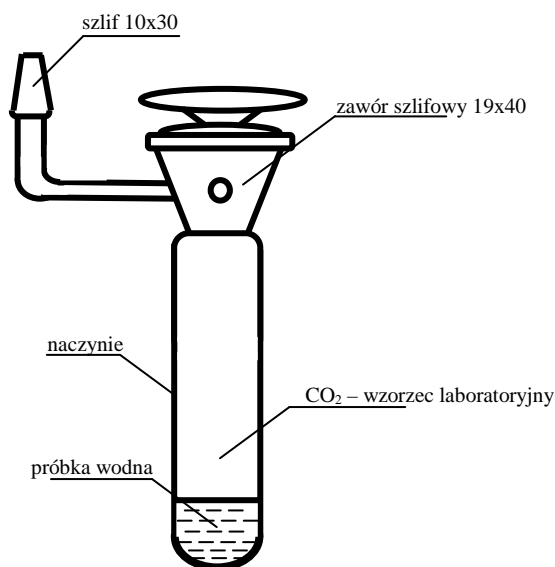


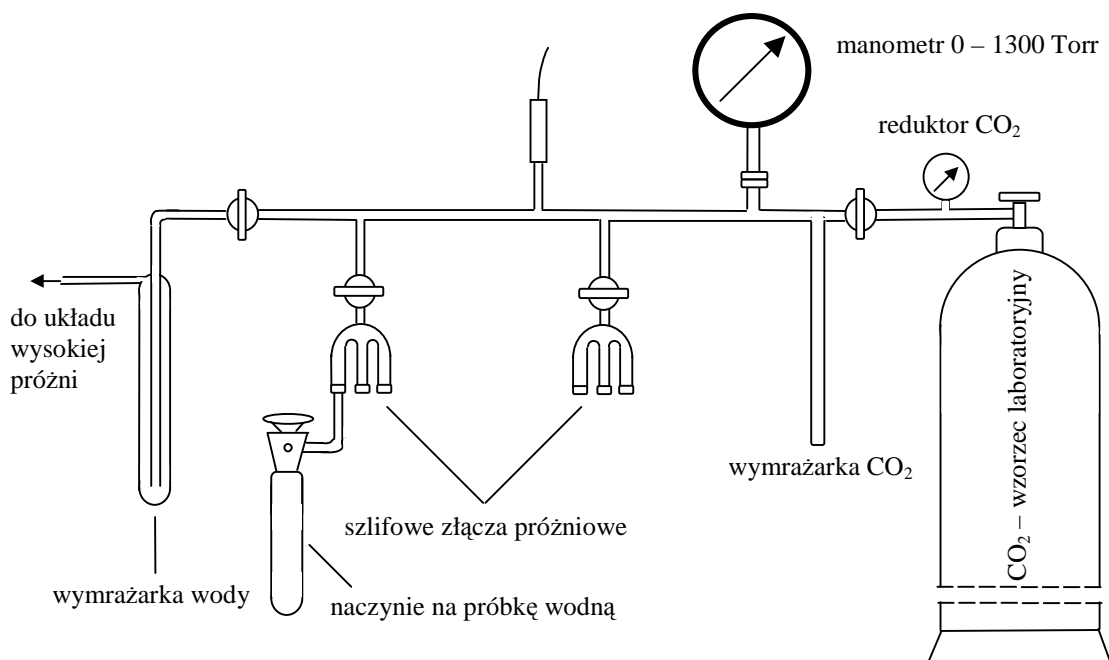
I. Preparatyka próbek wody metodą równowagi izotopowej do pomiaru $\delta^{18}\text{O}$ w wodzie.

W opisaney procedurze stosuje się próbki wody o objętości 3 ml. Przy pomocy szlifowanego zaworu badaną próbkę wodną, w której należy określić skład izotopowy tlenu $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, wprowadza się do naczynia szklanego o objętości 50 cm^3 (rys. 1).



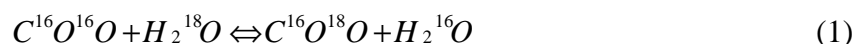
Rys. 1. Próżniowe naczynie szklane używane do przygotowywania próbek wody metodą równowagi izotopowej.

Dopływ powietrza atmosferycznego do pojemnika zamyka się, aby uniemożliwić ciągłą wymianę tlenu atmosferycznego z tlenem zawartym w badanej próbce wodnej. Tak przygotowany pojemnik z wodą podłącza się szlifem do linii próżniowej (rys. 2).



Rys.2. Linia próżniowa do przygotowywania próbek wody metodą równowagi izotopowej.

Próbkę wodną poddaje się zamrażaniu z zewnątrz mieszaniną acetonu i ciekłego azotu (temperatura ok. -70°C), a następnie wypompowuje powietrze zawarte w pojemniku przy pomocy kaskadowego układu pomp próżniowych. Po osiągnięciu próżni 10^{-3} Tr i ponownym odcięciu się od układu pomp zaworem próżniowym, woda w pojemniku zostaje rozmrożona. Powietrze zawarte w wodzie rozpręża się do odpompowanego naczynia. Tę ilość powietrza ponownie usuwa się z naczynia stosując ponowne zamrażanie. Stosowana metoda wymrażania próbek wodnych pozwala uniknąć silnego parowania wody podczas odpompowywania powietrza, a zatem zapobiega efektowi frakcjonowania izotopowego. Po usunięciu powietrza do naczynia z próbką wodną wprowadza się pod ciśnieniem 200 Tr dwutlenek węgla o znanym składzie izotopowym. Jest on jednocześnie wzorcem laboratoryjnym używanym w Pracowni Spektrometrii Mas. W komplecie 6 przygotowanych równocześnie próbek wodnych znajduje się jedna próbka o wody wzorcowej o znanym składzie izotopowym. Jest ona przyjętym przez pracownię tzw. Wzorcem Wewnętrzny. W ten sposób zapewniona zostaje stała kontrola procesu przygotowania próbek wodnych do analizy spektrometrycznej. Po zakończeniu odpompowywania i napełniania naczynia dwutlenkiem węgla, zostaje ono wprowadzone do basenu wodnego ultratermostatu, gdzie w temperaturze $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ rozpoczyna się proces wymiany izotopowej między tlenem z dwutlenku węgla, a tlenem z wody według następującej reakcji:



Po pewnym czasie trwania reakcji zachodzi równowaga w procesie wymiany izotopowej. Równanie równowagi izotopowej można przedstawić następująco:

$$N\delta_w + n\delta_g = N\delta_w + n\delta_G \quad (2)$$

gdzie:

δ_w - początkowy skład izotopowy tlenu w wodzie,

δ_g - początkowy skład izotopowy tlenu w CO_2 ,

δ_w - końcowy skład izotopowy tlenu w wodzie,

δ_G - końcowy skład izotopowy tlenu w CO_2 ,

N - ilość gramoatomów tlenu znajdująca się w próbce wody,

n - ilość gramoatomów tlenu znajdująca się w CO_2 .

Z równania (2) oblicza się skład izotopowy tlenu w wodzie w stanie osiągniętej równowagi:

$$\delta_w = \delta_w + \rho(\delta_g - \delta_G) \quad (3)$$

gdzie $\rho = n/N$. (4)

Po osiągnięciu równowagi skład izotopowy wody praktycznie nie ulega zmianie tylko w takim przypadku, kiedy ilość gramoatomów tlenu w wodzie jest nieskończenie duża w porównaniu z ilością gramoatomów tlenu w dwutlenku węgla.

Końcowy skład izotopowy w wodzie (δ_w) i gazie (δ_G) jest wyrażony funkcyjnie poprzez współczynnik frakcjonowania następującą zależnością:

$$\alpha = \frac{1000 + \delta_G}{1000 + \delta_w} \quad (5)$$

gdzie: δ_G – skład izotopowy $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ zmierzony spektrometrem mas.

Związek między δ_G a hipotetyczną wartością składu izotopowego δ_{G0} , który powinien posiadać wzorcowy dwutlenek węgla będący w równowadze izotopowej z nieskończenie dużą ilością wody ($1/\rho \rightarrow \infty$) można przedstawić przy pomocy zależności:

$$\delta_{G0} = (1 + \alpha\rho)\delta_G - \alpha\rho\delta_g \quad (6)$$

Stosunek izotopów tlenu $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ w dwutlenku węgla jest proporcjonalny do stosunku tych izotopów w wodzie według następującej zależności:

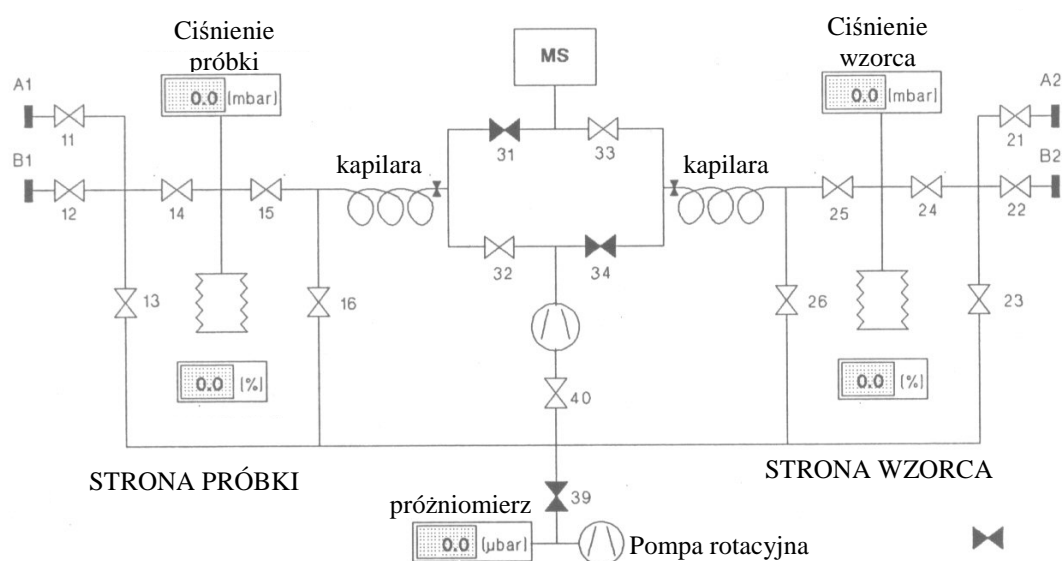
$$\left(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}\right)_{\text{CO}_2} = \alpha \left(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}\right)_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7)$$

Współczynnik frakcjonowania izotopowego dla wody w temperaturze 25°C wynosi 1,0408.

Ilość atomów tlenu ^{18}O w 3 ml wody jest znacznie większa (obliczyć!) od ilości tych atomów zawartych w 47 cm^3 dwutlenku węgla pod ciśnieniem 200 Tr. Czas potrzebny do osiągnięcia pełnego stanu równowagi wymiany izotopowej może wynosić 55 godzin. Można go jednak zredukować do kilku godzin stosując mechaniczną wibrację próbek w basenie wodnym ultratermostatu.

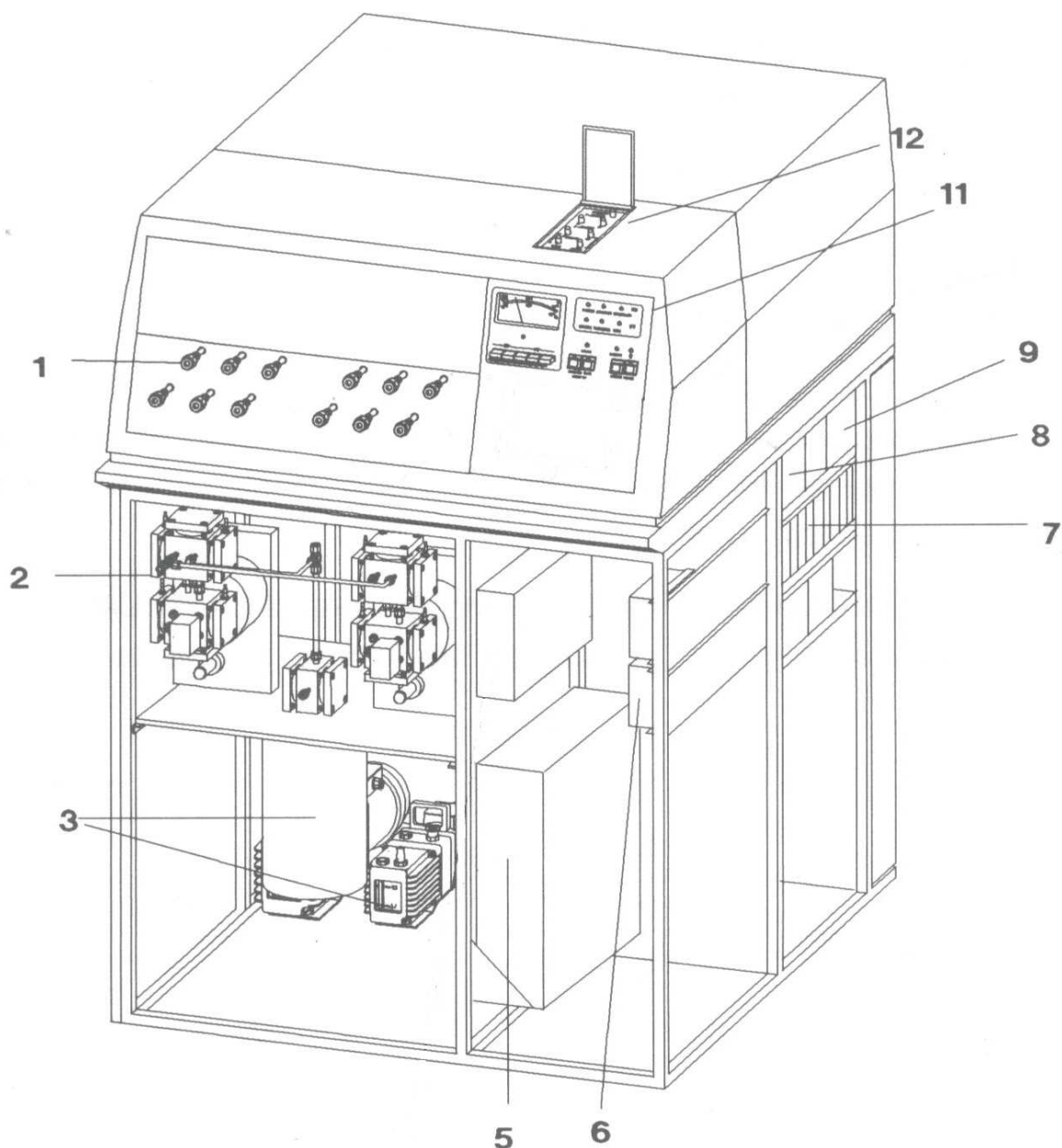
W praktyce okres przebywania próbek w ultratermostacie nie przekracza 30 godzin, o ile skład izotopowy badanych wód jest porównywalny ze składem izotopowym Wzorca Wewnętrznego (KWK – Krakowska Woda z Kranu). Wtedy odchylenie od stanu równowagi izotopowej mieści się w granicach niepewności wyznaczania $\delta^{18}\text{O}$.

II. Pomiar stosunku izotopowego $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ przy pomocy spektrometru mas **delta S**.



Rys. 3. Schemat ideowy części próżniowej spektrometru *delta S*.

1. Zapoznanie się z budową i działaniem spektrometru mas **delta S**. Zidentyfikować elementy ze schematu ideowego (rys. 3) i zlokalizować je w spektrometrze.
2. Wpuścić mierzoną próbkę CO₂ do mieszka po stronie próbki (wejście A1 – rys. 3) . W celu wyłapania pary wodnej obecnej w próbce wpuszcza się ją przez schłodzoną do temperatury –700C spiralę szklaną.
3. Ustawić optymalne warunki pracy źródła jonów, wybrać protokół pomiarowy i uruchomić pomiar.



- | | |
|---|--|
| 1. Multiport | 7. Elektroniczne układy sterowania i odczytu |
| 2. Mieszki | 8. Zasilacze |
| 3. Pompy rotacyjne i palec wymrażarki | 9. Regulator prądu elektromagnesu |
| 5. Układ sterowania systemem próżniowym | 11. Kontrolki stanu próżni |
| 6. Sterowniki pomp turbomolekularnych | 12. Regulacja źródła jonów |

Rys. 4. Wygląd zewnętrzny spektrometru *delta S*.

III. Obliczanie $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ zmierzonych próbek.

Wynik pomiaru każdej z 6 przygotowanych próbek wodnych powinien być przedstawiony względem wzorca SMOW (Standard Mean Ocean Water). Można się w tym celu posłużyć następującym wzorem:

$$\delta_{S-\text{SMOW}} = (\delta_{S-\text{WS}} + 1000) \frac{\delta_{\text{KWK}-\text{SMOW}}^0 + 1000}{\delta_{\text{KWK}-\text{WS}} + 1000} - 1000 \quad (\text{‰}) \quad (8)$$

gdzie:

$\delta_{S-\text{SMOW}}$ - wartość δ próbki względem SMOW,

$\delta_{S-\text{WS}}$ - wartość δ próbki względem WS (Working Standard)

$\delta_{\text{KWK}-\text{SMOW}}^0 = -9,517 \pm 0,04 \text{ ‰}$ - średnia długoterminowa wartość δ wzorca KWK względem SMOW,

$\delta_{\text{KWK}-\text{WS}}$ - wartość δ próbki wzorcowej KWK przygotowywanej w danym zestawie 6 próbek względem WS. Jeżeli w zestawie próbek KWK jest więcej, należy policzyć średnią.

IV. Opracowanie.

1. Policzyc stosunek ρ liczby gramoatomów tlenu w 3 ml wody i 47 $\text{cm}^3 \text{CO}_2$.
2. Opisać szczegółowo przebieg pomiaru spektrometrycznego (punkt II).
3. Obliczyć wartości $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ dla 6 zmierzonych próbek i podać niepewności pomiarowe. Przyjąć niepewność pojedynczego pomiaru (tak dla $\delta_{S-\text{WS}}$ jak i dla $\delta_{\text{KWK}-\text{WS}}$) równą 0,1 ‰.