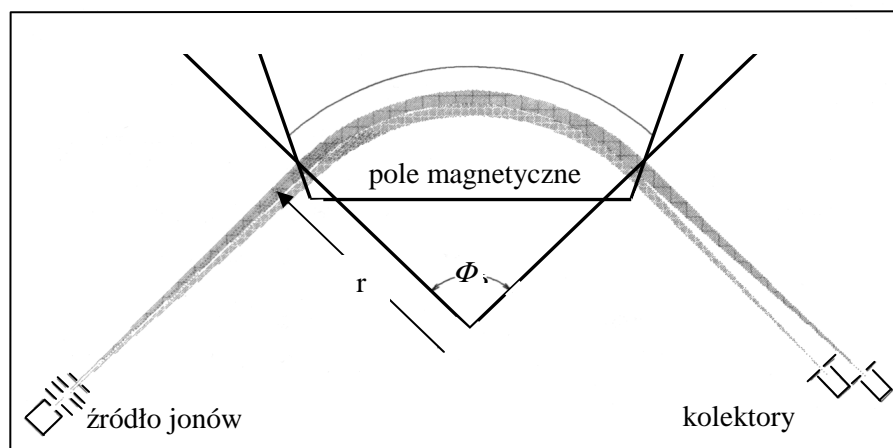


## Wstęp.

Spektrometria mas jest techniką pomiarową umożliwiającą wyznaczenie składu izotopowego pierwiastków. Pomiar polega na zmierzeniu natężeń wiązek jonowych proporcjonalnych do zawartości cięższego i lżejszego izotopu w analizowanej próbce gazowej. Cząsteczki próbki i wzorca wprowadzane są na przemian do źródła jonów (rys. 1), gdzie ulegają jonizacji. Jony przyspieszone różnicą potencjałów  $U$  trafiają w obszar pola magnetycznego o kącie rozwarcia  $\Phi$  i indukcji  $B$ .



Rys. 1. Zasada ogniskowania wiązek jonów w spektrometrze mas.

Opierając się na równowadze siły dośrodkowej i siły Lorentza działających w polu magnetycznym na jon o masie  $m$  i ładunku  $q$  można wyznaczyć promień krzywizny toru po jakim poruszają się jony:

$$r = \frac{\sqrt{2}}{B} \sqrt{\frac{mU}{q}} \quad (\text{A.1})$$

Przy pomocy pola elektrycznego i magnetycznego można więc rozseparować wiązki jonów o masach odpowiadających poszczególnym izotopom, a następnie mierzyć ich natężenie w kolektorach jonów.

Różnice stosunków izotopowych pomiędzy poszczególnymi próbkami są tak niewielkie, że w celu ułatwienia interpretacji wyników w praktyce pomiarowej operuje się względną różnicą pomiędzy stosunkiem izotopowym w próbce i we wzorcu. Wyrażona w promilach wielkość  $\delta$  zdefiniowana jest następującym wzorem:

$$\delta^m X_{WS} = \frac{R_{pr} - R_{wz}}{R_{wz}} \cdot 1000\text{‰} \quad (\text{A.2})$$

gdzie:  $m$ -liczba masowa izotopu cięższego

$X$ -symbol chemiczny pierwiastka, którego izotopów dotyczy oznaczenie,

$R_{pr}$ ,  $R_{wz}$  – stosunki stężeń izotopu cięższego do lżejszego w próbce ( $pr$ ) i we wzorcu ( $wz$ ).

Uzyskany w ten sposób wynik, podany względem stosowanego w pomiarze wewnętrznego wzorca laboratoryjnego (WS – Working Standard), przeliczany jest następnie względem międzynarodowego wzorca pierwotnego według wzoru:

$$\delta^m X_{INT} = \delta^m X_{WS} + \delta^m X_{WS/INT} + \frac{\delta^m X_{WS} \cdot \delta^m X_{WS/INT}}{1000} \quad (A.3)$$

gdzie:  $\delta^m X_{INT}$  – wartość  $\delta$  próbki względem międzynarodowego wzorca pierwotnego,  
 $\delta^m X_{WS}$  – wartość  $\delta$  próbki względem wzorca laboratoryjnego,  
 $\delta^m X_{WS/INT}$  – wartość  $\delta$  wzorca laboratoryjnego względem międzynarodowego wzorca pierwotnego.

Pierwotnym wzorcem stosowanym w pomiarach składu izotopowego CO<sub>2</sub> pochodzącego z węglanów był PDB (Peedee Belemnite), szkielety belemnitów pochodzące z kredowej formacji Peedee w południowej Karolinie (USA). Jego zapasy szybko jednak uległy wyczerpaniu. Obecnie rozprowadzany jest przez US National Bureau of Standards wzorzec wtórny NBS-19, stosowany w praktyce laboratoryjnej do kalibracji standardu roboczego WS (wyznaczenia  $\delta^{13}C_{WS/PDB}$  i  $\delta^{18}O_{WS/PDB}$ ). Pomiary tego wzorca względem poprzedniego, wykonane przez wiodące laboratoria izotopowe, posłużyły do ustalenia nowej, obowiązującej obecnie skali, tzw. VPDB (Vienna PDB).

W przypadku pomiaru składu izotopowego próbek wodnych wartości  $\delta^{18}O$  i  $\delta^2H$  podaje się względem wzorca SMOW (*Standard Mean Ocean Water*). W rzeczywistości wzorzec ten nigdy fizycznie nie istniał, a jego skład izotopowy wyznaczono na podstawie średniej z pomiarów składu izotopowego wód pochodzących z wszystkich oceanów. Obecnie Sekcja Hydrologii Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej w Wiedniu udostępnia porcję standardu VSMOW (Vienna SMOW) o wartościach  $\delta^{18}O$  i  $\delta^2H$  przyjętych oficjalnie za zero skali. Drugim ekstremalnym punktem używanym do ustalenia skali są wartości standardu SLAP (*Standard Light Antarctic Precipitation*).

### Cele ćwiczenia.

1. Zapoznanie się z budową i działaniem spektrometru mas.
2. Opanowanie podstawowych elementów obsługi spektrometru – wykonanie przykładowego pomiaru  $\delta^{13}C$  i  $\delta^{18}O$  w próbce CO<sub>2</sub>, np. w IS2 (wzorzec kontrolny).
3. Opanowanie techniki przygotowania próbek CO<sub>2</sub> z badanych próbek wody – przygotowanie serii próbek do pomiaru.
4. Przygotowanie spektrometru i uruchomienie pomiaru przygotowanych próbek.
5. Obliczenie wyników końcowych.

### I. Budowa i działanie spektrometru.

W niniejszym ćwiczeniu skład izotopowy CO<sub>2</sub> mierzony będzie przy pomocy spektrometru *delta S* (rys. 2) produkcji firmy Finnigan MAT, GmbH. Jest to spektrometr trójkolektorowy o rozdzielczości ( $m/\Delta m$ ) równej 95. Wytwarzane przez elektromagnes pole magnetyczne o kącie rozwarcia  $\Phi = 90^\circ$  i indukcji  $B_{max} = 0,75$  T umożliwia analizę wiązek jonów o masach do 70 jma.

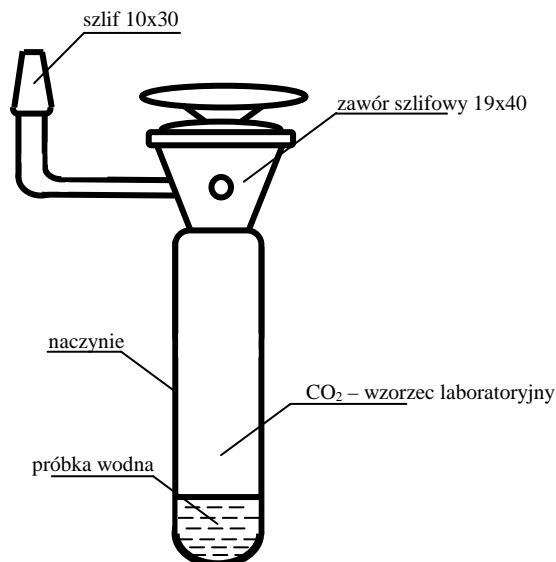
Na rysunku 3 przedstawiono schemat ideowy części próżniowej spektrometru. Przed rozpoczęciem pomiaru do mieszkań należy wprowadzić wzorzec (otwierając zawory 21 i 24) i analizowaną próbkę (otwierając zawory 11 i 14). W trakcie pomiaru gaz próbki i wzorca wprowadzane są na przemian automatycznie do analizatora MS za pośrednictwem kapilar i grupy zaworów naprzemiennego dozowania (31 do 34). Komputer sprzęgnięty ze spektrometrem steruje przebiegiem pomiaru według protokołu ustalonego wcześniej przez operatora oraz zbiera sygnały prądowe z kolektorów i na ich podstawie oblicza wynik pomiaru.

### II. Preparatyka.

Przedmiotem badań będą próbki wody, w których należy oznaczyć skład izotopowy tlenu, tj. zmierzyć wartość  $\delta^{18}O$ . Próbkę mogą być przygotowane ręcznie na linii próżniowej lub przy pomocy linii automatycznej. W obydwu przypadkach preparatyka polega na doprowadzeniu do stanu równowagi w procesie wymiany izotopowej między tlenem z wody, a tlenem z dopuszczonego nad powierzchnię wody dwutlenku węgla.

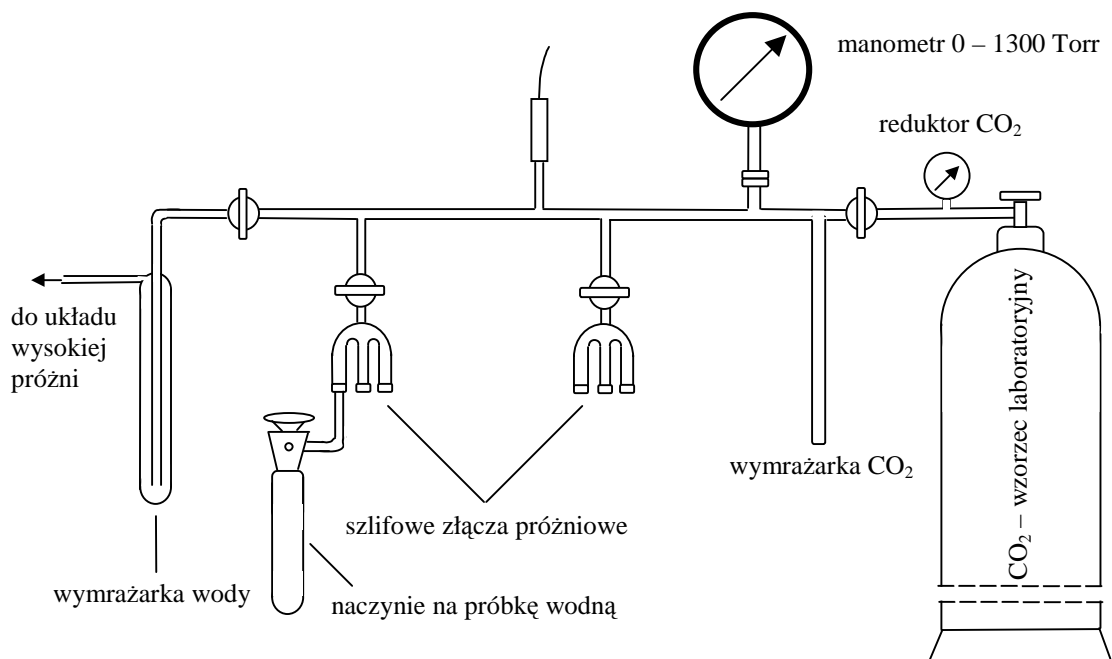
## A. Preparatyka ręczna.

W opisanej 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  $50\text{ cm}^3$  (rys. 5).



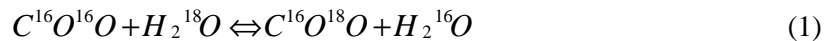
Rys. 5. Próżniowe naczynie szklane używane do przygotowywania próbek wody metodą równowagi izotopowej.

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. 6).



Rys.6. Linia próżniowa do przygotowywania próbek wody metodą równowagi izotopowej.

Próbkę wodną poddaje się zamrażaniu z zewnątrz mieszaniną acetonu i ciekłego azotu (temperatura ok.  $-70^{\circ}\text{C}$ ), 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 Wewnętrznym. 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:

$\delta_w$  - początkowy skład izotopowy tlenu w wodzie,

$\delta_g$  - początkowy skład izotopowy tlenu w  $\text{CO}_2$ ,

$\delta_w'$  - końcowy skład izotopowy tlenu w wodzie,

$\delta_G$  - końcowy skład izotopowy tlenu w  $\text{CO}_2$ ,

N - ilość gramoatomów tlenu znajdująca się w próbce wody,

n - ilość gramoatomów tlenu znajdująca się w  $\text{CO}_2$ .

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

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

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 ( $\delta_w'$ ) i gazie ( $\delta_G$ ) jest wyrażony funkcyjnie poprzez współczynnik frakcjonowania następującą zależnością:

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

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

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

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

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  $25^\circ\text{C}$  wynosi 1,0408.

Ilość atomów tlenu  $^{18}\text{O}$  w 3 ml wody jest znacznie większa (obliczyć!) od ilości tych atomów zawartych w  $47\text{ cm}^3$  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 Wewnętrzznego (KWK – Krakowska Woda z Kranu). Wtedy odchylenie od stanu równowagi izotopowej mieści się w granicach niepewności wyznaczania  $\delta^{18}\text{O}$ .

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  $\delta$  próbki względem SMOW,

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

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

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

## B. Preparatyka przy pomocy linii automatycznej.

MULTIPREP (rys. 7) jest w pełni zautomatyzowanym urządzeniem służącym do przygotowywania gazowych próbek  $\text{CO}_2$  do analizy izotopów stabilnych z próbek wodnych i węglanowych.

Pozwala ono na równoczesną preparatykę 20 próbek w jednakowych warunkach:

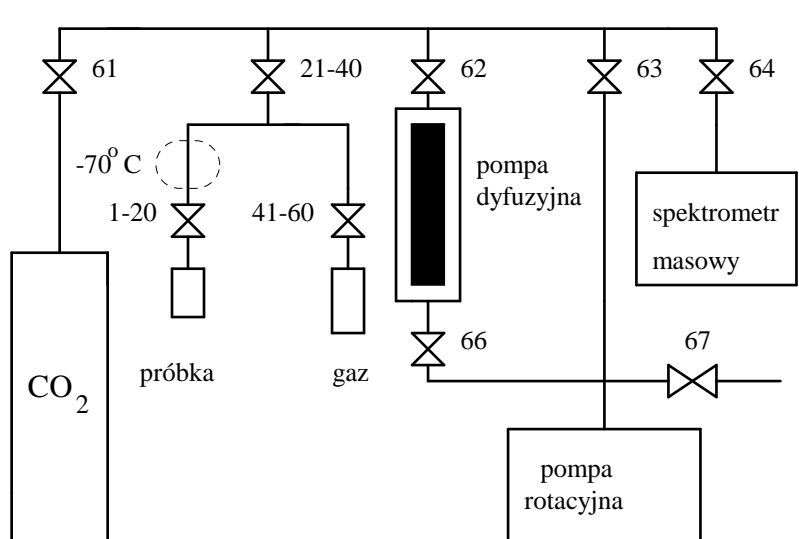
- próbki wodne ekwilibrowane są z  $\text{CO}_2$
- próbki węglanowe reagują z kwasem fosforowym.

Urządzenie sterowane jest komputerem osobistym wyposażonym w oprogramowanie zawierające bogaty zestaw makroinstrukcji, co umożliwia samodzielne zaprojektowanie przebiegu preparatyki i odpowiednie dobranie jej parametrów (czasy poszczególnych etapów, temperatura ekwilibracji, temperatura wymrażania). Istotną zaletą jest również możliwość automatycznego pomiaru przygotowanych próbek gazowych przy pomocy spektrometru mas.

## Budowa i zasada działania.

Podstawową częścią urządzenia jest ruchome ramię, do którego podwieszają się naczynka z próbkami wodnymi lub węglanowymi. Ramię połączone jest mechanicznie z serwomechanizmem, który umożliwia wytrząsanie próbek (271 cykli na minutę) celem przyspieszenia wymiany gazowej. Możliwe jest również przechylenie całego zestawu próbek w przypadku preparatyki węglanów (przelanie kwasu fosforowego z palca do części naczynka

zawierającej próbkę węglanową). Ramię wraz z próbkami umieszczone jest w termostacie powietrznym. Pod perforowanym dnem skrzynki termostatu znajduje się wentylator, który miesza powietrze wewnątrz zapewniając jednaki rozkład temperatury w całej objętości. Nad utrzymaniem stałej temperatury w czasie preparatyki czuwa układ regulacyjny składający się z platynowego czujnika temperatury, mikroprocesorowego regulatora PID i grzałki w postaci drutu oporowego.



Rys. 7. Schemat automatycznej linii do preparatyki próbek wodnych.

Układ próżniowy składa się z pompy rotacyjnej, pompy dyfuzyjnej, rury ze stali nierdzewnej, do której za pośrednictwem układu zaworów podłączone jest 20 naczynek zawierających próbki (Rys.1) i 20 naczynek gazowych, tj. przeznaczonych do gromadzenia i przechowywania wypreparowanego CO<sub>2</sub>. Sposób podłączenia naczynek daje możliwość odpompowania każdego naczynka indywidualnie lub/i wszystkich jednocześnie, a także transport gazu z naczynka próbki do odpowiadającego mu naczynka gazowego. Zawory o numerach 1-20 i 41-60 są zaworami elektromagnetycznymi o specjalnej konstrukcji (FMV-*Frequency Modulated Valve*) umożliwiającej regulację szybkości odpompowywania naczynek. Zmniejszenie tempa pompowania uzyskuje się przez okresowe, sterowane komputerowo, zamykanie i otwieranie zaworu (czas otwarcia - 0.25s, czas zamknięcia - 0.75s). Zapobiega to wrzeniu próbki wodnej na początku pompowania lub wysysaniu sproszkowanej próbki węglanowej.

Po zakończeniu procesu preparatyki CO<sub>2</sub> z naczynka transportowany jest do naczynka gazowego kanałem złożonym z 3 elementów: 2 witonowych wężyków przedzielonych rurką ze stali nierdzewnej, umieszczoną w obszarze, który na czas trwania tego etapu (12 min.) zmrażany jest do temperatury ok. -70°C. Ma to na celu osuszenie CO<sub>2</sub> z pary wodnej przed wpuszczeniem do naczynka gazowego, w którym przechowywany jest do chwili pomiaru. Naczynka gazowe wyposażone są w automatyczne zawory pneumatyczne (21-40) sterowane sprężonym powietrzem.

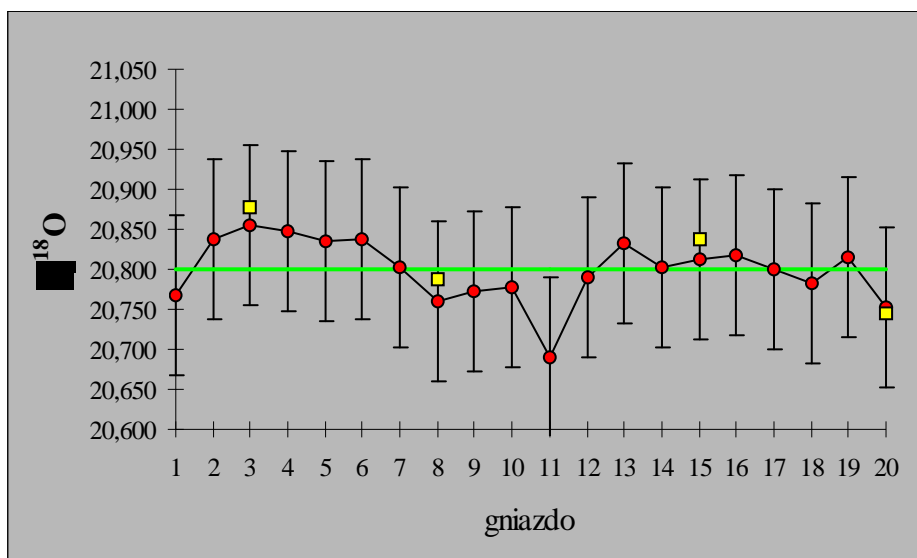
Układ wymrażania składa się ze zbiornika z ciekłym azotem, w którym zanurzony jest rezystywny element grzejny zwiększający szybkość parowania azotu. Zassane przez specjalny wentylator pary azotu wędrują izolowaną termicznie rurą do obszaru, w którym następuje wymrażanie.

Przygotowywanie próbek CO<sub>2</sub> metodą równowagi izotopowej do pomiaru  $\delta^{18}\text{O}$  zostało opisane w części IIA. Ze względu na nowe możliwości jakie daje zautomatyzowana preparatyka proces przygotowywania próbek uległ uproszczeniu i skróceniu z kilkudziesięciu do kilku godzin. Próbki wodne o objętości 2 ml nalewane są do 20 naczynek (Rys. 2a) o objętości 15 ml każde.

Naczynka podłącza się do układu próżniowego i rozpoczyna się pierwszy etap preparatyki polegający na wolnym odpompowywaniu próbek (opcja FMV), co pozwala na uniknięcie silnego parowania wody. Celem zwiększenia efektywności pompowania dwukrotnie wpuszcza się do naczynek suchy dwutlenek węgla i odpompowuje wraz z resztkami pary wodnej. Następnie próbki są przez 2 minuty wytrząsane celem usunięcia z wody powietrza, wpuszczany jest ponownie CO<sub>2</sub> i naczynka są raz jeszcze odpompowywane.

Kolejny etap rozpoczyna się wpuszczeniem do odpompowanych próbek dwutlenku węgla o znanym składzie izotopowym pod ciśnieniem ok. 930 mbar. Proces wymiany izotopowej tlenu z wody z tlenem z CO<sub>2</sub> odbywa się w temperaturze  $28.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$  i trwa ok. 2.5 godziny, co zapewnia osiągnięcie stanu równowagi izotopowej. Tak znaczne skrócenie czasu ekwilibracji stało się możliwe dzięki podniesieniu temperatury z  $25^\circ\text{C}$  do  $28^\circ\text{C}$  i ciągłemu wytrząsaniu próbek. Konstrukcja urządzenia umożliwia odpompowywanie w tym czasie naczynek gazowych przy pomocy pompy dyfuzyjnej (otwarte zawory 62, 41-60, 21-40, zamknięte zawory 1-20). Po upływie 2 godzin od chwili rozpoczęcia ekwilibracji włącza się układ wymrażania, który w ciągu ok. 12 minut schładza obszar wymrażania do temperatury  $-70^\circ\text{C}$ . Po osiągnięciu tej temperatury zamykane są zawory 41-60, otwierane 21-40, a zawory 1-20 pracują w trybie FMV. Umożliwia to transfer próbek gazowego CO<sub>2</sub> do naczynek gazowych bez frakcjonowania, z wymrażaniem po drodze pary wodnej.

Próbki CO<sub>2</sub> zamknięte w naczynkach gazowych czekają na uruchomienie programu pomiaru we współpracy ze spektrometrem masowym.



W każdym zestawie 20 próbek umieszcza się 4 jednakowe wody wzorcowe (zwykle KWK – Krakowska Woda z Kranu) o znanym składzie izotopowym, za każdym razem w innym gnieździe (żółte punkty na rysunku). Wyniki pomiaru  $\delta^{18}\text{O}$  wody wzorcowej dla każdego z 20 gniazd gromadzone są w oddzielnym pliku – znane są zatem odchylenia wartości  $\delta^{18}\text{O}_{\text{KWK}}$  w każdym gnieździe (czerwone punkty na rysunku) od wartości średniej (zielona linia).

W pierwszym kroku przeprowadzanej w trybie off-line procedury obliczeniowej poprawkę dla każdego gniazda  $\Delta\delta$  należy dodać do zmierzonej wartości  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SA\_WS(measured)}}$  (próbka względem wzorca wewnętrznego):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SA\_WS}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{SA\_WS(measured)}} + \Delta\delta^{18}\text{O} \quad (9)$$

Ten wynik należy skorygować ze względu na frakcjonowanie izotopowe w czasie ekwilibracji ( $\alpha$  i  $\rho$  jak we wzorach 5 i 6,  $\delta_0$  – skład izotopowy gazu z butli względem WS):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SA\_WS(corrected)}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{SA\_WS}} \cdot (1 + \alpha\rho) - \alpha\rho\delta_0 \quad (10)$$

Ostatecznie wynik należy przedstawić w międzynarodowej skali SMOW (uwzględniając długość skali k):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SA\_SMOW}} = \frac{1000 \cdot (\delta^{18}\text{O}_{\text{SA\_WS(corrected)}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW\_WS}})}{1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW\_WS}}} \cdot k \quad (11)$$

Znajomość długoterminowych średnich wartości  $\delta^{18}\text{O}$  wody wzorcowej dla każdego gniazda umożliwia ocenę poprawności preparatyki i wprowadzenie do wyniku końcowego ewentualnych poprawek ze względu na położenie próbki.

### Pomiar próbek.

Przed przystąpieniem do pomiaru otwiera się ręcznie zawór 64 prowadzący do spektrometru i odpompowuje cały układ przy pomocy pompy dyfuzyjnej (otwarty zawór 62). Po uzyskaniu próżni rzędu  $10^{-3}$  mbar można uruchomić program pomiarowy na linii automatycznej i program pomiaru na spektrometrze masowym.

W pierwszym kroku otwiera się zawór 41, co umożliwia odpompowanie objętości nad pierwszą próbką. Po otrzymaniu od spektrometru masowego sygnału żądania próbki zamyka się zawór pompy dyfuzyjnej (62), a otwiera się pierwsze naczynko z  $\text{CO}_2$  (21). Taki stan utrzymuje się przez 2 min. (czas ustalony w protokole pomiarowym spektrometru), w czasie których gaz transportowany jest do spektrometru. Spektrometr rozpoczyna pomiar pierwszej próbki, a linia przygotowuje się do pomiaru próbki następnej: zamyka zawory 21 i 41, otwiera pompę dyfuzyjną i zawór 42. Jest to pierwszy krok cyklu pomiaru drugiej próbki. Trwa on do chwili ukończenia pomiaru pierwszej próbki (ok. 25 min.). Opisana powyżej sekwencja jest powtarzana aż do momentu wyczerpania zadanej liczby próbek.

### III. Przebieg ćwiczenia.

1. Zapoznanie się z budową spektrometru – lokalizacja poszczególnych elementów z rys. 3.
2. Wykonanie pomiaru wzorca IS2.
3. Przeprowadzenie preparatyki 20 wskazanych próbek wodnych przy pomocy linii automatycznej.
4. Przygotowanie spektrometru do pomiaru przygotowanych próbek  $\text{CO}_2$ .

### IV. Opracowanie.

1. Policzyc stosunek  $\rho$  liczby gramoatomów tlenu w 2 ml wody i  $15 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$  pod ciśnieniem 930mbar.
2. Opisać szczegółowo przebieg wykonanego pomiaru spektrometrycznego wzorca IS.
3. Obliczyć wartości  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SA\_SMOW}}$  dla 20 zmierzonych próbek (wzory 9–11).