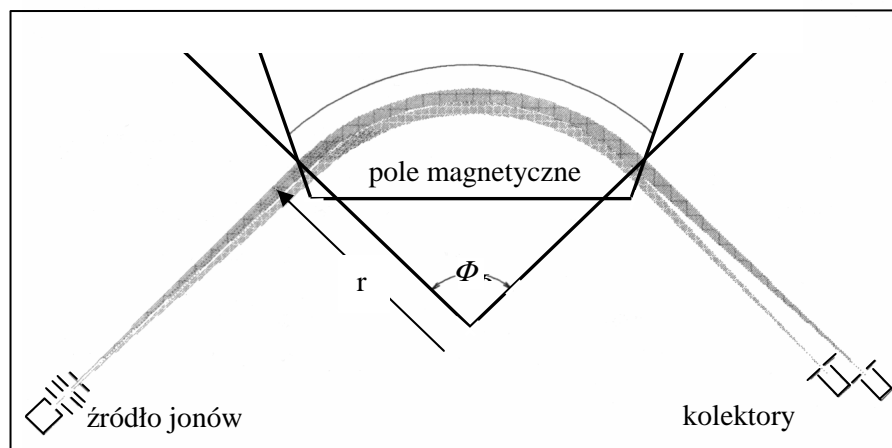


Spektrometr Finnigan MAT 251

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



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

magnetycznego o kącie rozwarcia Φ i indukcji B . 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

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

względną różnicą pomiędzy stosunkiem izotopowym w próbce i we wzorcu. Wyrażona w promilach wielkość δ zdefiniowana jest następującym wzorem:

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:

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

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

Pierwotnym wzorcem stosowanym w pomiarach składu izotopowego CO₂ 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 $\delta^{13}\text{C}_{WS/PDB}$ i $\delta^{18}\text{O}_{WS/PDB}$). 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 $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ 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 $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ przyjętych oficjalnie za zero skali. Drugim ekstremalnym punktem używanym do ustalenia skali są wartości standardu SLAP (*Standard Light Antarctic Precipitation*).

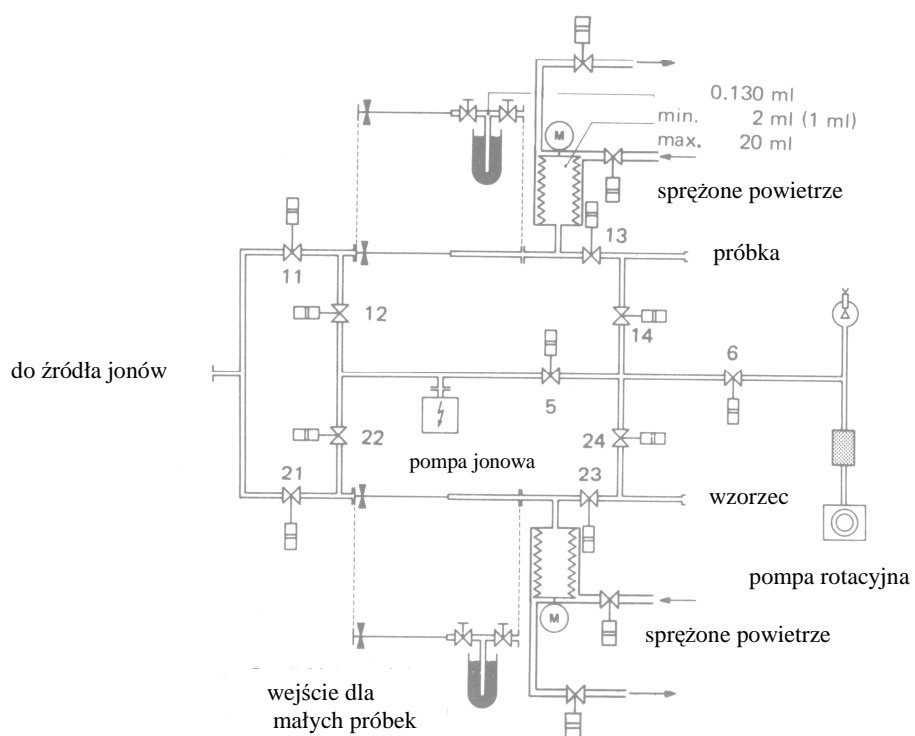
Cele ćwiczenia.

1. Zapoznanie się z budową i działaniem spektrometru mas.
2. Opanowanie podstawowych elementów obsługi spektrometru:
 - a) wykonanie krzywej kalibracji dla dwutlenku węgla.
 - b) wyznaczenie wartości $\delta^{13}\text{C}_{WS/PDB}$ i $\delta^{18}\text{O}_{WS/PDB}$ na podstawie pomiaru wzorca NBS-19.
 - c) wykonanie pomiaru wewnętrznego wzorca laboratoryjnego IS-2.

I. Budowa i działanie spektrometru.

W niniejszym ćwiczeniu skład izotopowy CO₂ mierzony będzie przy pomocy spektrometru **MAT 251** produkcji firmy Finnigan MAT, GmbH. Jest to spektrometr trójkolektorowy. Stałe pole magnetyczne wytwarzane przez elektromagnes umożliwia analizę wiązek jonów o masach do 70 jma.

Na rysunku 2 przedstawiono schemat ideowy części próżniowej spektrometru. Przed rozpoczęciem pomiaru do mieszkań należy wprowadzić wzorzec (otwierając zawór 23) i analizowaną próbkę (otwierając zawór 13). W trakcie pomiaru gaz próbki i wzorca wprowadzane są na przemian automatycznie do analizatora MS za pośrednictwem kapilar i grupy zaworów naprzemiennego dozowania (11, 12, 21, 22). 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.

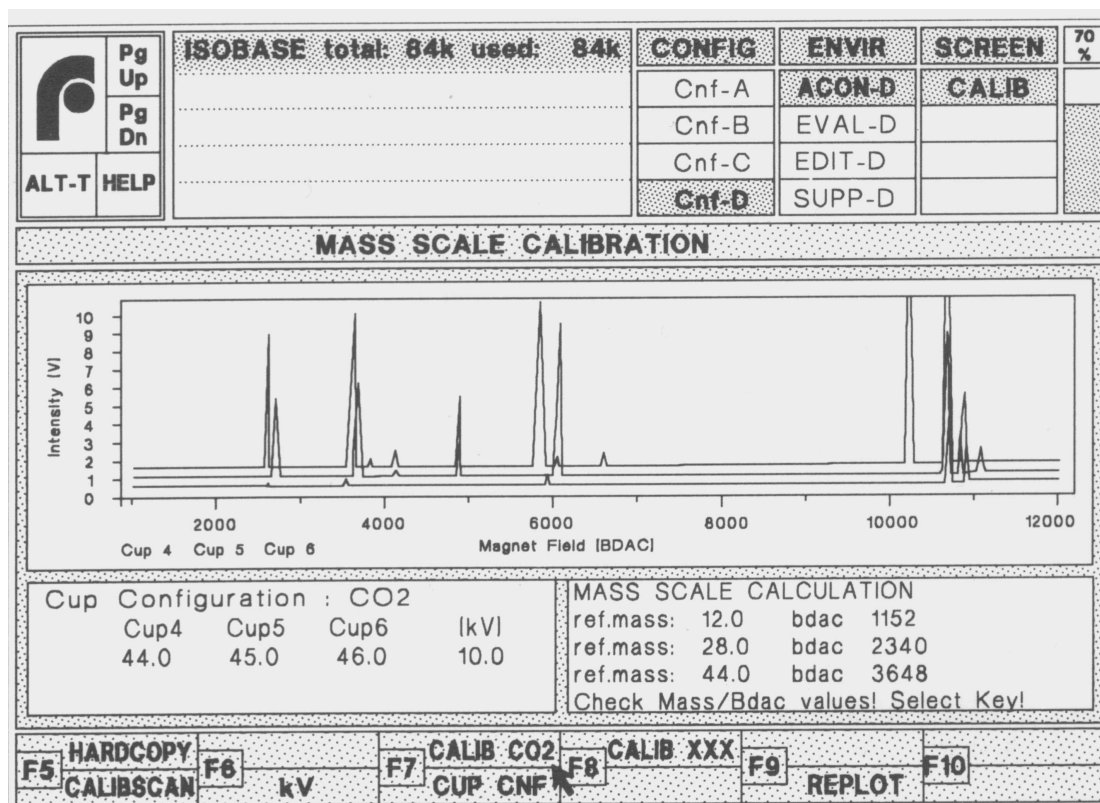


Rys. 2. Schemat ideowy części próżniowej spektrometru MAT 251.

II. Pomiar stosunków izotopowych $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ i $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ przy pomocy spektrometru mas MAT 251.

1. Zapoznanie się z budową i działaniem spektrometru mas MAT 251. Zidentyfikować elementy ze schematu ideowego (rys. 2) i zlokalizować je w spektrometrze.
2. Wpuścić do mieszka próbkę wzorca.

- Przeprowadzić kalibrację spektrometru - polecenia: MASS SCALE CALIBRATION, CALIBSCAN, CALIB CO₂. Zapamiętać parametry krzywej kalibracyjnej.



- Wpuścić mierzoną próbkę CO₂ (wzorec NBS-19) do mieszka po stronie próbki
- Ustawić optymalne warunki pracy źródła jonów, wybrać protokół pomiarowy i uruchomić pomiar.
- Ponowić pomiar dla wewnętrznego wzorca laboratoryjnego IS-2.

III. Opracowanie.

- Opisać szczegółowo przebieg pomiaru spektrometrycznego.
- Obliczyć wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{WS/PDB}}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{WS/PDB}}$ według wzoru A.3.
- Obliczyć wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{IS-2/PDB}}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{IS-2/PDB}}$ według wzoru A.3.