

METODY PRZYGOTOWANIA PRÓBEK DO POMIARU STOSUNKÓW IZOTOPOWYCH PIERWIASTKÓW LEKKICH

Spektrometry IRMS akceptują tylko próbki w postaci gazowej!

Stąd konieczność opracowania metod przeprowadzania próbek innych niż gazowe w formę gazową.

Podział:

- a) metody off-line (klasyczne)
- b) metody on-line (stosowane obecnie coraz częściej, szczególnie w spektrometrii CF-IRMS)

Podział ze względu na analizowaną substancję:

- a) metody pomiaru składu izotopowego wody
- b) metody pomiaru składu izotopowego węglanów
- c) metody pomiaru składu izotopowego siarczanów
- d) metody pomiaru składu izotopowego krzemianów
- e) metody pomiaru składu izotopowego azotanów
- f) metody pomiaru składu izotopowego materii organicznej
- g)
- h)

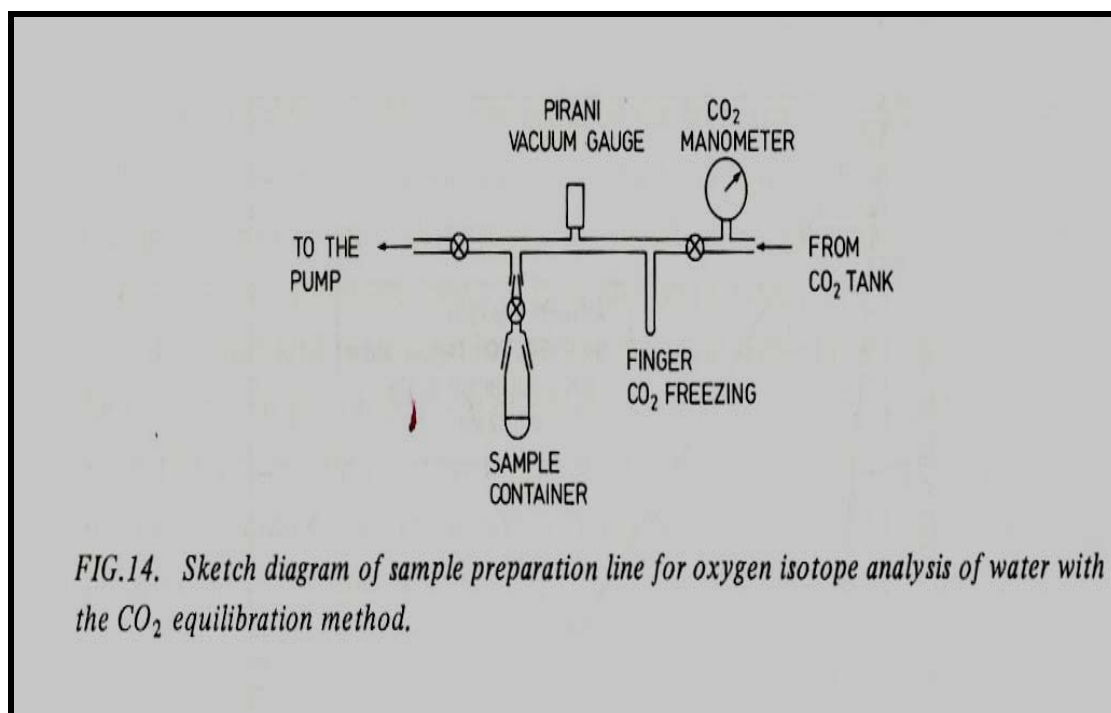
Naczelna zasada:

Procedura przygotowania próby do pomiaru nie może zmieniać jej składu izotopowego, a jeżeli tak się dzieje to proces ten musi być w pełni kontrolowany!

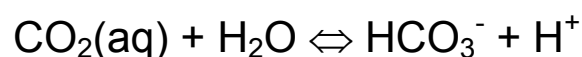
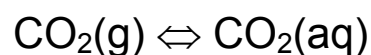
METODY POMIARU SKŁADU IZOTOPOWEGO WODY

A. Pomiar składu izotopowego tlenu ($\delta^{18}\text{O}$)

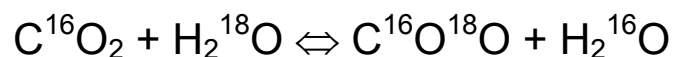
Metoda wykorzystuje proces wymiany izotopowej między tlenem w wodzie a tlenem w dwutlenku węgla.



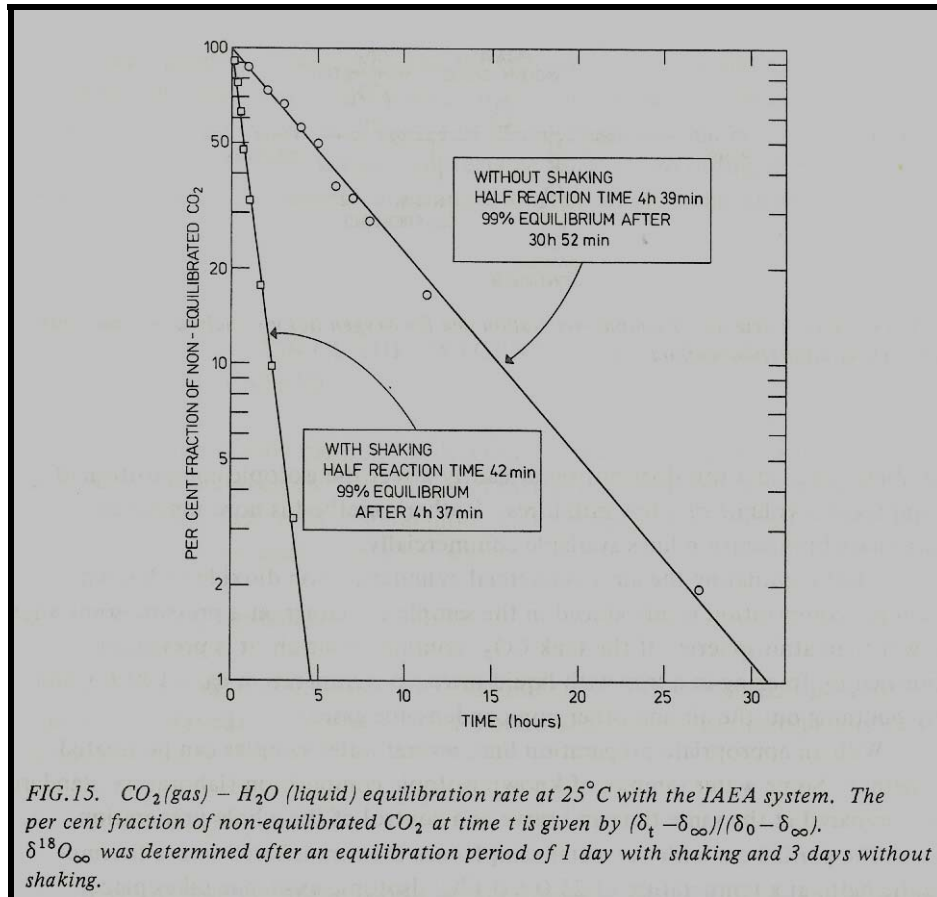
Wymiana izotopowa zachodzi zgodnie z reakcjami:



Wymiana izotopowa:



Równowaga izotopowa w układzie CO₂ – H₂O jest osiągana po upływie kilku godzin:



Dwutlenek węgla w równowadze z H₂O ma skład izotopowy tlenu określony przez skład izotopowy tlenu w wodzie oraz równowagowy współczynnik frakcjonowania:

$$(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2} = \alpha \cdot \text{eq} (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}$$

Znajomość równowagowego współczynnika frakcjonowania α nie jest konieczna jeżeli używany wzorzec pierwotny jest również wodą (V-SMOW).

Stosowane poprawki:

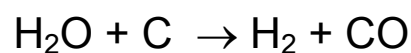
- (a) W sytuacjach gdy ilość atomów tlenu we wprowadzonym CO₂ nie jest do pominięcia w stosunku do ilości atomów tlenu w próbce wody należy wprowadzić odpowiednią poprawkę wynikającą z zapisania izotopowego bilansu masy.
- (b) W przypadku dużego stężenia soli w analizowanej próbce wody należy wprowadzić odpowiednią poprawkę uwzględniającą obecność tzw. strefy hydratacyjnej wokół jonów soli rozpuszczonych w wodzie.



Obecnie najczęściej stosowana jest wersja on-line tej metody, gdzie proces odpompowywania, wprowadzania CO₂, ekwilibracji oraz pomiaru prowadzony jest w sposób automatyczny.

Inne metody:

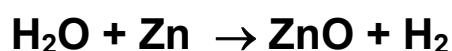
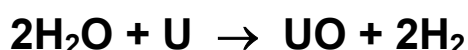
- redukcja wody nad grafitem w wysokiej temperaturze (>1400 °C)



Metoda ta jest obecnie wykorzystywana w spektrometrii masowej z przepływem ciągłym (CF-IRMS).

B. Pomiar składu izotopowego wodoru ($\delta^2\text{H}$)

Generalnie stosuje się reakcje wody z metalami (U, Zn, Mg, Cr) w wysokiej temperaturze. Powstały wodór wprowadzany jest do spektrometru masowego i mierzony jest jego skład izotopowy:



Temperatura reakcji: $\sim 450 - 900^\circ\text{C}$

W metodzie on-line stosuje się coraz częściej metodę równowagi izotopowej w układzie:



Reakcja wymiany izotopowej przebiega w obecności katalizatora platynowego.

B. Pomiar składu izotopowego węglanów ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$)

Generalnie, stosuje się reakcję z bezwodnym kwasem fosforowym w temperaturze pokojowej ($+25^\circ\text{C}$):

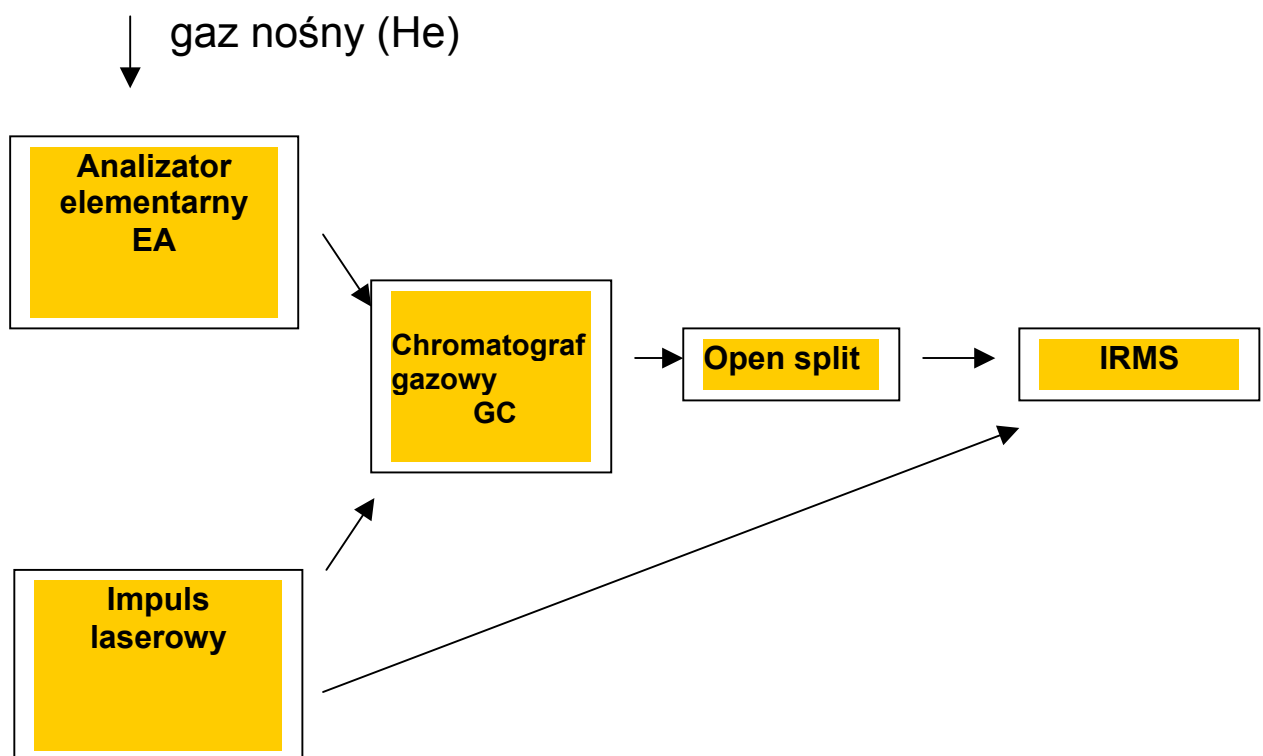


Zestawienie metod przygotowania próbek:

R	Analizowana Substancja	Proces	Analizowany gaz
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	Węgiel, ropa, gaz, grafit, materia Organiczna	Reakcja z tlenkiem miedzi w 850°C	CO_2
$^2\text{H}/^1\text{H}$	Woda, ciekłe inkluzje, Uwodnione minerały	Uran (850 °C) Zn (480 °C)	H_2
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	Krzemiany, tlenki	Reakcja z BrF_5 lub ClF_3 w 650 °C	$\text{O}_2 \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{CO}_2$
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	Węglany	Kwas fosforowy	CO_2
$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	Siarczki, siarczany	Cu_2O w 1000 °C	SO_2
$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	Substancja organiczna azotany	spalanie działanie bakterii	N_2 N_2O

SPEKTROMETRIA CF-IRMS (Continuous Flow Isotope Ratio Mass Spectrometry)

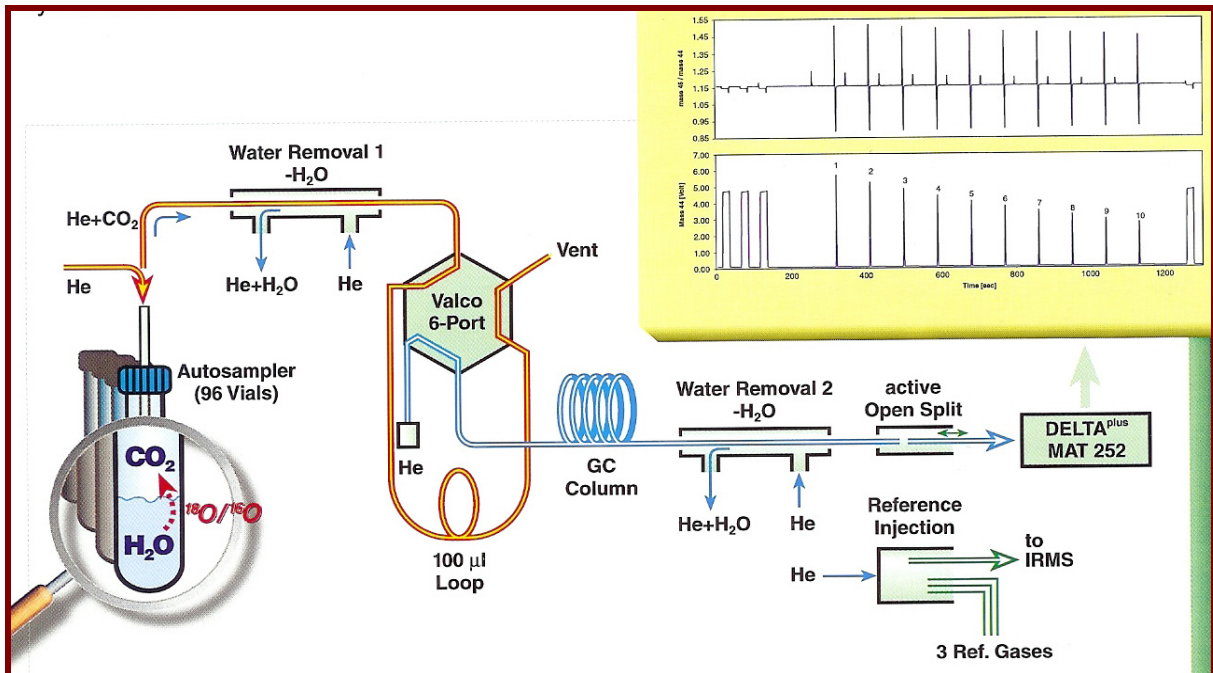
Schemat funkcjonalny:



Zalety:

- możliwa analiza małych próbek;
- możliwy wysoki stopień automatyzacji procesu przygotowania i pomiaru próbek;
- możliwość prowadzenia analiz izotopowych poszczególnych typów związków chemicznych (compound-specific isotope analysis).

Analiza składu izotopowego tlenu w wodzie



0.3 % CO₂ in Helium

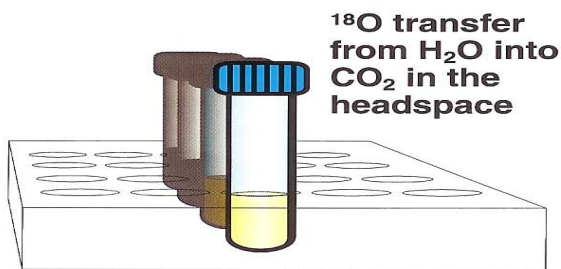


- ➔ Flush the open Exetainer with Helium / CO₂ and close it while flushing



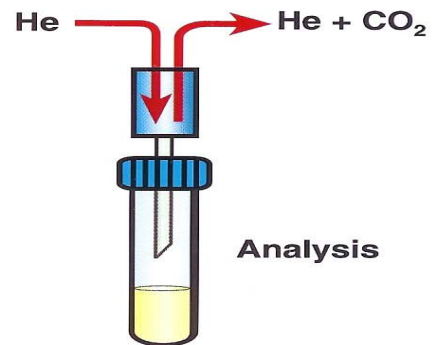
500 µl Aqueous sample

- ➔ Inject 500 µl of the sample using a 1 ml syringe



¹⁸O transfer from H₂O into CO₂ in the headspace

- ➔ Place all sample vials in the temperature stabilized autosampler tray
- ➔ Equilibrate (e.g. 18 h at 24 °C)

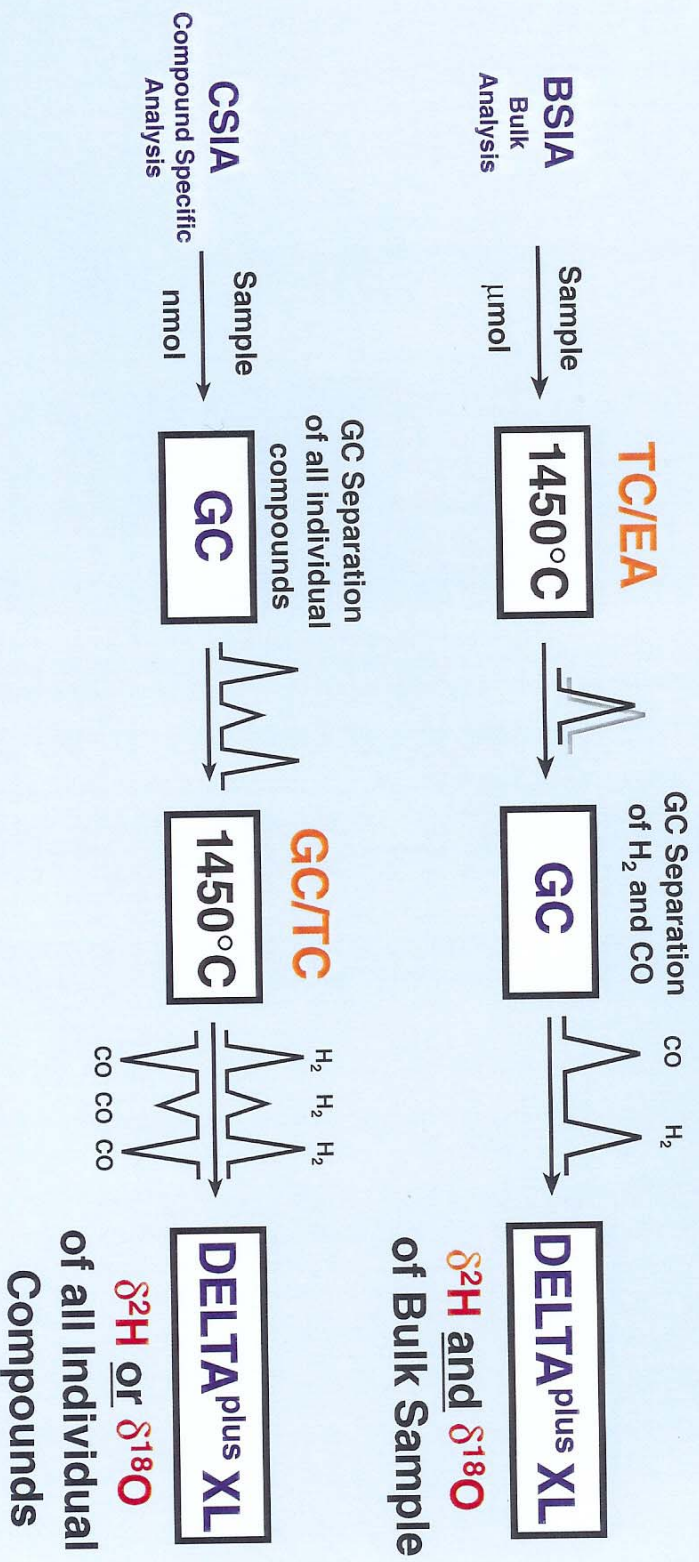


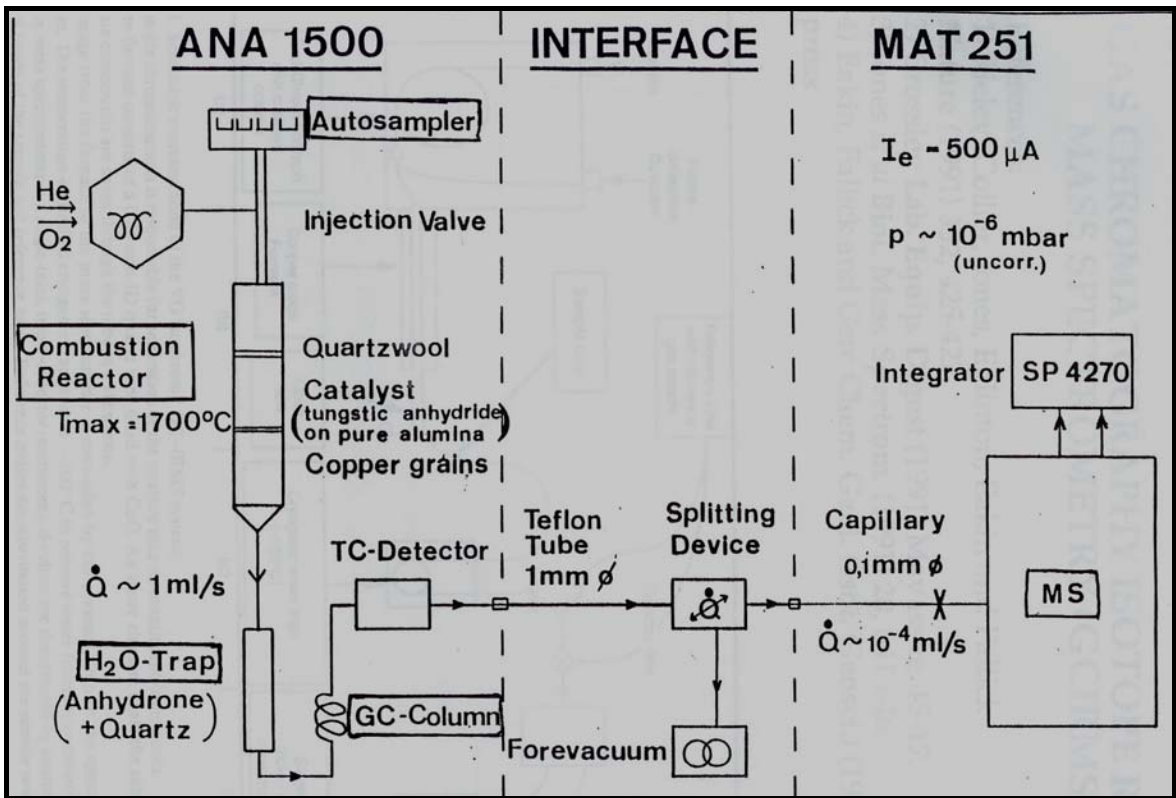
Analysis

- ➔ Start the Sequence Acquisition

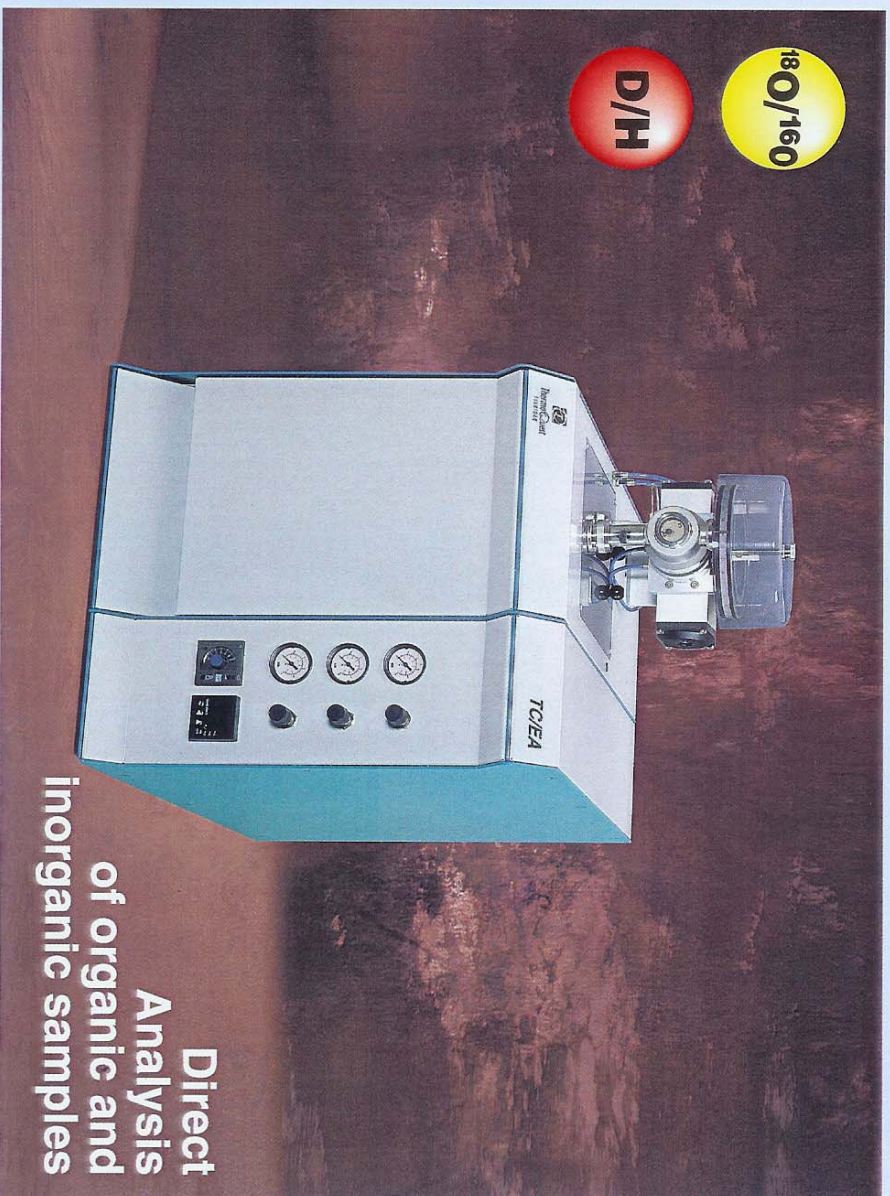
$\delta^{2}\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ by Quantitative High Temperature Conversion

A comparison of compound specific and bulk applications





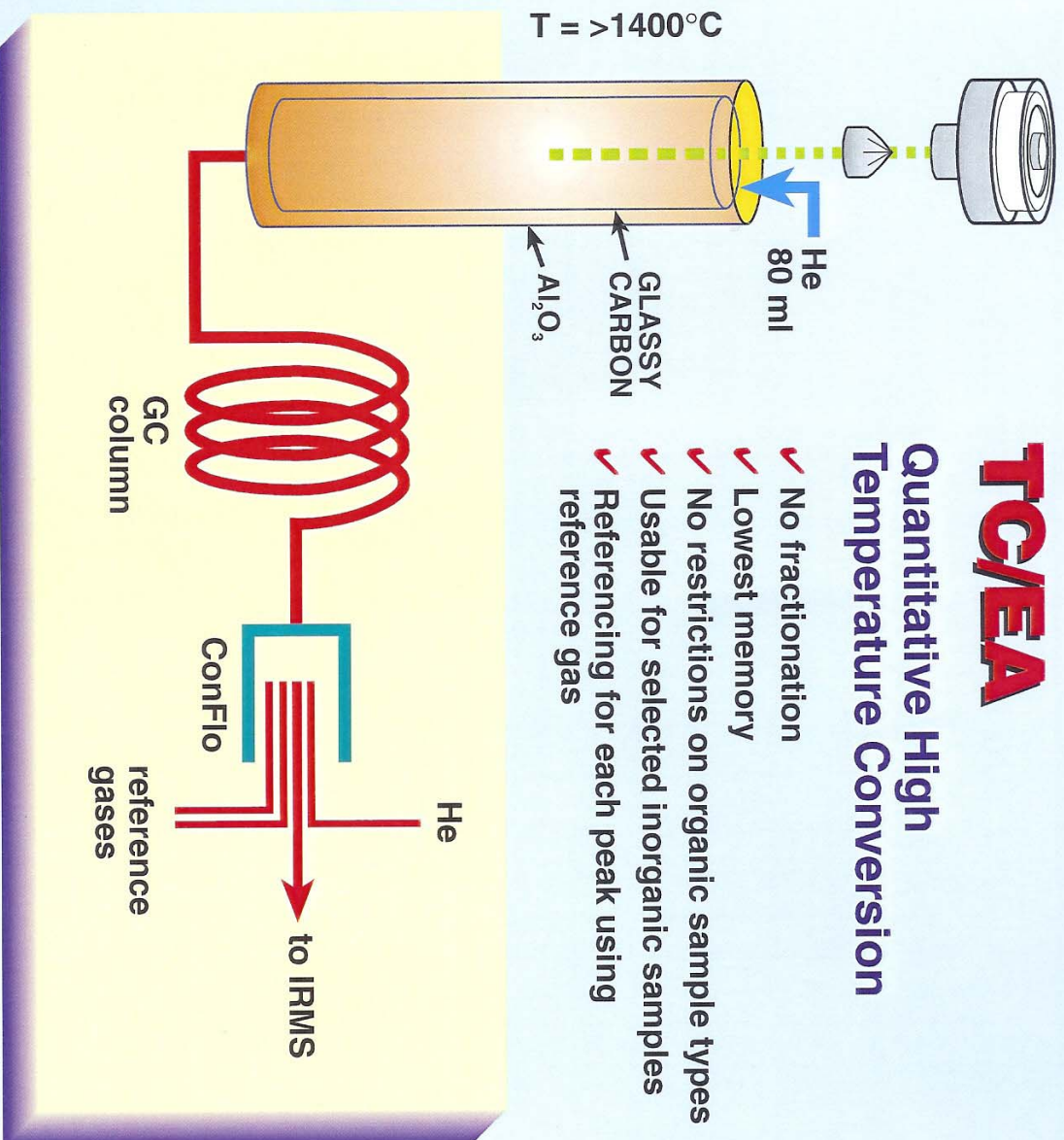
High Temperature Conversion/ Elemental Analyzer



TC/EA

Quantitative High Temperature Conversion

- ✓ No fractionation
- ✓ Lowest memory
- ✓ No restrictions on organic sample types
- ✓ Usable for selected inorganic samples
- ✓ Referencing for each peak using reference gas

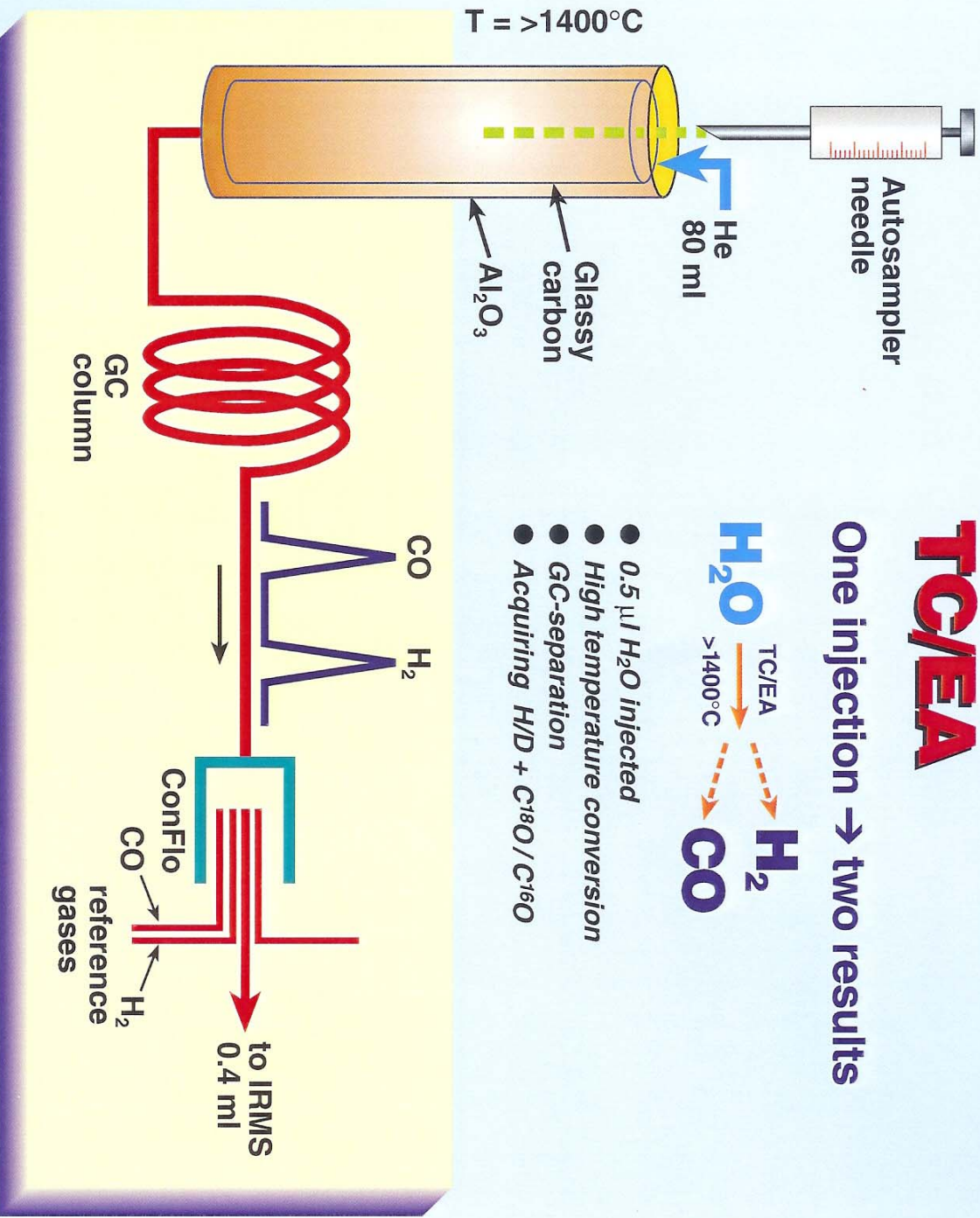


TC/EA

One injection → two results

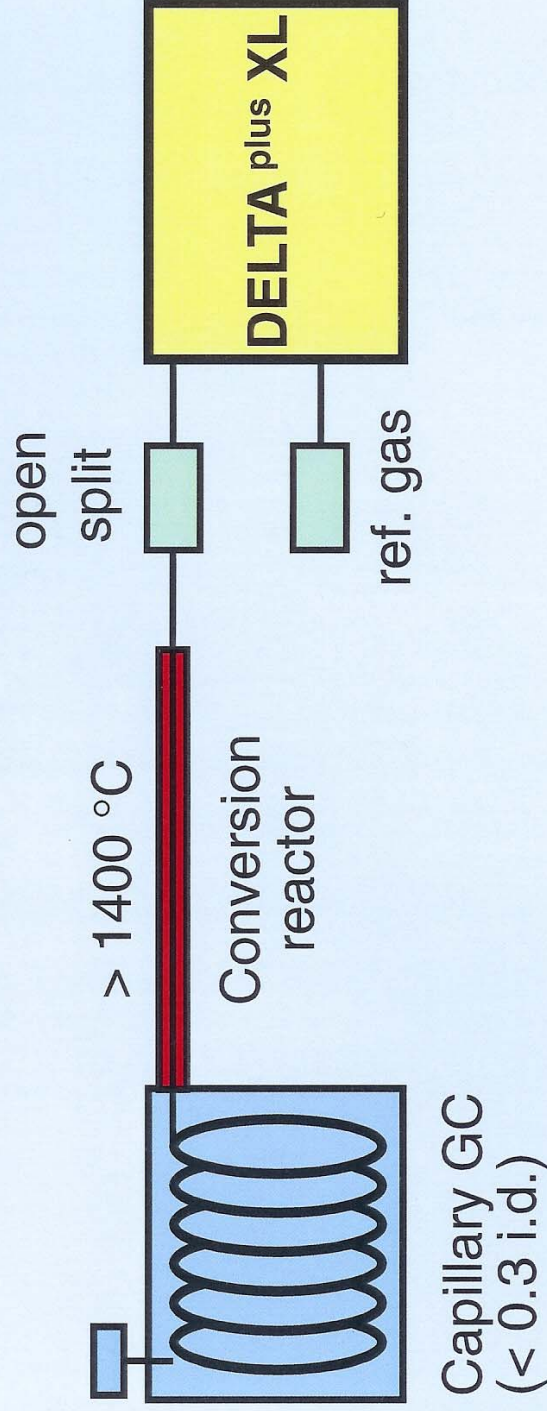


- 0.5 μl H_2O injected
- High temperature conversion
- GC-separation
- Acquiring H/D + $\text{C}^{18}\text{O}/\text{C}^{16}\text{O}$



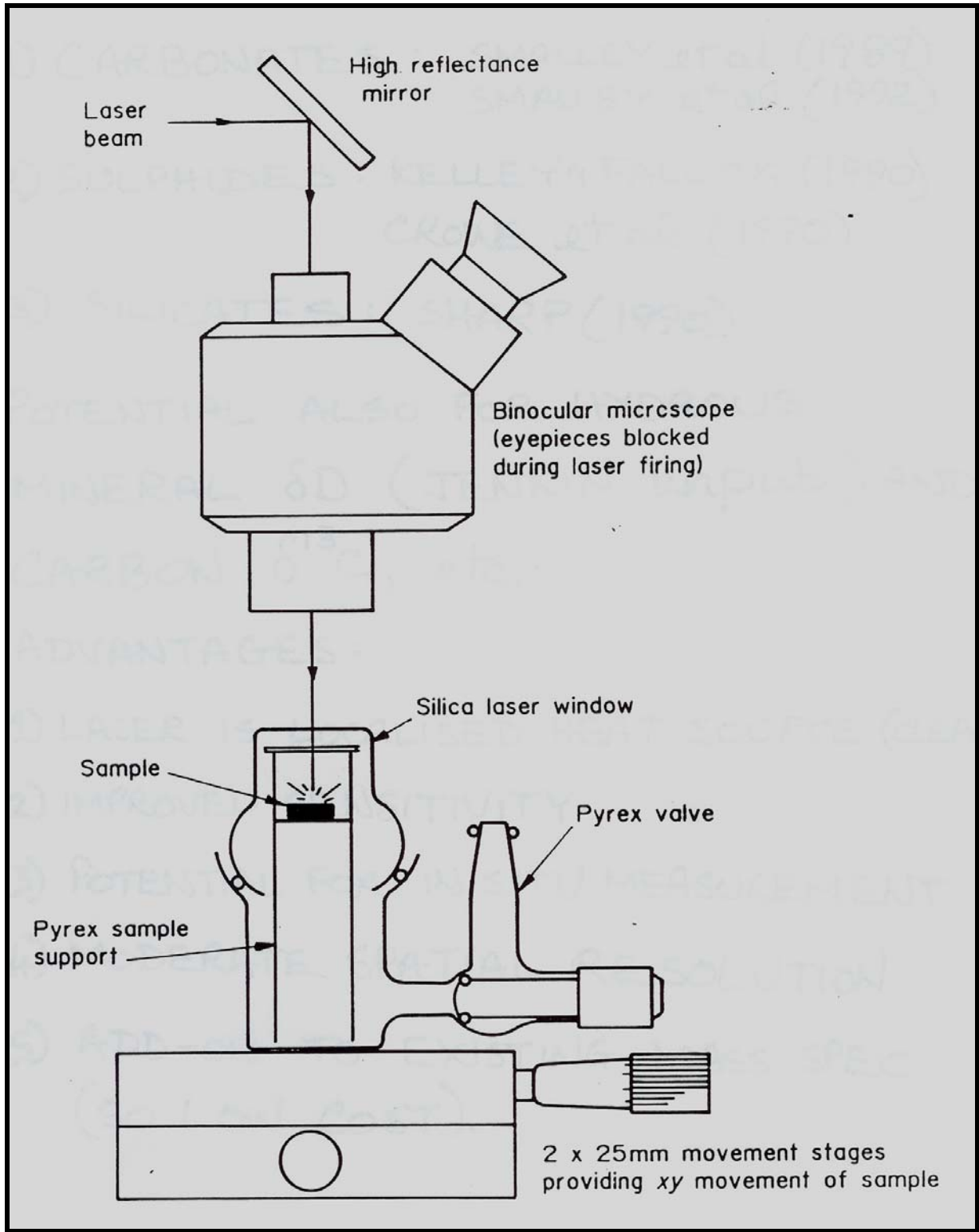
Gas Chromatograph/High Temperature Conversion Interface

$\delta^2\text{H}$ or $\delta^{18}\text{O}$ of all Compounds



Quantitative High Temperature Conversion of compounds from GC mixtures

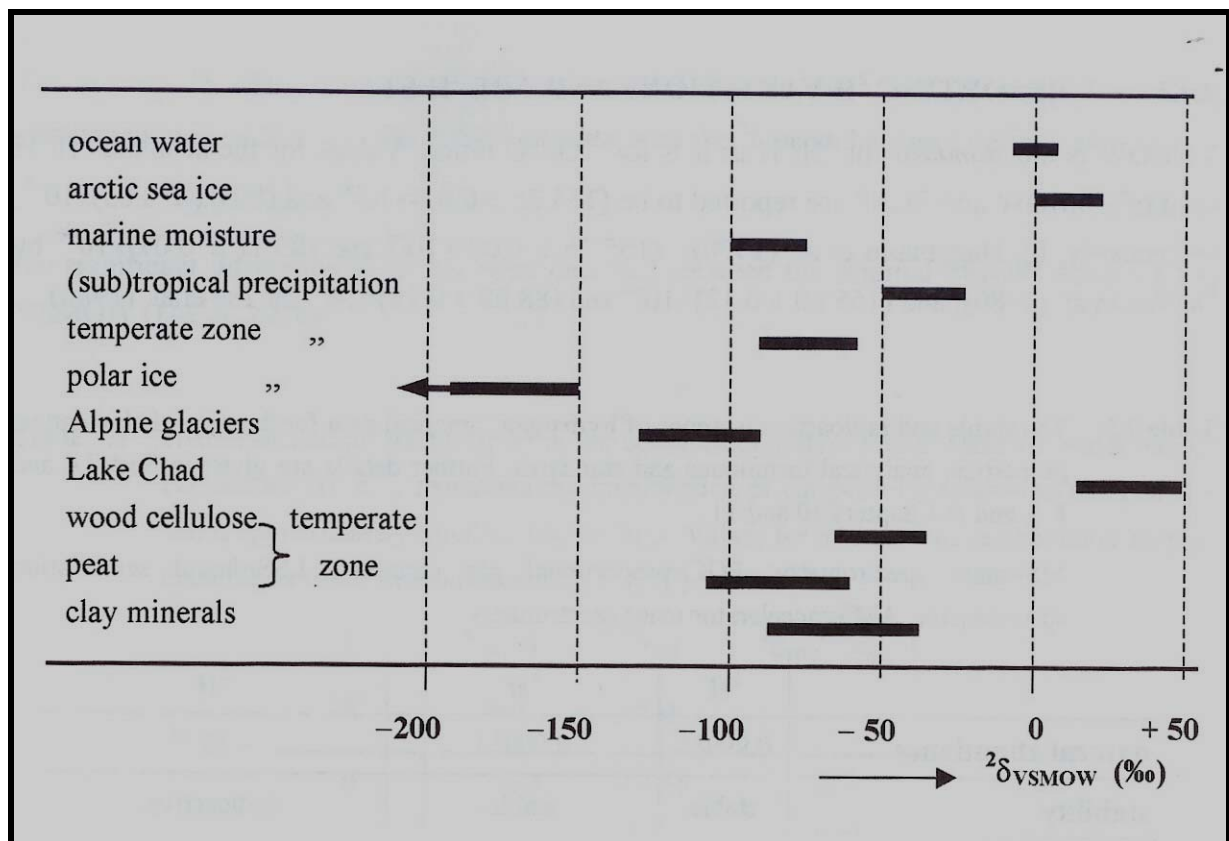
Układ do laserowego próbkowania w mikroobszarze



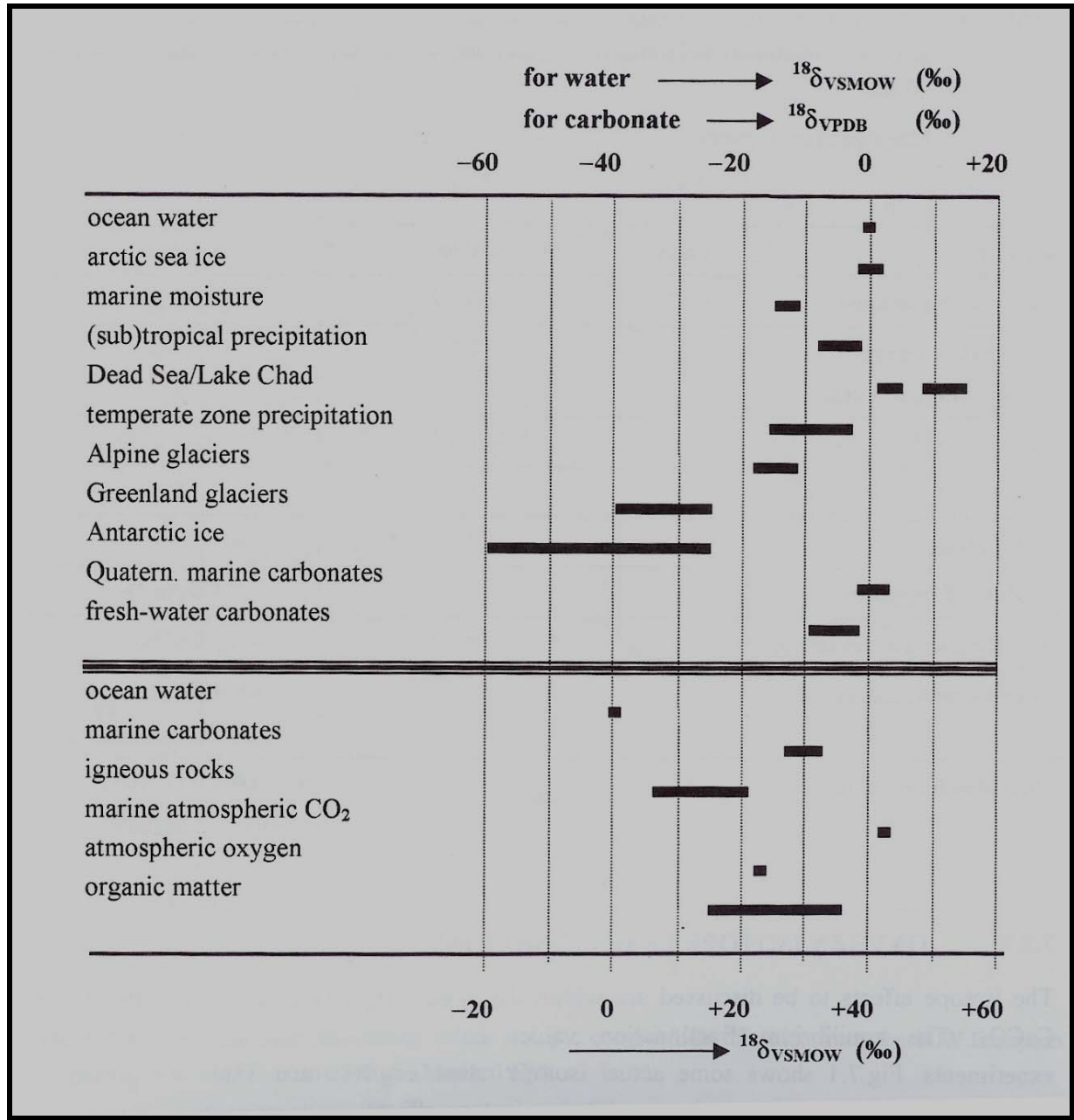
Zmienność składu izotopowego w naturze

(H, C, O, S, N)

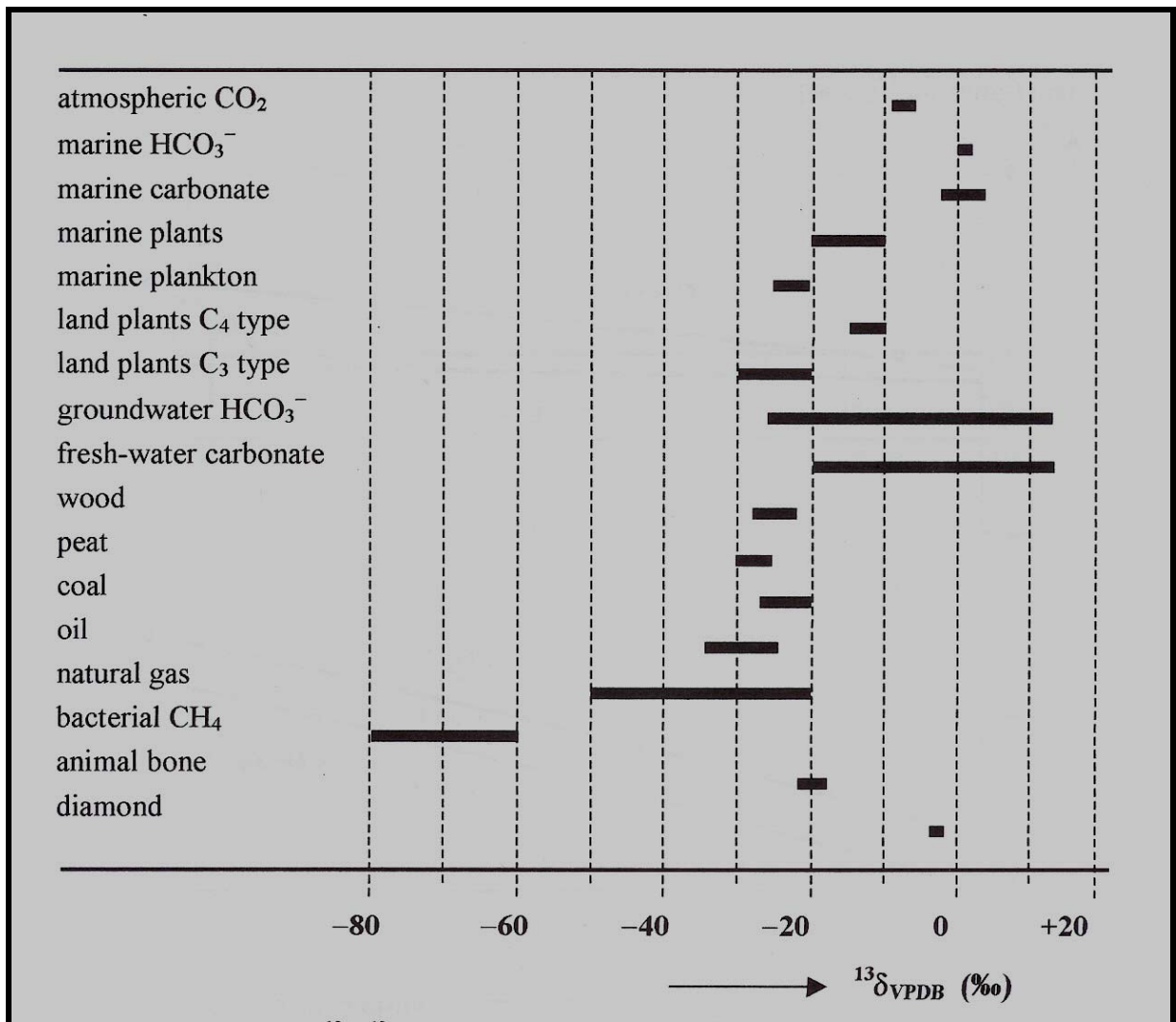
Deuter ^2H



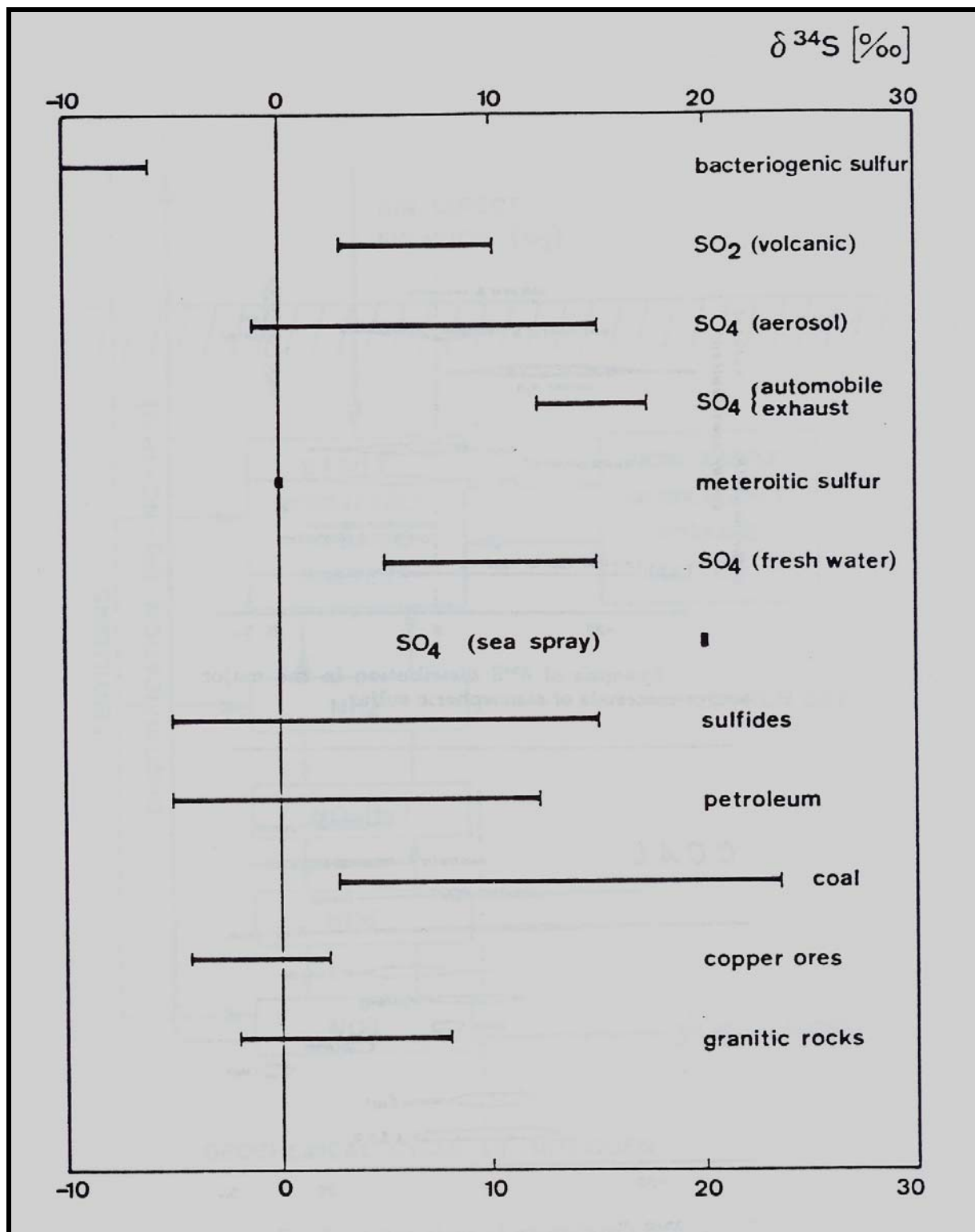
Tlen ^{18}O



Węgiel ^{13}C



Siarka ^{34}S



Azot ^{15}N

