

# **SPEKTROMETRIA IRMS**

## **(Isotope Ratio Mass Spectrometry)**

Pomiar stosunków izotopowych (R) pierwiastków. Głównie wykorzystuje się stosunki izotopowe pierwiastków lekkich:

H, C, O, N, S (B, Si, Cl, Ca, Fe)

$$R = {}^2\text{H}/{}^1\text{H}; {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}; {}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}; {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O} ({}^{17}\text{O}/{}^{16}\text{O}), {}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}$$

Konstrukcja spektrometrów IRMS umożliwia równoczesny pomiar natężeń prądów jonowych molekuł izotopowych zawierających mierzone izotopy:

$$R = I({}^1\text{H}^2\text{H})/I({}^1\text{H}^1\text{H})$$

$$R = I({}^{13}\text{C}{}^{16}\text{O}_2)/I({}^{12}\text{C}{}^{16}\text{O}_2)$$

$$R = I({}^{12}\text{C}{}^{18}\text{O}{}^{16}\text{O})/I({}^{12}\text{C}{}^{16}\text{O}_2)$$

Stosunki izotopowe R są z reguły małymi liczbami. Powszechnie stosuje się pomiar względny, tzn. stosuje się naprzemienny pomiar stosunku izotopowego mierzonego próbce i w standardzie, w ramach jednego cyklu pomiarowego i odnosi się mierzony skład izotopowy do składu izotopowego standardu, podając wynik w promilach.

## Definicja wielkości $\delta$ :

$$\delta = \frac{R_{PRÓBKA} - R_{STANDARD}}{R_{STANDARD}} \cdot 1000$$

Jak wynika z definicji wielkości  $\delta$ , skład izotopowy wyrażony poprzez wielkość  $\delta$  może być liczbą dodatnią bądź ujemną (pomiar względny).

Ujemna wartość  $\delta$  oznacza że zawartość ciężkiego izotopu ( $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{34}\text{S}$ ) jest mniejsza w badanej próbce niż w standardzie.

## Podstawowe standardy kalibracyjne definiujące początek skali ( $\delta=0$ ):

1. V-SMOW (Standard Mean Ocean Water) -  $^2\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$

2. V-PDB (Vienna – Pe Dee Bellemnite) -  $^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$

3. Atmosferyczny azot -  $^{15}\text{N}$

4. Canon Diablo Meteorite (CDT) -  $^{34}\text{S}$

Ponadto, stosuje się standardy korygujące efekty związane z nieliniowością skal spektrometrów, np. SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation), IAEA S-1, IAEA S-2 (izotopy siarki).

## Podstawowe standardy kalibracyjne definiujące początek skali ( $\delta = 0$ ):

Name	Nature	Isotopic ratio	$\delta$ ‰	Reference standard	
V-SMOW	water	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$(155.76 \pm 0.05) \times 10^{-6}$ (1) $(155.75 \pm 0.08) \times 10^{-6}$ (2) $(155.60 \pm 0.12) \times 10^{-6}$ (3)	0.00	V-SMOW
		$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	$(2005.20 \pm 0.45) \times 10^{-6}$ (4)	0.00	V-SMOW
		$^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$	$(379.9 \pm 0.8) \times 10^{-6}$ (5)	0.00	V-SMOW
SLAP	water	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$(89.02 \pm 0.05) \times 10^{-6}$ (1) $(89.12 \pm 0.07) \times 10^{-6}$ (2) $(88.88 \pm 0.18) \times 10^{-6}$ (3)	-428.0 (6)	V-SMOW
		$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	$(1893.91 \pm 0.45) \times 10^{-6}$ (7)	-55.50 (6)	V-SMOW
NBS-19	calcite	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$		1.95 (8)	V-PDB
		$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$		-2.20 (8) 28.6 (9)	V-PDB V-SMOW
IAEA-S-1	$\text{Ag}_2\text{S}$	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$		-0.30 (10)	CDT
IAEA-S-2	$\text{Ag}_2\text{S}$	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$		21.7 (11)	CDT

**RELACJE MIĘDZY  
STANDARDAMI  
KALIBRACYJNYMI  
V-SMOW, V-PDB,  
NBS-19, SLAP (<sup>18</sup>O)**

<i>CO<sub>2</sub> from V-PDB with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 100 %</i>				
↑				
	-0.27	↓	<i>CO<sub>2</sub> equilibrated with V-SMOW at 25°C</i>	
	10.25		<i>CO<sub>2</sub> from NBS-19 with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 100 %</i>	↑
		↓		
			<b>V-PDB</b>	41.2
		↑		
	-2.20	↓	<b>NBS-19</b>	30.9
			<b>V-SMOW</b>	
			<i>CO<sub>2</sub> equilibrated with SLAP at 25°C</i>	↓
	-55.50			
			<b>SLAP</b>	
↓				

## Standardy pomocnicze

Intercomparison samples distributed by IAEA

Name	Nature	Isotope	$\delta_m$ ‰	$\sigma_1$ ‰	n	Reference
GISP	water	<sup>2</sup> H	-189.73	0.87	44	V-SMOW
		<sup>18</sup> O	-24.784	0.075	46	V-SMOW
NBS-18	calcite	<sup>13</sup> C	-5.029	0.049	16	V-PDB
		<sup>18</sup> O	-23.035	0.172	17	V-PDB
IAEA-CO-1	calcite	<sup>13</sup> C	2.480	0.025	10	V-PDB
		<sup>18</sup> O	-2.437	0.073	11	V-PDB
IAEA-CO-8	calcite	<sup>13</sup> C	-5.749	0.063	12	V-PDB
		<sup>18</sup> O	-22.667	0.187	13	V-PDB
IAEA-CO-9	BaCO <sub>3</sub>	<sup>13</sup> C	-47.119	0.149	10	V-PDB
		<sup>18</sup> O	-15.282	0.093	10	V-PDB
LSVEC	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<sup>13</sup> C	-46.479	0.150	11	V-PDB
		<sup>18</sup> O	-26.462	0.251	10	V-PDB
USGS-24	graphite	<sup>13</sup> C	-15.994	0.105	8	V-PDB
NBS-22	oil	<sup>13</sup> C	-29.739	0.124	17	V-PDB
IAEA-CH-7	poly-ethylene	<sup>13</sup> C	-31.826	0.114	18	V-PDB
		<sup>2</sup> H	-100.33	2.05	6	V-SMOW
IAEA-C-6	sucrose	<sup>13</sup> C	-10.431	0.126	16	V-PDB
NBS-28	quartz	<sup>18</sup> O	9.579	0.092	8	V-SMOW
NBS-30	biotite	<sup>18</sup> O	5.243	0.245	4	V-SMOW
		<sup>2</sup> H	-65.70	0.27	3	V-SMOW
IAEA-N-1*	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<sup>15</sup> N	0.538	0.186	11	air N <sub>2</sub>
IAEA-N-2*	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<sup>15</sup> N	20.343	0.473	11	air N <sub>2</sub>
IAEA-NO-3*	KNO <sub>3</sub>	<sup>15</sup> N	4.613	0.191	3	air N <sub>2</sub>
NBS-123	sphalerite	<sup>34</sup> S	17.088	0.308	13	CDT
NBS-127	BaSO <sub>4</sub>	<sup>34</sup> S	20.315	0.357	10	CDT
		<sup>18</sup> O	9.337	0.319	3	V-SMOW

$$\text{N.B. - } \delta_m = \sum_{i=1}^n \delta_i/n ; \sigma_1 = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\delta_m - \delta_i)^2 / (n-1)}.$$

$\delta_m$ ,  $\sigma_1$  and n are the values obtained by excluding outliers (2 $\sigma$  criterion) after two iterations.



The header of the USGS Reston Stable Isotope Laboratory website features the USGS logo with the tagline "science for a changing world" on the left. On the right, there are links for "USGS Home", "Contact USGS", and "Search USGS". Below the logo, the text "Reston Stable Isotope Laboratory" is prominently displayed. A navigation bar at the bottom of the header contains dropdown menus for "Home", "Lab", "Research", "LIMS", "Staff", "Sitemap", and "Contact".

[RSIL Home](#) > [Lab](#) > Isotopic Reference Materials and Calibration

## Reference Materials and Calibration Services



The Reston Stable Isotope Laboratory (RSIL) of the U.S. Geological Survey provides isotopic reference materials and calibrates user-supplied materials. Reference materials are suitable for use in calibration of analytical instrumentation, for testing analytical methodologies, and for use as quality control samples.

## Prices for Isotopic Reference Materials and Calibration Services

ID #	Description of Material	Amount	Price	Comment	Report of Isotopic Composition
<a href="#">USGS24</a>	graphite	0.8 g	\$158	$\delta^{13}\text{C} = -16.05 \text{ ‰}$	<a href="#">USGS24</a>
<a href="#">USGS25</a>	ammonium sulfate	> 0.6 g	\$297	$\delta^{15}\text{N} = -30.41 \text{ ‰}$	<a href="#">USGS25</a>
<a href="#">USGS26</a>	ammonium sulfate	> 0.8 g	\$297	$\delta^{15}\text{N} = +53.75 \text{ ‰}$	<a href="#">USGS26</a>
USGS32	potassium nitrate	0.3 g	\$344	$\delta^{15}\text{N} = +180 \text{ ‰}$ $\delta^{18}\text{O} = \sim +25.5 \text{ ‰}$	<a href="#">USGS32</a>
USGS34	potassium nitrate	0.3 g	\$344	$\delta^{15}\text{N} = -1.8 \text{ ‰}$ $\delta^{18}\text{O} = \sim -28 \text{ ‰}$	<a href="#">USGS34</a>
USGS35	sodium nitrate	0.3 g	\$344	$\delta^{15}\text{N} = +2.7 \text{ ‰}$ $\delta^{18}\text{O} = \sim +57 \text{ ‰}$	<a href="#">USGS35</a>
USGS37	potassium perchlorate	1 g	\$600	$\delta^{37}\text{Cl} = +0.90 \text{ ‰}$ $\delta^{18}\text{O} = -17.00 \text{ ‰}$ $\delta^{17}\text{O} = -8.96 \text{ ‰}$	<a href="#">USGS37</a>
USGS38	potassium perchlorate	1 g	\$600	$\delta^{37}\text{Cl} = -87.90 \text{ ‰}$ $\delta^{18}\text{O} = +52.50 \text{ ‰}$ $\delta^{17}\text{O} = +102.40 \text{ ‰}$	<a href="#">USGS38</a>

## Reference Materials Characterized for Stable Isotope Ratios

### List of Reference Materials Characterized for 2H

✓ Name	Category	ProductDescription	Matrix	Price Per Unit
VSMOW2	2H and 18O	Water	Water	180 EUR
SLAP2	2H and 18O	Water	Water	180 EUR
GRESP	2H and 18O	Water	Water	180 EUR
GRESP-4x4ml	2H and 18O	Water	Water	180 EUR
IAEA-CH-7	2H and 13C	Polyethylene (temp. out of sales)	Synthetic organic polymer	150 EUR
NBS22	2H and 13C	Oil (temp. out of sales)	Organic	150 EUR
IAEA-604	2H and 18O	Water, enriched	Water	80 EUR
IAEA-607	2H and 18O	Water, enriched	Water	80 EUR
IAEA-605	2H and 18O	Water, enriched	Water	80 EUR
IAEA-606	2H and 18O	Water, enriched	Water	80 EUR
IAEA-608	2H and 18O	Water, enriched	Water	80 EUR
IAEA-609	2H and 18O	Water, enriched	Water	80 EUR

## VSMOW2

### Water

Water 2H and 18O

- Unit Size: 20 ml
- Price per Unit: 180 EUR
- Report:
- Date of Release: 5/5/2009
- Reference Sheet: [download \(pdf\)](#)
- Contact point: [NAEL-Reference-Materials.Contact-Point@iaea.org](mailto:NAEL-Reference-Materials.Contact-Point@iaea.org)

VSMOW2 (Vienna Standard Mean Ocean Water 2) is an primary measurement standard for stable isotope analysis. This water material was prepared at the IAEA Isotope Hydrology Laboratory in 2006 to replace the exhausting VSMOW material. VSMOW2 was mixed from carefully calibrated distilled natural water samples in order to obtain a stable isotopic composition as similar as possible to that of the original VSMOW. Five selected laboratories provided calibration measurements in direct comparison to VSMOW. All  $\delta$ -values will continue to be reported in the VSMOW/SLAP scale, using VSMOW2 and SLAP2 as calibration materials with their assigned stable isotope reference values.

Analyte	Value	Unit	Combined standard uncertainty (at 1 sigma level)	R/I/C
$\delta^{18}\text{O}$	0	‰	0.02	R
$\delta^2\text{H}$	0	‰	0.3	R

(SD) Standard uncertainty at 1 sigma level calculated from results of calibrations performed at five laboratories.

(R/I/C) Classification assigned to the property value for analyte (Recommended/Information/Certified)

#### References:

1. GRÖNING, M., VAN DUREN, M., ANDREESCU, L., Metrological characteristics of the conventional measurement scales for hydrogen and oxygen stable isotope amount ratios: the  $\delta$ -scales. In: Combining and Reporting Analytical Results, Eds. A. Fajgelj, M. Belli, U. Sansone. Proceedings of an International Workshop on "Combining and reporting analytical results: The role of traceability and uncertainty for comparing analytical results", Rome, 6-8 March 2006. Royal Society of Chemistry (2007) 62-72.

**NIST** National Institute of Standards and Technology  
U.S. Department of Commerce

**HEADQUARTERS**  
100 Bureau Drive  
Gaithersburg, MD 20899  
[301-975-2000](tel:301-975-2000)

**NIST**

Search NIST



Menu

## STANDARD REFERENCE MATERIALS

*NIST supports accurate and compatible measurements by certifying and providing over 1200 Standard Reference Materials® with well-characterized composition or properties, or both.*

- About NIST SRMs +
- Ordering Policies and Pricing +
- Registration and Surveys +
- SRM Order Request System
- Using the Online Catalog
- SRM Exhibits
- SRM Definitions
- Publications (SP260s)
- Archived SRM/RM Certificates/Reports of Investigation
- New SRMs/RMs
- Standard Reference Instruments



[Order SRMs Online](#)

**METROLOGICAL TOOLS FOR THE REFERENCE MATERIALS AND REFERENCE INSTRUMENTS OF THE NIST MATERIAL MEASUREMENT LABORATORY**

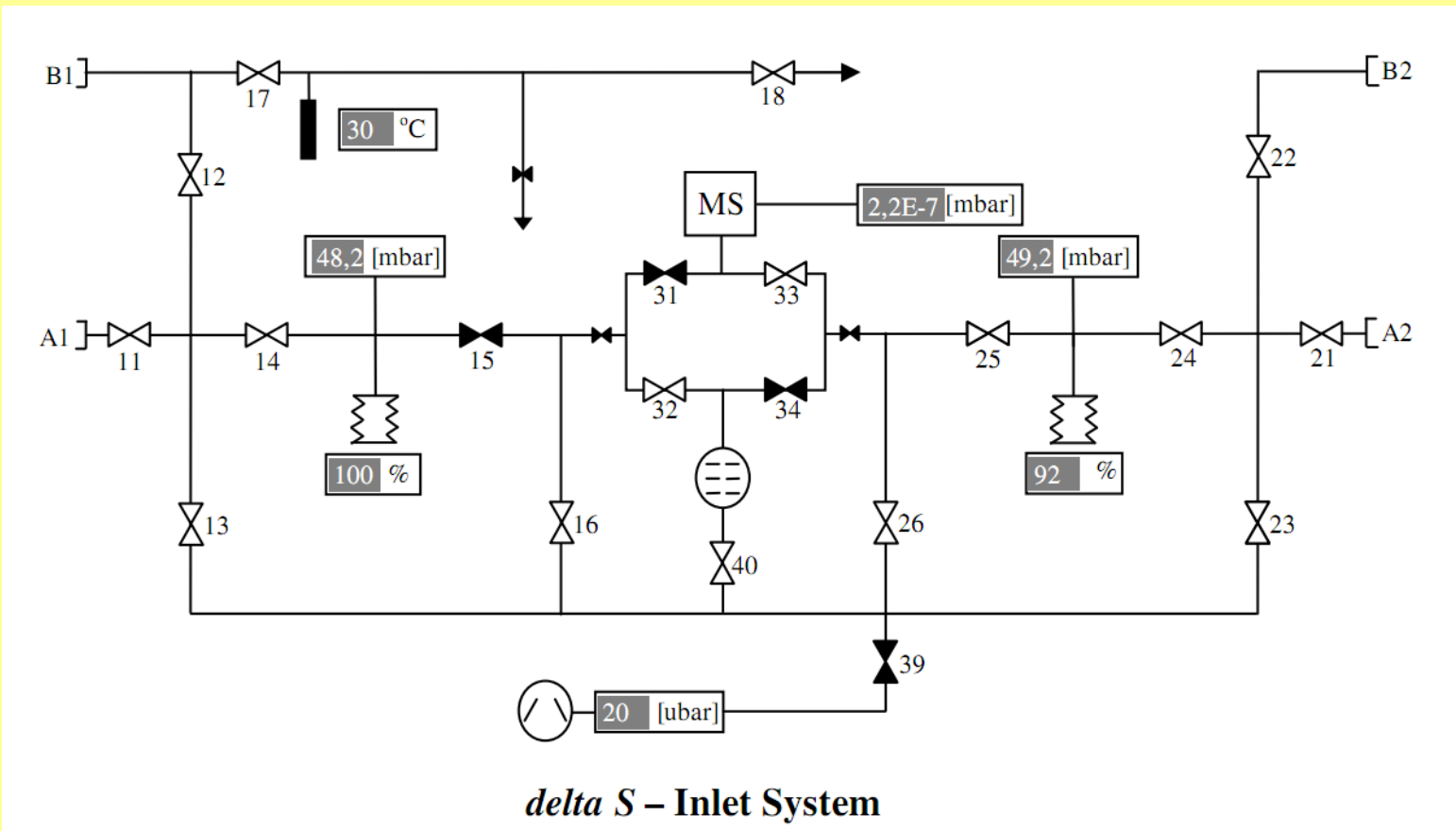


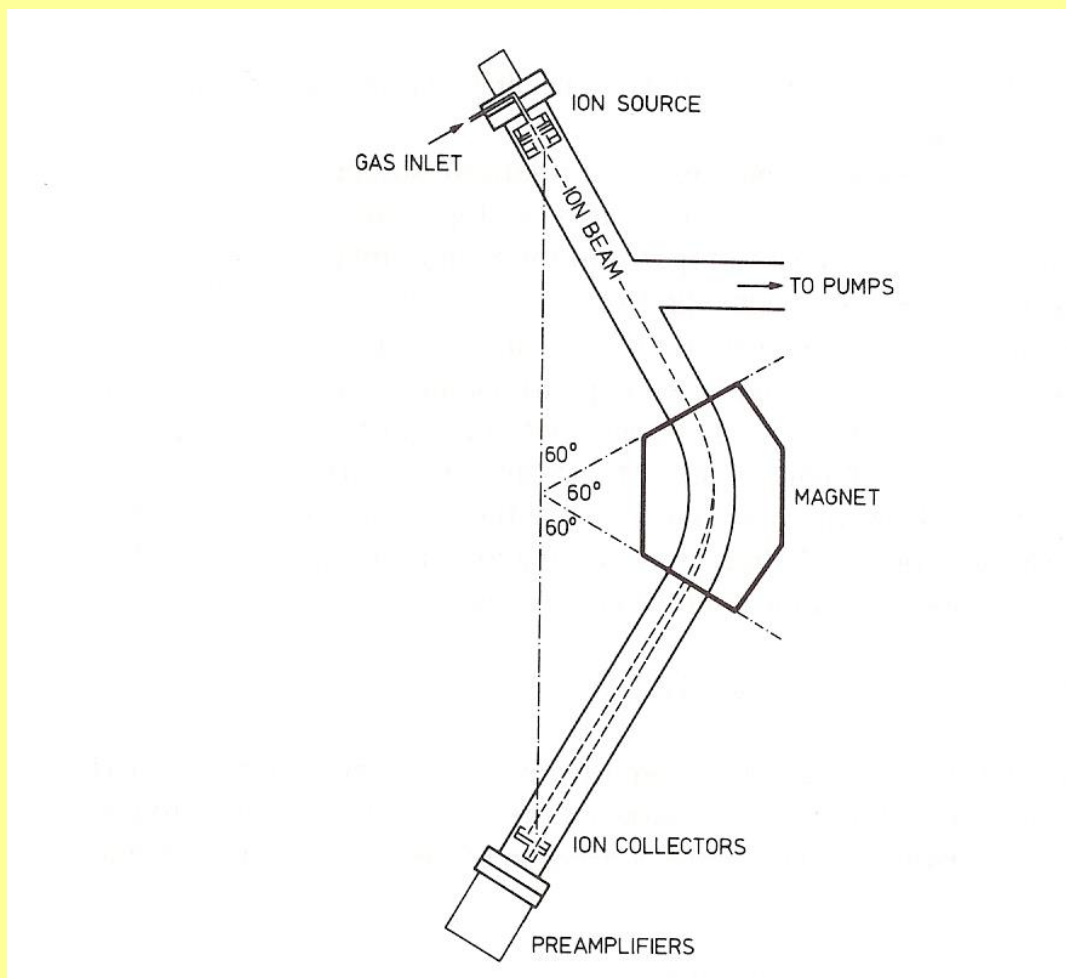
[NIST SRM Licensed Distributors](#)

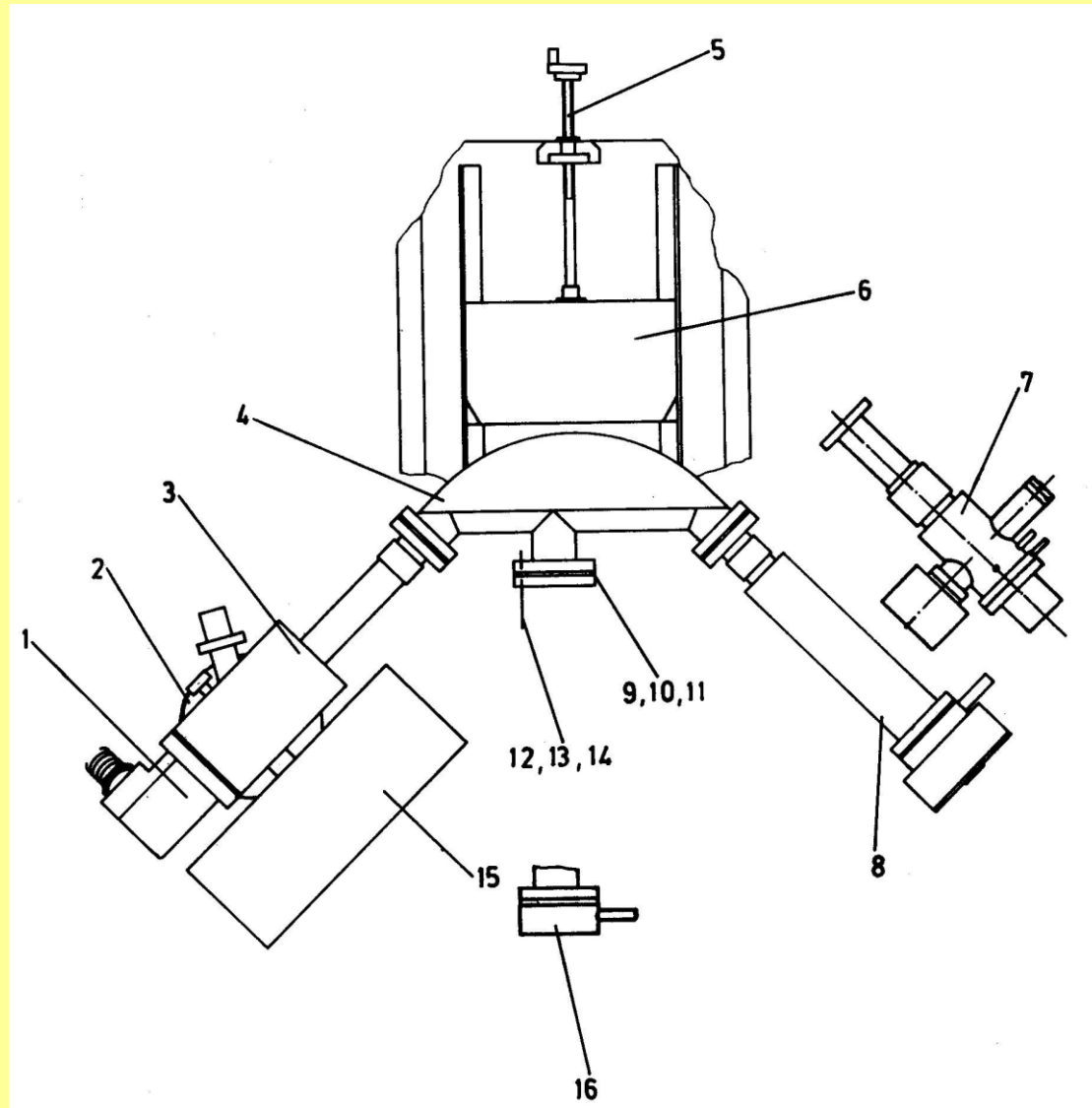
**THE OFFICE OF REFERENCE MATERIALS AT NIST IS RAPIDLY APPROACHING THE TIME OF THE YEAR WHERE WE ARE REQUIRED TO CONDUCT AN ANNUAL SRM INVENTORY. THEREFORE, OUR SHIPPING DEPARTMENT WILL NOT BE PROCESSING ANY ORDERS FROM WEDNESDAY, SEPTEMBER 22, 2021 THROUGH THURSDAY, SEPTEMBER 30, 2021. ALL ORDERS WILL BEGIN TO BE SHIPPED ON FRIDAY, OCTOBER 1, 2021.**

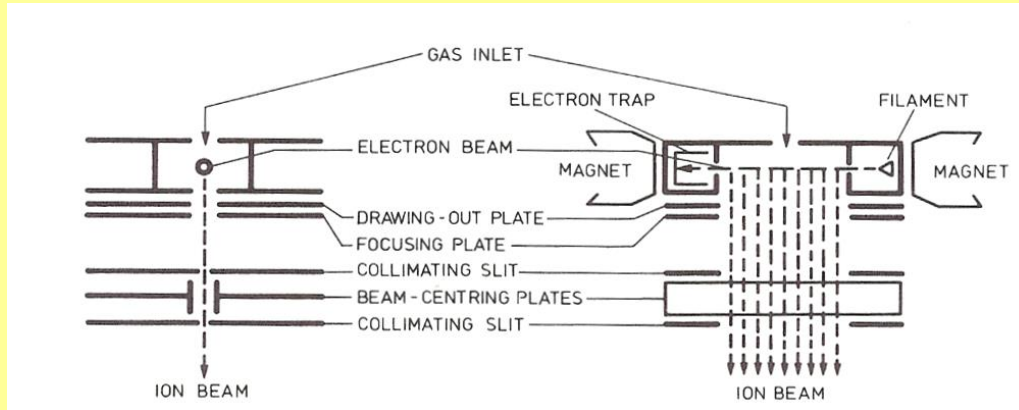
**PLEASE BE AWARE THAT THE FEDERAL OFFICES ARE CLOSED MONDAY, SEPTEMBER 6, 2021.**

**[Search for Materials - Find an SRM/RM](#)**

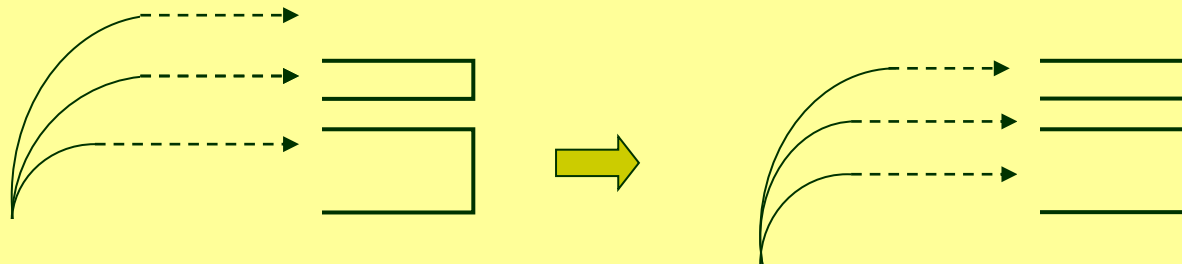




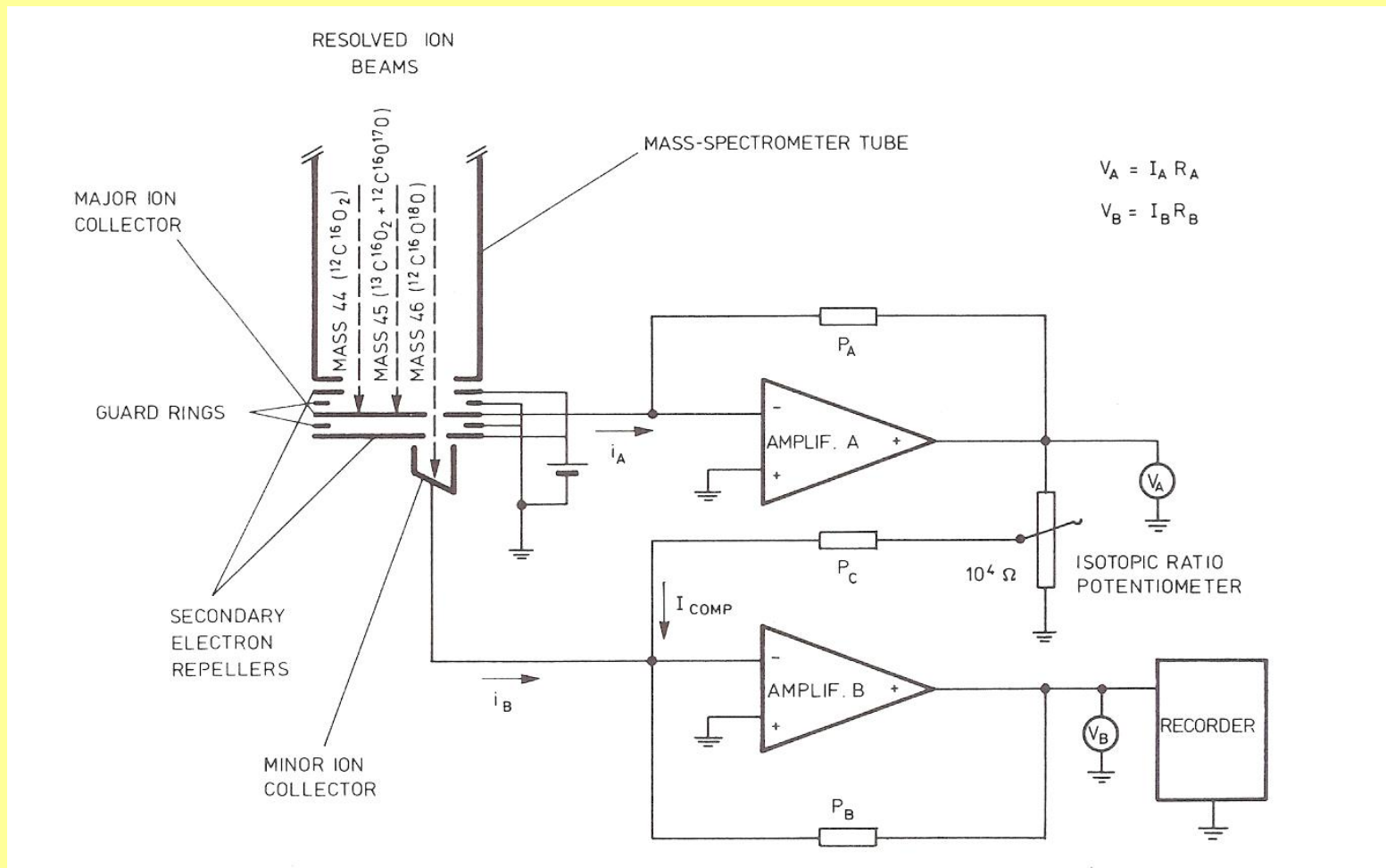




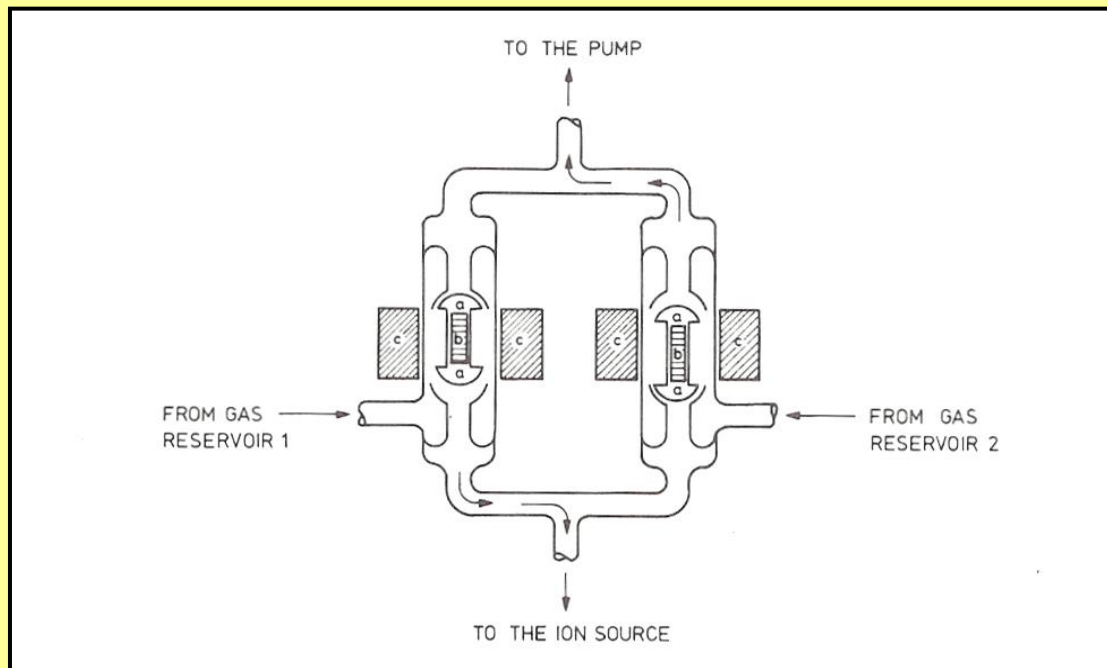
**Detekcja w spektrometrze dwukolektorowym (historia)**



## Detekcja w spektrometrze dwukolektorowym (historia)

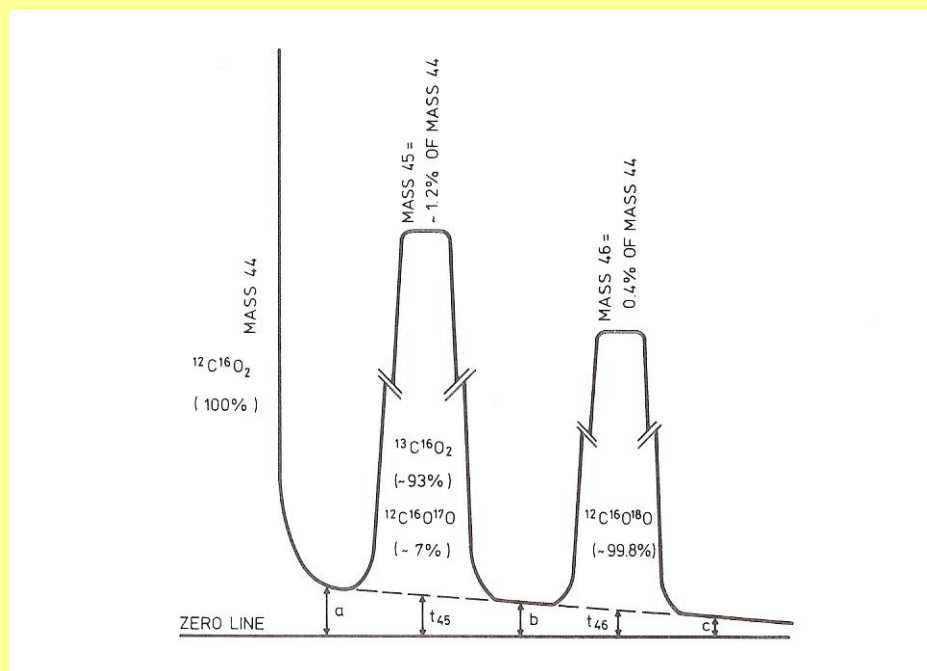


**Zawór przełączający (historia!!):**



## Instrumentalne korekty mierzonych stosunków izotopowych

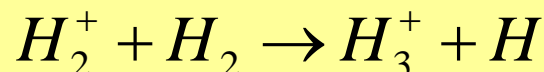
### 1. Poprawka na tło i na nakładanie się pików



Dla spektrometrów z podwójnym ogniskowaniem poprawka ta może być zredukowana do pomijalnych wartości.

## 2. Poprawki przy pomiarach składu izotopowego H<sub>2</sub>

Przy analizie składu izotopowego wodoru, rejestrowane są następujące jony:  $^1\text{H}_2^+$  (masa 2),  $^1\text{H}^2\text{H}^+$  (masa 3) oraz jon  $^1\text{H}^1\text{H}^1\text{H}^+$  (masa 3). Stąd należy zastosować odpowiednią poprawkę na obecność jonu  $\text{H}_3^+$ . Jon  $\text{H}_3^+$  powstaje w źródle jonów w reakcji:



**Reakcja jonizacji wodoru w źródle jonów jest reakcją pierwszego rzędu,** tzn. koncentracje jonów izotopowych wodoru są proporcjonalne do ciśnień cząstkowych odpowiednich molekuł izotopowych w źródle:

$$\begin{aligned} [^1\text{H}_2^+] &= A \cdot p(\text{H}_2) \\ [^1\text{H}^2\text{H}^+] &= A_i \cdot p(^1\text{H}^2\text{H}) \end{aligned}$$

gdzie A i A<sub>i</sub> są odpowiednimi stałymi jonizacji.

Formowanie się jonów  $\text{H}_3^+$  zachodzi w reakcji drugiego rzędu tzn. koncentracja  $\text{H}_3^+$  jest proporcjonalna do iloczynu koncentracji  $\text{H}_2^+$  i  $\text{H}_2$ .

Stąd:

$$[H_3^+] = B \cdot p^2(H_2)$$

Zatem mierzony stosunek izotopowy  $R_3$  będzie równy:

$$R_3 = K \frac{[{}^1H^2H^+] + [H_3^+]}{[H_2^+]} = K \left( \frac{A_i}{A} R + \frac{B}{A} p(H_2) \right)$$

gdzie  $R$  jest szukanym stosunkiem izotopowym ( ${}^1H^2H/{}^1H_2$ ), a  $K$  jest stałą. Jak widać,  $R_3$  jest liniowo zależne od  $p(H_2)$ . Ten fakt został wykorzystany przy korekcji mierzonych wartości  $\delta^2H$  na obecność jonów  $H_3^+$  (rysunek poniżej).

Ponieważ poprawka na obecność jonów  $H_3^+$  jest funkcją  $p(H_2)$ , różnice prądów jonowych  $I$  dla próbki i wzorca mogą prowadzić do błędów analizy: 2% różnica w  $I \rightarrow 2\%$  w mierzonej wartości  $\delta^2H$ .

W normalnych warunkach pracy udział jonów  $H_3^+$  nie powinien przekraczać 5% prądu pochodzącego od jonów  ${}^1H^2H^+$ .

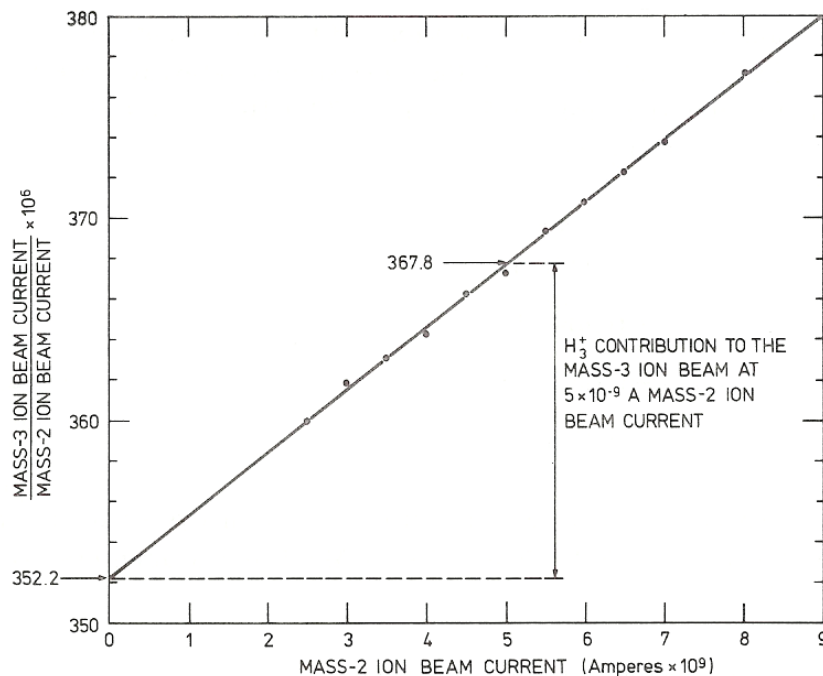
Korekcja  $H_3^+$ 

FIG.13. Mass-3/mass-2 ratio as a function of mass-2 ion beam current, to show the  $H_3^+$  contribution. The value of  $352.2 \times 10^{-6}$ , obtained by extrapolation to zero mass-2 ion current, corresponds to the  $[HD]/[H_2]$  ratio of the hydrogen gas in the ion source. For a mass-2 ion current of  $5 \times 10^{-9} A$ , the correction factor for  $H_3^+$  contribution is (Eq.(4.26)):  
 $1 + (367.8 - 352.2)/352.2 = 1.0443$ .

Nowoczesne spektrometry są wyposażone w elektroniczny system korekcji  $H_3^+$ .

### 3. Poprawki przy pomiarach izotopowych dwutlenku węgla

Różne molekuly izotopowe CO<sub>2</sub> dają wkład do mierzonych stosunków izotopowych:

$$r_{13} = (^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}/^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O})$$

$$r_{18} = (^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}/^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O})$$

Udział procentowy różnych molekuł izotopowych CO<sub>2</sub> w standardzie V-PDB (CaCO<sub>3</sub>):

TABLE VII. STATISTICAL DISTRIBUTION OF ISOTOPIC SPECIES OF CO<sub>2</sub> DERIVED FROM PDB STANDARD (CaCO<sub>3</sub>)<sup>a</sup>

Isotopic species	Molecular weight	Relative abundance(%) with respect to	
		all isotopic species	all isotopic species with the same mass
<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub>	44	98.40	100
<sup>13</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub>	45	1.106	93.67
<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>17</sup> O	45	$7,48 \times 10^{-2}$	6.33
		1.181	
<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O	46	$4,092 \times 10^{-1}$	99.79
<sup>13</sup> C <sup>16</sup> O <sup>17</sup> O	46	$8,4 \times 10^{-4}$	0.205
<sup>12</sup> C <sup>17</sup> O <sub>2</sub>	46	$1,4 \times 10^{-5}$	0.003
		0.410	
<sup>13</sup> C <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O	47	$4,6 \times 10^{-3}$	
<sup>12</sup> C <sup>17</sup> O <sup>18</sup> O	47	$1,6 \times 10^{-4}$	
<sup>13</sup> C <sup>17</sup> O <sub>2</sub>	47	$1,6 \times 10^{-7}$	
<sup>12</sup> C <sup>18</sup> O <sub>2</sub>	48	$4,3 \times 10^{-4}$	
<sup>13</sup> C <sup>17</sup> O <sup>18</sup> O	48	$1,7 \times 10^{-6}$	
<sup>13</sup> C <sup>18</sup> O <sub>2</sub>	49	$4,8 \times 10^{-6}$	
		$5,2 \times 10^{-3}$	

**Problem:**

Z powodu obecności w  $\text{CO}_2$  molekuł izotopowych o tych samych masach (molekuły izobaryczne), nie możemy mierzyć bezpośrednio  $\delta^{13}\text{C}$  i  $\delta^{18}\text{O}$ .

Naszym celem jest zmierzenie stosunków izotopowych  $r_{13}({}^{13}\text{CO}_2/{}^{12}\text{CO}_2)$  oraz  $r_{18}({}^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}/{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O})$  w badanej próbce i wyrażenie ich przez wielkości  $\delta$ :

$$\delta^{13}\text{C} = \left[ \frac{r_{13P}}{r_{13W}} - 1 \right] \quad (1)$$

$$\delta^{18}\text{O} = \left[ \frac{r_{18P}}{r_{18W}} - 1 \right] \quad (2)$$

gdzie indeks "P" odnosi się do próbki a indeks "W" odnosi się do stosowanego wzorca.

Trzy mierzone prądy jonowe reprezentujące stosunki m/q równe 44, 45 i 46, są budowane przez następujące molekuły izotopowe:

$$I_{44} = {}^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$$

$$I_{45} = {}^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2; \quad {}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$$

$$I_{46} = {}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}; \quad {}^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2; \quad {}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$$

Odpowiednie stosunki izotopowe mają postać:

$$r_{45} = I_{45}/I_{44}$$

$$r_{46} = I_{46}/I_{44}$$

Z uwagi na symetrię molekuł  $\text{CO}_2$  zawierających  $^{17}\text{O}$  bądź  $^{18}\text{O}$  ("prawe" i "lewe" położenie atomu  $^{17}\text{O}$  bądź  $^{18}\text{O}$  w cząsteczce) mamy dwie cząsteczki z  $^{17}\text{O}$  bądź  $^{18}\text{O}$  dające wkład do masy 45 bądź 46. Stąd mierzone stosunki izotopowe można wyrazić następująco:

$$r_{45} = r_{13} + 2r_{17} \quad (3)$$

$$r_{46} = 2r_{18} + 2r_{13}r_{17} + (r_{17})^2 \quad (4)$$

Wielkości mierzone w spektrometrze:

$$\delta_{45} = \left[ \frac{P_{45}}{W_{45}} - 1 \right] \quad (5)$$

$$\delta_{46} = \left[ \frac{P_{46}}{W_{46}} - 1 \right]$$

gdzie P oznacza odpowiedni stosunek izotopowy w próbce mierzonej względem wzorca W.

Na podstawie rozważań opartych o fizykę statystyczną przyjmuje się że stosunek zawartości  $^{17}\text{O}$  i  $^{18}\text{O}$  w mierzonej próbce i w standardzie jest wyrażony następującą przybliżoną zależnością:

$$\begin{aligned} \frac{r_{17P}}{r_{17S}} &= \sqrt{\frac{r_{18P}}{r_{18S}}} \\ r_{17P} &= k(r_{18P})^{1/2} \end{aligned} \quad (6)$$

W obliczeniach przyjmuje się bardziej wiarygodną relację między  $r_{17}$  i  $r_{18}$ :

$$r_{17P} = k(r_{18P})^\alpha \quad (7)$$

gdzie  $\alpha = 0.516$  a przyjęta wartość  $k$  będzie zależała od zastosowanego gazu wzorcowego. Dla gazu o składzie izotopowym identycznym z VPDB wartość  $k = 0.0099235$ .

Wstawiając zależność (7) do równań (3) i (4) otrzymujemy następujące równanie na  $r_{18}$ :

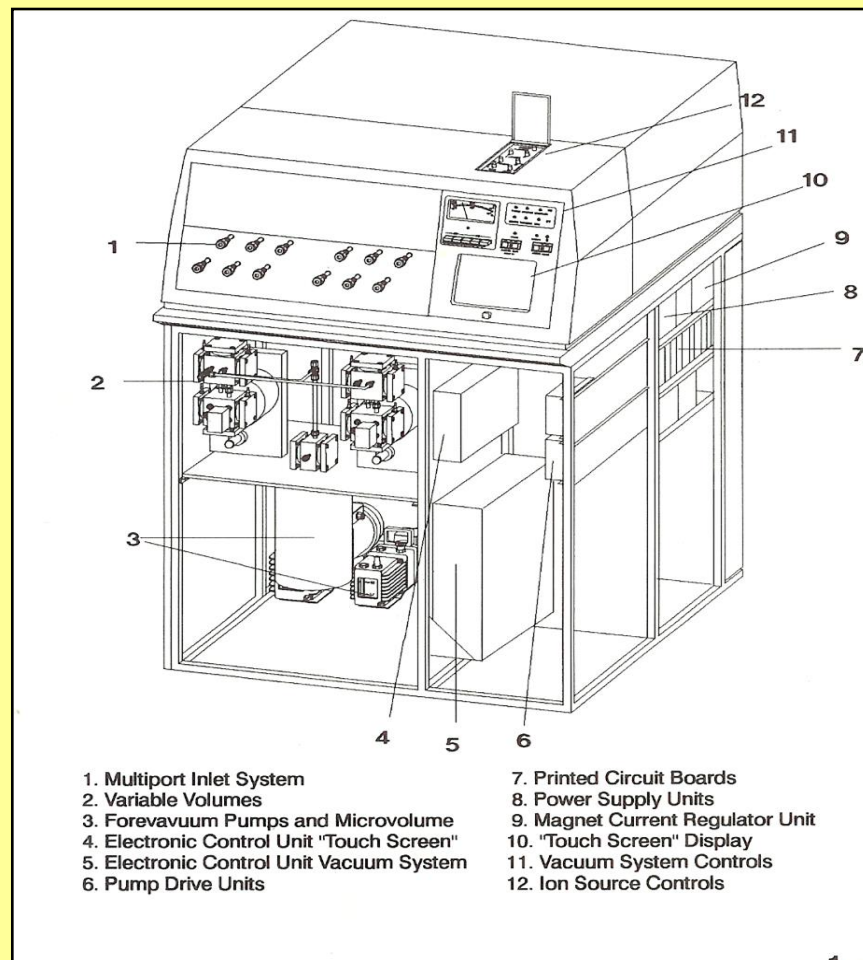
$$-3k^2 (r_{18P})^{2\alpha} + 2kr_{45P} (r_{18P})^\alpha + 2r_{18P} - r_{46P} = 0 \quad (8)$$

Równanie to rozwiązywane jest numerycznie i uzyskiwana jest wartość  $r_{18P}$ . Następnie, równanie (7) wykorzystane jest do uzyskania  $r_{17P}$ , a  $r_{13P}$  jest uzyskiwane jest z równania (3).

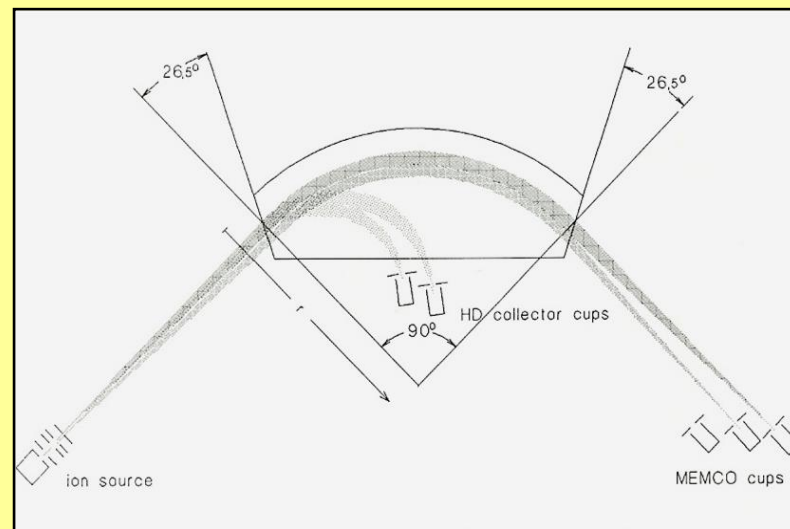
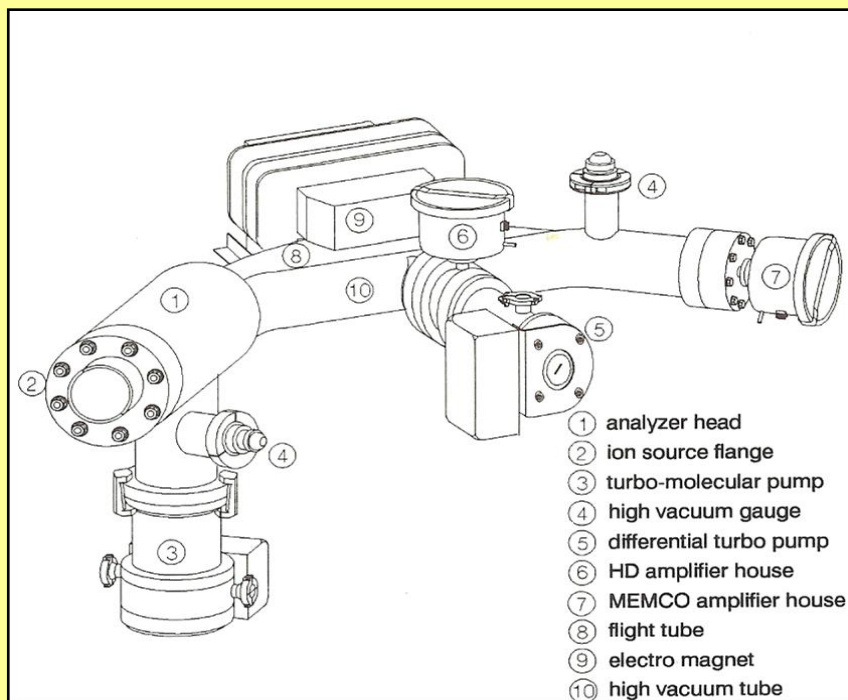
# SPEKTROMETR DELTA S (FINNIGAN MAT)



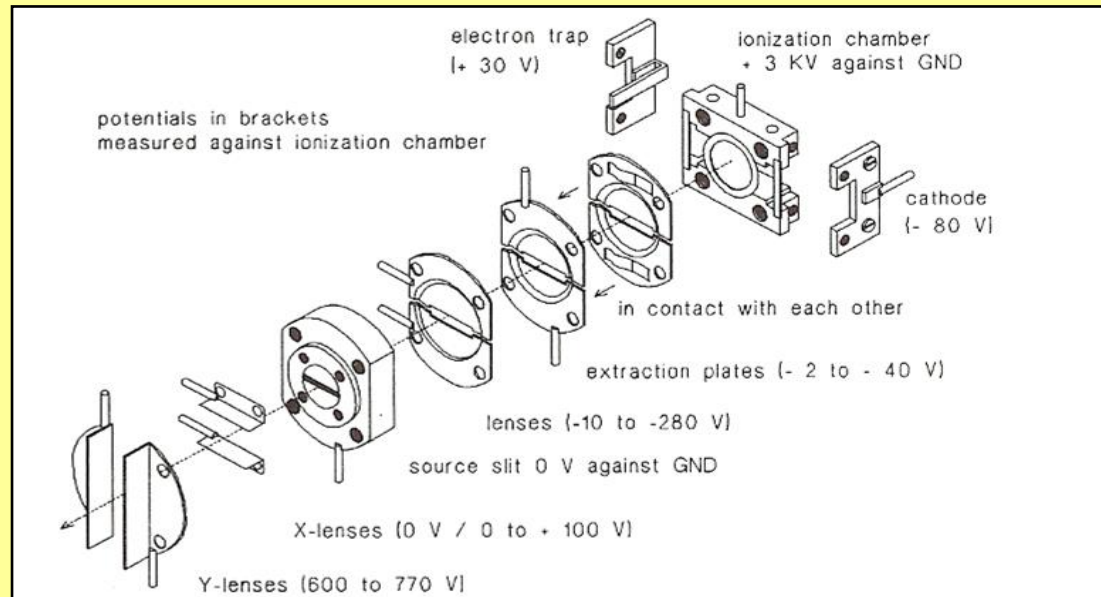
## Widok ogólny spektrometru



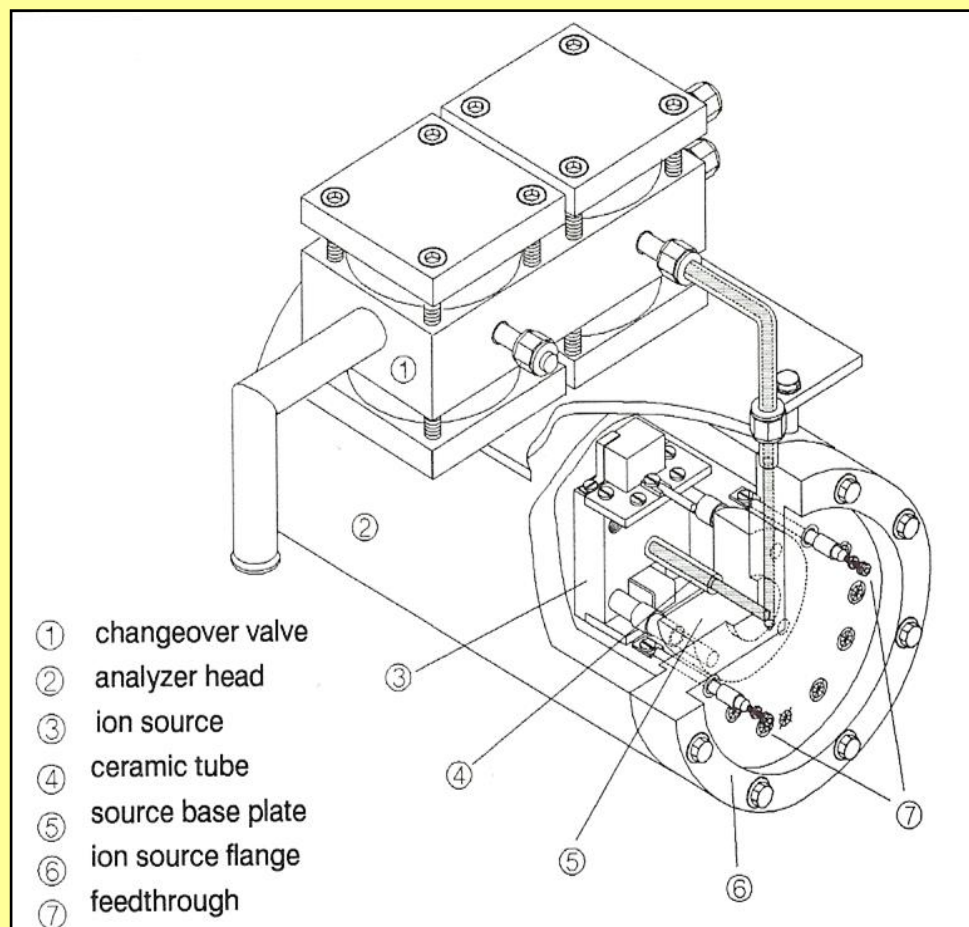
## Analyzer



## Elementy źródła jonów i optyki formującej wiązkę:

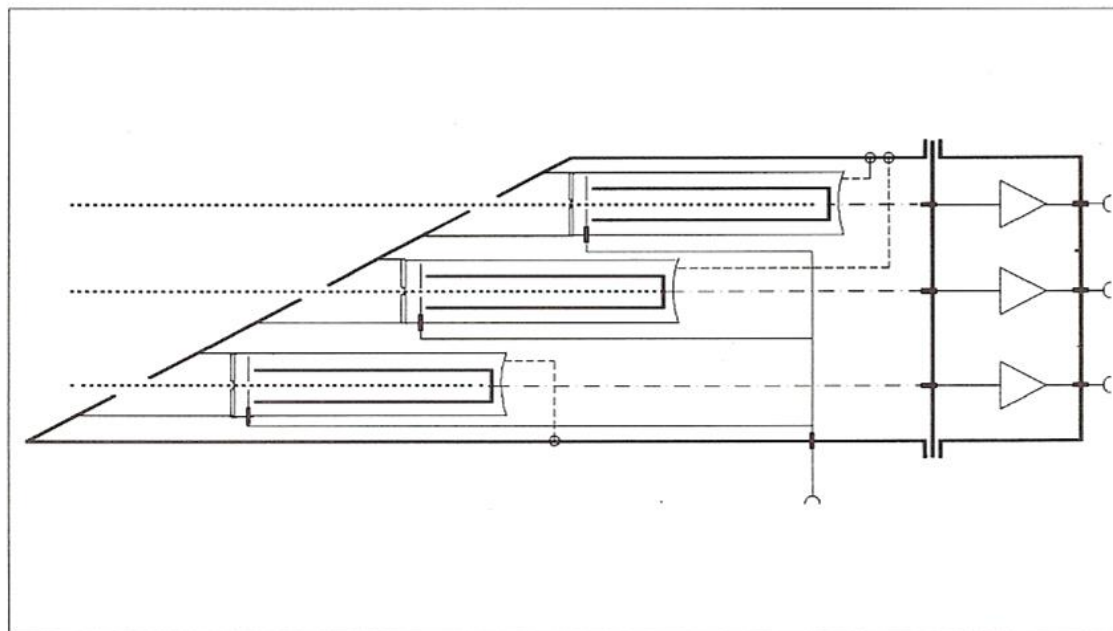


## Połączenie źródła jonów i układu wejściowego:

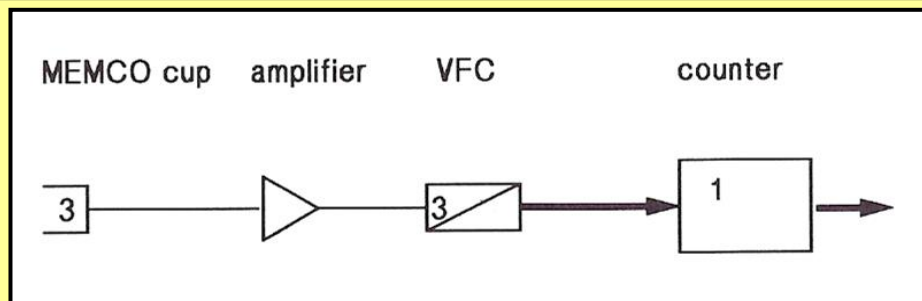
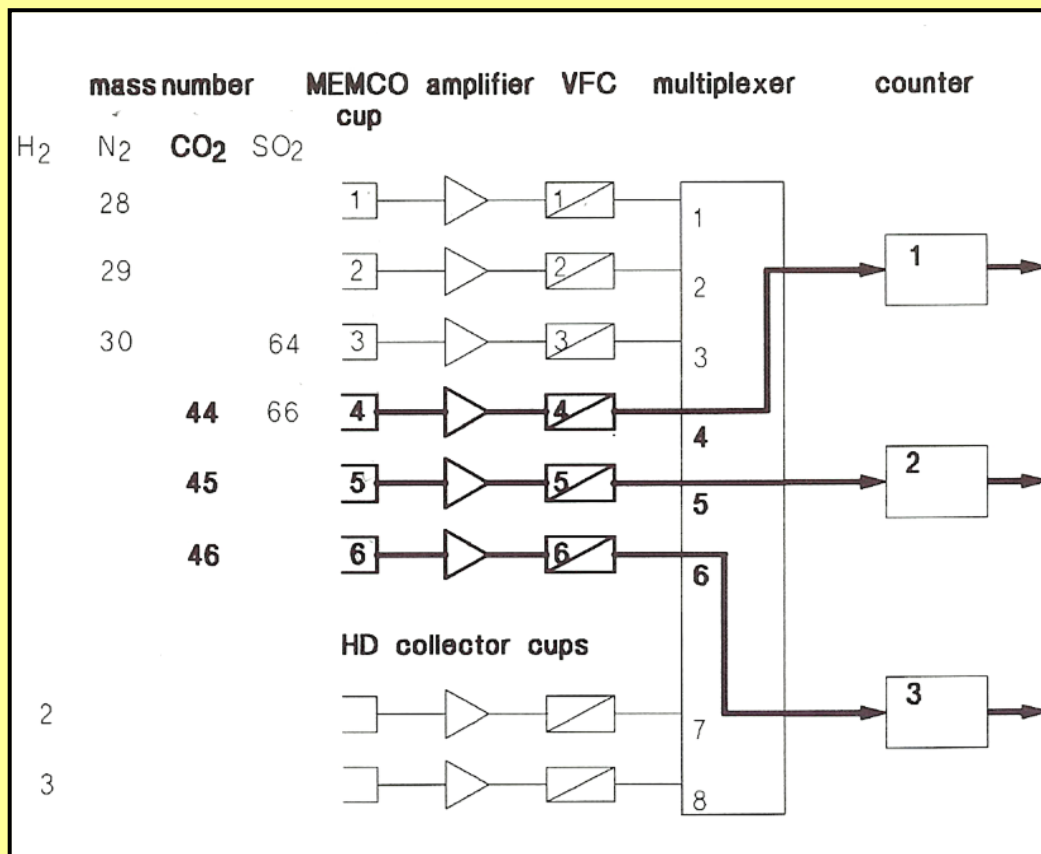


## System detekcji

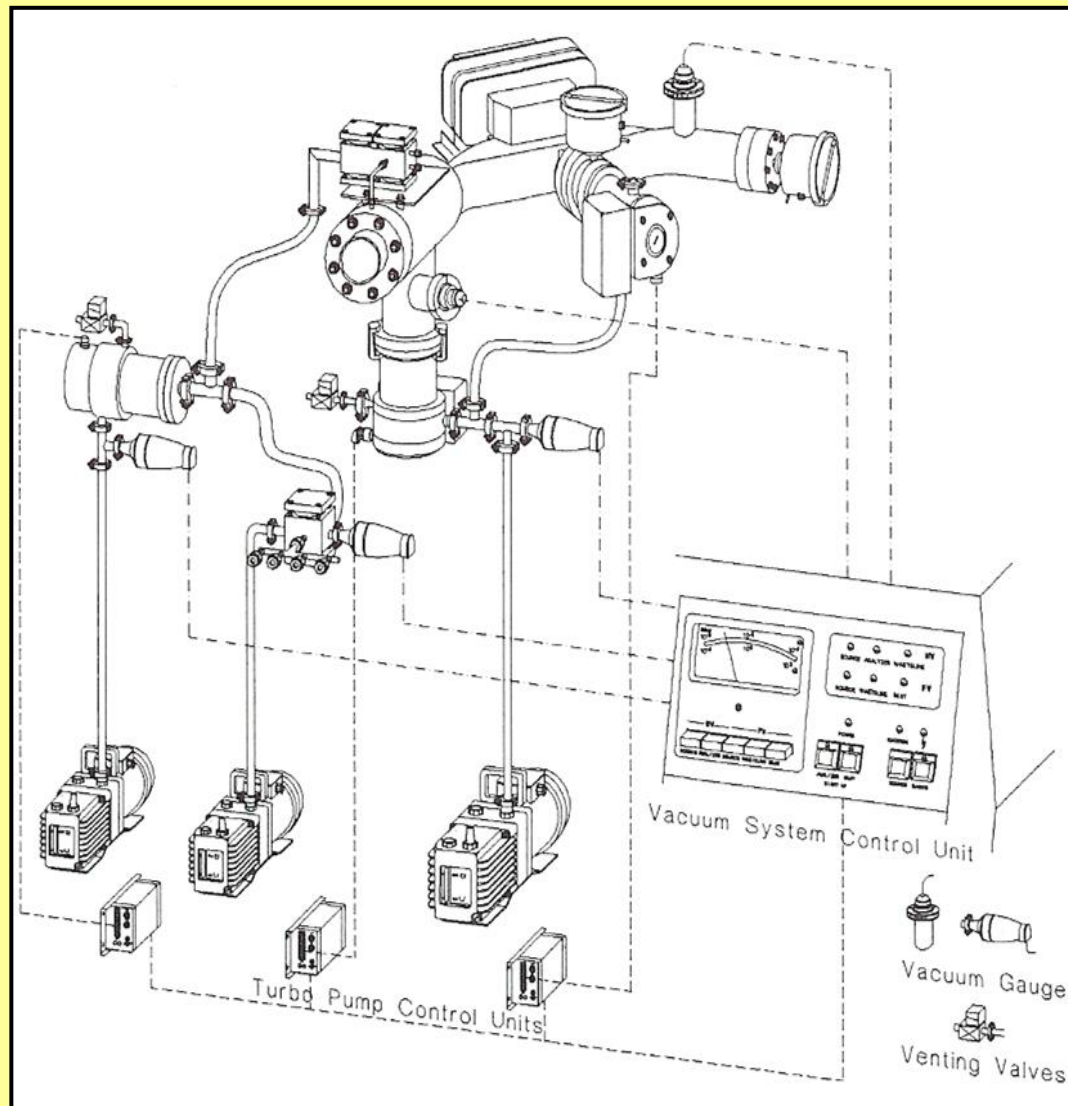
**Fig. 2 - 12**  
Scheme of a 3-cup MEMCO (Multi Element Multi COllector)



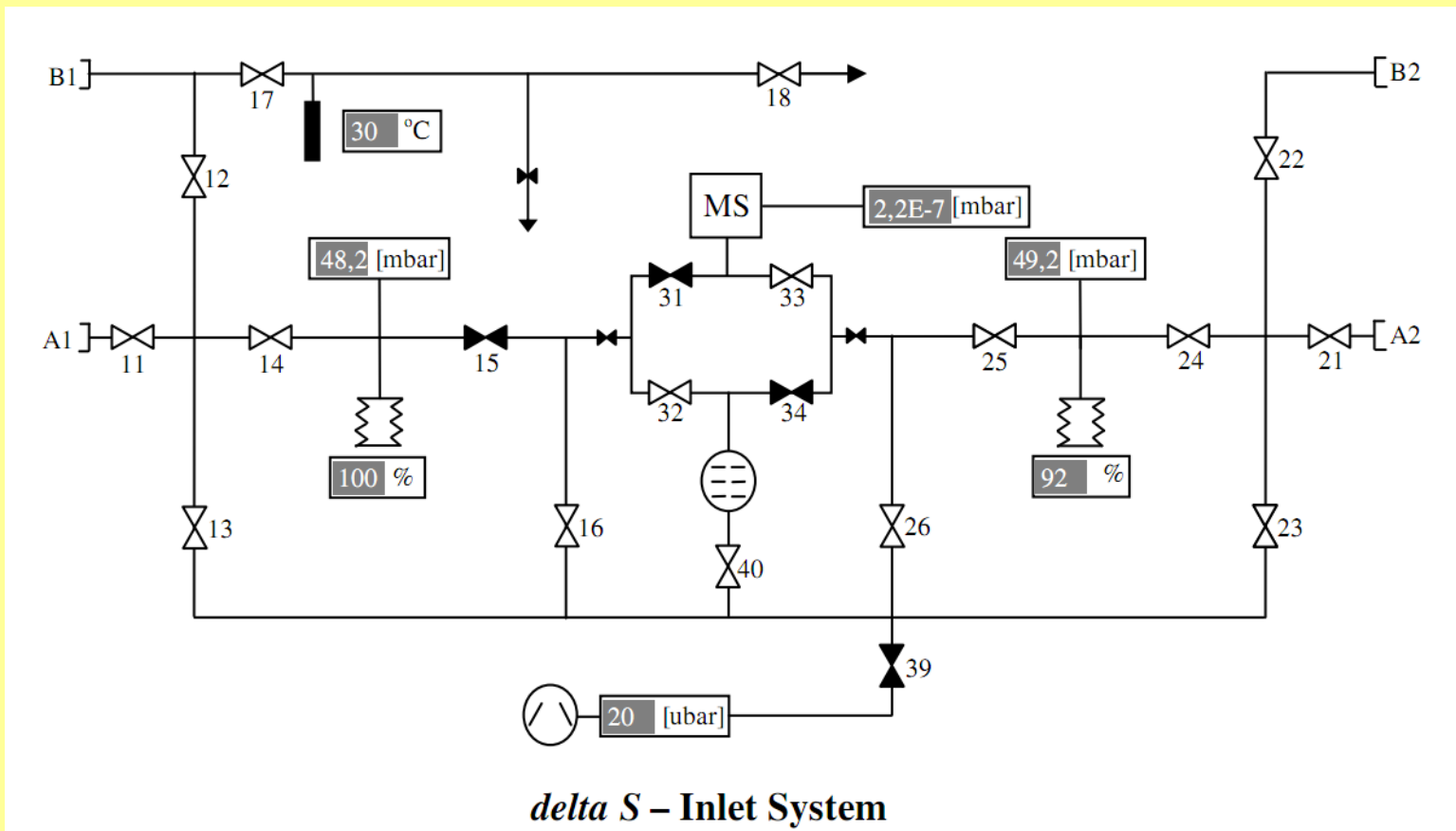
## Przyporządkowanie mierzonych mas odpowiednim detektorom



## System pompowania spektrometru



## Układ wejściowy spektrometru (inlet system)



# **METODY PRZYGOTOWANIA PRÓBEK DO POMIARU STOSUNKÓW IZOTOPOWYCH PIERWIASTKÓW LEKKICH**

**Spektrometry IRMS akceptują tylko próbki w postaci gazowej (!), z czego wynika 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 materii organicznej

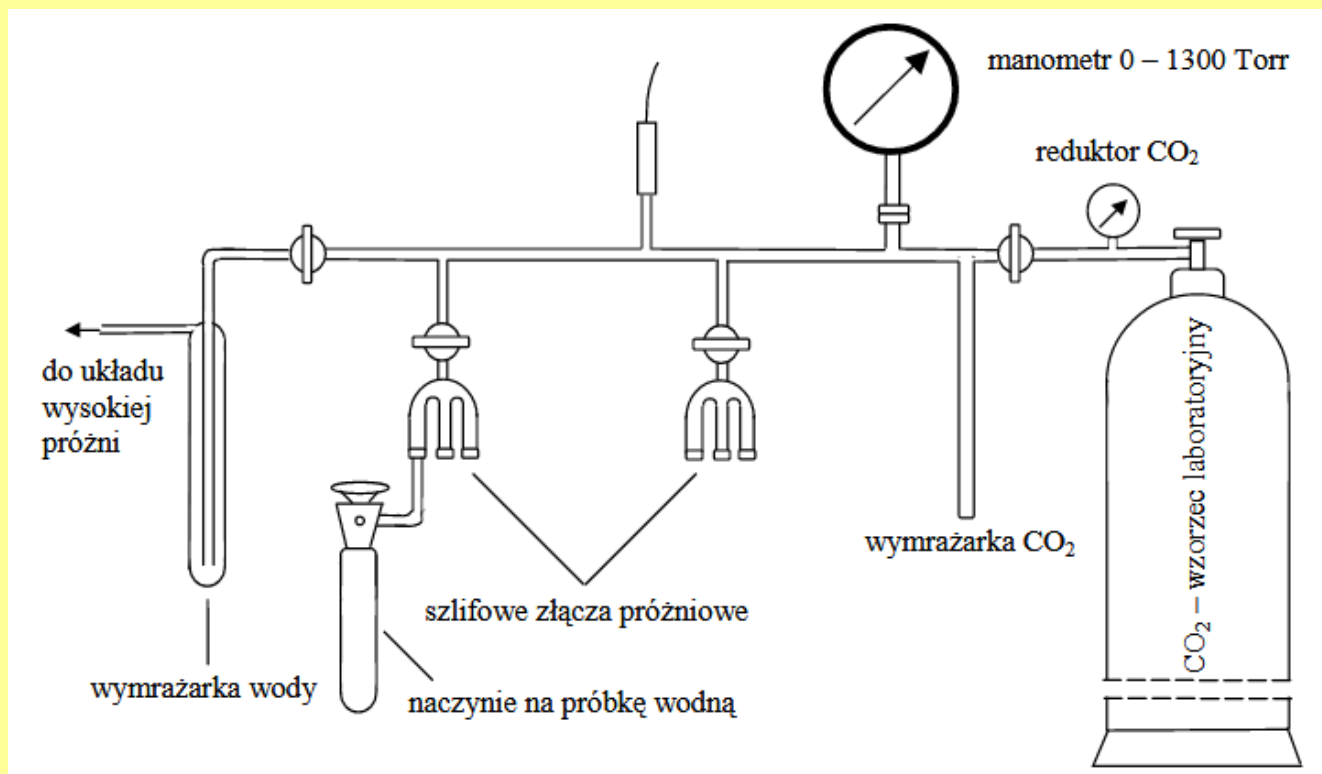
### Naczelna zasada:

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

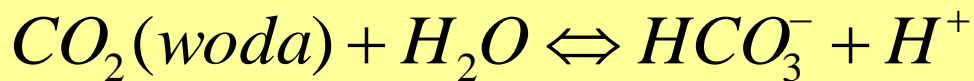
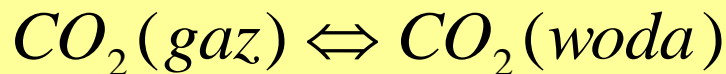
## METODY POMIARU SKŁADU IZOTOPOWEGO WODY

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

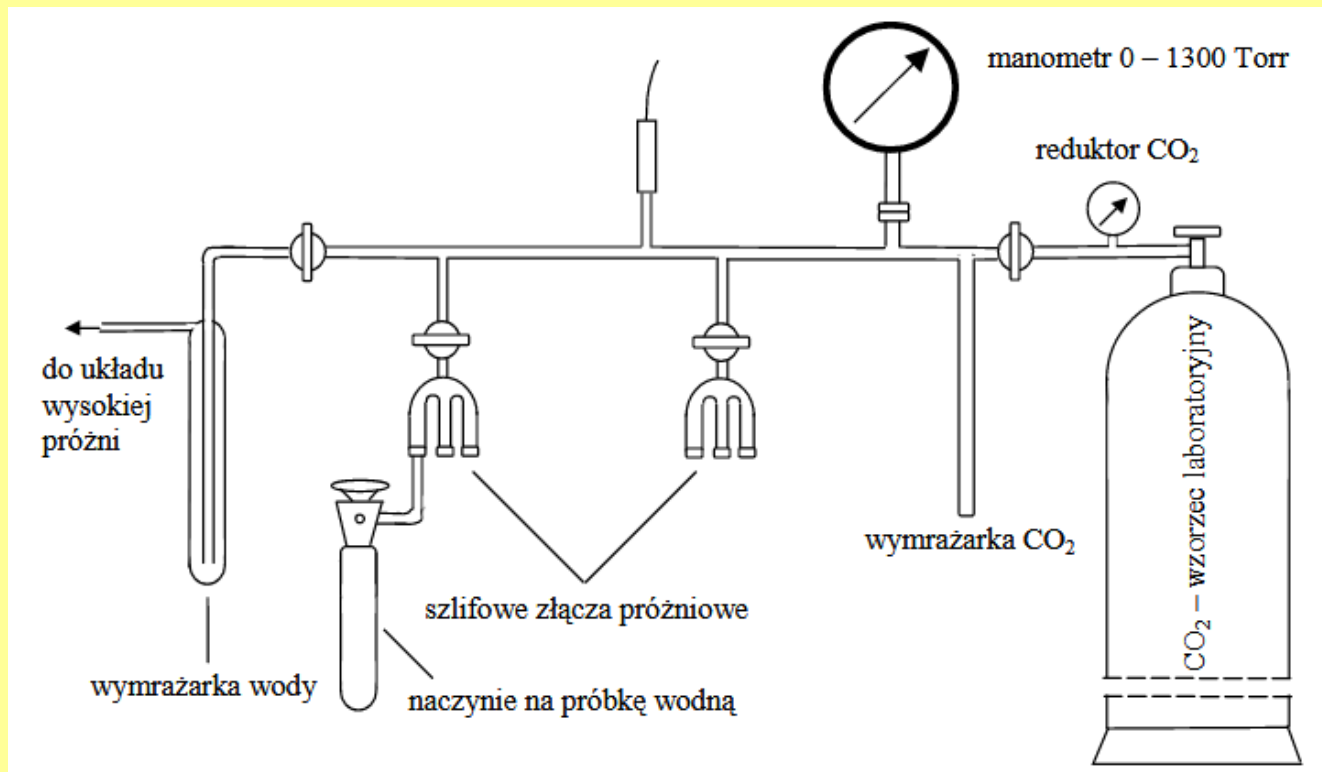
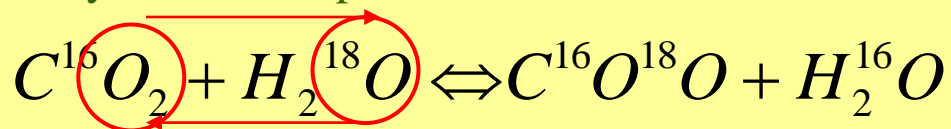
Metoda wykorzystuje proces wymiany izotopowej między tlenem w wodzie a tlenem w dwutlenku węgla.



Wymiana izotopowa między  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  zachodzi zgodnie z reakcjami:



Wymiana izotopowa:

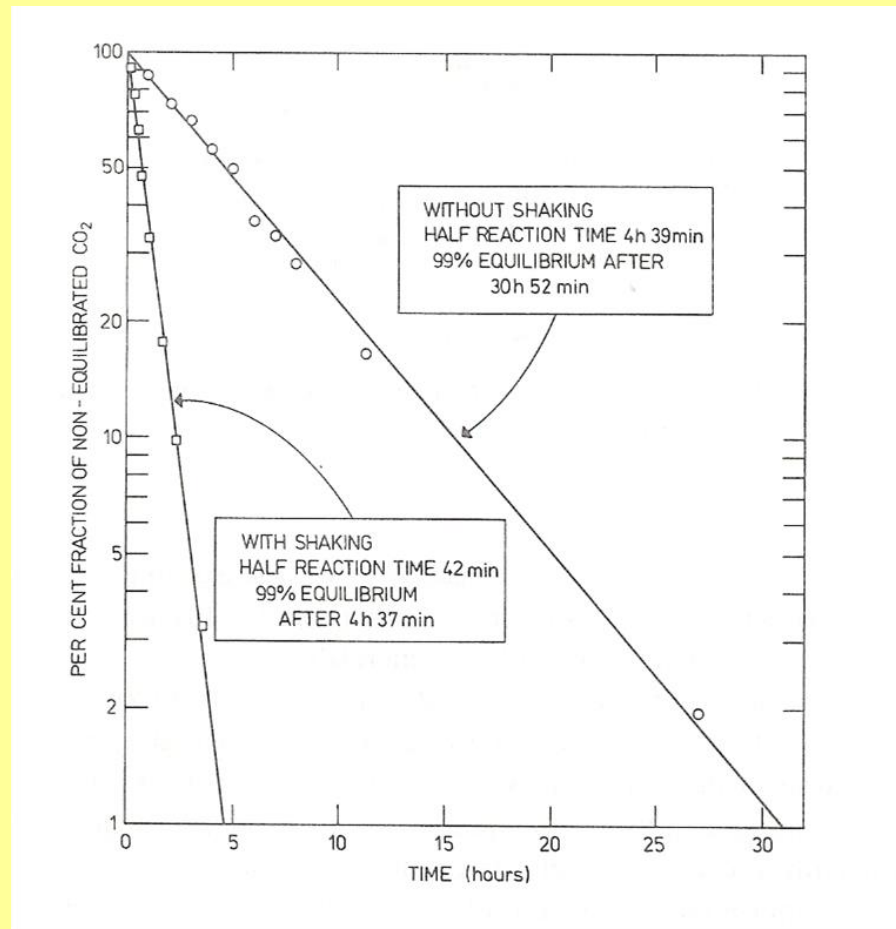


Równowaga izotopowa w układzie  $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  jest osiągana po upływie kilku godzin.

Dwutlenek węgla w równowadze z  $\text{H}_2\text{O}$  ma skład izotopowy tlenu określony poprzez skład izotopowy tlenu w wodzie oraz równowagowy współczynnik frakcjonowania:

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

Znajomość równowagowego współczynnika frakcjonowania  $\alpha_e$  nie jest konieczna jeżeli używany wzorzec pierwotny jest również wodą

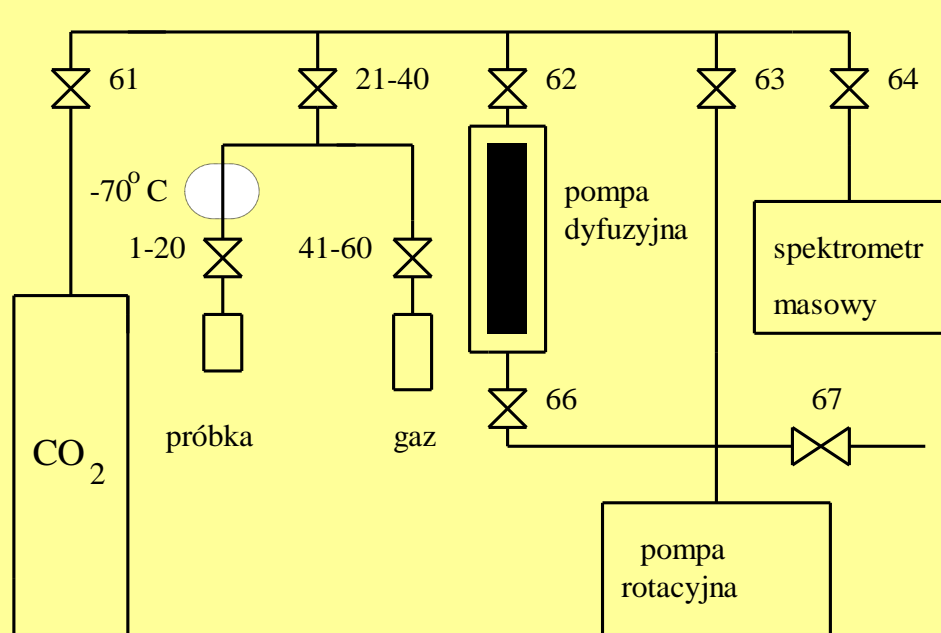


## Stosowane poprawki

- (a) W sytuacjach gdy ilość atomów tlenu we wprowadzonym  $\text{CO}_2$  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.



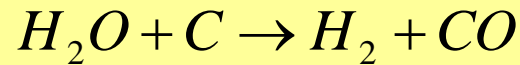
Obecnie najczęściej stosowana jest wersja on-line tej metody, gdzie proces odpompowywania, wprowadzania  $\text{CO}_2$ , procesu wymiany izotopowej oraz pomiaru prowadzony jest w sposób automatyczny.

Schemat automatycznej linii do preparatyki próbek wodnych (*off-line*)

Schemat automatycznej linii do preparatyki próbek wodnych

## Inne metody

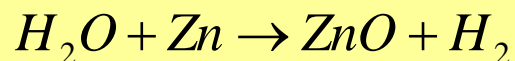
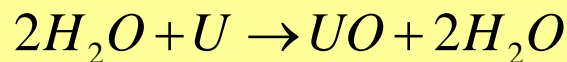
Redukcja wody nad grafitem w wysokiej temperaturze (>1400 °C)



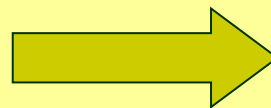
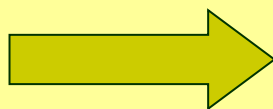
Metoda ta jest obecnie wykorzystywana w spektrometrii masowej z przepływem ciągłym (CF-IRMS).

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

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



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



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



Reakcja wymiany izotopowej przebiega w obecności katalizatora platynowego.

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

Generalnie, stosuje się reakcję z bezwodnym kwasem fosforowym w temperaturze pokojowej (+25°C):



## Zestawienie metod przygotowania próbek

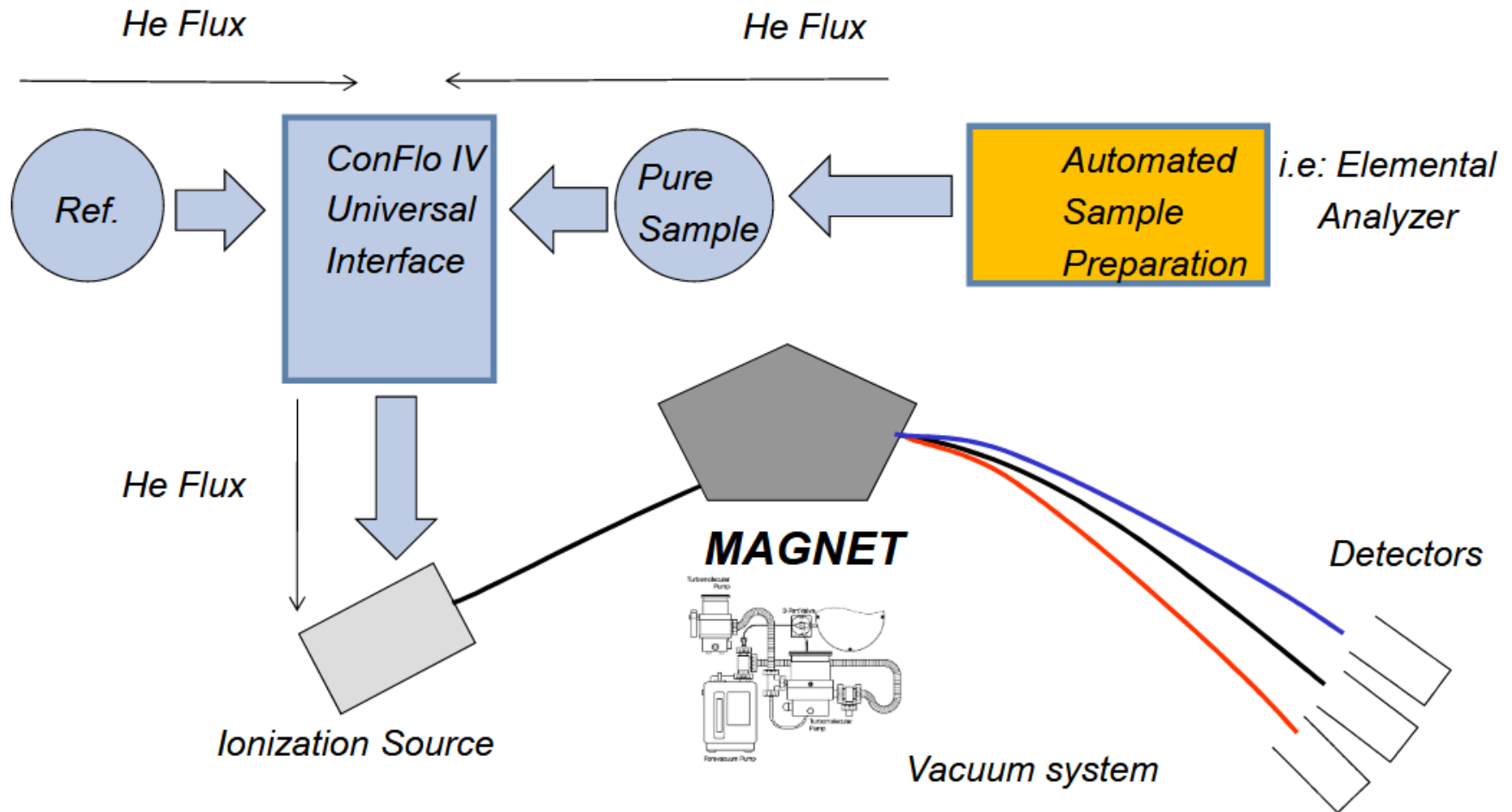
	Analizowana substancja	Proces	Analizowany gaz
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	Węgiel, ropa, gaz, grafit, materia organiczna	Reakcja z tlenkiem miedzi w 850°C	CO <sub>2</sub>
$^2\text{H}/^1\text{H}$	Woda, ciekłe inkluzje, uwodnione minerały	Uran (850 °C) Zn (480 °C)	H <sub>2</sub>
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	Krzemiany, tlenki	Reakcja z BrF <sub>5</sub> lub ClF <sub>3</sub> w 650 °C	O <sub>2</sub> → C → CO <sub>2</sub>
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	Węglany	Kwas fosforowy	CO <sub>2</sub>
$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	Siarczki, siarczany	Cu <sub>2</sub> O w 1000 °C	SO <sub>2</sub>
$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	Substancja organiczna azotany	spalanie działanie bakterii	N <sub>2</sub> O N <sub>2</sub>

# **SPEKTROMETRIA CF-IRMS**

**(Continuous Flow Isotope Ratio Mass Spectrometry)**

# Schemat funkcjonalny

## Continuous Flow



Sample as a transient signal, reference gas injected as a gas pulse

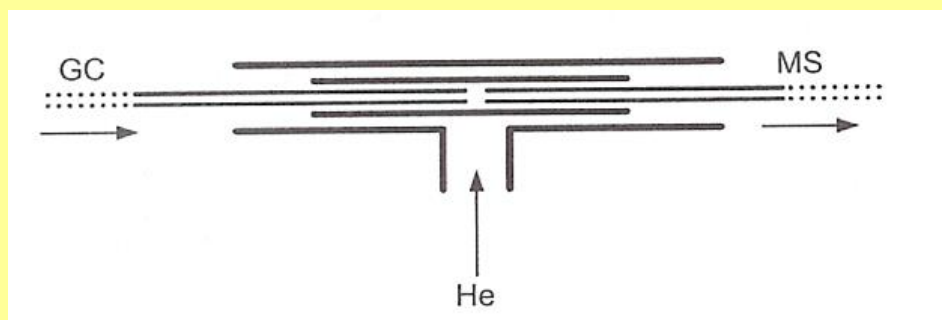
## **ZALETY:**

- 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 - CSIA).**

## Połączenie otwarte GC/MS (open split)

Zakończenie kapilarnej kolumny chromatograficznej jest wprowadzone do odcinka rurki kapilarnej o nieco większej średnicy, umieszczonej z kolei w rurce w kształcie litery T. Do tego samego odcinka rurki jest wprowadzona kapilara, prowadząca do źródła jonów spektrometru mas.

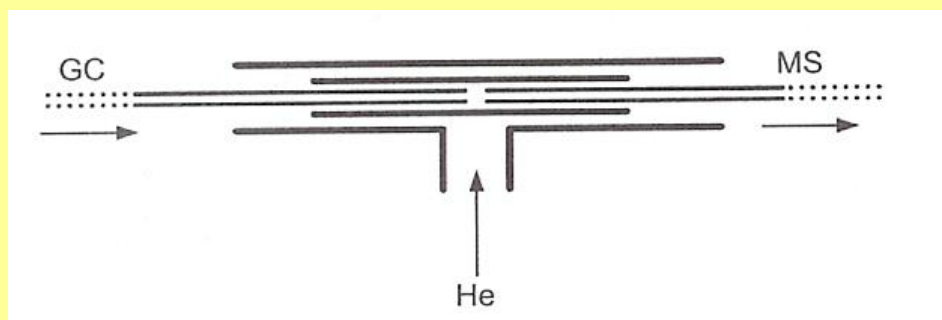
Kapilara ta jest odpowiednio uszczelniona od strony źródła, aby mogła pracować w wysokiej próżni oraz ogrzewana - w celu uniknięcia kondensacji wszelkich substancji ciekłych. Rurka w kształcie litery T jest zamknięta na obu końcach, lecz nie jest uszczelniona - po to, aby ciśnienie w niej było równe atmosferycznemu.



## Połączenie otwarte GC/MS (open split)

Przez prostopadłe ramię rurki wprowadza się strumień helu, aby uniknąć utlenienia substancji wyprowadzanych z kolumny chromatograficznej w wyniku kontaktu z tlenem atmosferycznym. Średnica kapilary, która prowadzi do spektrometru mas oraz jej długość są tak dobrane, aby do źródła jonów wprowadzić strumień gazu o przepływie bliskim dopuszczalnemu maksimum, biorąc pod uwagę przewodnictwo gazowe źródła oraz wydajność pomp.

Na przykład, kapilara o wewnętrznej średnicy 0,15 mm i długości 50 cm, ogrzewana do 250°C, ograniczy ilość doprowadzanego do źródła jonów gazu do 2,5 ml/min. Umożliwia to w praktyce wprowadzenie wszystkiego co wychodzi z kolumny kapilarnej do źródła jonów.



### ConFlo III Universal Interface for Elemental Analyzer – IRMS Coupling

ConFlo III to interfejs, który służy do sprzęgania analizatora elementarnego (EA) ze spektrometrem IRMS. ConFlo III pozwala na dołączenie dowolnego urządzenia do przygotowania próbek pracującego w trybie CF-IRMS, w którym gazem nośnym jest hel (przepływ 2-100 ml/min), w tym także urządzeń ze wspomaganym laserowo spalaniem, gazowych pętli dozujących i analizatorów DOC (Dissolved Organic Carbon).

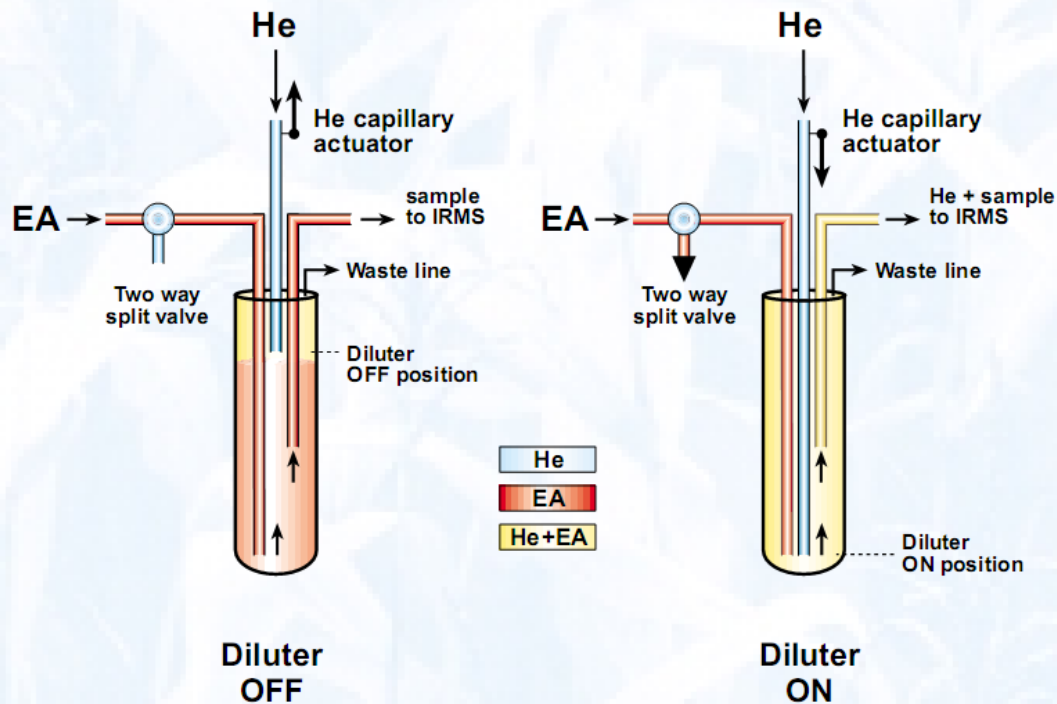
Cechy ConFlo III:

- rozszerzony zakres rozmiarów próbki
- rozcieńczanie próbki bez efektów frakcjonowania
- analiza wielu pierwiastków
- analiza % wagowego o wysokiej precyzji
- wysokiej precyzji korekcja tła
- niezależne wstrzykiwanie gazu referencyjnego
- urządzenie ekonomiczne, tanie, o dużej przepustowości
- długoterminowa wiarygodność dla SO<sub>2</sub>

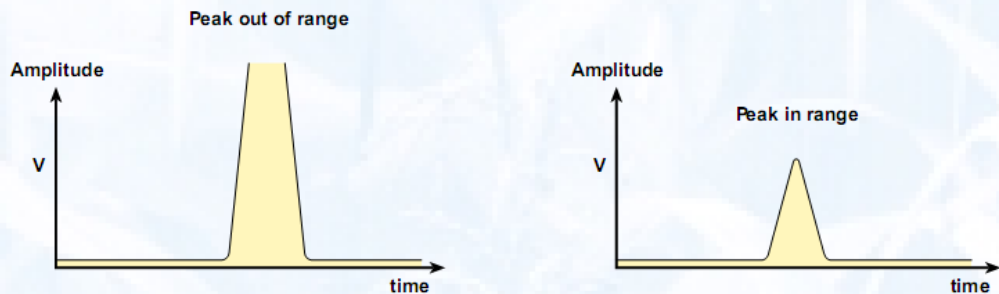
Ze względu na występującą w przyrodzie dużą zmienność względnych ilości C do N i H do O oraz ze względu na znacząco różne wydajności jonizacji analizowanych substancji, ConFlo III zaprojektowano tak, aby pracował w szerokim i zmiennym zakresie dynamicznym. Do rozcieńczania dużych próbek stosowany jest hel.

# Zasada działania dilutera

*Diluter principle*

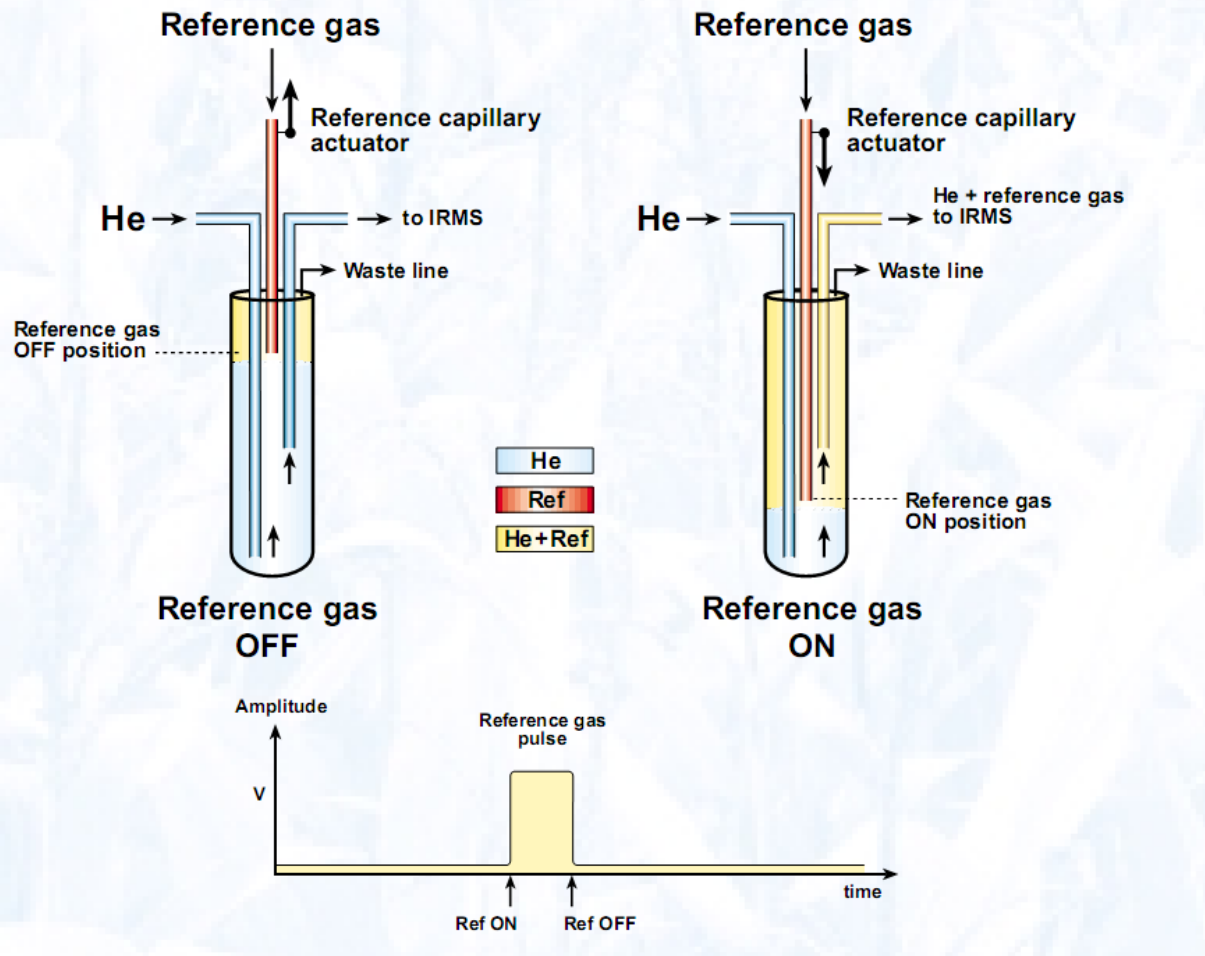


Rozcieńczanie zachodzi w połączeniu otwartym (open split), tuż przed wprowadzenie gazu do źródła jonów, aby wyeliminować wszelkie możliwe wpływy na integralność próbki.



# Zasada wprowadzania gazu referencyjnego (wzorca)

## Principle of reference gas injection



W analizie próbek metodą spektrometrii IRMS gaz próbki mierzony jest względem gazu referencyjnego o znanym składzie izotopowym. Skalibrowany gaz referencyjny (wzorcowy) może być używany przez długi okres czasu (nawet kilka lat). W czasie pomiaru gaz dostarczany jest krzemionkową kapilarą z szybkością rzędu  $\mu\text{l}/\text{min}$  do zminiaturyzowanej komory mieszającej. Kapilara jest programowo obniżana do komory na 20, co powoduje wytworzenie mieszaniny helu z gazem wzorcowym, która kolejną kapilarą dostaje się do spektrometru. Powoduje to powstanie prostokątnego, płaskiego piku, nie wywołując zmiany ciśnienia w układzie.

## Analizator elementarny



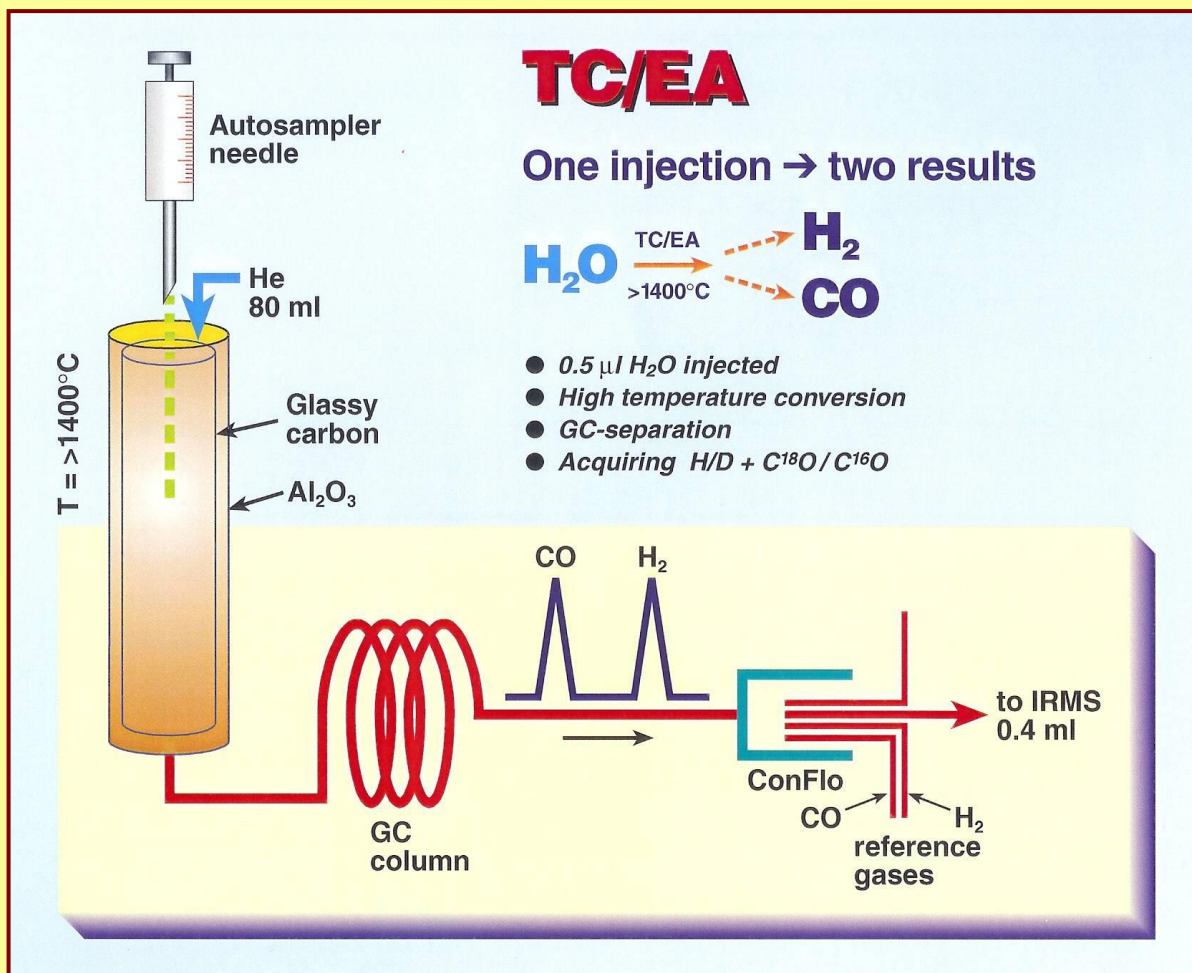
### Finnigan™ TC/EA + ConFlo III (High Temperature Conversion Elemental Analyzer)

Urządzenie do analizy on-line stosunków izotopowych  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  i  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  w próbkach organicznych. Umożliwia bezpośrednią analizę  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  i D/H w małych próbkach organicznych i nieorganicznych (np. 5  $\mu\text{l}$  wody) oraz pomiar stosunków izotopowych tlenu i azotu w azotanach.

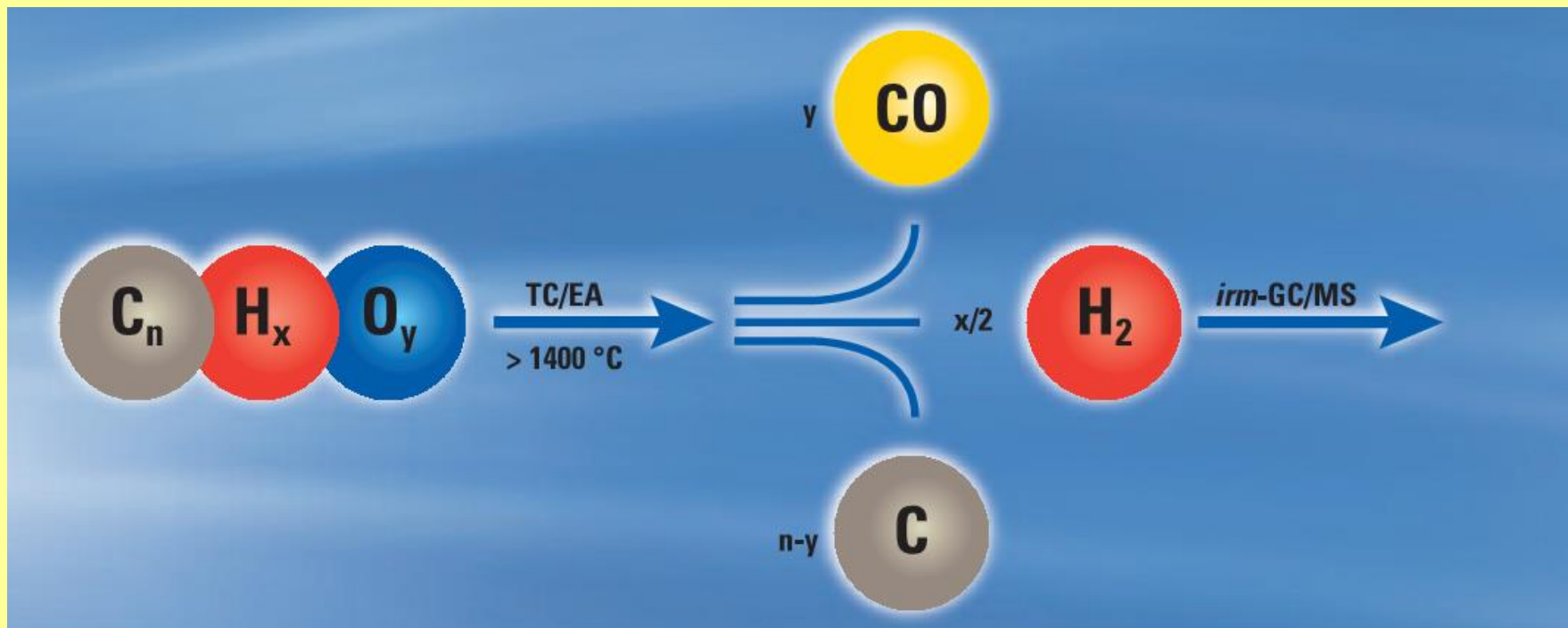
Współpracuje ze spektrometrem mas pracującym w trybie continuous flow.

Do analizy  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta\text{D}$  w wodzie potrzebny jest dodatkowy autosampler do próbek ciekłych.

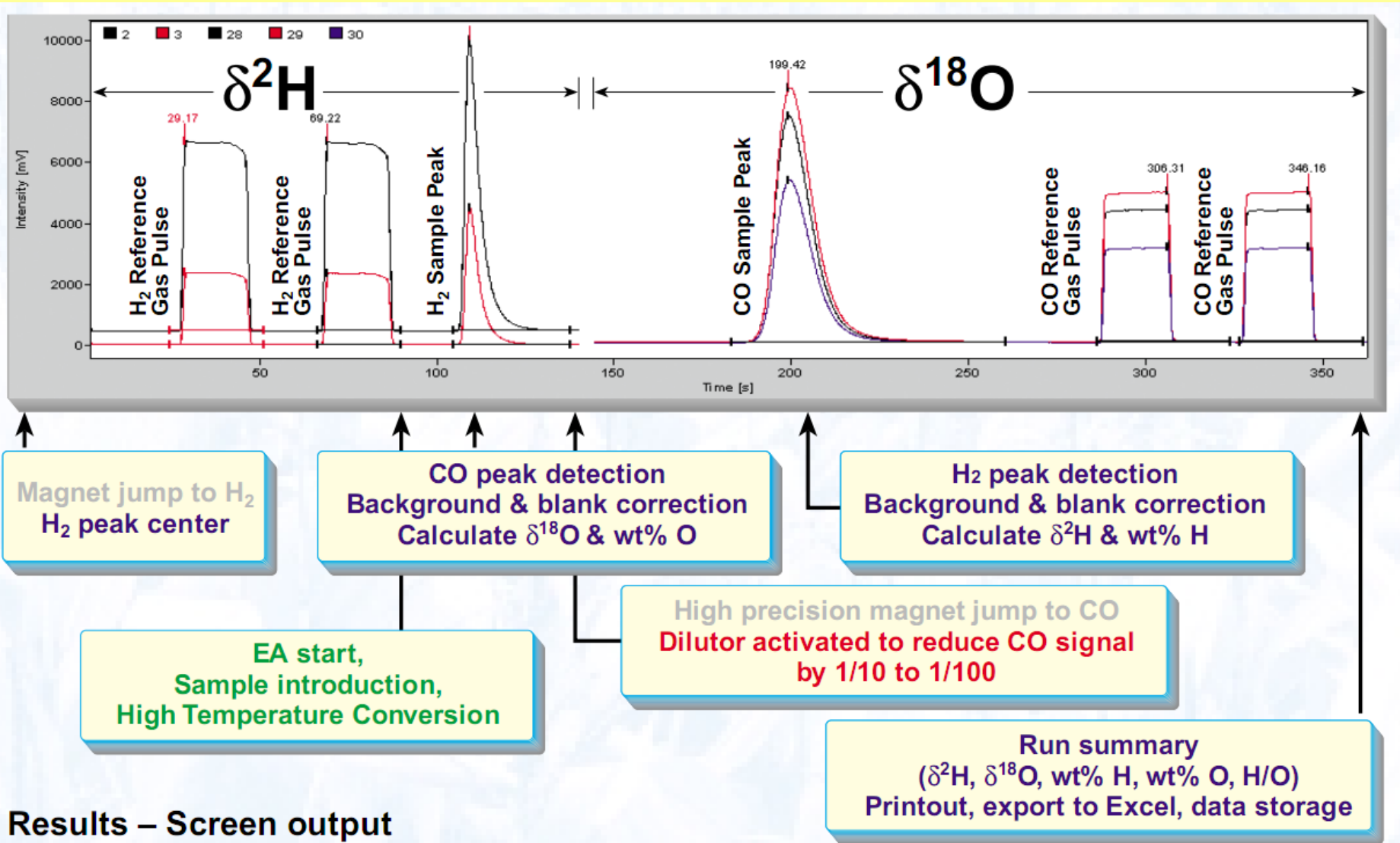
## A. Równoczesna analiza składu izotopowego tlenu i wodoru w wodzie



## Zasada konwersji wysokotemperaturowej



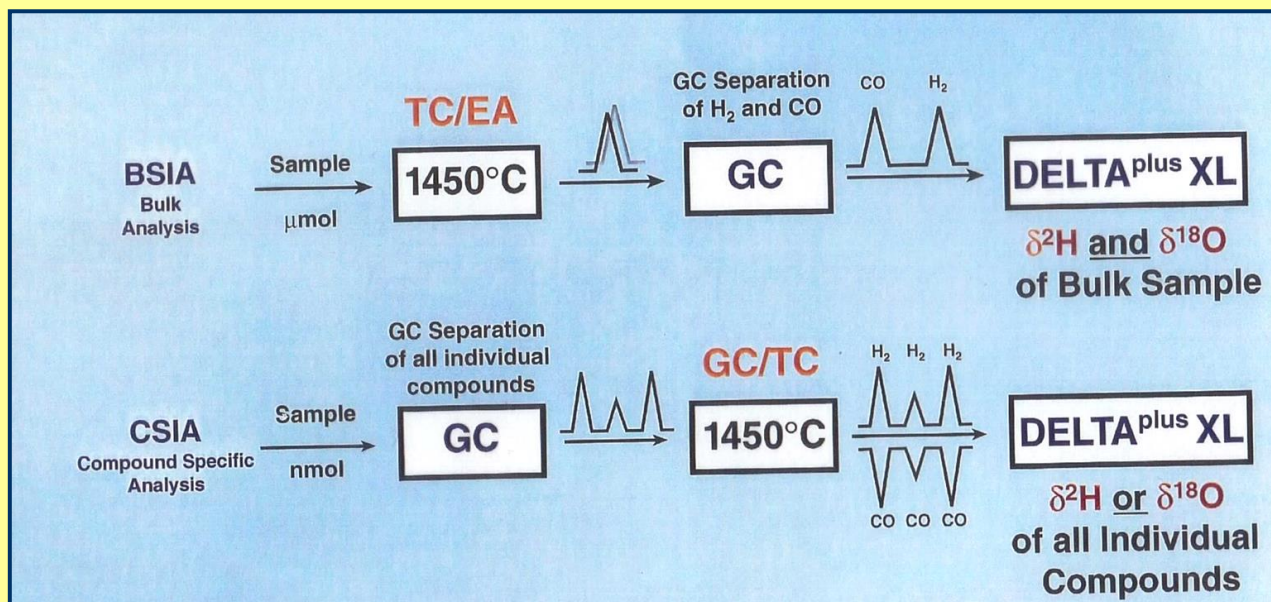
High Temperature Conversion TC/EA



Results – Screen output

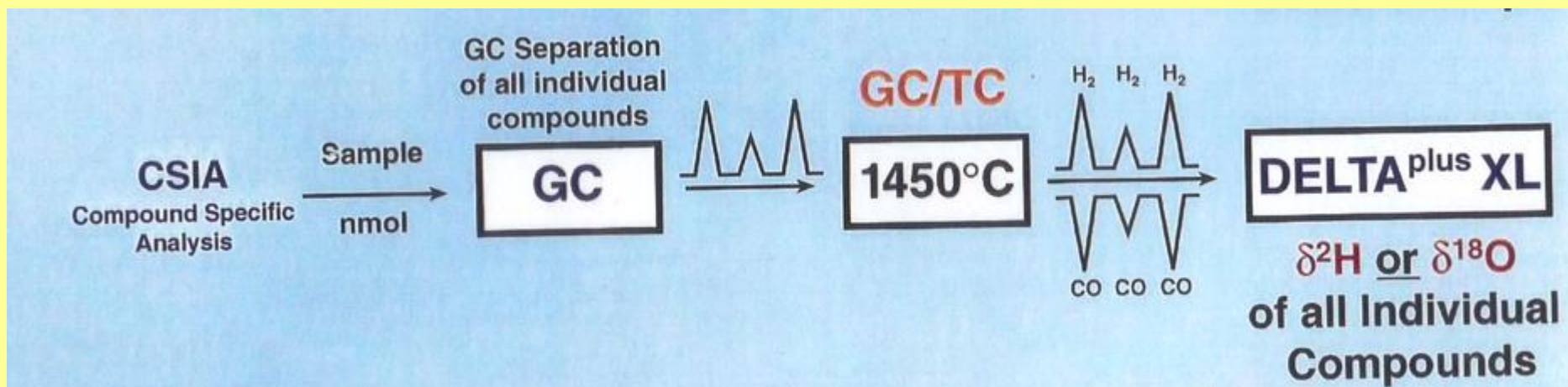
## Przykłady zastosowań metody CF-IRMS

### B. Analiza próbek "bulk" oraz analiza CSIA (Compound Specific Isotope Analysis)



## GC Interface for Compound Specific Isotope Analysis

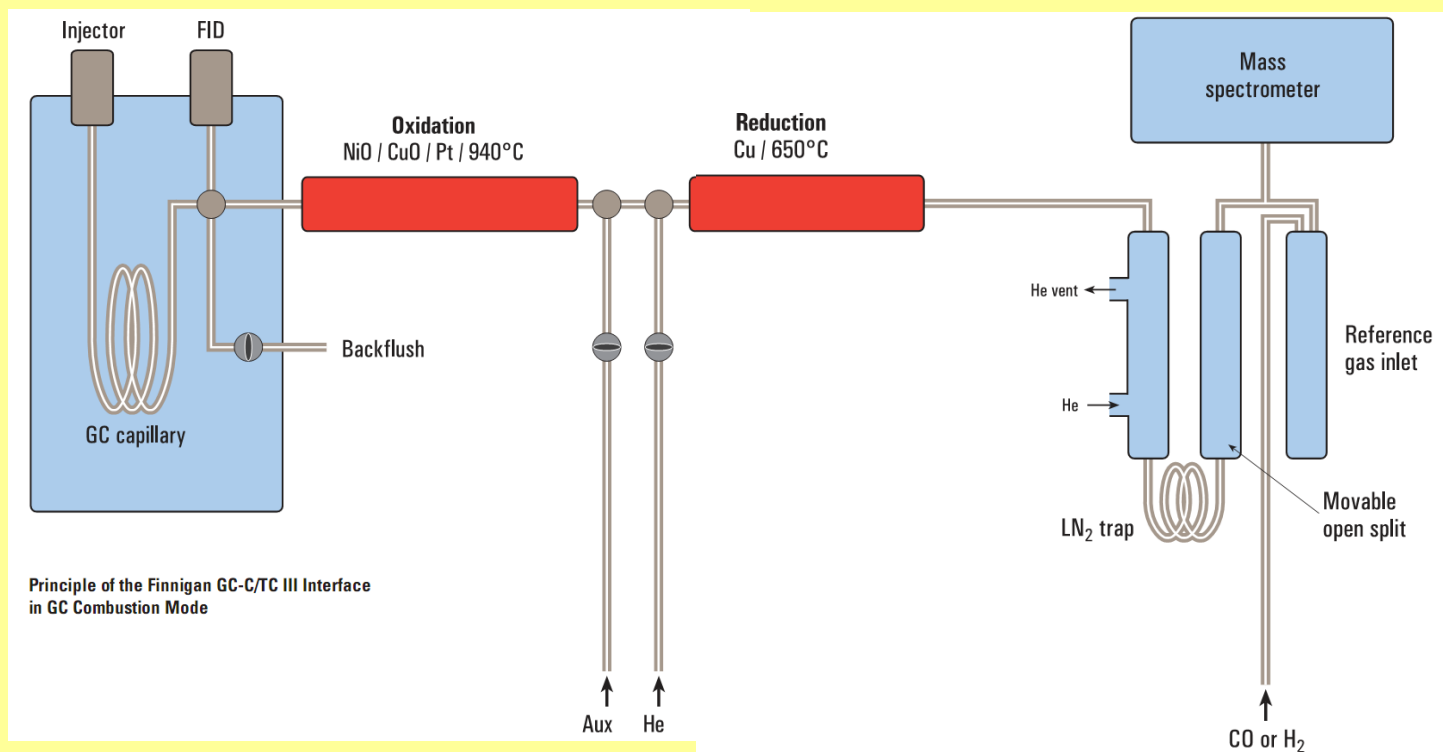
**Finnigan™ GC-C/TC III** (GC Interface for Compound Specific Isotope Analysis)  
 Służy do analizy stosunków izotopowych  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  i D/H w prostych związkach organicznych wydzielonych ze związków złożonych w kolumnie chromatograficznej. Produkty procesu chromatograficznego kierowane są do układu reaktorów, w których przechodzą konwersję do postaci prostych gazów mierzonych następnie spektrometrem mas (continuous flow). Urządzenie pracuje w dwóch trybach:



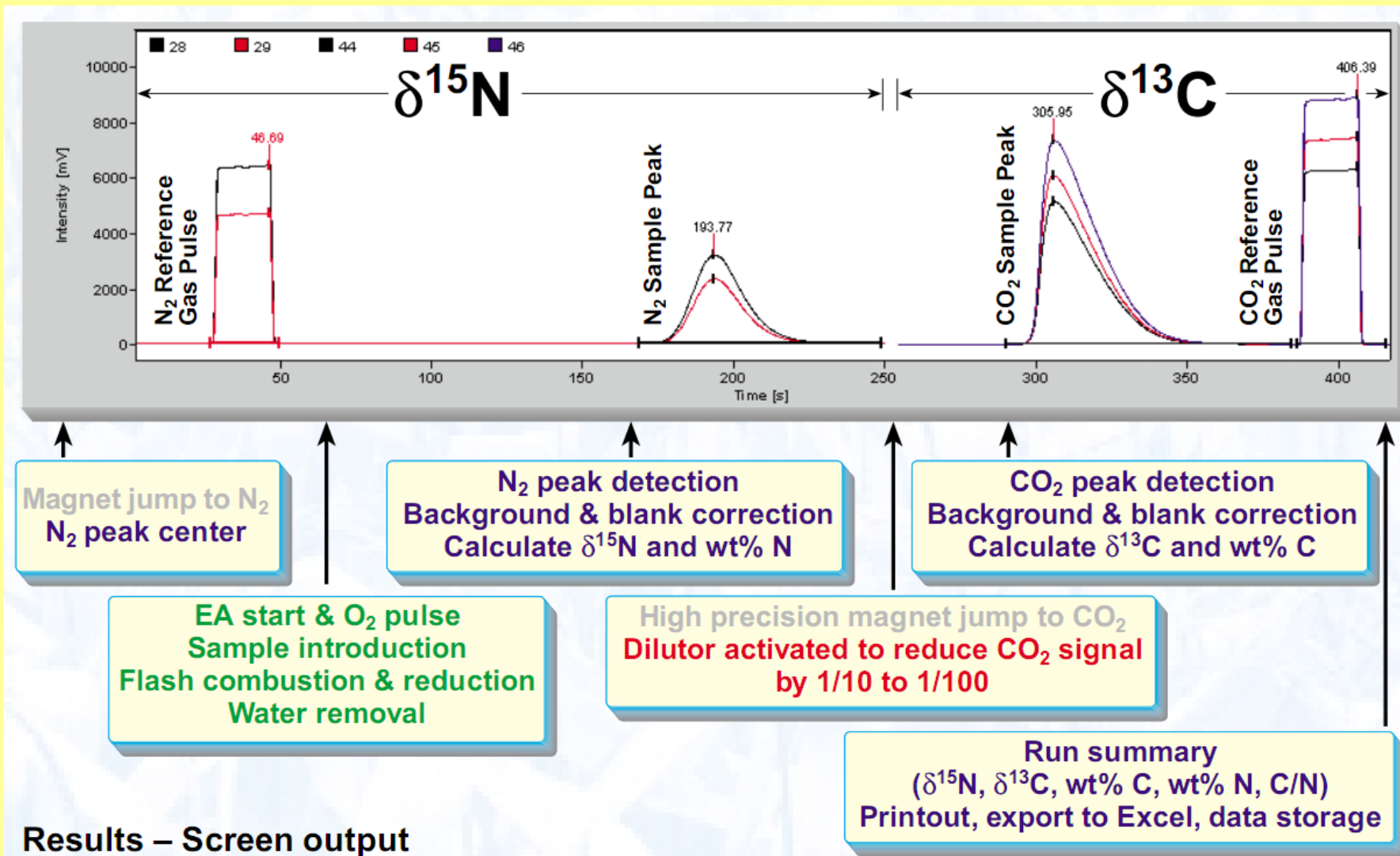
**Finnigan™ GC-C/TC III**

# GC Combustion Mode for $\delta^{13}\text{C}$ $\delta^{15}\text{N}$

1. Tryb spalania (GC Combustion Mode for  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ ) Utlenie produktów do  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  w reaktorze utleniającym w temp. 940 - 1000 °C.  $\text{NO}_x$  powstałe w tym reaktorze są redukowane do  $\text{N}_2$  w reaktorze redukującym. W  $\text{CO}_2$  mierzy się  $\delta^{13}\text{C}$ , a w  $\text{N}_2$   $\delta^{15}\text{N}$ .



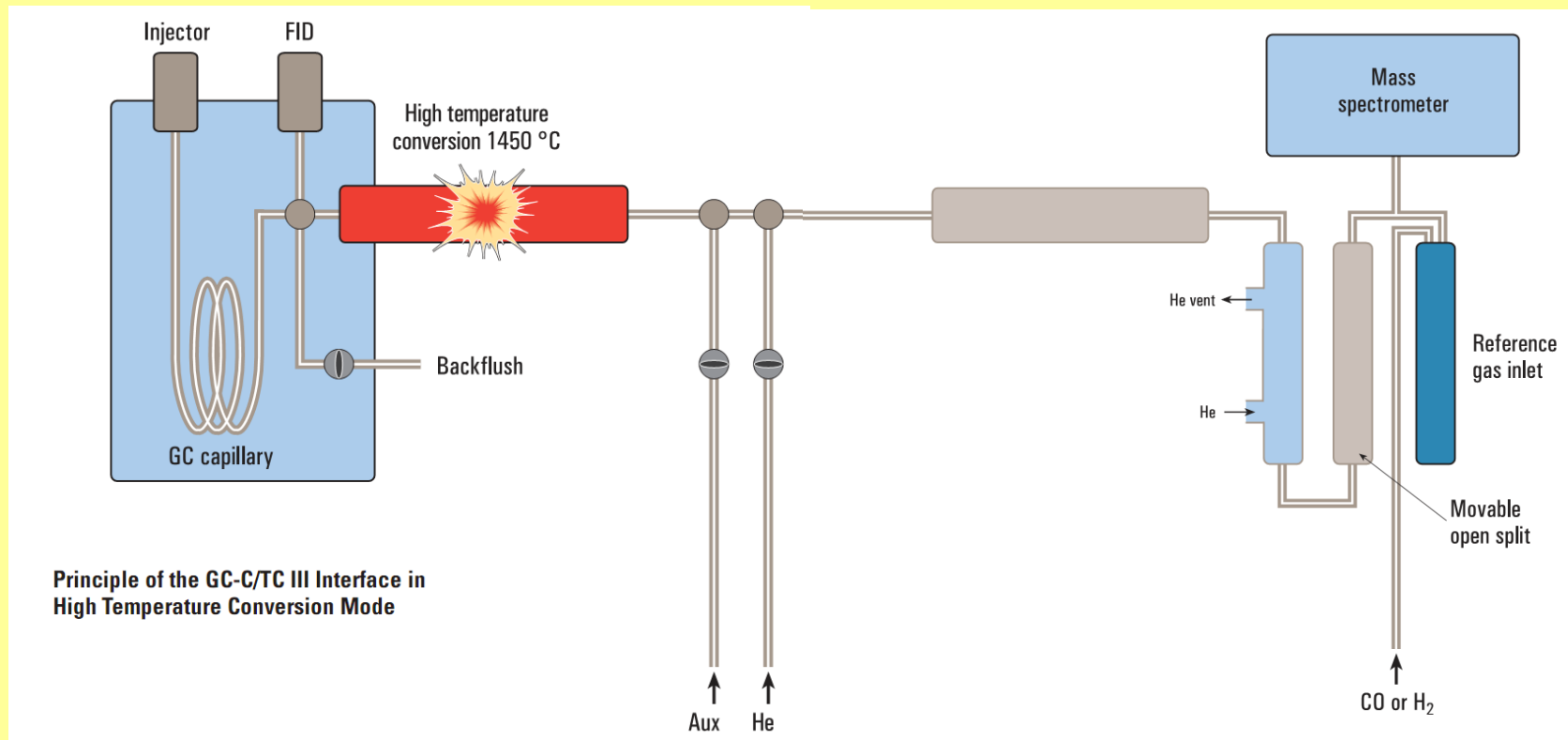
Flash Combustion



Results – Screen output

# High Temperature Conversion Mode $\delta D$ and $\delta^{18}O$

2. Tryb konwersji wysokotemperaturowej (High Temperature Conversion Mode for  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$ ). Piroliza związków organicznych w temperaturze  $1450^{\circ}C$  prowadzi do powstania CO i H<sub>2</sub>, w których mierzy się  $\delta^{18}O$  i  $\delta D$ .



# Uniwersalny system on-line do preparacji gazu i wprowadzania go do spektrometru IRMS

## Finnigan™ GasBench II

The range of applications includes, but is not limited to:

- D/H in water through equilibration with H<sub>2</sub>/Pt
- <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O in water through equilibration with CO<sub>2</sub>
- <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O and <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C from carbonates
- <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C of dissolved inorganic carbon (DIC)
- <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O of CO<sub>2</sub> in air
- <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O and <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O of O<sub>2</sub> in air and water
- <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N of N<sub>2</sub> in air

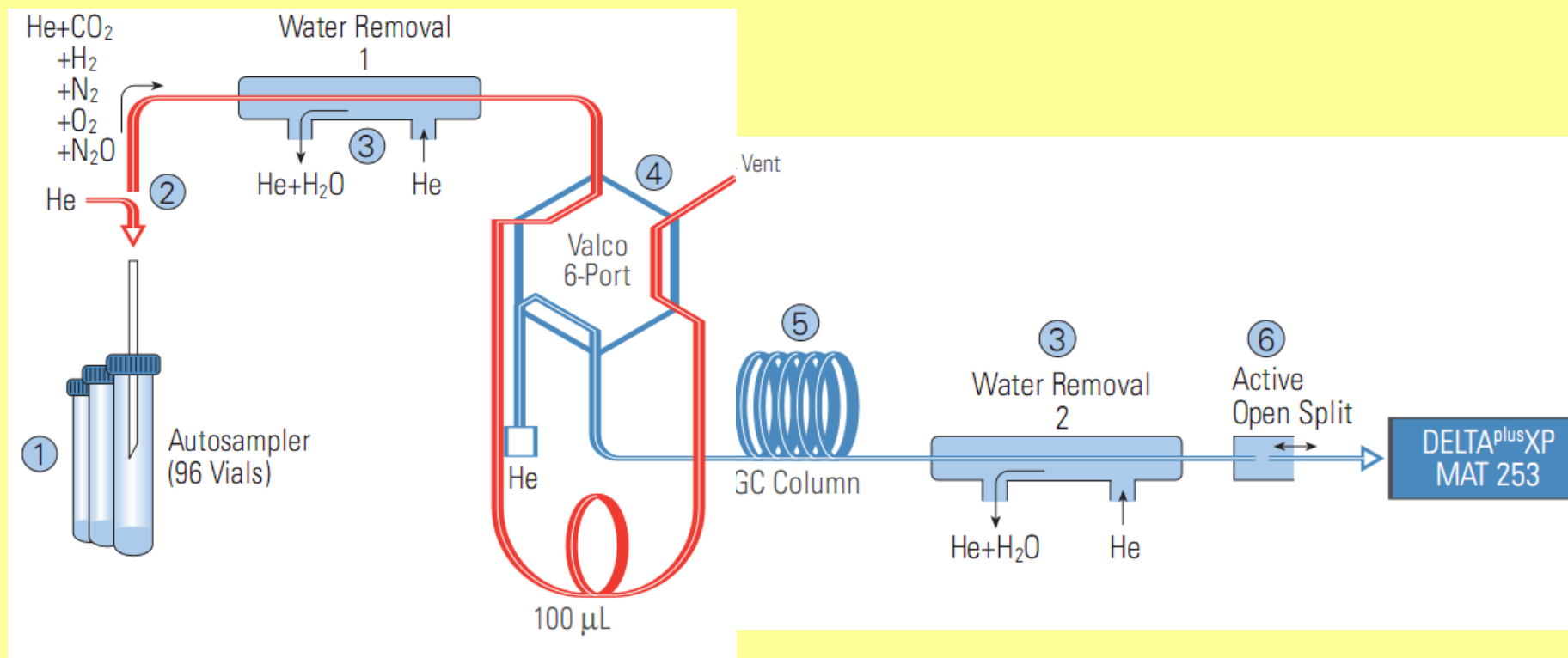
Finnigan Gas Bench II jest automatyczną linią służącą do preparatyki i precyzyjnego automatycznego (on-line) pomiaru stosunków izotopowych w próbkach head space. Można jej używać do badania składu izotopowego wody (ekwilibracja), węglanów i gazów atmosferycznych (np. CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>).

Finnigan™ GasBench II  
Universal on-line gas preparation and introduction system for isotope ratio MS.

The Finnigan GasBench II is an innovative solution for high precision on-line isotope and molecular ratio determination of headspace samples, including water equilibration, carbonates, and atmospheric gases (e.g. O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). The precision and accuracy of the dual volume flow inlet system are achieved using modern continuous-flow techniques.

The Finnigan GasBench II is not only an alternative to dual inlet system techniques but it significantly extends the practice of isotope ratio mass spectrometry (IRMS).

# Finnigan™ GasBench II

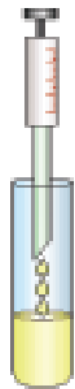


## Schemat ideowy

# Analiza próbek wodnych metodą ekwilibracji.

$H_2/H_2O$  and  $CO_2/H_2O$  equilibration for  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$

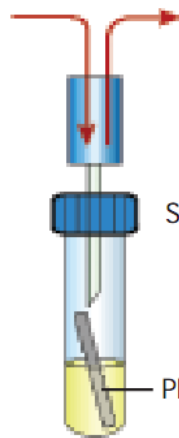
The ratio of the variation of D-analyte pre-analysis of...



200  $\mu L$   
Aqueous sample

- Place 200  $\mu L$  of the sample in the vial

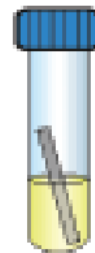
The aqueous samples are placed in 10 ml screw top vials using disposable



Screwcap  
Platinum catalyst

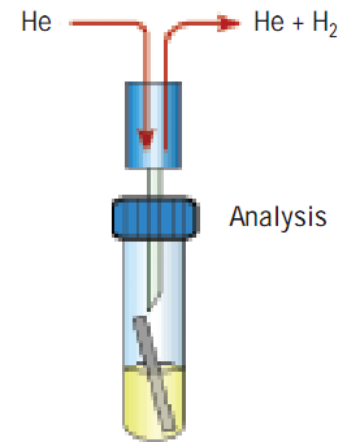
- Place all sample vials in the autosampler tray
- All vials are automatically flushed

D transfer from  $H_2O$  into  $H_2$  in the headspace



- Equilibrate for 40 min

Alternatively, the Finnigan TC/EA, the quantitative high temperature carbon



Analysis

- Start the Sequence Acquisition

# Finnigan™ GasBench II

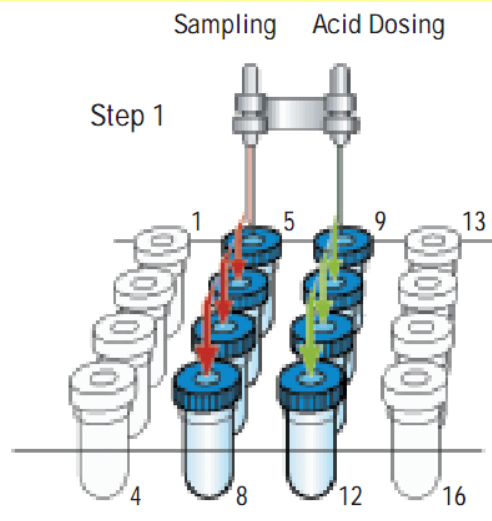
## Analiza $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w węglanach

### $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ determination of carbonates

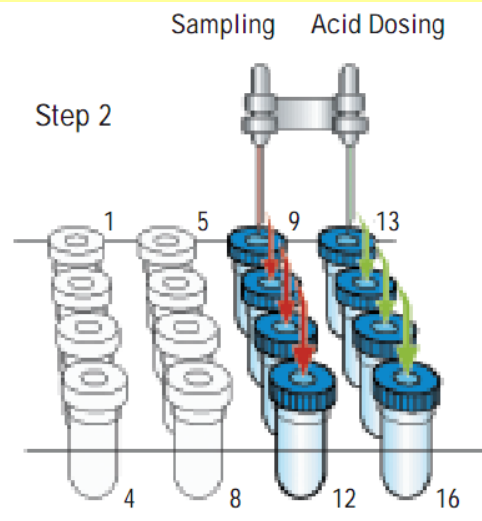
For more than 50 years,  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  measurements of carbonates have been one of the major applications of stable isotopes. The analysis of foraminifera, in particular, is one of the most demanding applications, requiring both high precision and high throughput.

### The Carbonate Reaction Kit

The Finnigan GasBench II in carbonate mode uses the principle of individual acid baths using a fully automated acid dosing system. The carbonate option contains a microliter pump that allows injection of anhydrous



phosphoric acid (103 %) into the sample vials. The double needle setup ensures identical reaction and analysis conditions for each sample. Laboratories have shown that 80 samples per day (including 14 standards for quality control) can be

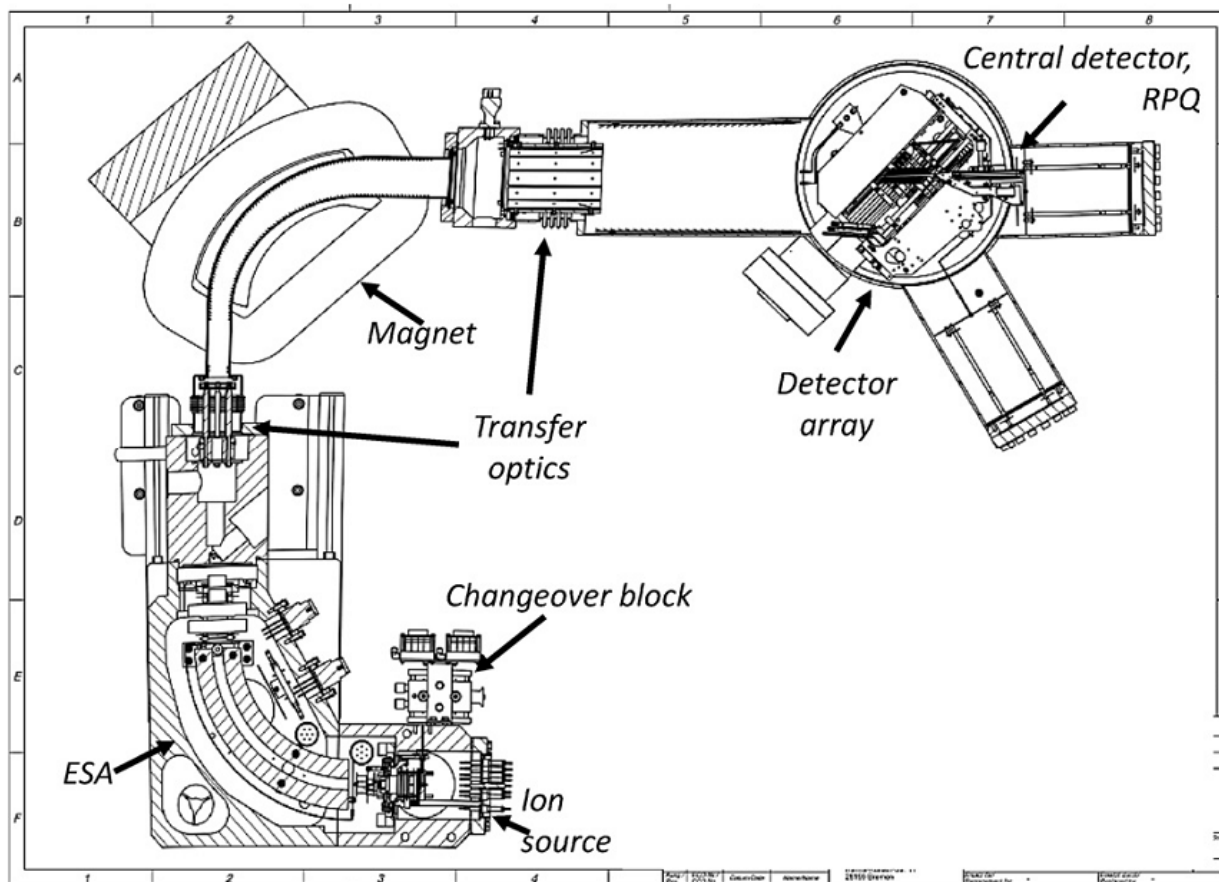


processed in routine operation. An overall precision of 0.08 ‰ for  $\delta^{18}\text{O}$  and of 0.06 ‰ for  $\delta^{13}\text{C}$  has been achieved.

# Spektrometr Thermo 253-Ultra

48

*J.M. Eiler et al. / International Journal of Mass Spectrometry 335 (2013) 45–56*



**Fig. 1.** Schematic illustration of the major components of the source, analyzer and detector array of the Thermo 253-Ultra. The changeover block is a set of pneumatic valves through which one of the 5 possible streams of analyte gas or carrier gas flows to the ion source. Other major labeled components include the Nier type electron impact ion source, the electrostatic analyzer (ESA), magnet and detector array. Not to scale.

## Spektrometr Thermo 253-Ultra

### MAT 253 Ultra

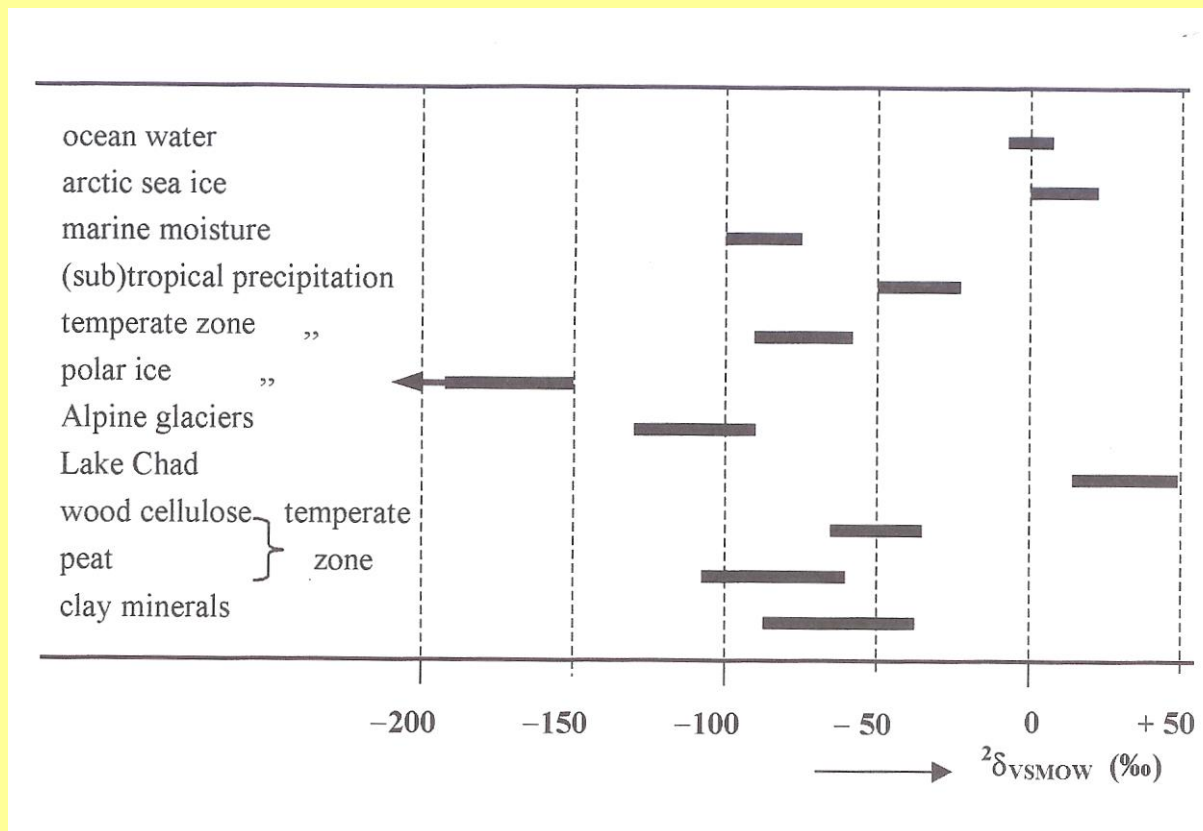


***“A tool for exploring the isotopic anatomy of volatile molecules”***

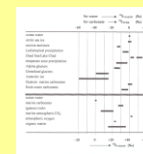
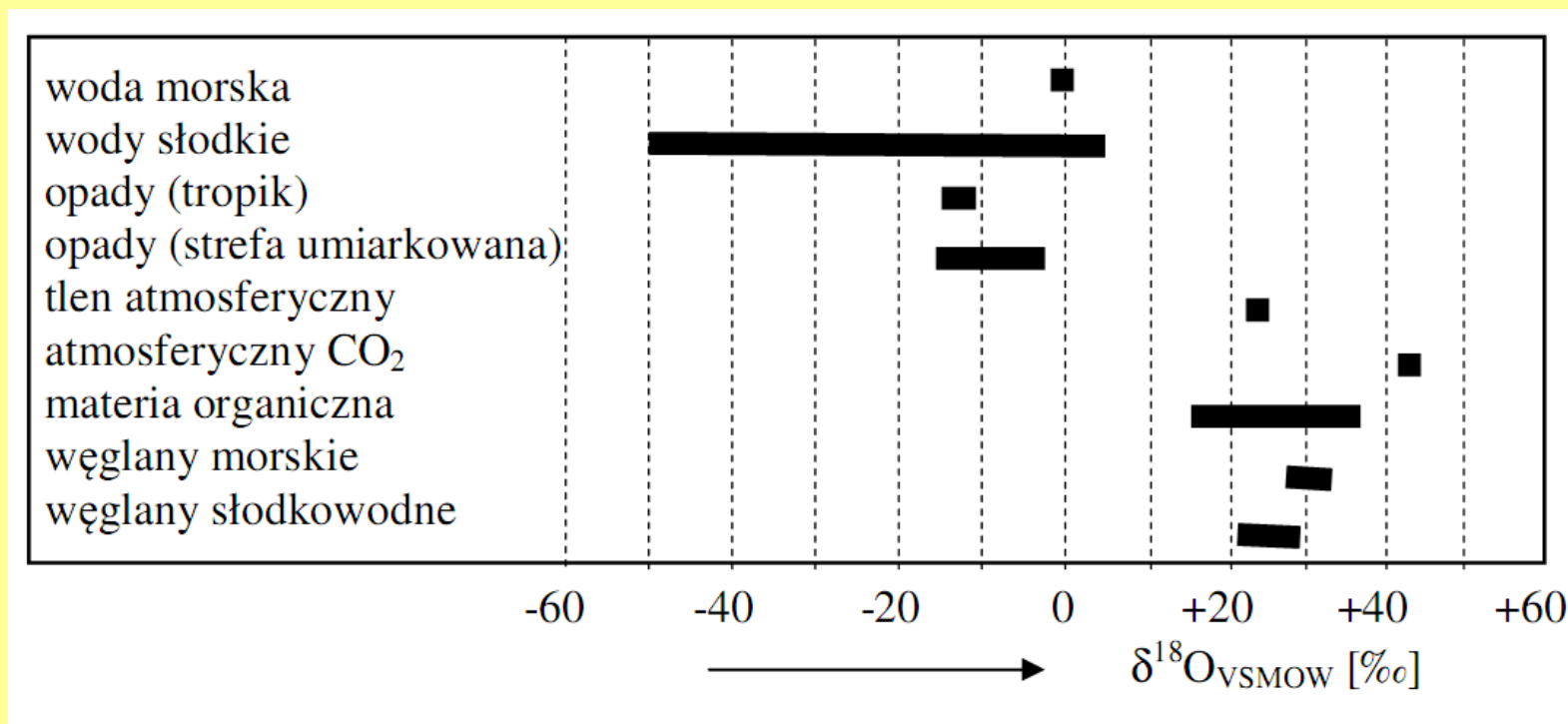
- John M. Eiler, *et al.*, 2012, **A high-resolution gas-source isotope ratio mass spectrometer.** *International Journal of Mass Spectrometry*

# Zmienność składu izotopowego w naturze (H, C, O, S, N)

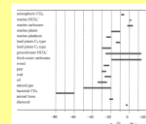
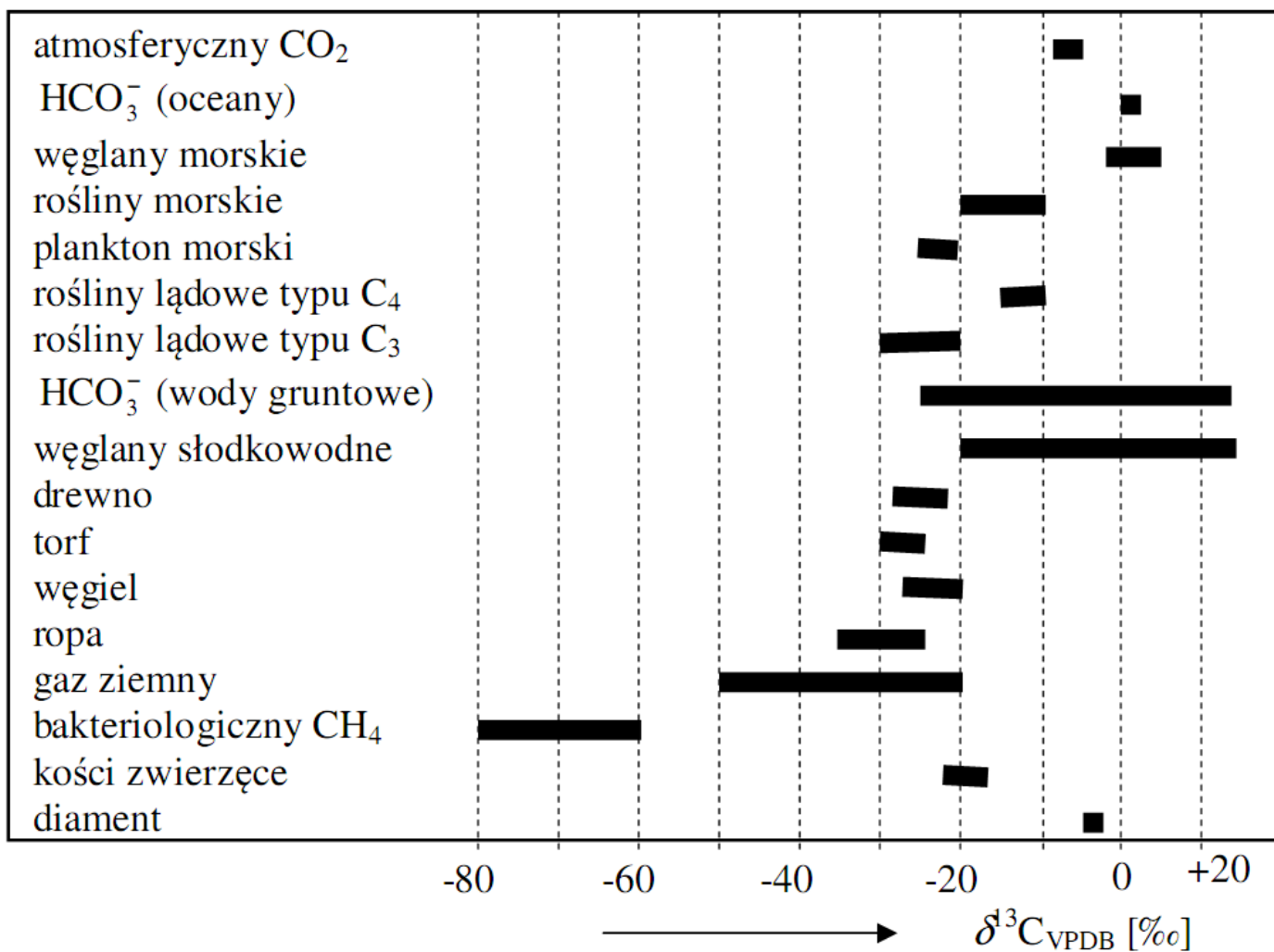
## Deuter $^2\text{H}$



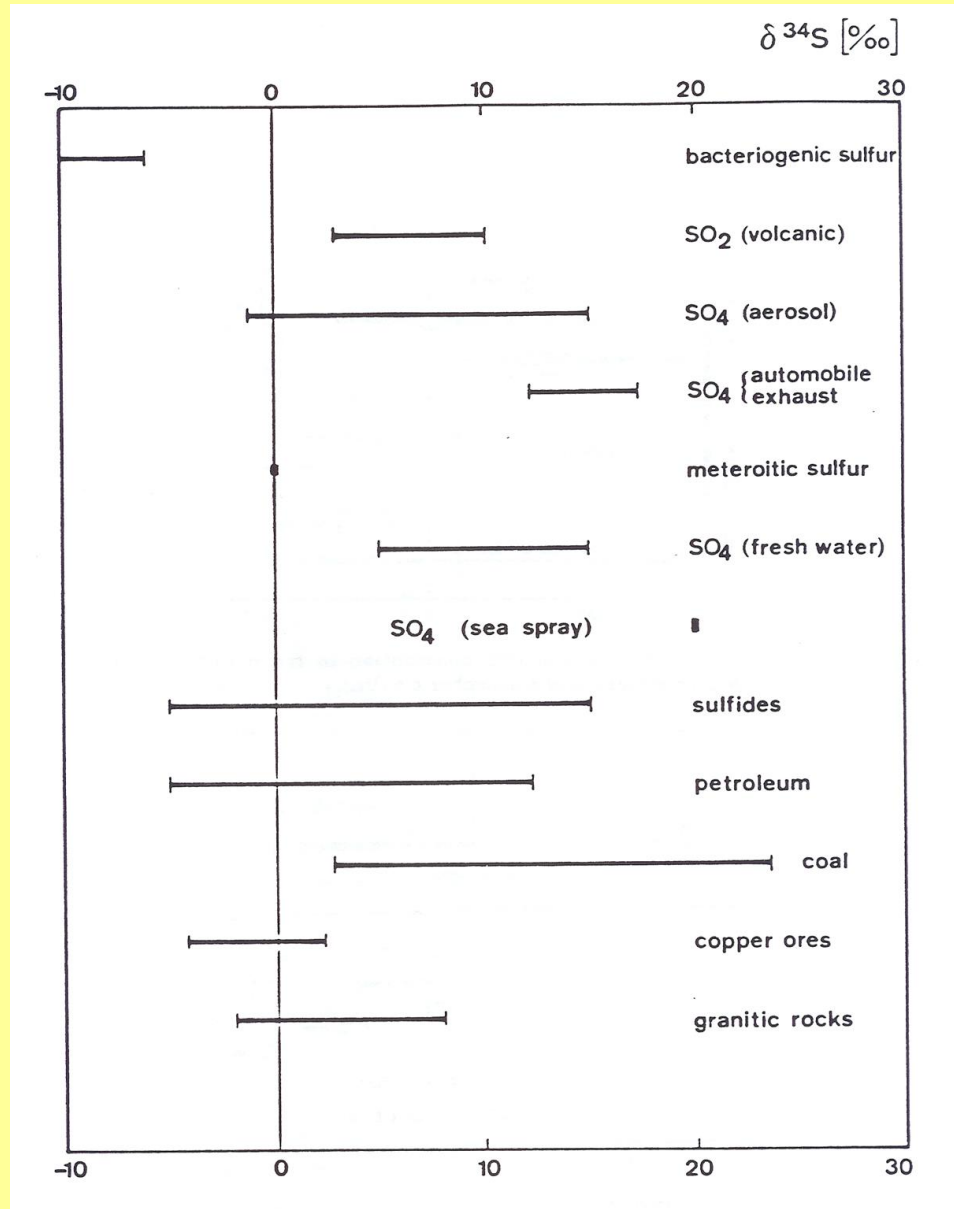
## Tlen $^{18}\text{O}$



## Węgiel $^{13}\text{C}$



Siarka  $^{34}\text{S}$



Azot  $^{15}\text{N}$

