

## Informacja o metodzie analizy izotopowej węgla i siarki\*)

### WSTĘP

Precyzyjny pomiar składu izotopowego pierwiastków lekkich przeprowadza się w wielu laboratoriach na świecie przy użyciu spektrometrów mas wyposażonych w układ dwóch kolektorów. Metoda dwukolektorowa została wprowadzona do analizy izotopowej wielu pierwiastków przez Niera /1947/, a następnie przez Mc Kinneya i współpracowników /1950/. Szczegółowy opis analizy izotopowej siarki podali Ustinow i Grinienko /1965/. Autorzy niniejszej pracy prowadzą od kilku lat badania składu izotopowego węgla i siarki przy użyciu spektrometru mas MI-1305 /prod. radzieckiej/. Spektrometr ten przystosowano do analizy izotopowej metodą dwukolektorową uzyskując dokładność pomiaru stosunków izotopowych  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  około  $\pm 0,5\text{‰}$ , zaś  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  około  $\pm 0,3\text{‰}$ . W trakcie badań składu izotopowego tych pierwiastków przeprowadzono próby mające na celu uproszczenie preparatyki chemicznej próbek do analizy izotopowej.

### POMIAR SKŁADU IZOTOPOWEGO METODĄ DWUKOLEKTOROWĄ

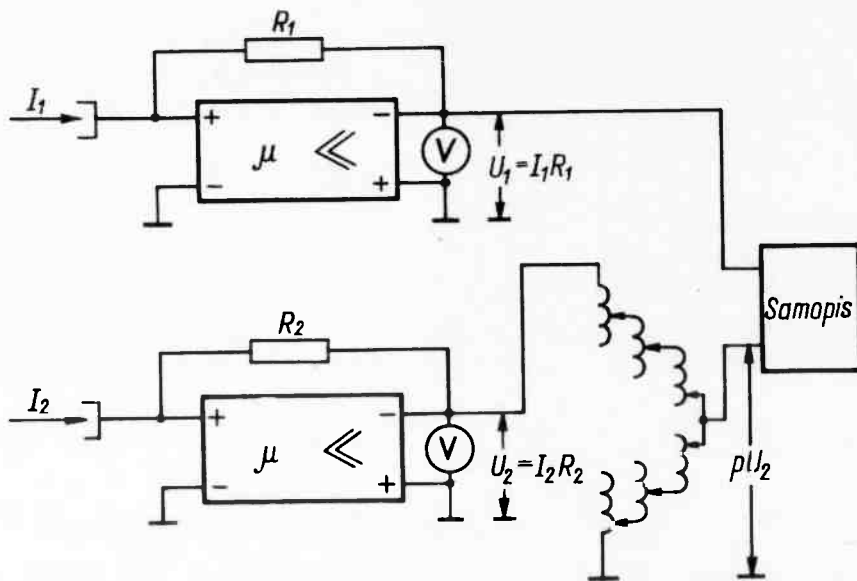
Istota analizy izotopowej jakiegoś pierwiastka metodą dwukolektorową polega na zarejestrowaniu różnicy stosunków izotopowych  $\frac{\text{izotop rzadki}}{\text{izotop obfity}}$  między badaną próbką a wzorcem o znanym składzie izotopowym. W tym celu wiązki jonowe obu izotopów kieruje się na oddzielne kolektory i porównuje się prądy jonowe izotopów rzadkich w próbce i wzorcu przy ustalonym natężeniu prądu jonowego izotopu obfitego. Ta różnica natężeń prądów jonowych izotopów rzadkich jest wielkością wprost proporcjonalną do tzw. wartości delta, zdefiniowanych dla węgla i siarki w następujący sposób:

$$\delta^{13}\text{C} = \left[ \frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}/\text{próbka}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}/\text{wzorec}} - 1 \right] \times 1000 \text{‰} \quad /1/$$

$$\delta^{34}\text{S} = \left[ \frac{^{34}\text{S}/^{32}\text{S}/\text{próbka}}{^{34}\text{S}/^{32}\text{S}/\text{wzorec}} - 1 \right] \times 1000 \text{‰} \quad /2/$$

\*/ Referowano w Warszawie dnia 6 czerwca 1972 r. na Konferencjum Analizy Spektralnej Emisyjnej poświęconym Spektrometrii Mas.

Stosowany przez autorów schemat blokowy układu pomiarowego wartości delta jest przedstawiony na rys. 1. Wybór tego schematu do analizy izotopowej uzasadnia się tym, że nie pociąga on istotnych zmian w oryginalnej aparaturze elektronicznej



Rys. 1. Schemat blokowy układu pomiarowego,  $R_1 = 5 \cdot 10^{11} \Omega$ ,  $R_2 = 5 \cdot 10^{10} \Omega$ , całkowity opór dekadowego dzielnika napięcia wynosi  $100 \text{ k}\Omega$ , współczynnik wzmacnienia  $K = 2000$

spektrometru MI-1305. Oba wzmacniacze prądu stałego są objęte 100% ujemnym sprzężeniem zwrotnym. Współczynnik wzmacnienia napięciowego takiego układu wyraża się wzorem:

$$\mu_k = \frac{\mu}{1 + \mu}, \quad /3/$$

gdzie  $\mu$  jest współczynnikiem wzmacnienia napięciowego samego wzmacniacza. Ze względu na dużą wartość  $\mu$  współczynniki wzmacnienia  $\mu_k$  są praktycznie równe 1, a więc napięcia na wyjściu wzmacniaczy wynoszą odpowiednio:

$$\begin{aligned} U_1 &= I_1 R_1, \\ U_2 &= I_2 R_2 \end{aligned} \quad /4/$$

/oznaczenia jak na rys. 1/.

Jeżeli podczas wprowadzania wzorca układ skompensujemy przy pomocy dekadowego dzielnika napięcia, tak aby pewna część  $p$  napięcia  $U_2$  była równa  $U_1$ ,

$$p I_2 R_2 = I_1 R_1, \quad /5/$$

oraz jeżeli będziemy próbkę i wzorec tak dozować, aby natężenie prądu silniejszej wiązki było jednakowe,

$$I_2 \text{ wzorca} = I_2 \text{ próbki}, \quad /6/$$

to z równań /4/ i /6/ wynika, że wskazywane przez samopis napięcia będą wprost proporcjonalne do wartości delta:

$$U = U_1 \frac{I_1' / I_2 - I_1 / I_2}{I_1 / I_2} = U_1 \delta I_1, \quad /7/$$

W celu wyznaczenia  $U_1$  przeprowadzamy tzw. wzorcową dekompensację, polegającą na tym, że podczas wprowadzania wzorca przesuwamy ślizgacz dekadowego dzielnika napięcia w nowe położenie. Zmianie wartości  $p$  o  $\Delta p$  odpowiada przesunięcie linii zerowej na samopisie o wartość

$$U_k = \Delta p \cdot I_2 R_2, \quad /8/$$

Korzystając z równań /5/ i /8/ możemy obliczyć  $U_1 = I_1 R_1$  i wyrazić wartość delta za pomocą wielkości mierzonych:

$$\delta I_1 = \frac{\Delta p}{p} \frac{U}{U_k}. \quad /9/$$

W przypadku analizy izotopowej węgla i siarki stosuje się  $\text{CO}_2$  i  $\text{SO}_2$  jako substancje analizowane. Przykład widma masowego  $\text{CO}_2$  jest przedstawiony na rys. 2. Do analizy izotopowej węgla wykorzystujemy wiązki jonowe 44 i 45. W skład pierwszej z tych wiązek wchodzi jony  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$  w skład drugiej zaś oprócz  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$  również  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}^+$ . Z tego powodu do zmierzonej wartości  $\delta I_{45}$  należy wprowadzić poprawki na skład izotopowy tlenu. Wartości  $\delta^{13}\text{C}$  oblicza się ze wzoru [4]:

$$\delta^{13}\text{C} = 1,0676 \delta I_{45} - 0,0338 \delta^{18}\text{O}. \quad /10/$$

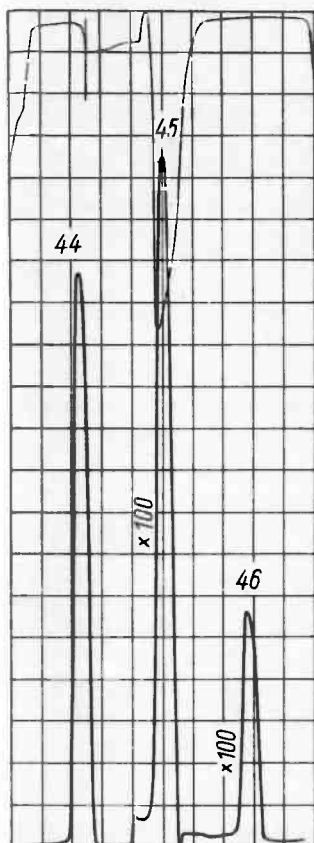
Podobnie postępujemy w przypadku analizy  $\text{SO}_2$ . Korzystając z wiązek jonowych 64 i 66,  $\delta^{34}\text{S}$  obliczamy ze wzoru [2]:

$$\delta^{34}\text{S} = 1,09 \delta I_{66} - 0,1 \delta^{18}\text{O}. \quad /11/$$

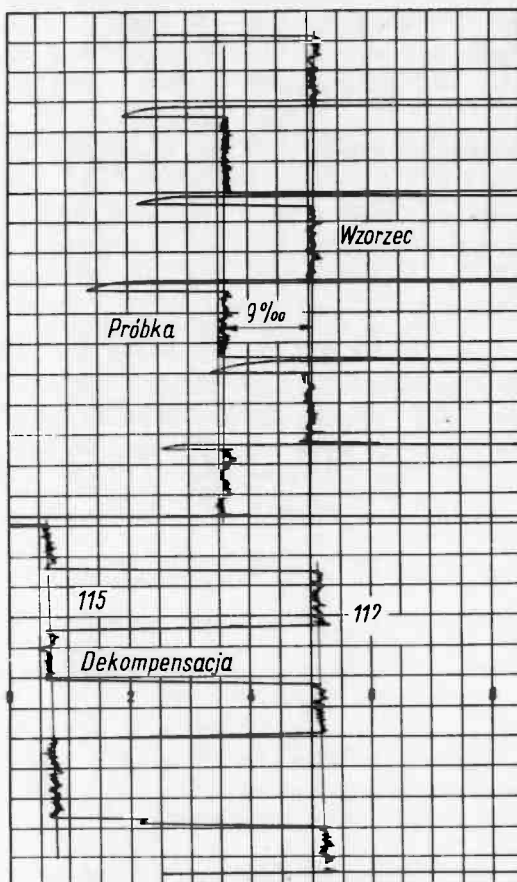
Przy analizie izotopowej węgla autorzy stosowali natężenie silniejszej wiązki rzędu  $10^{-9}\text{A}$ , przy analizie zaś siarki - o rząd wielkości mniejsze. Przykład pomiaru wartości delta jest przedstawiony na rys. 3.

## KOLEKTORY JONÓW

Spektrometr MI-1305 ma podwójny kolektor przystosowany do analizy metodą dwukolektorową tylko dla takich par izotopów, których różnica mas jest rzędu 1%. Do analizy  $\text{SO}_2^+$  odległość między środkami szczelin powinna wynosić 4,1 mm, do analizy zaś  $\text{CO}_2^+$  - 3,0 mm. W związku z tym zbudowano nowe kolektory jonów, na wzór oryginalnego, w których rozstaw szczelin można zmieniać w granicach odpowiednio od 3 do 5 mm i od 2 do 4 mm. W obu przypadkach silniejszą wiązkę jonów kierowano na szczelinę ruchomą, której szerokość wynosi 0,8 mm. Szerokość szczeliny nieruchomej wynosi 0,5 mm.



Rys. 2. Widmo masowe  $\text{CO}_2^+$



Rys. 3. Zapis różnicy w składzie izotopowym między próbką i wzorcem

## UKŁAD DOZUJĄCY

Przy określaniu składu izotopowego węgla i siarki autorzy posługiwali się prostym układem dozującym, który ma ten typ spektrometrów. Układ ten składa się z dwóch kanałów z oddzielnymi zaworami iglicowymi. Próbki, po przyłączeniu ich do układu dozującego, zamrażano w mieszaninie suchego lodu z acetonem. Zamrażanie próbek okazało się korzystne z dwu względów. Po pierwsze ciśnienie par  $\text{SO}_2$  było zawsze jednakowe, niezależne od rozmiarów użytego pojemnika czy też ilości spreparowanej próbki. Po drugie zamrażano resztki pary wodnej. Przed rozpoczęciem dozowania gazu do źródła jonów oczyszczano zamrożoną próbkę z gazów reszkowych przez krótkie

odpompowanie pompą rotacyjną. W celu sprawdzenia identyczności warunków panujących w kanale próbki i wzorca badano  $\delta^{13}\text{C}$  wzorca umieszczonego w kanale próbki względem tego samego wzorcowego gazu z kanału wzorca. Tym sposobem były eliminowane błędy systematyczne w pomiarach  $\delta^{34}\text{S}$  i  $\delta^{13}\text{C}$  dochodzące do kilku ‰.

### PREPARATYKA $\text{SO}_2$ do analizy izotopowej

Spotykane w literaturze metody otrzymywania  $\text{SO}_2$  możemy podzielić na dwie grupy. W pierwszej otrzymuje się z siarczanu siarczek srebra, który utlenia się wolnym tlenem w wysokiej temperaturze, powyżej  $1000^\circ\text{C}$ . Mamy przy tym prawie 100-procentowe przejście siarki zawartej w  $\text{Ag}_2\text{S}$  do  $\text{SO}_2$ . Pozostałością po  $\text{Ag}_2\text{S}$  jest metaliczne srebro.

W drugiej grupie metod otrzymywania  $\text{SO}_2$  z siarczanu otrzymuje się siarczek metalu nieszlachetnego, np.  $\text{ZnS}$ , który utlenia się za pomocą substancji bogatych w tlen, np.  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CuO}$ . Próbkę siarczków nie muszą być przy tym przeprowadzane do siarczanów. Przy zachowaniu odpowiednich warunków utleniania uzyskuje się również niemal 100-procentowe przejście siarki do  $\text{SO}_2$ . Autorzy wypróbowali obie metody otrzymywania  $\text{SO}_2$ , przy czym do seryjnych analiz stosowali utlenianie siarczków za pomocą  $\text{CuO}$  w warunkach podanych w pracy Grinienki [3].

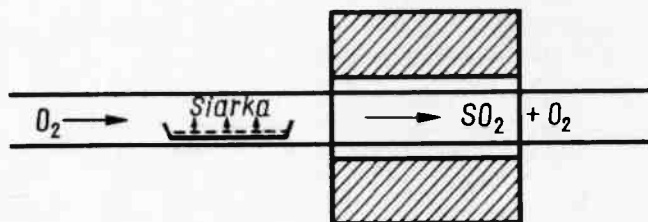
Siarkę rodzimą wielu badaczy utlenia bezpośrednio w strumieniu tlenu do  $\text{SO}_2$ . Grinienko, we wspomnianej pracy, zaleca utlenianie jej do  $\text{SO}_4^{2-}$  przy pomocy mieszaniny stężonych  $\text{HNO}_3$  /3 cz./ +  $\text{HCl}$  /1 cz./ z domieszką bromu. Jon  $\text{SO}_4^{2-}$  wytrąca się z roztworu za pomocą  $\text{BaCl}_2$ . Z otrzymanego w ten sposób  $\text{BaSO}_4$  preparuje się  $\text{ZnS}$ , który utlenia się do  $\text{SO}_2$ . Sposób ten jest daleko bardziej czasochłonny niż bezpośrednie spalanie siarki. Z tego powodu autorzy zastosowali obie metody do kilku próbek siarki i po stwierdzeniu, że obie dają w granicach błędu identyczne wyniki, stosowali do seryjnych analiz bezpośrednie spalanie siarki. Przykład takiej "sztych - - próby" przedstawiony jest w tabeli.

### PORÓWNANIE WARTOŚCI $\delta^{34}\text{S}$ SIARKI RODZIMEJ PREPAROWANEJ RÓŻNYMI SPOSOBAMI

	Próbka siarki rodzimej	Inna próbka siarki rodzimej
Utleniona $\text{O}_2$	+9,5 ‰ +9,6 ‰ +10,5 "	+2,5 ‰
przeprowadzona w $\text{ZnS}$ i utleniona $\text{CuO}$	+9,4 ‰ +9,1 ‰	+2,8 ‰

Spalanie próbek siarki rodzimej przeprowadzano w następujący sposób. Około 30 mg osuszonej siarki, przeznaczonej do wykonania jednej analizy, wprowadzano w łożdke porcelanowej do rurki kwarcowej gdzie utleniano ją do  $\text{SO}_2$ . Utlenianie odbywało się w strumieniu suchego tlenu w podwyższonej temperaturze uzyskiwanej za pomocą małego piecyka elektrycznego nasuwanego na rurkę kwarcową. Wzajemną konfigurację łożdki i piecyka oraz strumień tlenu tak dobierano, aby utleniające się pary siarki porwane strumieniem tlenu uległy utlenieniu w centralnej części piecyka, gdzie pa-

nową temperaturą ok. 900°C /rys. 4/. Od chwili samozapłonu, gdy spalanie odbywało się w łódce, zwiększono dozowanie tlenu. Wydzielające się  $\text{SO}_2$  kondensowano w rurce w kształcie litery U zanurzonej w ciekłym azocie.



Rys. 4. Położenie łódki z siarką względem piecyka podczas spalania siarki

### PREPARATYKA $\text{CO}_2$ DO ANALIZY IZOTOPOWEJ

Do tychczas przeprowadzaliśmy analizę izotopową węgla w związkach nieorganicznych:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{CO}_2$ . Próbkę wapieni poddaje się działaniu 100-procentowego kwasu ortofosforowego  $\text{H}_3\text{PO}_4$  w szklanej aparaturze próżniowej. Wydzielający się  $\text{CO}_2$  kondensuje się w wymrażarce zanurzonej w ciekłym azocie. Jon  $\text{HCO}_2^-$  oraz  $\text{CO}_2$  przeprowadza się najpierw w węglan baru, stosując wodę barytową, a następnie preparuje do  $\text{CO}_2$  jak wapienie. Preparatyka substancji organicznych polegająca na 100-procentowym utlenieniu zawartego w niej węgla jest znacznie bardziej skomplikowana /por. np. [5] / i nie była jeszcze przez nas wypróbowana.

#### Literatura

1. Żuk W.: Spektrometria masowa, PWN, Warszawa 1956.
2. Craig H.: Geochim. et Cosmochim. Acta, 3, 53, 1953.
3. Устинов В.И., Гриненко В.А., Прецизионный масс-спектрометрический метод определения изотопного состава серы, Изд. Наука, Москва 1965.
4. Гриненко В.А., Приготовление двуокиси серы для изотопного анализа, Журнал Неорганической Химии, Т.7, вып. 10, 2478, 1962.
5. Галимов Э.М., Геохимия стабильных изотопов углерода, Изд. "Недра", Москва 1968.