AKTIVITA 3.4

HMOTNOSTNÝ SPEKTROMETER

Hmotnostný spektrometer na meranie stabilných izotopov Delta V Advantage od firmy Thermo Fisher. SIRMS spektrometer pozostáva z troch hlavných častí: iónový zdroj, hmotnostný analyzér a iónová zberacia jednotka. Vzorka vo forme čistého plynu vstupuje do ionizačnej komory MS vo vysokom vákuu (rádovo 10-6Pa) a stretáva sa tu s fokusovaným elektrónovým lúčom. Zrážka molekúl s elektrónmi vedie k ich ionizácii. Tieto ióny sú urýchľované von z komory a dostávajú sa do magnetického poľa elektromagnetu, kde sú separované podľa pomeru hmotnosť/náboj (m/z). Ióny sú zberané kolektorovým poľom piatich Faradayových detektorov označovaných ako Faradayové cupy. Tieto sú rozložené tak, aby najväčší iónový prúd dosiahol stred vstupnej štrbiny konkrétneho cupu. Detektory sú dizajnované tak, aby žiadny zablúdený elektrón či ión nemohol vstúpiť a aby žiadna sekundárna častica vzniknutá dopadom na vnútornú stenu nemohla opustiť cup. Iónový prúd je kontinuálne monitorovaný a zosilnený podľa Ohmovho zákona.

$U = R \times I$

Výsledný signál je napätie U, ktoré je dané prúdom elektrónov I generovaných v cupoch dopadom nabitých častíc a môže byť modulované zapojením tzv. feedback rezistorov. Keďže percentuálne zastúpenie jednotlivých izotopov je v prírode veľmi odlišné, zosilnenie pomocou rezistorov na jednotlivých cupoch musí zabezpečiť dostatočne silný a vzájomne porovnateľný signál. Získaný signál vytvára spektrum, z ktorého sa integrovaním počíta plocha píku z každého cupu a odpovedajúci pomer. Napr. pri analýze CO_2 dáta pozostávajú z troch typov molekúl s rôznym zastúpením izotopov: $^{12}C^{16}O_2$, $^{13}C^{16}O_2$ a $^{12}C^{18}O^{16}O$ s odpovedajúcimi hmotnosťami m/z: 44, 45 a 46. (Benson, 2006)

Izotopový pomer sa vyjadruje ako δ v promile (‰) relatívne voči štandardu:

$$\delta(‰) = \left(\frac{R_{sampole}}{R_{reference}} - 1 \right) \times 1000$$

kde R_{sample} a $R_{standard}$ reprezentujú pomer ťažšieho izotopu k ľahšiemu toho istého prvku vo vzorke-sample a štandardu-standard napr. pre uhlík je to pomer $^{13}C/^{12}C$.

Celému procesu separácie a analýzy v MS predchádza konverzia analytu do čistej plynnej formy, ktorá izotopovo reprezentuje pôvodnú vzorku. Merania izotopových pomerov $\delta^{2}H/\delta^{1}H$, $\delta^{15}N/\delta^{14}N$, $\delta^{13}C/\delta^{12}C$, $\delta^{18}O/\delta^{16}O$ a $\delta^{34}S/\delta^{32}S$ sa vykonávajú v nasledovných plynoch: vodík H_2, dusík N_2, oxid uhličitý CO_2, oxid uhoľnatý CO a oxid siričitý SO_2. Pre analýzy jednotlivých izotopových pomerov je nutné prepínanie medzi jednotlivými plynmi a zabezpečenie sústavného toku plynu do MS, čo sa deje v otvorenom deliči ConFlo IV. Ten funguje na princípe otvoreného čerpania plynov a hoci množstvá, ktoré môžu unikať do pracovného prostredia sú malé, je nutné zabezpečenie odsávania ConFlo IV. SIRMS má teda zabezpečený kontinuálny prietok He ako nosného plynu, aj keď neprebiehajú žiadne analýzy. Počas merania helium nesie analytický plyn do iónového zdroja SIRMS.

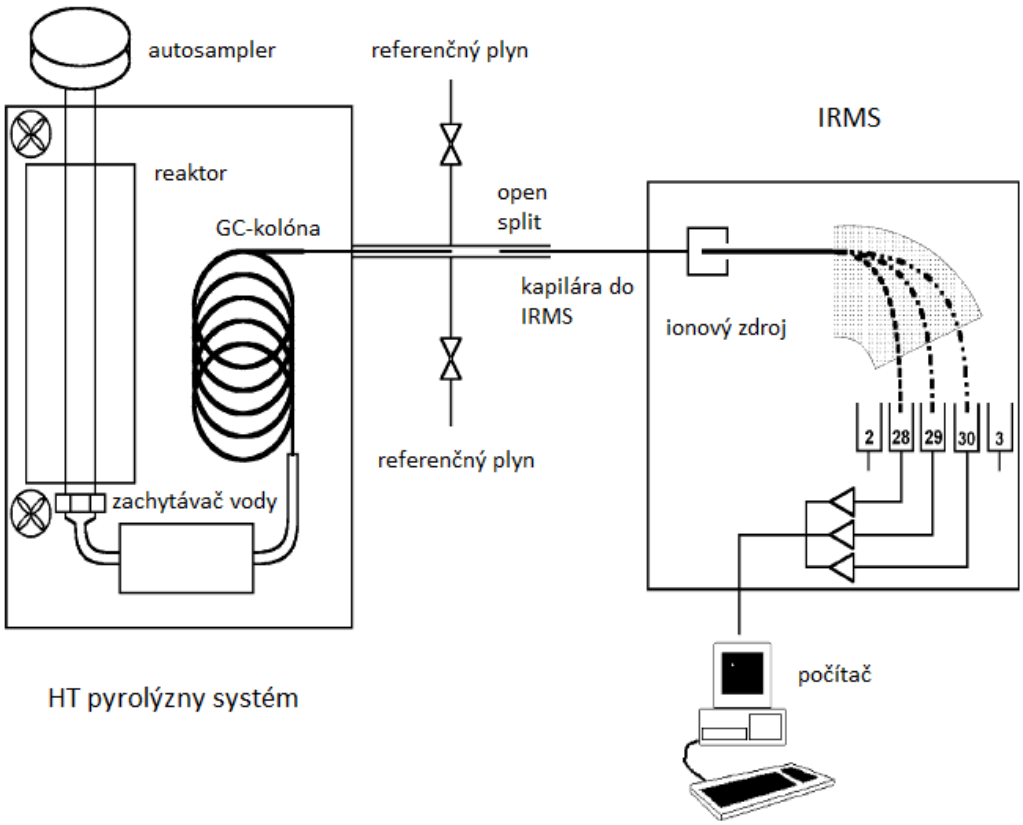


Schéma Flash HT v spojení s IRMS

Vybavenie pracoviska a štandardy

Laboratórium izotopovej geológie je vybavené hmotnostným spektrometrom na meranie pomerov stabilných izotopov IRMS (isotope ratio mass spectrometry) od firmy Thermo Fisher Scientific, jedná sa o generáciu Delta V Advantage. Systémom univerzálneho interfacu ConFlo IV je prepojený na dve periférie, ktororé zabezpečujú konverziu meraných izotopov do plynnej fázy. Jednou perifériou je elementárny analyzátor Flash HT 2000 umožňujúci meranie kombinácií izotopov C/N a O/H. Druhou perifériou je GasBench II, umožňujúci meranie izotopov H a O vo vodách metódou equilibrácie a meranie izotopov C a O z karbonátov aplikáciou kyseliny fosforečnej. Laboratórium je vybevené pracovnými plynmi: He, N_2, CO, CO_2, H_2, O_2 a zmesami He+CO_2, He+H_2 a signalizáciou úniku nebezpečných zdraviu škodlivých plynov. Prístrojové jednotky si vyžadujú stabilinú teplotu, preto je miestnosť laboratória vybavená dvomi klimatizačnými jednostkami.

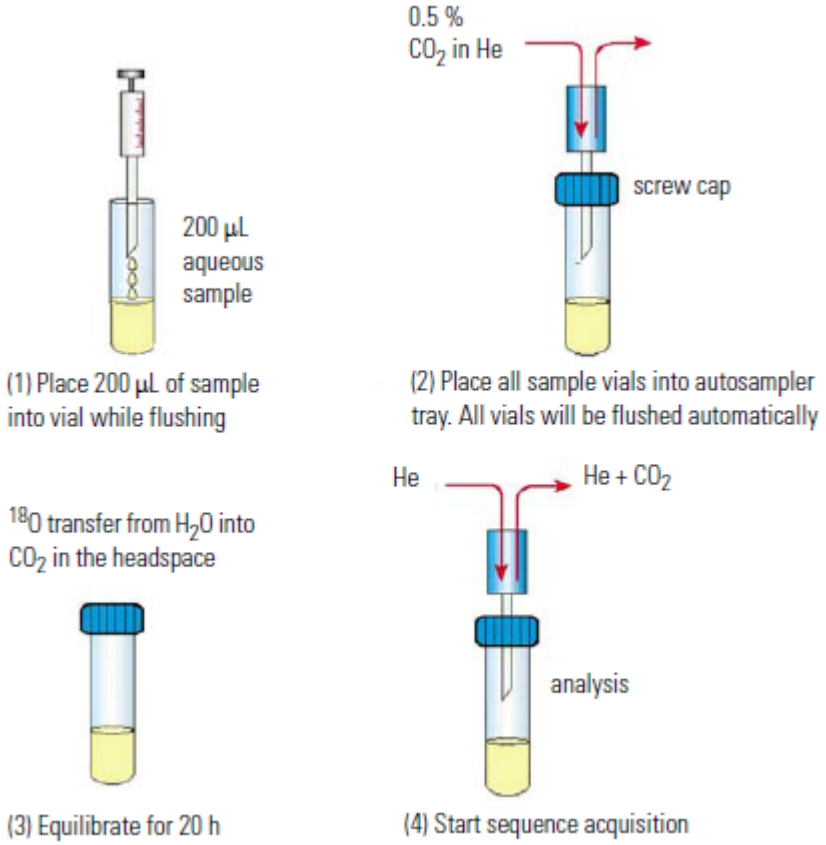
Jednou z kľúčových úloh v metodike merania izotopov H a O vo vzorkách vôd bolo vytvorenie vnútorných štandardov. Pre účely každodenného merania sa nepoužívajú medzinárodné štandardy, kvôli vysokej spotrebe (a cene), ale tzv. vnútorné (laboratórne) štandardy vztiahnuté voči medzinárodným štandardom. Pre merania izotopových pomerov H a O boli vytvorené 3 interné laboratórne štandardy: jeden destilovaním väčšieho množstva morskej vody predstavuje tzv. ťažší štandard ($\delta^{18}O$ = -1,64 ‰ a $\delta^{2}H$ = -12,29 ‰), druhý ľahší ($\delta^{18}O$ = -15,53 ‰ a $\delta^{2}H$ = -110,05 ‰) sme vytvorili destilovaním rozpustenej ľadovcovej vody. Tretí, tzv. kontrolný, štandard vznikol destilovaním miestnej pitnej vody. Takto pripravené štandardy sme premerali s dostatočnou

štatistickou váhou a vztiahli voči medzinárodným štandardom LGR. Takto sme zabezpečili pokrytie širokého rozsahu hodnôt izotopov H a O vo vodách.

Metóda ekvilibrácie vôd – meranie $^{18}O/^{16}O$ vo vzorkách vôd

Metodika meraní izotopov $^{18}O/^{16}O$ vo vodách pomocou periférie GasBench – metóda equilibrácie

1) Dávkovanie vodnej vzorky do vzorkovacej vialky. Odporúčaný plniaci objem je 0,5 ml.
2) Uzatvorené vialky sa plnia plynou zmesou 0,5% CO_2 v He.
3) Uzáver tvorí prepichovateľné septum.
4) Po cca 20 hodinách sa ukončí proces equilibrácie CO_2 medzi plynnou a kvapalnou fázou. (v prípade slanej vody je nutná equilibrácia 2-5 dní)
5) Samotné meranie sa deje vytláčaním zmesi plynu z vielky prúdom He cez vzorkovaciu ihlu.



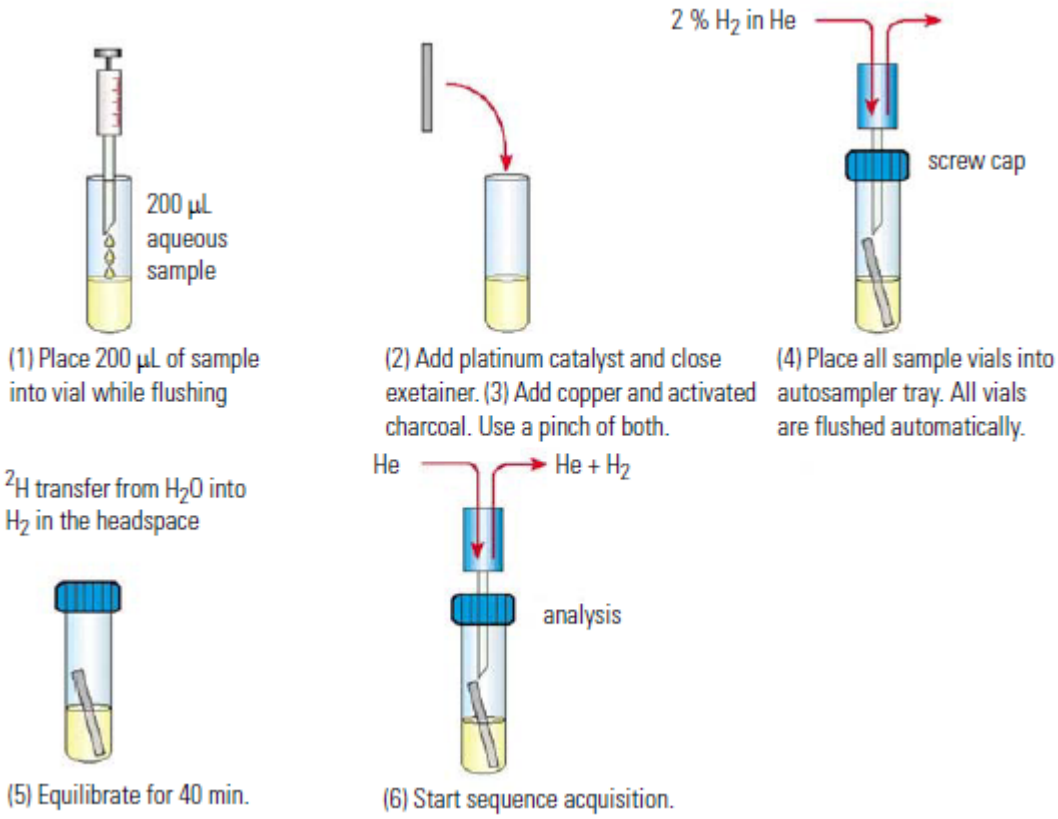
6) Pre vysokú presnosť $^{18}O/^{16}O$ equilibrácie je nutná stabilizácia teploty vo vzorkovníku. K dispozícii sú dva operačné módy:

- Pasívna vzorkovnica pri izbovej teplote (vhodná pre tepelne stabilizované laboratórne priestory)
- Aktívna vzorkovnica s kontrolovanou teplotou (uprednostňovaná) – treba zabezpečiť, aby bola teplota laboratória nižšia ako teplota vzorkovnice cca o 4°C. Teplota vzorkovnice by sa počas meraní nemala meniť viac ako 0,1°C.

- Pred meraním je nevyhnutné vykonať cca 10 std on off testov referenčného plynu. V tomto prípade sa jedná o CO_2. Štandardná odchýlka desiatich referenčných píkov musí byť menšia ako 0,05 ‰ – tzv. Interná chyba.
- Pre rutinnú prax je nutná VSMOW/SLAP normalizácia vodných štandardov meraných metódou kontinuálneho prietoku. Štandardy sa zaraďujú na začiatok a koniec vzorkovacej sekvencie. Medzi vzorky sa zaradí jeden kontrolný štandard.
- Merané hodnoty $^{18}O/^{16}O$ štandardov vztiahneme voči certifikovaným hodnotám a vytvoríme lineárnu kalibráciu, ktorú aplikujeme na všetky vzorky vrátane kontrolného štandardu.
- Garantovaný rozptyl pre $^{18}O/^{16}O$ je 0,1 ‰.

Metóda ekvilibrácie vôd – meranie $^{2}H/^{1}H$ vo vzorkách vôd

Metodika meraní izotopov $^{2}H/^{1}H$ vo vodách pomocou periférie GasBench – metóda equilibrácie

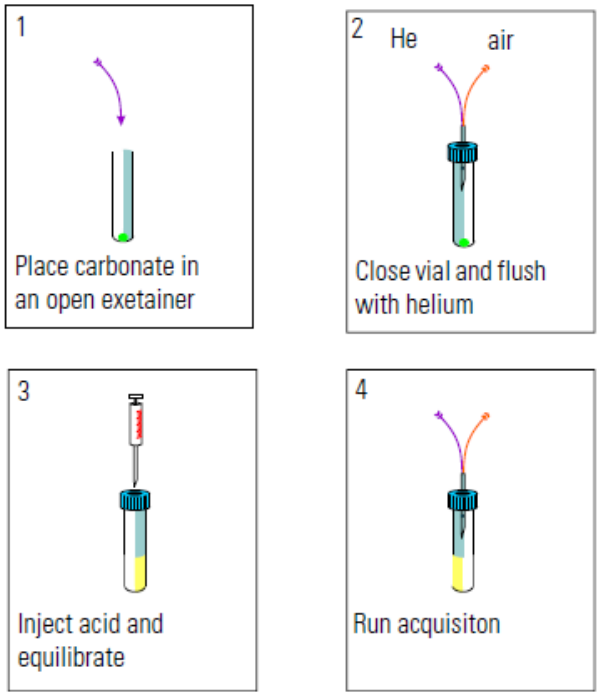


1) Dávkovanie vodnej vzorky do vzorkovacej vialky. Odporúčaný plniaci objem je 0,2 ml.
2) Pre urýchlenú equilibráciu sa vkladajú do vialiek platinové Pt-katalyzátory (aby sme sa vyhli tvorbe H_2S a odstránili absorbované molekuly vody na rozpustených organických karbonátoch).
3) Uzatvorené vialky sa plnia plynou zmesou 2 % H_2 v He.

4) Equilibrácia výmena H_2 medzi plynnou a kvapalnou fázou prebehne za takýchto podmienok už za za 40 min.. Plniaca sekvencia však trvá dlhšie (cca 4 hod). (v prípade slanej vody je nutné predĺžiť čas equilibrácie)
5) Spustenie meracej sekvencie sprevádzanej vytláčaním zmesi plynu z vieliek prúdom He. Pre tento účel treba vymeniť plniacu ihlu za vzorkovaciu.
6) Pre vysokú presnosť 18O/16O equilibrácie je nutná stabilizácia teploty vo vzorkovníku. K dispozícii sú dva operačné módy:
   - Pasívna vzorkovnica pri izbovej teplote (vhodná pre tepelne stabilizované laboratórne priestory)
   - Aktívna vzorkovnica s kontrolovanou teplotou (uprednostňovaná) – treba zabezpečiť, aby bola teplota laboratória nižšia ako teplota vzorkovnice cca o 4°C. Teplota vzorkovnice by sa počas meraní nemala meniť viac ako 0,1°C.
7) Pred meraním je nutné vykonať tzv. standard on off testy (zero enrichment testy), jedná sa o meranie izotopového pomeru referenčného plynu H_2. Štandardná odchýlka desiatich referenčných píkov musí byť menšia ako 0,5 ‰ – tzv. Interná chyba.
8) Tesne pred meraním je nutné stanoviť hodnotu H_3 faktora, ktorá by nemala presiahnut hodnotu 10. Určenie H_3 faktora minimalizuje internú chybu, jedná sa o test linerarity, ktorý je vykonaný automatickou metódou.
9) Pre rutinnú prax je nutná VSMOW/SLAP normalizácia vodných štandardov meraných metódou kontinuálneho prietoku:
   - Zahrnutie laboratórnych štandardov so známou certifikovanou hodnotou izotopov $^2H/^1H$ na začiatok a koniec sekvencie vzoriek. Na presné určenie driftu izotopových hodnôt na začiatok a koniec sekvencie udávame dva štandardy s extrémnymi hodnotami izotopov $^2H/^1H$. Medzi merané vzorky vkladáme jeden kontrolný štandard.
   - Merané hodnoty $^2H/^1H$ štandardov vztiahneme voči certifikovaným hodnotám a vytvoríme lineárnu kalibráciu, ktorú aplikujeme na všetky vzorky vrátane kontrolného štandardu.
   - Garantovaný rozptyl pre $^2H/^1H$ je 2 ‰.

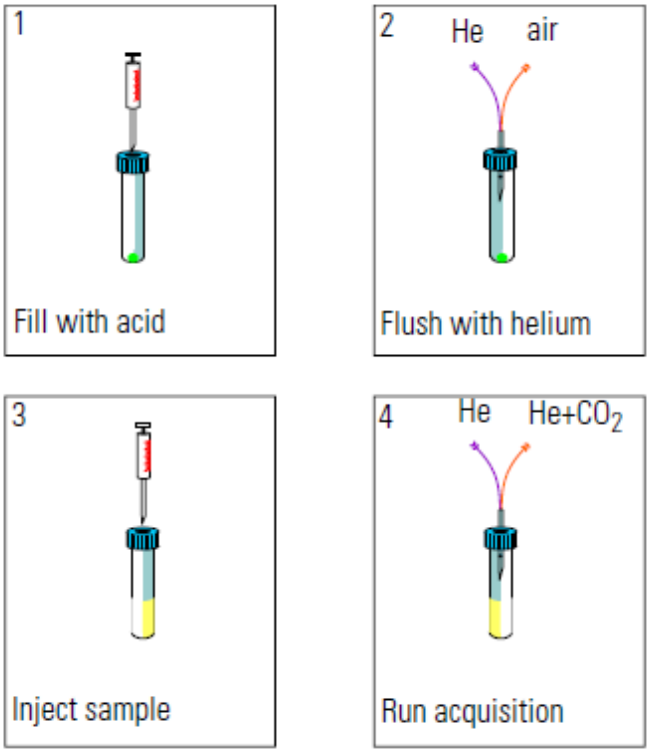
DIC – meranie anorganického $^{18}O/^{16}O$ a $^{13}C/^{12}C$ z vody

Meranie rozpustených karbonátov vo vodách DIC (dissolved inorganic carbon možno uskutočniť dvami cestami. Cestou vyzrážania DIC zo vodnej fázy do fázy tuhej účinkom $Ba(OH)*H_2O$. Vyzrážané karbonáty sa v dusíkovej atmosfére nechajú vysušiť a ďalej metodika pokračuje ako v prípade ostatných karbonátov. Takto upravené vzorky možno merať na periférii GasBench aj Flash HT.



Meranie DICz tuhej fázy pomocou GasBenchu

Druhou možnosťou merania DIC je meranie karbonátov priamo z vôd. Do vzorkovacích vialiek sa najprv nadávkuje kyselina fisforečná, pretlakujú sa He a až potom sa do nich dávkuje vzorka vody. Prúdom He sa z vialky pretláča meraný plyn, ktorý predstavuje zmes He a CO_2 vzniknutého pri reakcii karbonátov s kyselinou fosforenou (po 18 hodinách od začatia reakcie). Takéto vzorky možno použiť len na perifériu GasBench. Nevýhodou tejto procedúry je nutné zastavenie činnosti baktérií, žijúcich vo vode účinkom $HgCl_2$, hneď po odobratí vzorky. $HgCl_2$ je silne toxický a zdraviu škodlivý.



Meranie DIC v kvapalnej fáze pomocou GasBenchu

Meranie DIC vzoriek ako aj iných druhov karbonátov je možné na oboch perifériách: GasBench aj Flash HT.

Karbonáty – meranie $^{18}O/^{16}O$ a $^{13}C/^{12}C$ - GasBench

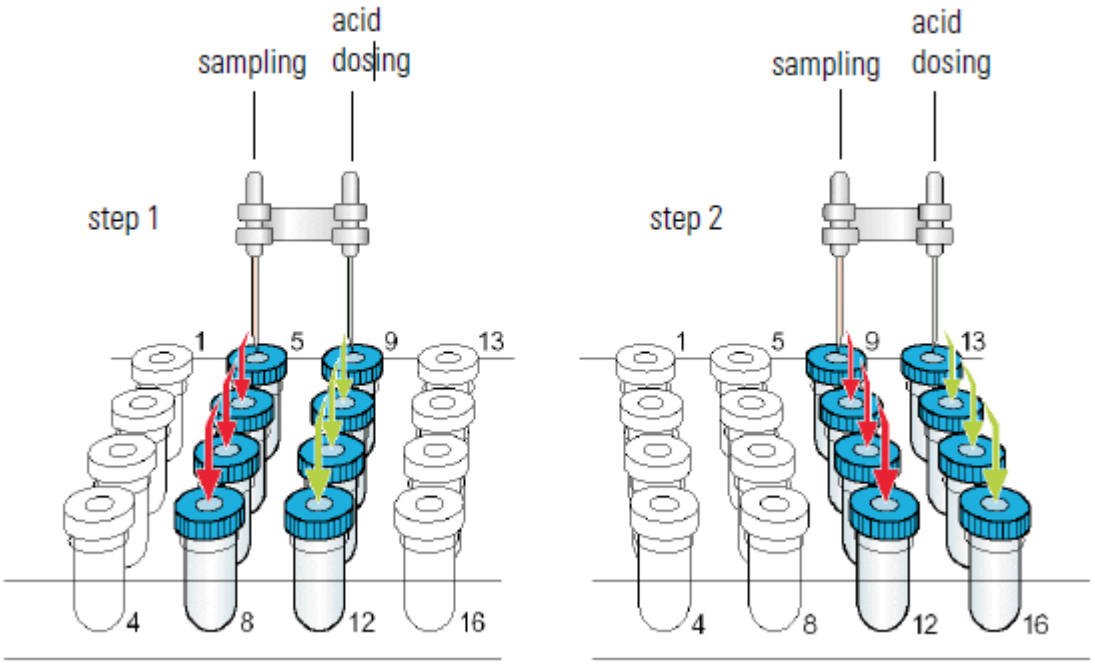
Metodika meraní izotopov $^{18}O/^{16}O$ a $^{13}C/^{12}C$ vo vzorkách karbonátov pomocou periférie GasBench

Je nevyhnutné, aby sa použili špeciálne vialky z borosilikátového skla pre meranie izotopov z karbonátov. Súčasné merania izotopov $^{18}O/^{16}O$ a $^{13}C/^{12}C$ v gasbenchi sa sútreďuje na kalcity, aragonity alebo dolomity. Hlavnú úlohu zohráva reakcia karbonátov s kyselinou fosforečnou za tvorby CO_2 , ktorý odzrkadľuje izotopový obraz karbonátov. Výhodou GasBenchu je možnosť dvojihlového setupu, umožňujúceho súčasné plneniejednej a meranie druhej vzorky. Pravá ihla dávkuje kyselinu do vialky predplnenej heliom, zatiaľčo ľavá ihla naberá vzorkový plyn po ubehnutej rekcii karbonátov s kyselinou fosforečnou.

Merania karbonátov

1. Teplota vzorkovníku musí byť počas celého merania 72°C, čo zabezpečuje urýchlenie reakcie karbonátov a kyseliny fosforečnej a skracuje čas potrebný hna dosiahnutie rovnováhy.

2. Množstvbo tuhej látky 50-600 µg, obsahujúcej karbonát (napr. dolomity, kalcity, foraminifery), dávkuje sa do čistej borosilikátovej vialky.
3. Naplnenie vialiek plniacim plynom He – prúd hélia by mal byť 100ml/min a doba plnenia 5 min.
4. Spustenie sekvencie merania pre súčasné dávkovanie kyseliny a meranie (viď obrázok), treba kontrolovať miesta vpichu z dôvodu možnej kontaminácie a zanesena vzorkovej línie ako aj chromatografickej kolóny kyselinou.



5. Metóda merania prebieha nasledovne:
   – Automatické dávkovanie kys. fosforečnej, prebehnutie reakcie pri ktorej sa uvoľní CO_2 v uzavretej vialke
   – Čas nutný na dosiahnutie rovnováhy CO_2 je cca 1 hod
   – Počas merania sa prúdom helia vytláča zmes plynu (He + CO_2) v uzavretej vialke do GasBenchu
6. Na určenie správnych hodnôt izotopových pomerov je nevyhnutné zaradiť do sekvencie súčasne so vzorkami aj pracovné štandardy. Na dosiahnutie správneho odhadu sklonu lieárneho fitu je potrebné navážiť odlišné množstvo vzoriek.

Vztiahnutie voči VPDB

Všetky δ hodnoty karbonátov musia byť vztiahnuté voči medzinárodným štandardom VPDB ((Vienna Pee Dee Belemnite). Do meracej sekvencie je nutné okrem vzoriek zaradiť aj štandardy so známou δ hodnotou. Po meraní treba určiť δ hodnotu pracovného štandardu (referenčného plynu) a kalibrovať ho voči známym štandardom. Treba použiť primárny štandard na určenie δ hodnoty referenčného plynu.

Štandard on off testy

Pred meraním je nutné vykonať tzv. standard on off testy (zero enrichment testy), jedná sa o meranie izotopového pomeru referenčného plynu CO_2. Štandardná odchýlka desiatich referenčných píkov musí byť menšia ako 0,05 ‰ – tzv. Interná chyba.

Karbonáty – meranie $^{13}C/^{12}C$ - Flash HT

Metodika meraní izotopov $^{13}C/^{12}C$ vo vzorkách karbonátov pomocou periférie Flash HT 2000

Príprava vzorky

1) Je nevyhnutné homogenizovať vzorky do práškovej formy (rovnako aj štandardy musia byť v práškovej forme)
2) Navažovanie vzorky závisí od percenta riedenia referenčným plynom, ktoré sa použije v ConFlo IV periférii a teda aj od prietoku nosného plynu (hélia). (Napr. pri prietoku nosného plynu 85 ml/min a riedení 80% približné množstvo uhlíka v jednej navážke musí podľa stochiometrického zloženia vzorky odpovedať 30µg.)
3) Vzorky sa merajú minimálne v trojiciach, do sekvencie sa vkladá kontrolný štandard a na začiatok a koniec kalibračný štandard. Balené sú do cínových kapsúl.
4) Nevýhodou Flash HT je, že neumožňuje súčasné meranie izotopov C a O. Zmena aplikácie si vyžaduje zmenu reakčných kolón.

Špecifické nastavenia periférie Flash HT 2000

1. Nastavenia pre aplikáciu C, N analýz: prietok nosného plynu 100 ml/min, prietok referenčného plynu 150 ml/min. Teplota pravého reaktora 1020°C Teplota piecky 40 °C.
2. Na teplote 900°C treba vykonať Leak test. Sledovať hladinu Ar tiež ako kontrolu netesností.
3. Autosampler umožňuje automatické meranie 33 kapsúl.
4. Pred meraním treba vykonať standard on off testy, testujúce stabilitu signálu referenčného plynu na desiatich po sebe idúcich metódach merajúcich 10 referenčných píkov.δ(C < 0,05 ‰)
5. Princíp merania spočíva v spálení vzorky pri vysokej teplote (1020°C) za prístupu kyslíka. Vzorka zhorí za vzniku plynov CO_2, ktorý potom prechádza cez separačnú kolonu,aby sa oddelil od prípadných iných plynných zmesí a cez univerzálny interface ConFlo IV sa riedi v nastavenom pomere s nosným plynom He. Metóda merania je koncipovaná na púštanie referenčného plynu, kým dochádza k spáleniu a preprave meraného plynu az do MS. Potom sa na spektre ukáže meraný pík, ktorý sa vzťahuje voči referenčnému píku.

Karbonáty – meranie $^{18}O/^{16}O$ Flash HT

Metodika meraní izotopov $^{18}O/^{16}O$ vo vzorkách karbonátov pomocou periférie Flash HT 2000

Príprava vzorky

1) Je nevyhnutné homogenizovať vzorky do práškovej formy (rovnako aj štandardy musia byť v práškovej forme)
2) Navažovanie vzorky závisí od percenta riedenia referenčným plynom, ktoré sa použije v ConFlo IV periférii a teda aj od prietoku nosného plynu (hélia).
3) Vzorky sa merajú minimálne v trojiciach, do sekvencie sa vkladá kontrolný štandard a na začiatok a koniec kalibračný štandard. Balené sú do strieborných kapsúl tak, aby sa minimalizoval príspevok vzduchu do merania. Z tohto dôvodu je nutné na začiatok sekvencie zaradiť aj tzv. blank (prázdnu kapsulu) aby sa vyhodnotil príspevok vz
4) Nevýhodou Flash HT je, že neumožňuje súčasné meranie izotopov C a O. Zmena aplikácie si vyžaduje zmenu reakčných kolón.

Špecifické nastavenia periférie Flash HT 2000

1. Nastavenia pre aplikáciu C, N analýz: prietok nosného plynu 100 ml/min, prietok referenčného plynu 150 ml/min. Teplota pravého reaktora 1020°C Teplota piecky 40 °C.
2. Na teplote 900°C treba vykonať Leak test. Sledovať hladinu Ar tiež ako kontrolu netesností.
3. Autosampler umožňuje automatické meranie 33 kapsúl.
4. Pred meraním treba vykonať standard on off testy, testujúce stabilitu signálu referenčného plynu na desiatich po sebe idúcich metódach merajúcich 10 referenčných píkov. (δ C < 0,05 ‰)
5. Princíp merania spočíva v spálení vzorky pri vysokej teplote (1020°C) za prístupu kyslíka. Vzorka zhorí za vzniku plynov CO_2, ktorý potom prechádza cez separačnú kolonu,aby sa oddelil od prípadných iných plynných zmesí a cez univerzálny interface ConFlo IV sa riedi v nastavenom pomere s nosným plynom He. Metóda merania je koncipovaná na púštanie referenčného plynu, kým dochádza k spáleniu a preprave meraného plynu az do MS. Potom sa na spektre ukáže meraný pík, ktorý sa vzťahuje voči referenčnému píku.

Dusičnany – meranie $^{15}N/^{14}N$

Metodika meraní izotopov $^{15}N/^{14}N$ vo vzorkách karbonátov pomocou periférie GasBench

- Pre každé meranie sa odoberá odpovedajúce množstvo 500 ml fliaš roztoku s predpripravenou bakteriálnou kultúrou (pseudomonas chloroaphis)
- Roztok sa otestuje lakmusovymi papierikmi na nitrát-nitritový test, či roztok neobsahuje nitráty
- Z roztoku sa pripraví koncentrát, ktorým sa nechá 2 hodiny prebublávať plynný dusík
- Do každej vialky sa napipetujú 2 ml koncentrátu, uzavrie sa prepichovateľným septom
- 10 minútové plnenie vialiek heliom
- každá vzorka sa testuje na obsah nitrátov a upravuje sa redestilovanou vodou na koncentráciu cca 15 ml/l
- 1 ml vodnej vzorky alebo aj štandardov sa nastrekne injekčnou striekačkou do vialky s roztokom baktérií
- vzorkovnica sa s vialkami sa ohrieva min. 2 max. 3 noci
- pred samotným meraním sa usmrcujú baktérie pridaní 100 µl 10M NaOH a vložením vialky na cca 4 min do ultrazvukového kúpela

– príprava sekvencie merania a spustenie merania preplachovaním vialiek čistým He

Sírany - príprava a meranie izotopového zloženia síranov z vody

Sulfát rozpustený vo vode – je potrebné také množstvo vody aby obsahovalo dostatočné množstvo síranu, najlepšie 200 mg a viac - sa za horúca zráža zo vzorky vody okyslenej HCl chloridom bárnatým. Vzniknutý baryt sa po viacnásobom premytí a následom vysušení pdelí na ďalšie spracovanie.

Príprava $^{18}O/^{16}O$ z barytu

Baryt sa rozkladá vysokoteplotnou redukciou vo vákuu pomocou grafitu (Rafter 1967) podľa reakcie:

$$BaSO_4 + 2C = BaS + 2CO_2$$

Postup:
Asi 50 mg barytu sa zmieša so spektrograficky čistým uhlíkom v pomere 1:1 a rozotrie sa v achátovej miske. Zmes sa vloží do platinovej lodičky a zahreje sa odporovou metódou najprv na teplotu 500°C a po dosiahnutí stabilného vákua na teplotu 1100°C. Pretože pri zahrievaní dochádza k spätnej redukcii CO_2 na CO reakciou s grafitom, uvoľnená zmes CO_2+CO sa odvedie do reakčnej ampuly s medenými elektródami chladenej kvapalným dusíkom. Elektrickým výbojom medzi elektródami dochádza k oxidácii CO na CO_2 podľa reakcie:

$$2CO = CO_2 + C$$

Na elimináciu izotopovej frakcionácie kyslíka medzi CO_2 a SiO_2 je aplikovaný vnútorný elektrický ohrev kremennej reakčnej trubice ponorenej v kvapalnom dusíku (Sakai & Krouse 1971). Získaný CO_2 sa zataví do sklenenej kapiláry a je pripravený pre meranie.
Izotopové pomery sú vyjadrené v ‰ pomocou konvenčnej □ -notácie a prepočítané vzhľadom k medzinárodnému štandardu V-SMOW, alebo PDB
.

Príprava $^{34}S/^{32}S$ z barytu

Sulfát sa redukuje podľa reakcie (Harrison & Thode 1957):

$$SO_4^{2-} + 8J + 10H^+ = H_2S + H_2O + 4J_2$$

Postup:
200 mg sulfátu sa pri teplote 20 °C rozpúšťa v 50 ml roztoku, ktorý sa skladá z kyseliny fosfornej H_3PO_2 (1 mol.l^{-1}), jódovodíka HJ (2 mol.l^{-1}) a kyseliny chlórovodíkovej HCl (0,8 mol.l^{-1}). Vznikajúci sulfán sa odvádza prúdom dusíka do ďalšej reakčnej nádoby, kde sa pohlcuje v roztoku octanu zinočnatého (2 ml na 1 l roztoku) za vzniku ZnS (Grinenko et al. 1969).
Získaný ZnS sa oxiduje na SO_2 vo vákuu pri teplote 700°C pomocou CuO (Robinson – Kusakabe, 1975), Získaný CO_2 sa zataví do sklenenej kapiláry a je pripravený pre meranie. Izotopové pomery sú vyjadrené v ‰ pomocou konvenčnej □ -notácie a prepočítané vzhľadom k medzinárodnému štandardu V-CDT.

Použitá literatúra

Benson, S., Lennard, C., Maynard, P. Forensic applications of isotope ratio mass spectrometry - A review. In Forensic science International. 2006, vol. 157, pp. 1-22

ConFlo IV, Operating Manual, Revision A – 122 4730, 2007 Thermo Fisher Scientific Inc.

Costinel, D., Grecu, V.V., Vremera, R. et al. Stable oxygen and hydrogen isotoper measurement by CF-IRMS with applications in hydrology studies. In Journal of Physics: Conference Series, 2009, vol. 182

DELTA V Plus, Operating Manual, Revision A – 118 4270, 2005 Thermo Electron Corporation

GasBench II operationg manual, Revision A - 1118343, 2009 Thermo Fisher Scientific Inc.

Grinenko, V.,A., Grinenko, L., N., Zagrjažskaja, G. D. 1969: Kinetičeskij izotopnyj effekt pri vysokotemperaturnom vosstanovleniji suľfatov. Geochimija 4,

Harrison, A. G. & Thode, H. G. 1957: The kinetic isotope effects in the chemical reduction of sulphate. Trans. Faraday Soc. 53, 12, 1648-1651.

Organic Elemental Analysis, Flash HT, Elemental Analyzer, User's guide, Revision E September 2009 Thermo Fisher Scientific Inc.

Rafter TA (1967) Oxygen isotopic composition of sulhates. Part I, A method for the extraction of oxygen and its quantitative conversion to carbon dioxide for isotope ratio measurements. New Zealand J. Sci. 10, 493-510.

Robinson, B. W. & Kusakabe, M. 1975: Quantitative preparation of sulfur dioxide, for $^{34}S/^{32}S$ analyses, from sulfides by combustion with cuprous oxide. Anal. Chem. 47, 1179-1181.

Sakai, H. & Krouse, H.R. 1971: Elimination of memory effects in $^{18}O/^{16}O$ determinations in sulphates. Earth Planet. Sci. Letters 11, 369-373.