

# Kontrollierbare Isotopenfraktionierung bei Massenspektrometern mit thermischer Ionisierung

E. H. Hebeda

Z.W.O. Laboratorium voor Isotopen-Geologie, Amsterdam

Z. Naturforsch. **35a**, 24–28 (1980); eingegangen am 30. November, 1979

Herrn Prof. Dr. H. Hintenberger zum 70. Geburtstag gewidmet

*Controllable Isotope Fractionation with Thermal Ionisation Mass-Spectrometers*

Isotopic ratios measured with thermal ionisation mass-spectrometers are biased by fractionation effects. A sample must therefore be analyzed according to the same procedures as applied for the analysis of the standard reference material. A comparison of the behaviour of the sample with that of the standard can then be used as a criterion whether the analytical results are acceptable or not. In this way it is possible to obtain reproducibilities similar to those for elements where the fractionation can be determined by an internal standard. This procedure of controlled fractionation is demonstrated by means of the  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios measured on geological samples and the SRM 987 standard.

## Einleitung

Die mittels thermischer Oberflächenionisierung von Feststoffen bestimmten Isotopenhäufigkeiten sind, selbst wenn sie mit einem „idealen“ Massenspektrometer gemessen werden, nicht frei von systematischen Verfälschungen. Hierfür sind vor allem Fraktionierungseffekte bei der Verdampfung und Ionisierung der Probe in der Ionenquelle verantwortlich. Aber auch bei der chemischen Aufarbeitung der Probe [1] können systematische Verschiebungen der Isotopenverhältnisse auftreten.

## Fraktionierung

Die Isotopenfraktionierung in Einbandquellen [2] kann durch die Raleigh-Gleichung beschrieben werden. Bei neueren Präzisionsmessungen [3] gibt man einem massenabhängigen Exponentialgesetz den Vorzug. Das von Kanno [4] für Mehrfachbändchenquellen vorgeschlagene Modell nimmt Verdampfung sowohl von Molekülen als auch Atomen gemäß der Langmuir-Formel bei zeitlich konstanter Dampfzusammensetzung an. Moore und Mitarbeiter [5] konnten vom Kanno-Modell abweichendes Fraktionsierungsverhalten durch zeitlich variable Dampfzusammensetzung erklären.

Reprint requests to Dr. E. H. Hebeda, De Boelelaan 1085, 1081 HV Amsterdam.

## Parameter

Folgende Parameter haben Einfluß auf die Fraktionierung: Die Temperatur bei der die Proben verdampft werden und die Temperatur des Ionisierungsbändchens [5], der Probenaufheizplan, der Zeitpunkt und die Art der Datenaufnahme, die chemische Verbindung, Probengröße [6, 7] und Probenreinheit [6, 8, 9–11] und schließlich das Laden der Proben auf die Bändchen mit eventueller nachträglicher Umsetzung [10, 12] und Kristallisation [13].

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, ist die strikte Konstanthaltung aller Parameter notwendig, denn nur dann werden sich die Proben im Massenspektrometer genau so verhalten wie die Standardproben. Ein Fehlverhalten einer Probe ist meistens auf Probenverunreinigung oder auf falsches Laden zurückzuführen. Ganz allgemein kann dazu gesagt werden, daß eine vermeintliche Einsparung an Aufwand bei der chemischen Probenzubereitung später bei der massenspektrometrischen Analyse mit Ungenauigkeit bezahlt werden muß.

## Beispiel

Als Beispiel für eine parameterkontrollierte Analysentechnik sollen die Ergebnisse einer Meßreihe von Strontium geologischer Proben und des SRM 987-Standards dienen. Strontium wurde deshalb gewählt, weil hier eine Aussage über die Fraktionierung durch das in der Natur unveränderliche  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis möglich ist.

0340-4811 / 80 / 0100-0024 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

## Apparatur

Die Messungen wurden mit einem magnetischen Sektorfeldmassenspektrometer [14] ausgeführt (Ablenkwinkel  $90^\circ$ , Ablenkradius 30,5 cm). Bei allen Analysen war der Beitrag der Masse 88 zur Intensität der Masse 87 im Verhältnis zur Intensität der Masse 88 geringer als  $10^{-5}$ . Der Ionenstromnachweis geschah mit einem Faradayauffänger, einem Schwingkondensatorverstärker [15] und einem Digitalvoltmeter [16]. Der Ableitwiderstand betrug  $10^{11}$  Ohm. Der Analysenablauf, die Magnetfeldansteuerung, die Aufnahme und die Auswertung der Daten wurden von einem Rechner [17] im „real time“ Betrieb besorgt.

## Analysenablauf

Auf die beiden Rheniumprobenbändchen der Dreibandquelle wird von den geologischen und den Standardproben je  $1\text{ }\mu\text{g}$  Strontiumnitrat in wäßriger Lösung aufgebracht und unter der Wärmelampe und einem Strom durch die Bändchen getrocknet. Nach völliger Trockenheit werden die Bändchen einige Sekunden lang an Luft bei Rotglut geglüht.

Die Temperatur des Ionisierungsbandes wird innerhalb einer Minute auf  $1600^\circ\text{C}$  eingestellt, und danach werden die Probenbändchen langsam so hochgeregt, daß eine allmählich steigende Strontiumionenemission auftritt. Der Sollwert des  $^{88}\text{Sr}^+$ -Stromes ( $1,5 \cdot 10^{-11}$  A) muß nach 30 Minuten erreicht sein. Zu diesem Zeitpunkt wird mit der Datenauf-

nahme begonnen, wobei vorher die Nulllinie für alle Verstärkerbereiche gemessen wird und alle Einstellungen des Massenspektrometers kontrolliert werden. Das Massenspektrometer wird auf die gewählten Massen durch eine sprungweise Änderung des Magnetfeldes eingestellt. Die Wartezeit auf einer Masse vor der eigentlichen Datenaufnahme beträgt 10 Sekunden und die Integrationszeit des Ionenstroms 20 Sekunden. Der gesamte Analysenablauf (Fig. 1) ist symmetrisch aufgebaut und in Gruppen aufgegliedert, in denen jeweils nur ein Isotopenverhältnis gemessen wird. In der ersten und letzten Gruppe wird das  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis bestimmt ( $5 \times$  Masse 86 und  $4 \times$  Masse 88). In der zweiten und vierten Gruppe ( $2 \times$  Masse 86 und  $1 \times$  Masse 85) wird das  $^{85}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis analysiert, um für einen eventuellen Rubidiumbeitrag korrigieren zu können. In der mittleren Gruppe ( $9 \times$  Masse 86 und  $8 \times$  Masse 87) wird das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis gemessen.

Bei einer Isotopenverdünnungsanalyse wird letztere in zwei Gruppen ( $5 \times$  Masse 86 und  $4 \times$  Masse 87) aufgeteilt und dazwischen werden noch weitere Gruppen ( $2 \times$  Masse 86 und  $1 \times$  Masse 85), ( $9 \times$  Masse 86 und  $8 \times$  Masse 84) und ( $2 \times$  Masse 86 und  $1 \times$  Masse 85) eingeschoben. Vor dem Beginn jeder Gruppe wird die richtige Magnetfeldeinstellung manuell kontrolliert.

Die Isotopenverhältnisse werden durch lineare Interpolation (Fig. 2) ermittelt. Auf diese Weise können bei einem nichtlinearen Ionenstromverlauf systematische Fehler der linearen Interpolation auf einfache Weise praktisch ausgeschlossen werden.

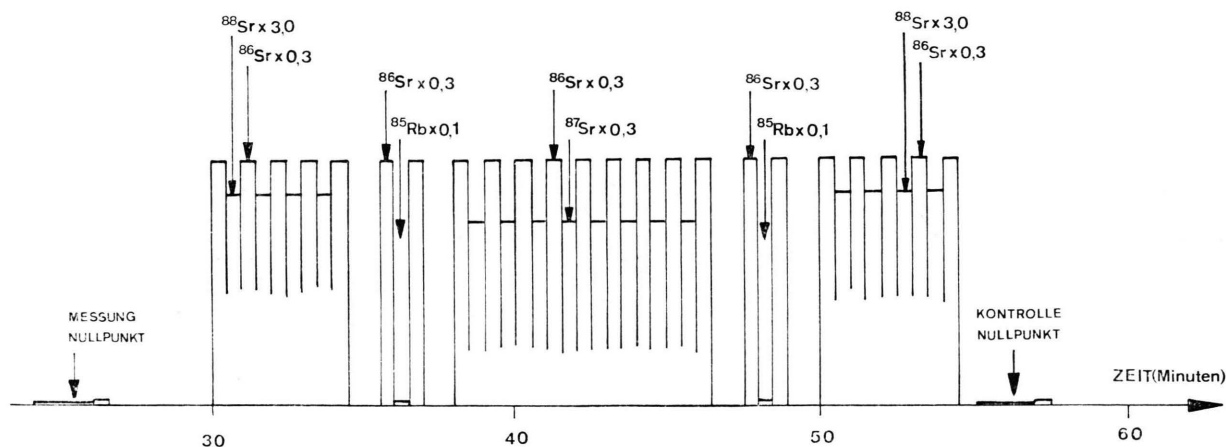


Fig. 1. Schematischer Verlauf einer Strontiumanalyse.

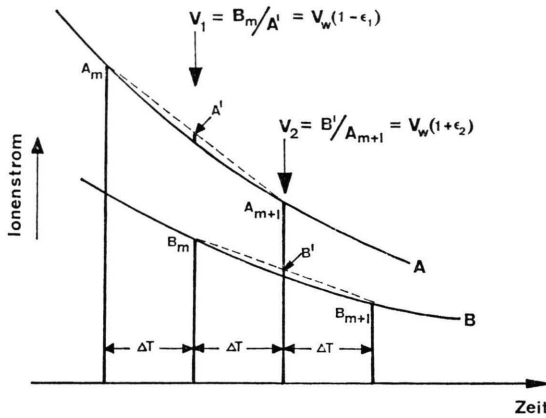


Fig. 2. Interpolationsschema. Die Kurven A und B geben den Intensitätsverlauf des Referenzisotops ( $^{86}\text{Sr}$ ) und eines anderen Strontiumisotops wieder. Das Zeitintervall,  $\Delta T$ , ist für beide Massen gleich. Das erste Verhältnis  $V_1$  wird bei einer linearen Interpolation um den Faktor  $(1 - \epsilon_1)$  vom wahren Verhältnis  $V_w$  abweichen, und das zweite Verhältnis  $V_2$  um den Faktor  $(1 + \epsilon_2)$ , da die interpolierten Intensitäten  $A'$  und  $B'$  etwas zu groß berechnet werden. Bei einem nicht allzu steilen Abfall oder Anstieg gilt  $\epsilon_1 \sim \epsilon_2$ , so daß der Mittelwert der beiden Verhältnisse  $V_1$  und  $V_2$  eine sehr gute Näherung für das wahre Isotopenverhältnis  $V_w$  darstellt.

## Ergebnisse

Die in Fig. 3 gezeigten Ergebnisse wurden unter Routinebedingungen im Labor über einen Zeitraum von ungefähr neun Monaten verteilt erhalten.

Das obere Diagramm gibt die auf das  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis von 8,3752 normierten  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse des Strontiumkarbonatstandards SRM 987 wieder. Dieser wurde zur Kontrolle regelmäßig zwischen den gewöhnlichen Analysen gemessen.

Auf dem unteren Diagramm sind die  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse aller Analysen aufgetragen; geologische Proben (●), Proben, die in einer Isotopenverdünnungsanalyse gemessen wurden (★) und der SRM 987-Standard (▼). Von den insgesamt 93 Analysenergebnissen wurden nur fünf Punkte (○) bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt. Für jeden dieser Punkte gibt es eine Erklärung für das abweichende Verhalten. So ist Punkt 2 dadurch zustande gekommen, daß nach Ablauf der vorgeschriebenen Analyse zu Testzwecken noch einmal ein vollständiger Analysenablauf vorgenommen wurde. Der Punkt

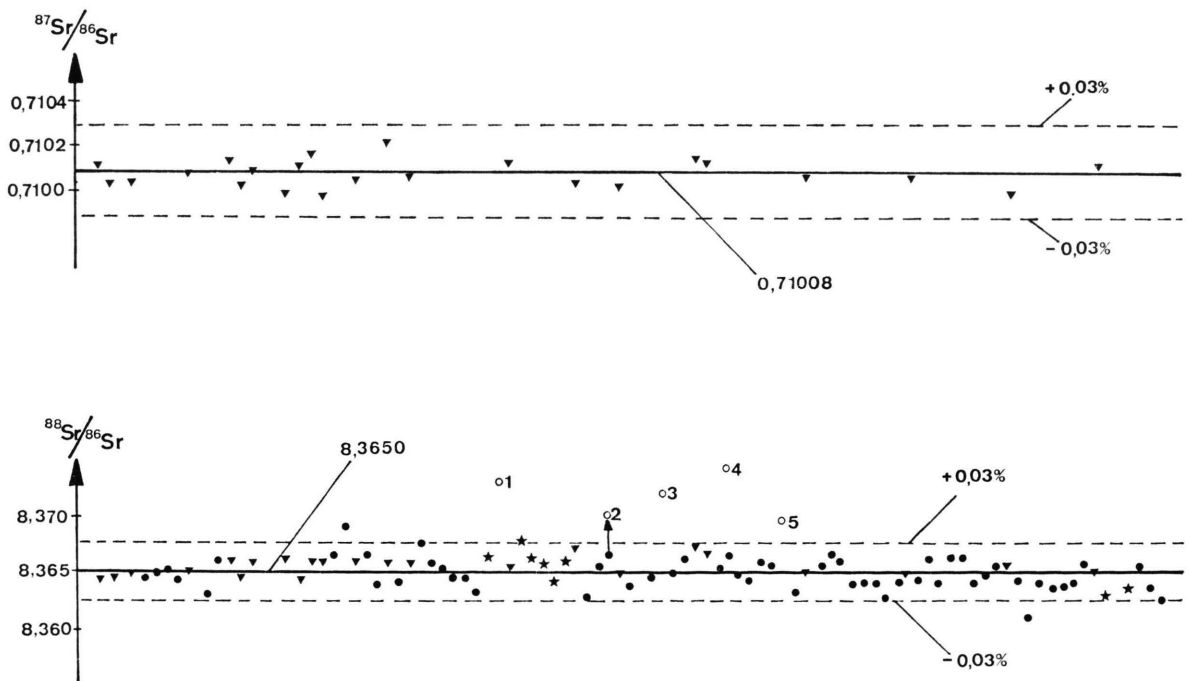


Fig. 3. Erhaltene Meßwerte, verteilt über neun Monate. Das obere Diagramm zeigt die normierten  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse für den SRM 987 Standard, das untere die gemessenen  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse: ● geologische Probe, ★ geologische Proben mit Isotopenverdünnung gemessen, ▼ SRM 987 Standard, ○ geologische Proben, siehe Text.

stellt somit eine gewöhnliche Analyse dar, bei der lediglich der Zeitpunkt der Datenaufnahme um die Dauer einer Analyse hinausgeschoben ist. Durch das Fortschreiten der Fraktionierung liegt er daher über dem Erwartungswert. In der Abbildung sind die beiden Punkte mit einem Pfeil verbunden. Bei den Punkten 1, 3, 4 und 5 war die chemische Bereitung der Proben nicht nach Vorschrift. Im Massenspektrometer zeigten sie ein abnormales Verhalten: sie enthielten sehr viel Natrium und Kalium, auch gelang es nicht, den Rubidiumuntergrund wie üblich innerhalb von 30 Minuten wegzuheizen. Darüber hinaus war bei Probe 5 ein stabiler Ionenstrom nur zu erreichen, nachdem die Heizung der Probenbändchen abgeschaltet und die Temperatur des Ionisierungsbändchens erhöht worden war.

Aus Fig. 3 wird deutlich, daß durch Konstanthaltung aller Analysenparameter Isotopenverhältnisse geringer Streuung erhalten werden können. Von den verbleibenden 88 Meßpunkten zeigen nur zwei eine größere relative Abweichung als 0,03% vom Mittelwert. Es ist durchaus möglich, eine relative externe Präzision auf dem Niveau von einem Sigma von  $\pm 0,017\%$  zu erzielen.

Die Meßergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Der Mittelwert für das  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis aller 65 geologischen Proben beträgt  $8,3648 \pm 0,0015$  (alle aufgeführten Fehlerintervalle beziehen sich auf  $1\sigma$ ). Dieser Wert ist innerhalb des Fehlerintervalls nicht zu unterscheiden von dem Wert von  $8,3655 \pm 0,0008$ , der sich ergibt, wenn die Werte der 23 Standardmessungen gemittelt werden. Alle 88 Punkte für Proben und Standard zusammen ergeben einen Mittelwert von  $8,3650 \pm 0,0014$ .

Man kann unter der Annahme, daß der wahre Wert für das  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis 8,3752 ist und daß die Fraktionierung proportional zum Massenunterschied ist, aus dem Mittelwert aller geologischen Proben von 8,3648 einen Fraktionierungsfaktor pro

Tabelle 1.

Mittelwert	$^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ *	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ *
Geologische Proben ( $N = 65$ )	$8,3648 \pm 0,0015$	
SRM 987-Standard ( $N = 23$ )	$8,3655 \pm 0,0008$	$0,70967 \pm 0,00007$
Alle Analysen ( $N = 88$ )	$8,3650 \pm 0,0014$	
Normiertes $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis des SRM 987-Standards ( $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8,3752$ )		
	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	
Normiert über den Mittelwert der geologischen Proben	$0,71011 \pm 0,00027$ *	
Pro Standardanalyse normiert	$0,71008 \pm 0,00006$ *	
Spezifikation vom National Bureau of Standards NBS	$0,71014 \pm 0,00020$ (95%)	

\* Fehlerintervalle  $1\sigma$ .

Masseneinheit berechnen. Hiermit korrigiert ergibt der Mittelwert des  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisses für den Standard von 0,70967 einen wahren Wert für dieses Isotopenverhältnis von 0,71011. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem vom NBS spezifizierten absoluten Wert von 0,71014 und dem Wert von 0,71008, den man erhält, wenn das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis einer Analyse mit Hilfe des gemessenen  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisses der gleichen Analyse für die Fraktionierung korrigiert wird.

### Danksagung

An dieser Stelle sei Herrn B. Voorhorst für die sorgfältige Durchführung der meisten massenspektrometrischen Analysen besonders gedankt. Der Niederländischen Organisation für reine wissenschaftliche Forschung (Z. W. O.) gilt mein Dank für die finanzielle Ermöglichung der Arbeit.

- [1] W. A. Russel and D. A. Papanastassiou, *Anal. Chem.* **50**, 1151 (1978).
- [2] A. Eberhardt, R. Delwiche, and J. Geiss, *Z. Naturforsch.* **19a**, 736 (1964).
- [3] W. A. Russel, D. A. Papanastassiou, and T. A. Tombrello, *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 1075 (1978).
- [4] H. Kanno, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44**, 1808 (1971).
- [5] L. J. Moore, E. F. Heald, and J. J. Filliben, *Proc. 7th Int. Mass Spectrometry Conf. Florence 1976* (ed. N.R. Daly) Heyden & Son, London 1978, p. 448–474.
- [6] I. L. Barnes, E. L. Garner, J. W. Gramlich, L. A. Machlan, J. R. Moody, L. J. Moore, T. J. Murphy,

and W. R. Shields, *Proc. Fourth Lunar Sci. Conf., Geochim. Cosmochim. Acta, Suppl. 4, Vol. 2*, 1197 (1973).

- [7] E. L. Garner, L. A. Machlan, and I. L. Barnes, *Proc. Lunar Sci. Conf. 6th, Geochim. Cosmochim. Acta, Suppl. 6, Vol. 2*, 1845 (1975).
- [8] W. R. Shields, E. L. Garner, C. E. Hedge, and S. S. Goldich, *J. Geophys. Res.* **68**, 2331 (1968).
- [9] R. J. Pankhurst and R. K. O'Nions, *Chem. Geol.* **12**, 127 (1973).

- [10] I. L. Barnes, T. J. Murphy, J. W. Gramlich, and R. W. Shields, *Anal. Chem.* **45**, 1881 (1973).
- [11] K. G. Heumann, E. Kubassek, W. Schwabenbauer, and I. Stadler, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **297**, 35 (1979).
- [12] P. de Bièvre, *Proc. 7th Int. Mass Spectrometry Conf. Florence 1976* (ed. N. R. Daly) Heyden & Son, London 1978, p. 395—447.
- [13] K. G. Heumann, Vortrag beim Anwendertreffen „Isotopenverhältnismessungen an Feststoffen“, Bremen 1976.
- [14] SS-1290, Teledyne Isotopes, gebaut von R. W. Shields.
- [15] Cary 401 MR.
- [16] Model 5020, Prema GmbH, Mainz.
- [17] 2100 A, Hewlett-Packard.