

Duraylı İzotop Oranı Kütle Spektrometresi Laboratuvarı (DİL)



Suların duraylı izotop bileşimleri, suların kökenleri, yeraltında geçirdikleri fiziko-kimyasal süreçler ve bölgesel akım yönleri gibi konuların araştırılmasında iz sürücü parametreler olarak kullanılmaktadır.

Merkez Laboratuvarı'nda sularda $\delta^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ve $\delta^2\text{H}/^1\text{H}$ izotop oranı tayini, ThermoFinnigan DeltaPlusXP Kütle Spektrometresi – Gas Bench sistemi ile yapılmaktadır.

TEMEL PRENSİPLER

İzotoplar, aynı elemente ait oldukları halde çekirdeklerindeki nötron sayılarının değişik olması nedeniyle atomik ağırlıkları farklı olan atomlardır. Doğada İzotoplar Duraylı ve Radyoaktif olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Duraylı izotopların doğadaki derişimleri izotopik ayrışma yolu ile kontrol edilmektedir. İzotopik ayrışma, çeşitli fiziko-kimyasal süreçler sırasında izotopların farklı moleküler bileşikler (CO_2 – H_2O) veya farklı fazlar ($\text{H}_2\text{O}_{\text{su}}$ – $\text{H}_2\text{O}_{\text{buhar}}$) arasındaki dağılımıdır.

Suyun yapısını oluşturan oksijen elementinin 3, hidrojen elementinin de 2 adet duraylı izotopu bulunmaktadır (Tablo 1). Oksijen ve Hidrojen elementlerine ait ağır izotop/hafif izotop oranları ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ve $^2\text{H}/^1\text{H}$) birçok jeolojik veya hidrolojik çalışmada izleyici olarak kullanılmaktadır.

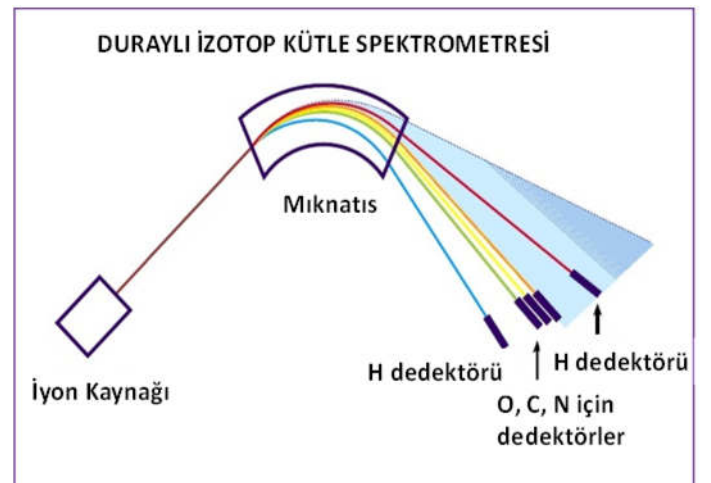
Laboratuvarımızda sularda oksijen ve hidrojen izotop oranı tayini analizleri ayrı testler olarak yapılmaktadır.

Tablo 1. Oksijen ve Hidrojen izotoplarının doğadaki bollukları.

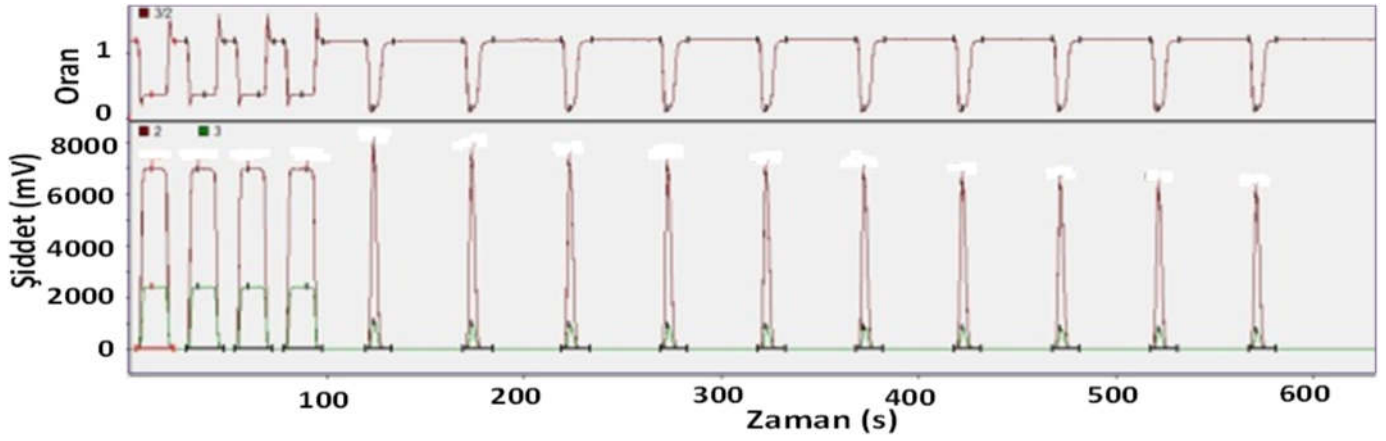
	Doğada bulunma oranı %	Sembol
Hidrojen	99.985	^1H
	0.015	^2H (D)
Oksijen	99.759	^{16}O
	0.037	^{17}O
	0.204	^{18}O

CİHAZIN ÖZELLİKLERİ

- Maksimum İvme Voltajı : 3 keV
- Maksimum Alan Kuvveti : 0.75 T
- Maksimum kütle/yük Oranı : 70
- Kütle Ayarı : Manyetik alan gücü değiştirilerek yapılmaktadır
- Vakum : 10^{-8} bar (giriş vanası kapalı); 10^{-6} bar (giriş vanası açık)
- Detektörler : Üçlü Toplayıcı Sistem + D ve H için iki detektör
- Amplifikatör Dinamik Aralığı : 50 V
- Ölçüm Hassasiyeti :
D/H : ± 2 (‰)
 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$: ± 0.2 (‰)



Şekil 1. Kütle Spektrometresi şematik diyagramı.



Şekil 2. Hidrojen izotop oranı analiz sonuç diyagramı.

ANALİZ YÖNTEMİ

Sularda $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ve $^2\text{H}/^1\text{H}$ izotop oranı analizi için kullanılan örnek miktarı 0.2 ml' dir. Sular her hangi bir ön kimyasal işleme tabi olmadan örnek şişelerine aktarılır ve özel kapaklar ile kapatılır. Ölçüm aşamasında ise, bu ışın bir manyetik alan (mıknatıs) tarafından kütle/yük oranlarına göre ayrıştırılarak detektör sistemi tarafından algılanır (Şekil 1). Amplifikatör sistemi de bu sinyalleri işleyerek hesaplama birimine gönderir. Her örnek için 4 veya 5 adet referans gaz ve 10 adet örnek gaz piki grafikler halinde elde edilip örnekler için gerçek izotopik değer hesaplanmasında kullanılır (Şekil 2).

Analizlerin ilk aşamasında, su numuneleri cihazın otomatik örnekleyicisine yerleştirilir ve ilgili gaz karışımları ile dengeye girmesi beklenir. Numuneler daha sonra örneklemme iğnesi vasıtası ile Gas Bench sistemine gaz fazında giriş yapar ve bir takım saflaştırma aşamalarından sonra kütle spektrometresine He taşıyıcı gazı içerisinde, Oksijen ve Hidrojen deneyleri için ilgili referans gazları ile birlikte gönderilir. Burada gaz moleküllerinin bir iyon kaynağı tarafından üretilen elektronlarla çarpışmasıyla ortaya çıkan iyonlar yüksek voltaja hareketlendirilerek bir ışın oluştururlar.

ANALİZLERDE KULLANILAN GAZLAR

Taşıyıcı Gaz: Yüksek saflıkta He (5.0)

Suda $\delta^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ izotop analizi için

Dengeleme Gazı: He + % 0.3 CO_2 gaz karışımı

Referans Gaz: Yüksek saflıkta CO_2 gazı (4.5)

Suda $\delta^2\text{H}/^1\text{H}$ izotop analizi için

Dengeleme Gazı: He + % 2 H_2 gaz karışımı

Referans Gaz: Yüksek saflıkta H_2 gazı (4.5)

KULLANILAN STANDARTLAR

Sularda $\delta^{18}\text{O}$ ve $\delta^2\text{H}$ izotop tayini analizlerinde Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA) -Viyana tarafından temin edilen 3 farklı izotopik bileşime sahip uluslararası su standartları kullanılmaktadır. Bu standartlara ait izotopik bileşimler Tablo 2 'de sunulmaktadır.

Tablo 2. Uluslararası standartların izotopik bileşimleri (IAEA, Viyana).

STANDART	$\delta^{18}\text{O}$ [‰] _{VSMOW}	$\delta^2\text{H}$ [‰] _{VSMOW}
VSMOW	0 ± 0.02	0 ± 0.3
GISP	-24.76 ± 0.09	-189.5 ± 1.2
SLAP	-55.5 ± 0.02	-427.5 ± 0.3

VERİ ANALİZİ

Sularda $\delta^{18}\text{O}$ ve $\delta^2\text{H}$ izotop oranları, belli bir standardın bileşiminden olan sapmalar şeklinde δ parametresi ile ‰ olarak ifade edilmektedir.

$$\delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = \left[\left(\frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{örnek}}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{standart}}} - 1 \right) \right] \times 1000$$

$$\delta^2\text{H} (\text{‰}) = \left[\left(\frac{^2\text{H}/^1\text{H}_{\text{örnek}}}{^2\text{H}/^1\text{H}_{\text{standart}}} - 1 \right) \right] \times 1000$$

Su örneklerinin gerçek izotopik değerleri analiz sonucu elde edilen ham veriler kullanılarak her ölçüm setinde bulunan kalibrasyon standardı ile birlikte aşağıdaki formüle yerleştirilmekte ve uluslararası kalibrasyon standardı olarak kullanılan VSMOW' a göre hesaplanmaktadır. Her örnek seti içerisinde yer alan kontrol standardı ile analizlerin doğruluğu kontrol edilmektedir.

$$\delta_{\text{gerçekör.}} (\text{‰}) = \delta_{\text{ham değerör.}} + \delta_{\text{std}} + (\delta_{\text{ham değerör.}} \times \delta_{\text{std}}) / 1000$$

ULUSLARARASI YETERLİLİK TESTİ

Laboratuvarımız, 2011 yılında IAEA tarafından düzenlenen Sularda Duraylı İzotop Oranı Belirlenmesi konulu yeterlilik testine katılmış ve geçerli skoru almıştır.

Laboratuvar e-posta: mlabdil@metu.edu.tr