

Analytical methods in radiogenic isotope geochemistry

Analytik

```
graph TD; A[Analytik] --> B[Naßchemische Methoden]; A --> C[Instrumentelle Methoden]; B --> D["Probenaufschluß<br/>Einwiegen<br/>Spiken"]; B --> E["Trennmethoden<br/>z.B. Chromatographie"]; C --> F[RFA]; C --> G["Massen-<br/>spektrometrie"];
```

Naßchemische Methoden

Probenaufschluß
Einwiegen
Spiken

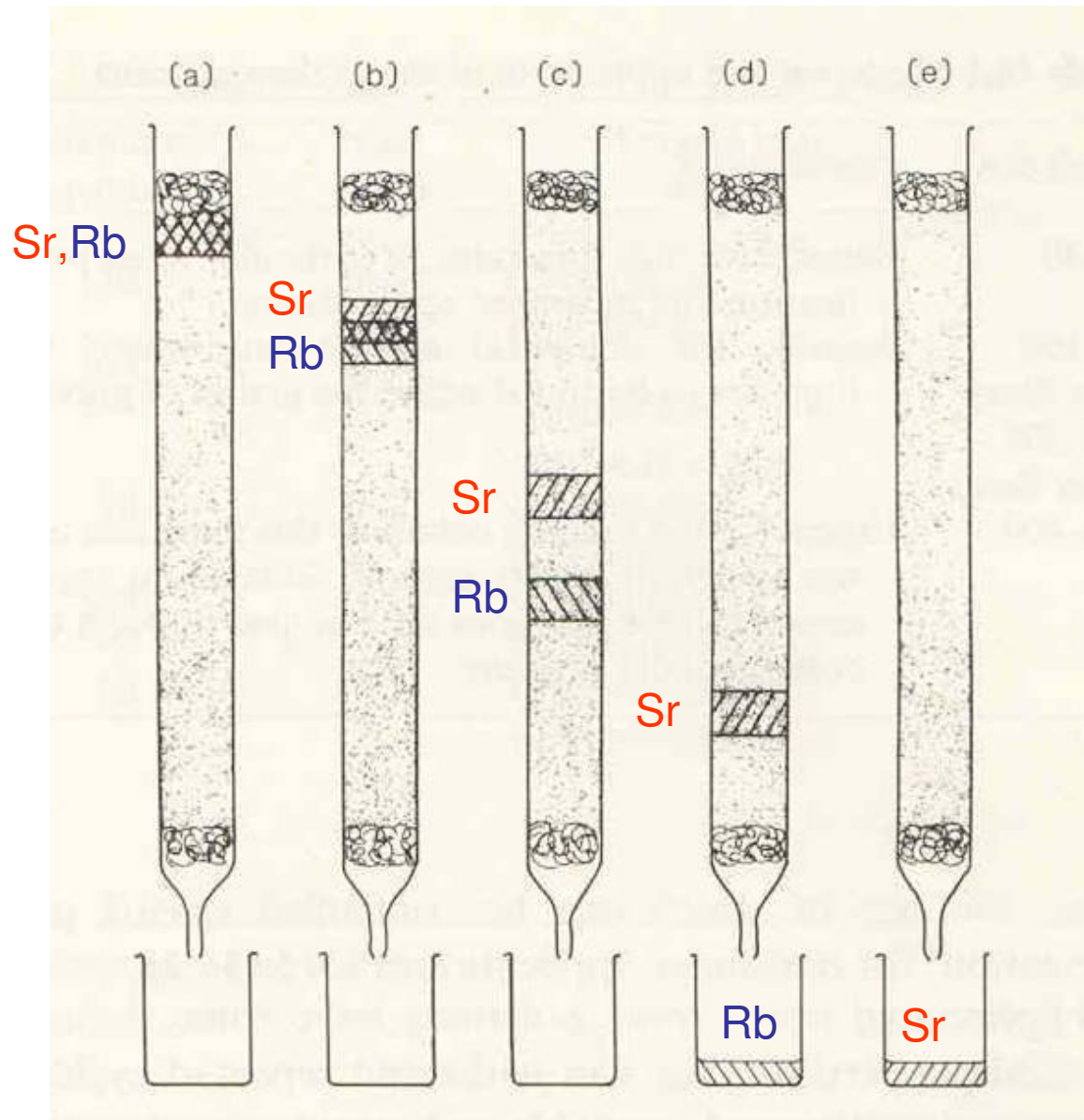
Trennmethoden
z.B. Chromatographie

Instrumentelle Methoden

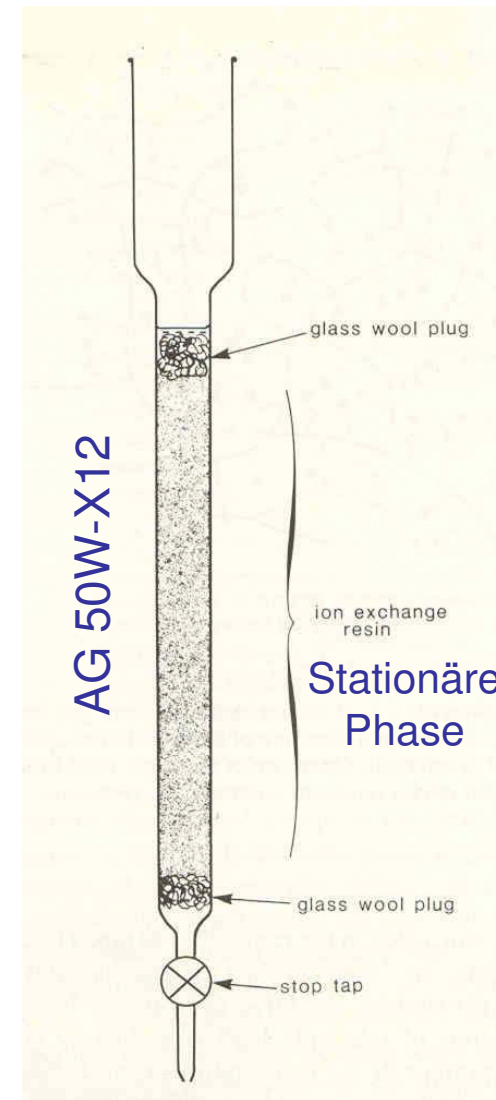
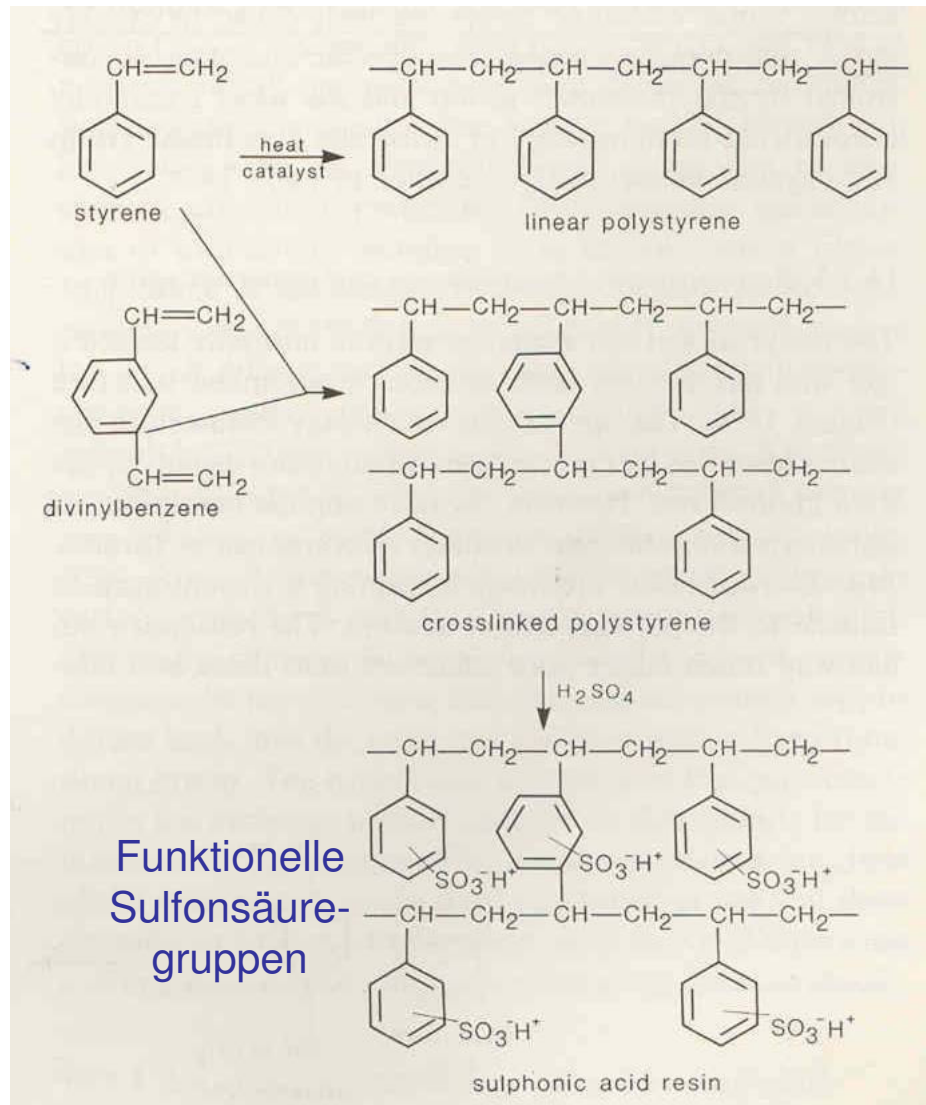
RFA

Massen-
spektrometrie

Ionenchromatographie



Ionen(austausch)chromatographie



Relative Selektivität verschiedener Gegen-Ionen

Counterion	Relative Selectivity for AG 50W-X8 Resin	Counterion	Relative Selectivity for AG 50W-X8 Resin
H ⁺	1.0	Fe ²⁺	2.55
Li ⁺	0.85	Zn ²⁺	2.7
Na ⁺	1.5	Co ²⁺	2.8
NH ₄ ⁺	1.95	Cu ²⁺	2.9
K ⁺	2.5	Cd ²⁺	2.95
Rb ⁺	2.6	Ni ²⁺	3.0
Cs ⁺	2.7	Ca ²⁺	3.9
Cu ⁺	5.3	Sr ²⁺	4.95
Ag ⁺	7.6	Hg ²⁺	7.2
Mn ²⁺	2.35	Pb ²⁺	7.5
Mg ²⁺	2.5	Ba ²⁺	8.7

Partikelgröße (Stationäre Phase)

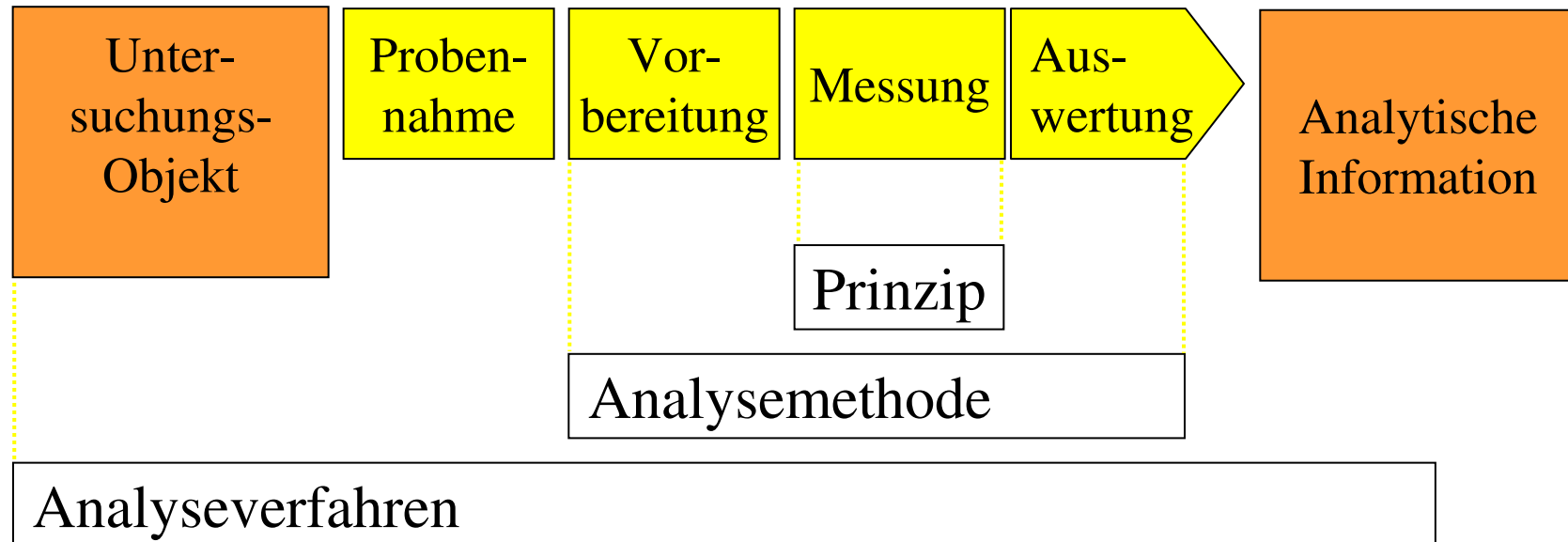
Wet Mesh

(U.S. Standard) 16 20 40 50 80 100 140 200 270 325 400

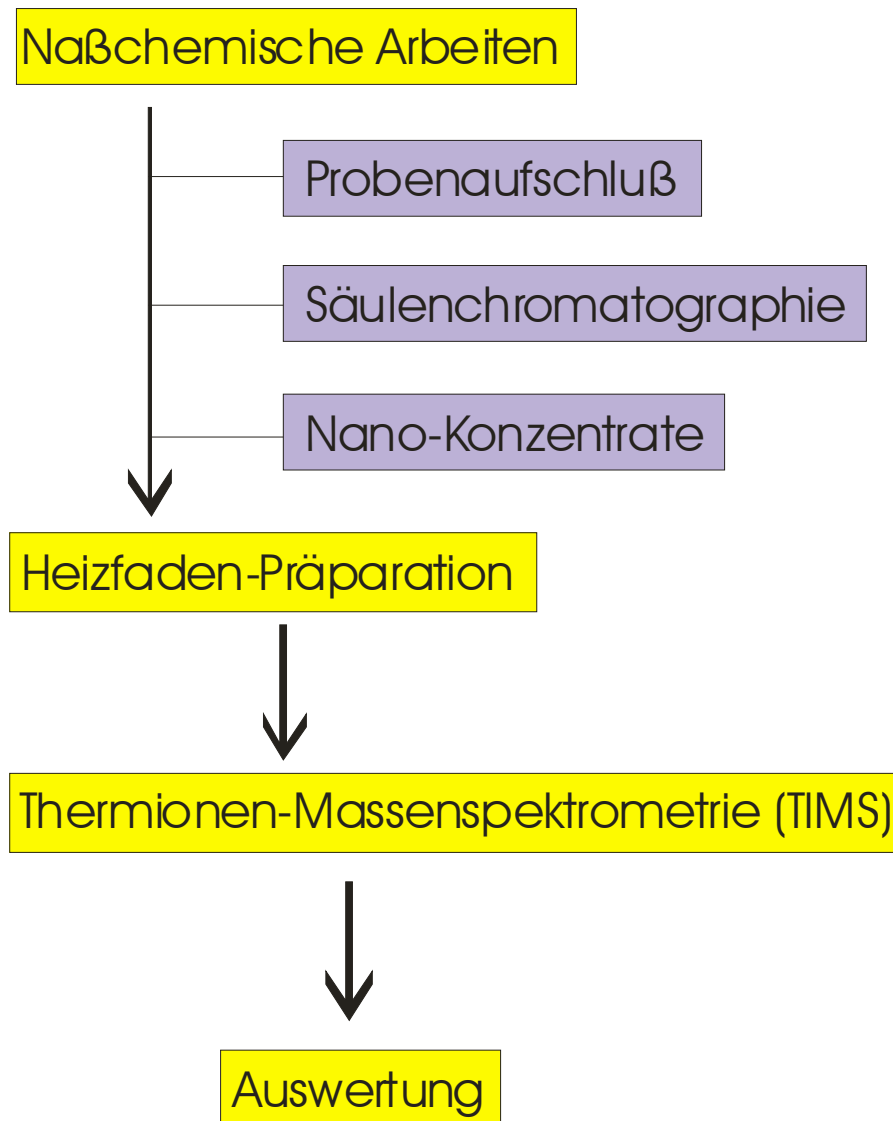
µm Diameter

(1 µm=0.001msm) 1,180 850 425 300 180 150 106 75 53 45 38

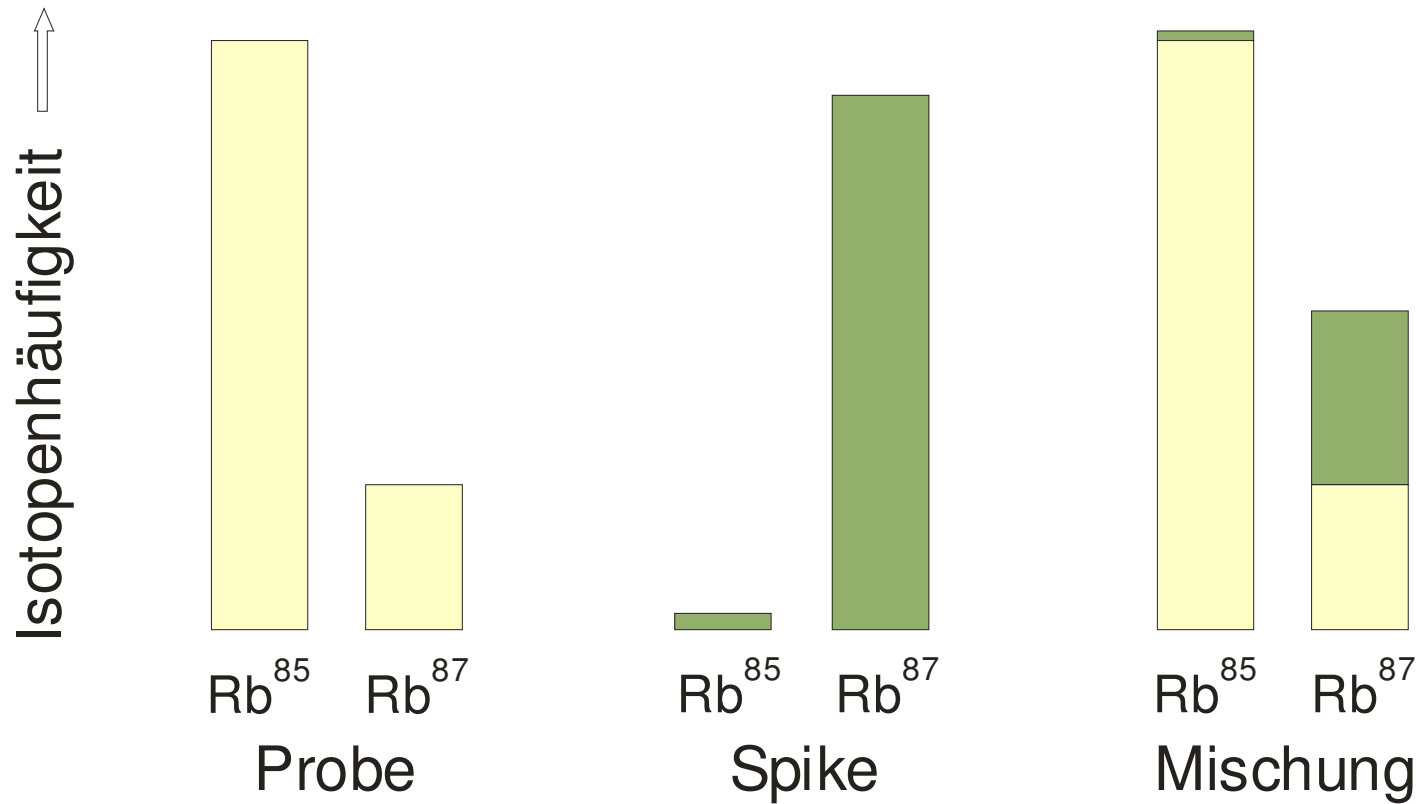
Verfahren, Methode, Prinzip



Ablauf einer isotopengeochemischen Analyse



Isotopenverdünnungsanalyse



Isotopenverdünnungsanalyse

- Zusatz des gleichen Elements mit anderer Isotopenzusammensetzung (Spike)
- Mischung von Probe und Isotopenstandard
- Abtrennung des Elements (keine quantitative Ausbeute notwendig!)
- Bestimmung des Verhältnis der Isotope
- Berechnung der Konzentration

Prinzip der massenspektrometrischen Analyse (TIMS)

- 👉 Bestimmung von Isotopenverhältnissen
- 👉 Wenig Material, hohe Genauigkeit

Geologische relevante Anwendungsbereiche:

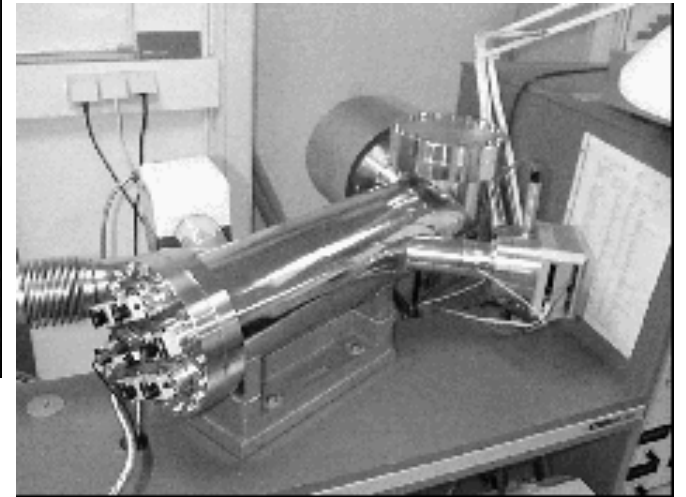
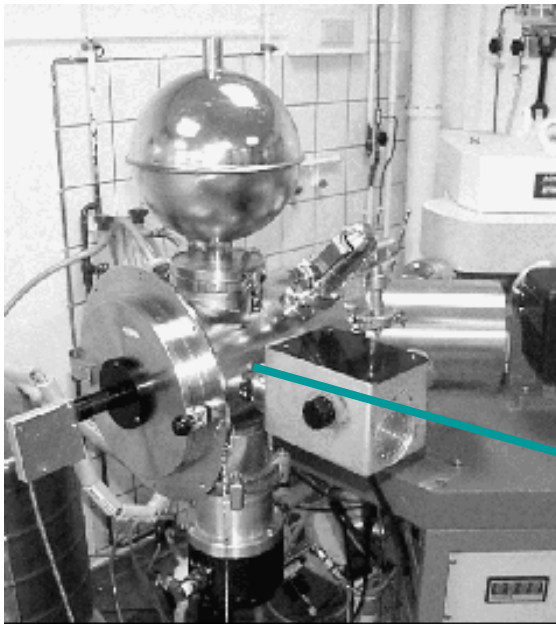
- 👉 Rb-Sr, Sm-Nd und U-Pb Geochronologie
- 👉 Sr, Nd, Pb Isotopenzusammensetzung als Tracer milieuhängiger Prozesse

Analysevorbereitung

- 👉 Chemische Abtrennung der zu messenden Elemente
- 👉 Laden der Probe (Elementverbindung) auf ein Metallfilament

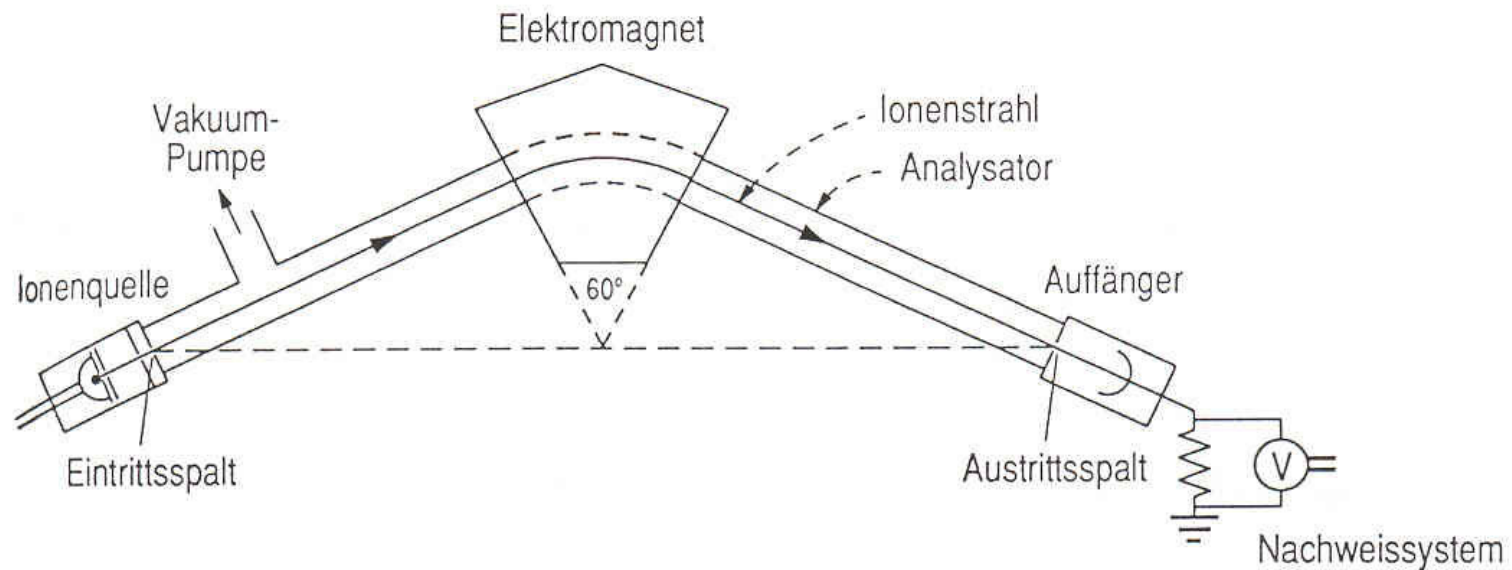
Messung

- 👉 Probe aufheizen (Thermische Ionisation)
Temperatur bestimmt das Ionisationsverhalten
- 👉 Stabiler (positiver) Ionenstrom



Massenspektrometrie

Prinzip der massenspektrometrischen Untersuchung



Ionentrennung im Magnetfeld

Wenn ein Ion der Masse m , das mit einer Spannung V beschleunigt wird, in ein magnetisches Feld eintritt, wird es auf eine kreisförmige Flugbahn gelenkt. Der Bahnradius des Ions berechnet sich aus der Gleichung der **Zentrifugalkraft**:

$$F = \frac{mv^2}{r}$$

und der **Lorenzkraft**:

$$F = Bqv$$

F	=	Kraft,
v	=	Geschwindigkeit des Ions,
q	=	elektrische Ladung,
r	=	Radius der Flugbahn,
B	=	magnetische Feldstärke

Bei Gleichheit der Kräfte ergibt sich also:

$$\frac{mv^2}{r} = Bqv, \quad \text{oder} \quad mv = Bqr$$

(1.1)

Das magnetische Feld wirkt somit als Impuls (mv) – Analysator für Partikel einer bestimmten Ladung q und magnetische Feldstärke B .

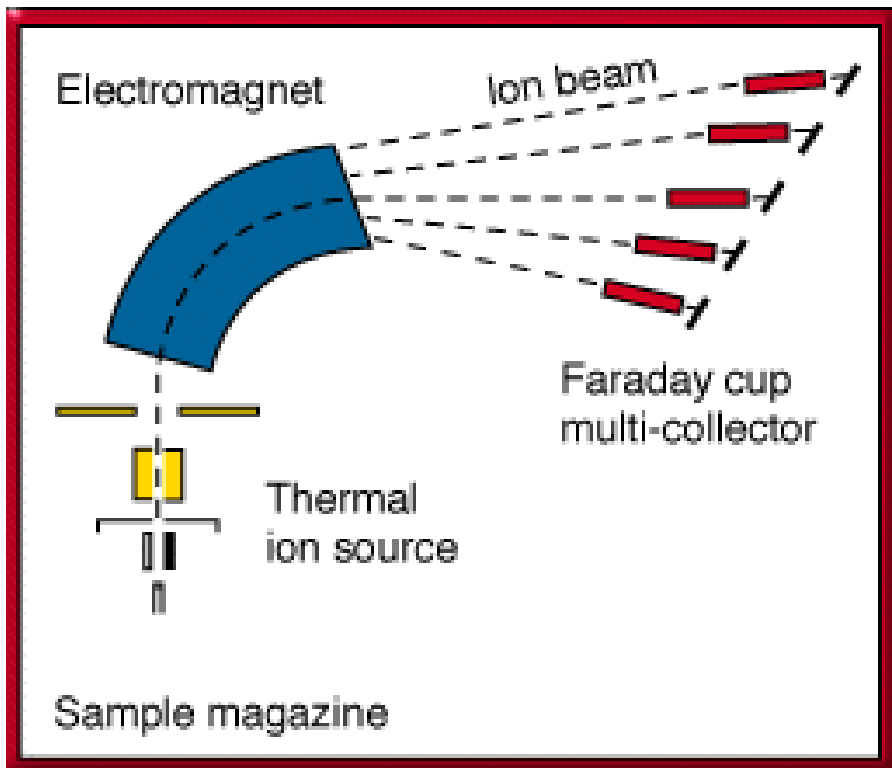
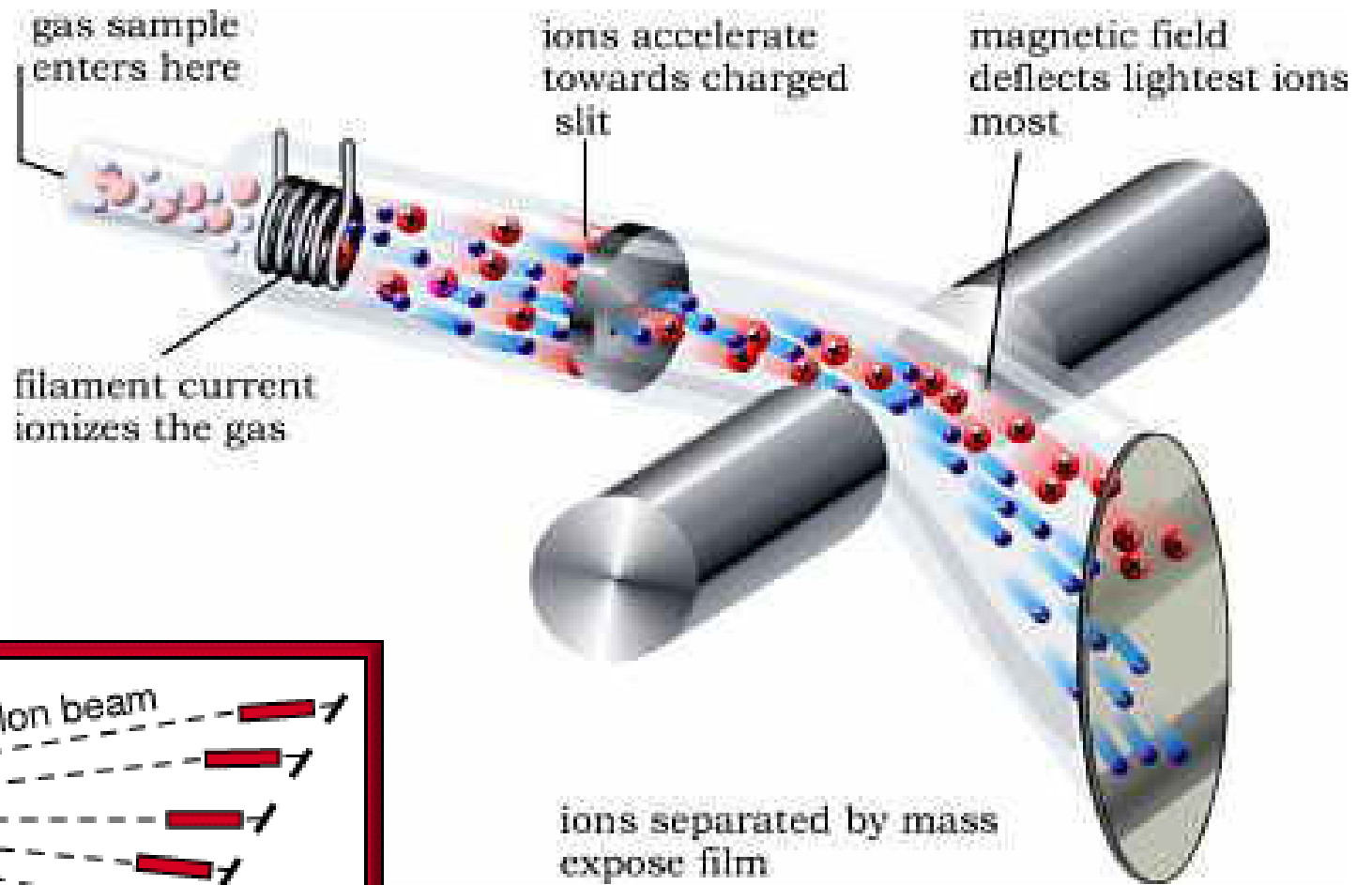
Da ein Ion durch die elektrische Energie qV (Ladung x Beschleunigungspotential) die kinetische Energie ($mv^2/2$) erhält gilt die Gleichung:

$$qV = \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{oder} \quad v = \sqrt{\frac{2qV}{m}}$$

substituiert man v in Gl. (1.1) durch so erhält man:

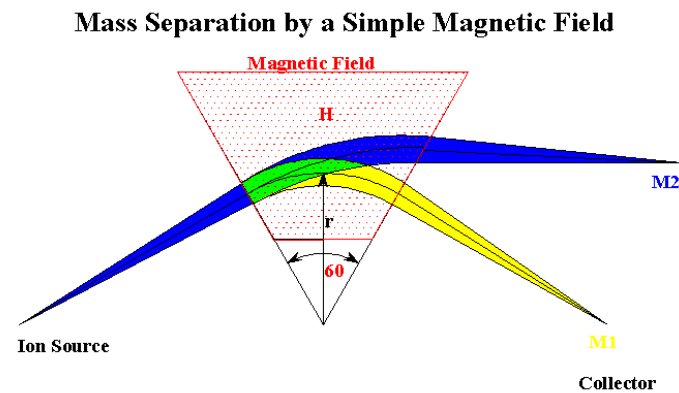
$$m \sqrt{\frac{2qV}{m}} = Bqr, \quad \text{oder} \quad r = \sqrt{\frac{2mV}{qB^2}} \quad \text{bzw.} \quad B = \frac{1}{r} \times \sqrt{\frac{2mV}{q}}$$

Die Ionen werden also auf gekrümmte Bahnen gezwungen, entsprechend ihrem Verhältnis von Masse m zu Ladung q , mit anderen Worten, die Ablenkung von der geraden Flugrichtung ist umso größer, je kleiner die Masse oder je größer die Ladung ist.



Mass spectrometer

- Device used to measure the mass of a given type of atom

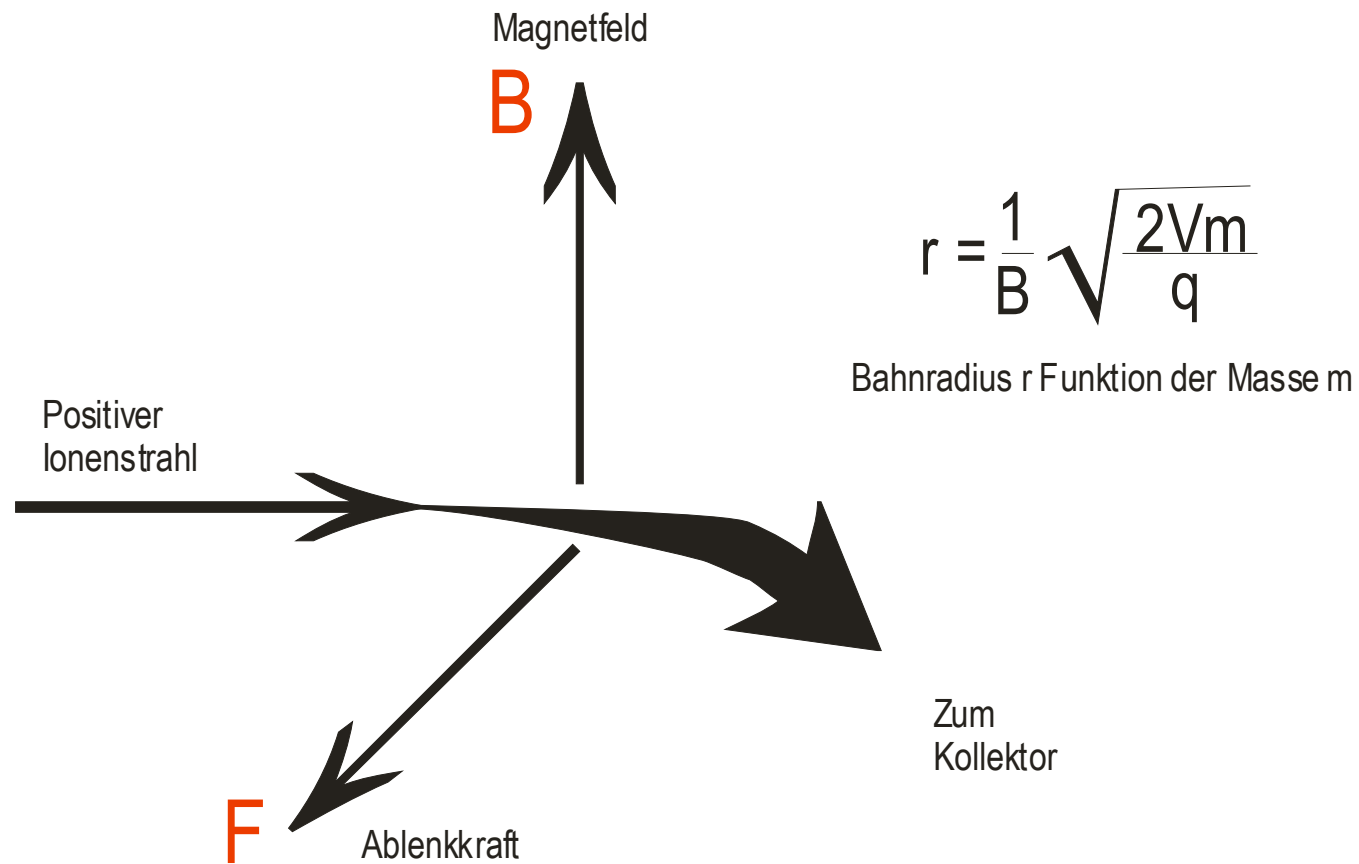


- Mass spectrum:

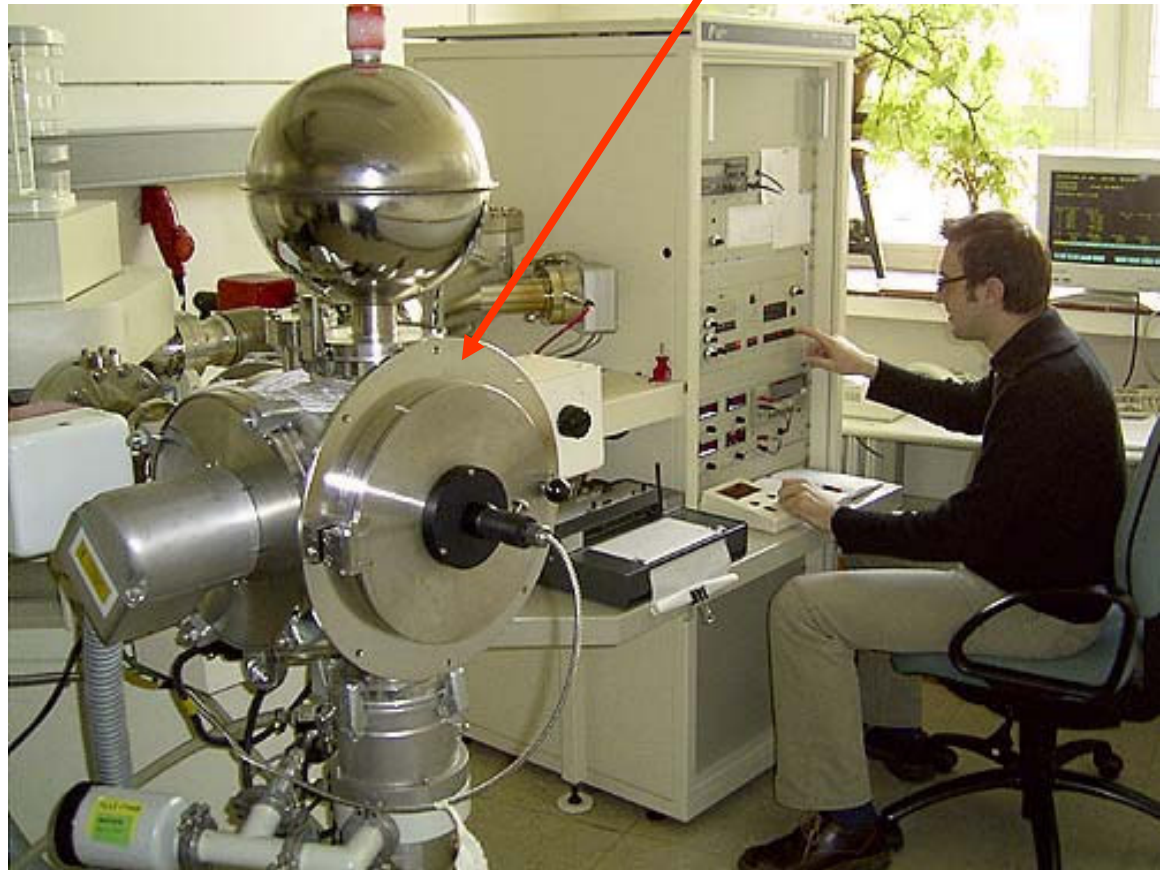
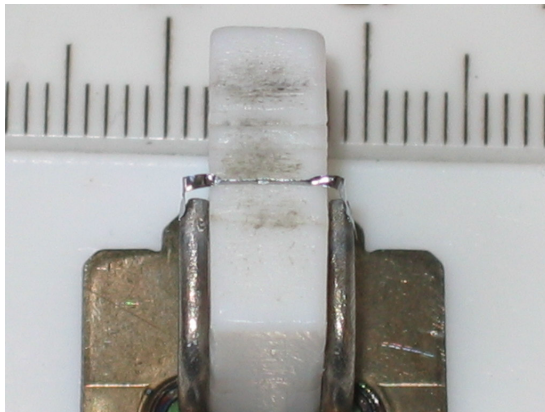
Position of peaks give the mass of the atoms

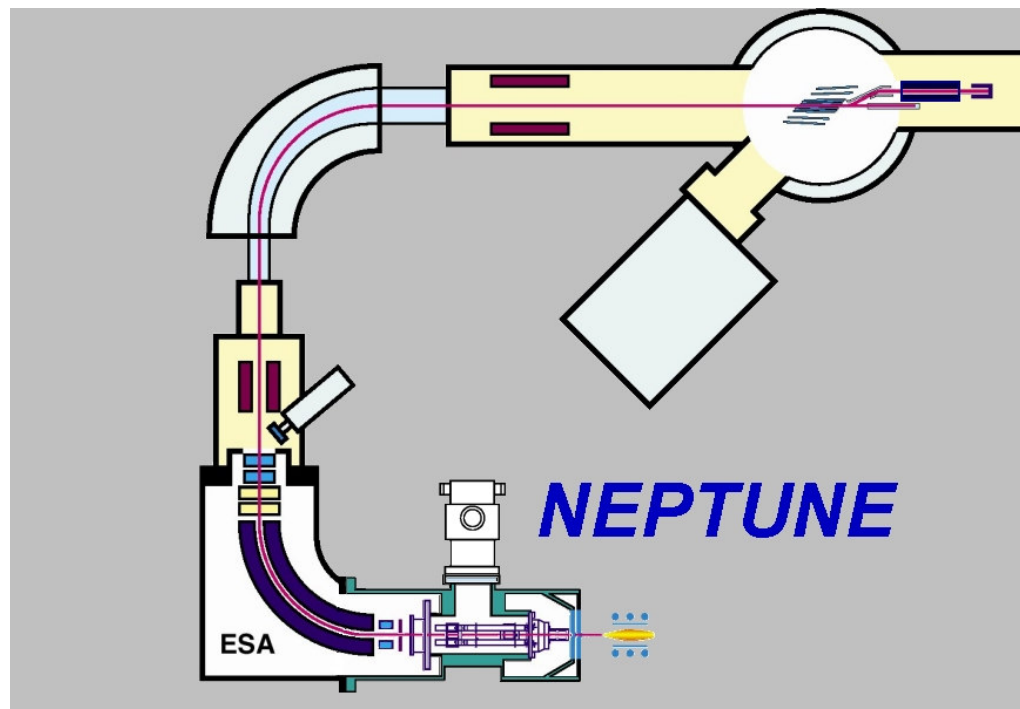
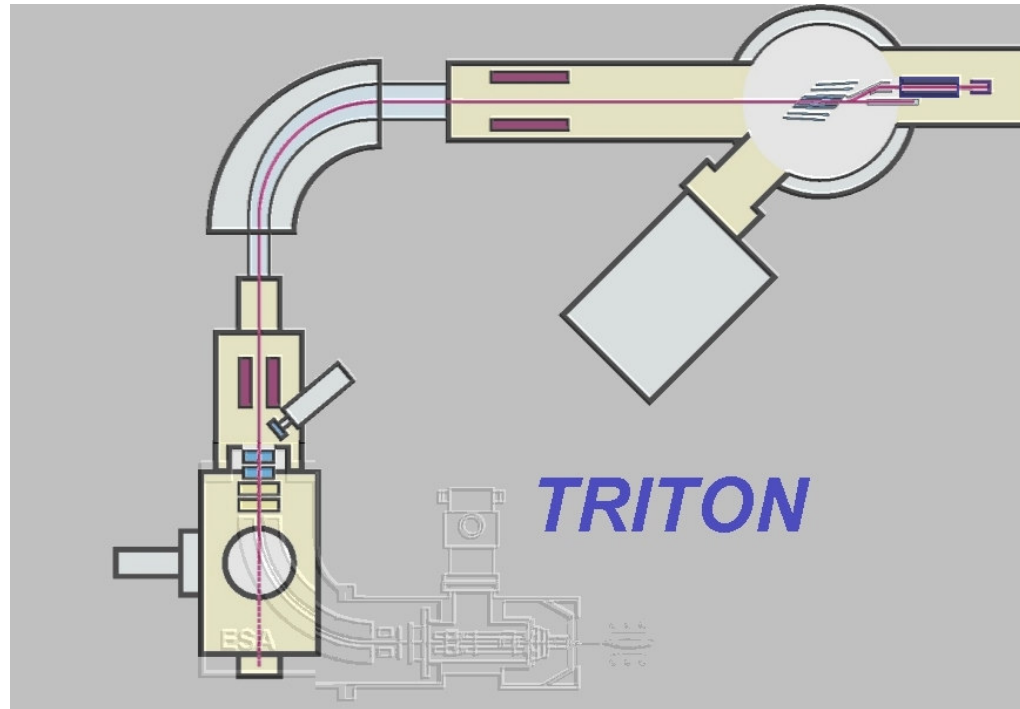
Relative heights of the peaks indicate the relative number of atoms with each mass

Massentrennung im Magnetfeld



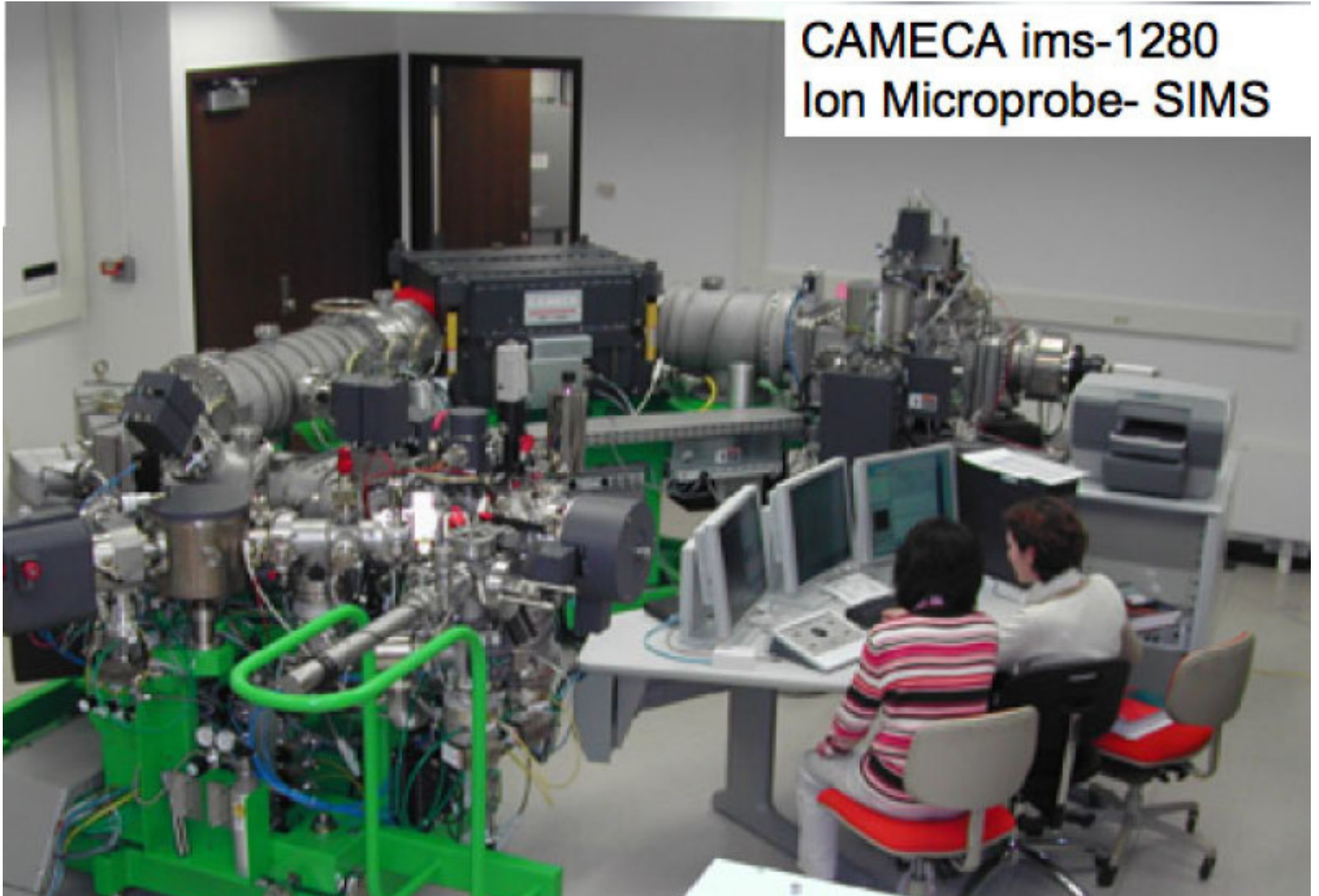
Das Finnigan MAT 262 Massenspektrometer in der Geochemie





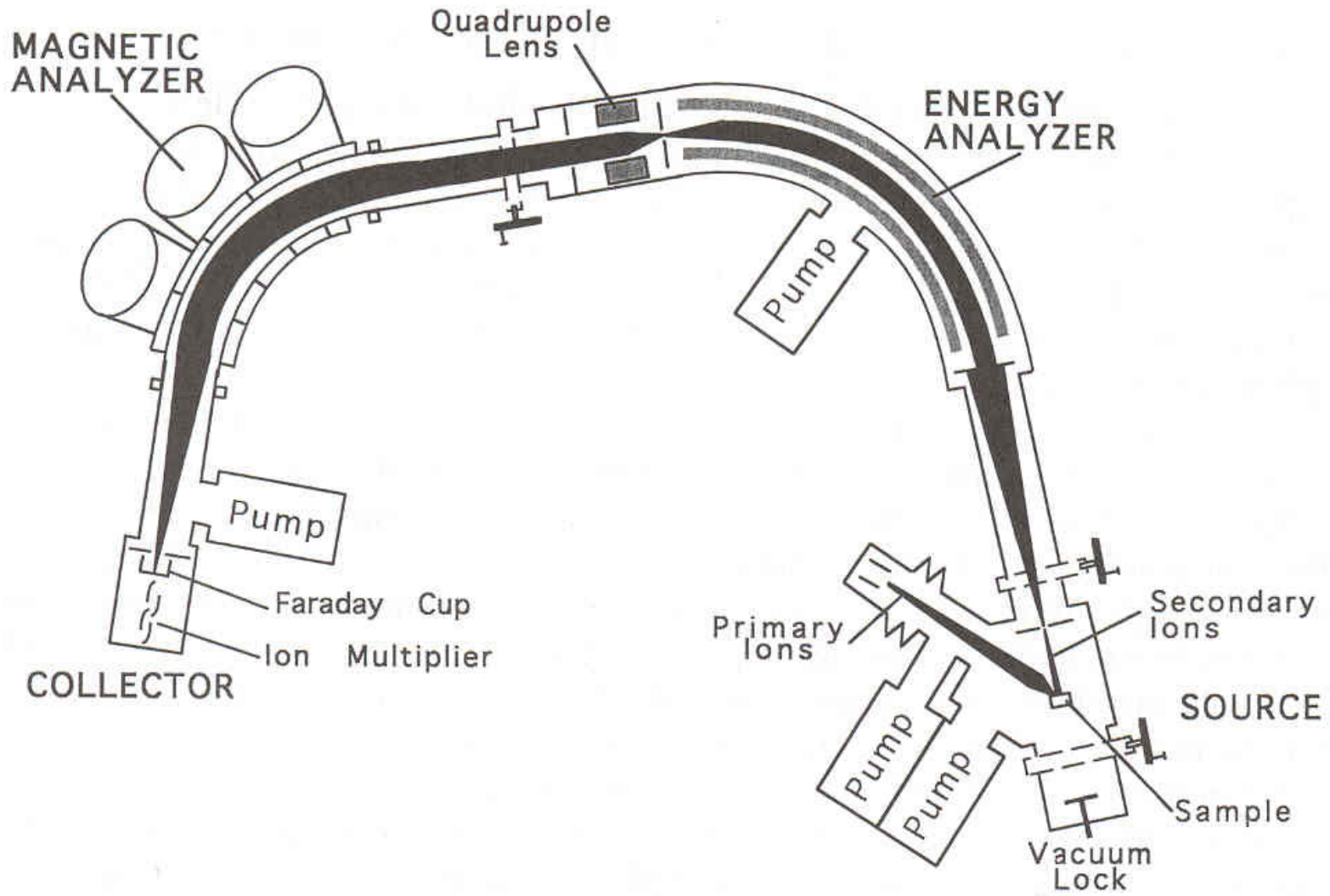


**CAMECA ims-1280
Ion Microprobe- SIMS**



SHRIMP

(Sensitive High Resolution Ion MicroProbe)

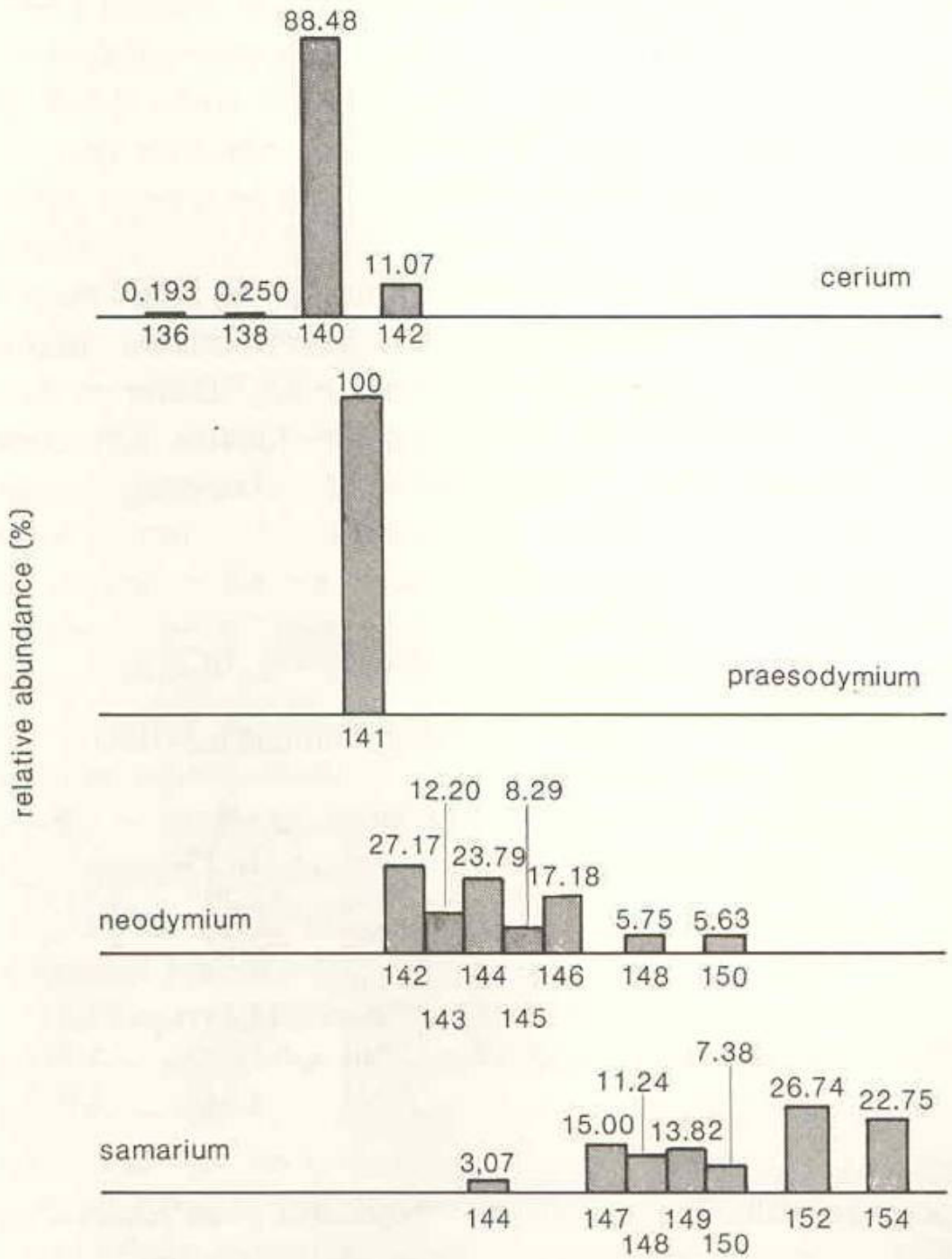


Analytische Methoden

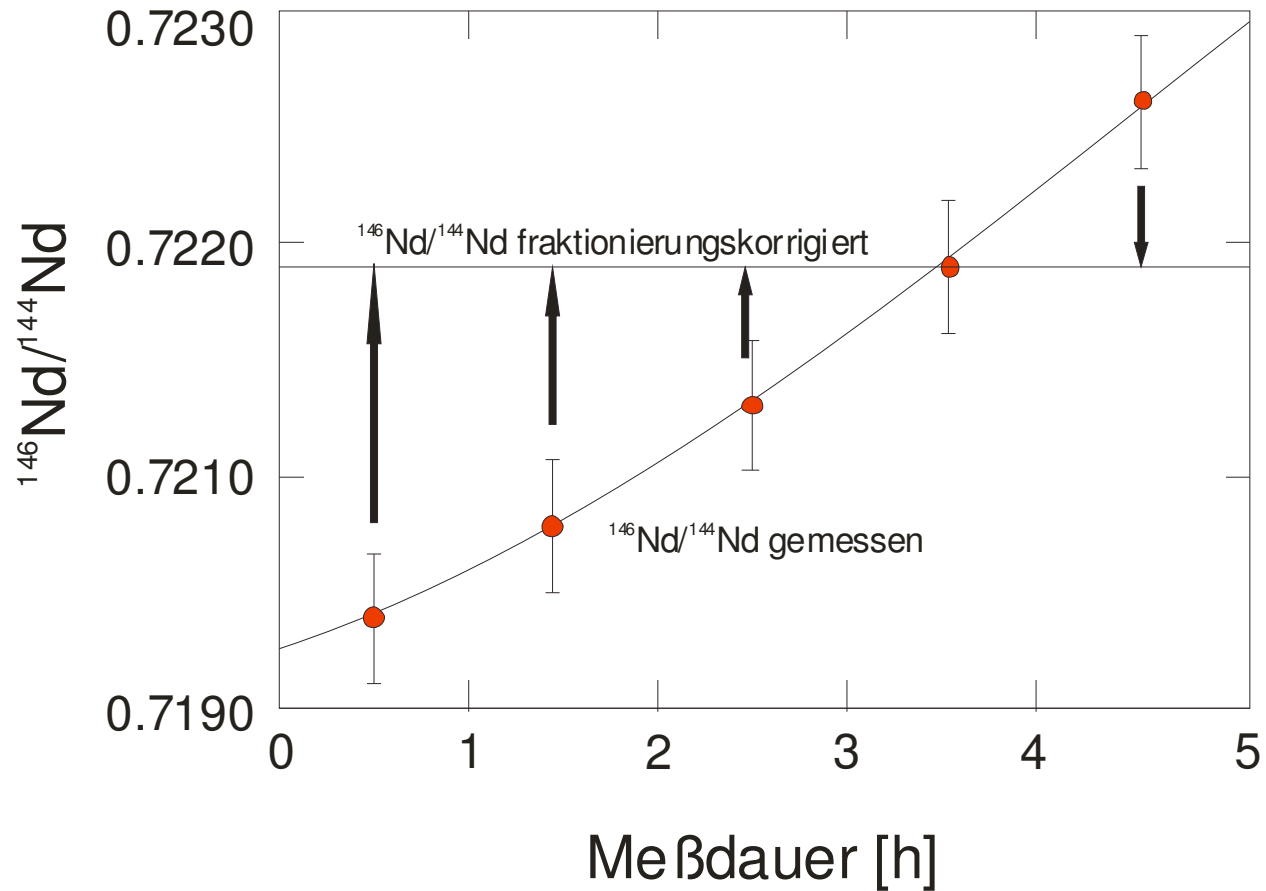
- SHRIMP (**S**ensitive **H**igh mass **R**esolution **I**on **M**icro**P**robe)



Massen- interferenz



Massenfractionierung



$$\frac{{}^{143}\text{Nd}}{{}^{144}\text{Nd}} = \left(\frac{{}^{143}\text{Nd}}{{}^{144}\text{Nd}} \right)_{gem} \times \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{({}^{146}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{gem}}{0.7219} - 1 \right) \right]$$