

Az OTKA pályázat célkitűzése olyan analitikai módszer kidolgozása volt, amely lehetővé teszi az ólomizotópok arányainak (206/204; 207/204; 208/204) 0.01% körüli relatív standard deviációval történő meghatározását különböző geológiai mintákban kormeghatározás céljából.

A vizsgálatokhoz a Pannon medence alkali bazaltjaiban előforduló kis Pb-tartalmú ultrabázisos zárványokat, a klinopiroxéneket választottuk, amelyek származási helye Szentbékálla. A zárványok izolálása rendkívül időigényes feladat, ezért a mikroszkóp alatt végzett mintaelőkészítések során csupán 1050 mg-t sikerült az oldatos kísérletekhez összegyűjteni. A lézer elpárologtatással végzett vizsgálatokhoz a kőzetmintákból vékony szeleteket készítettünk és a zárványok mikroszkóp alatt kerültek kiválasztásra.

A kísérleti munkát a rendelkezésünkre álló kettős fókuszálású ICP-MS berendezéssel végeztük, amelyhez a tervek szerint három különböző mintavételi egységet kívántunk alkalmazni:

- Meinhard-féle koncentrikus porlasztót,
- nagynyomású folyadékporlasztót és
- elektrotermikus párologtató egységet.

Valamennyi mintabevitel alkalmazásánál alapvető gondot jelentett az ICP-MS rendszereknél gyakran előforduló spektrális zavarás (1. táblázat).

1. Táblázat: Az ólom izotópok spektrális zavarásai a kettős fókuszálású ICP-MS három különböző felbontási üzemmódjánál

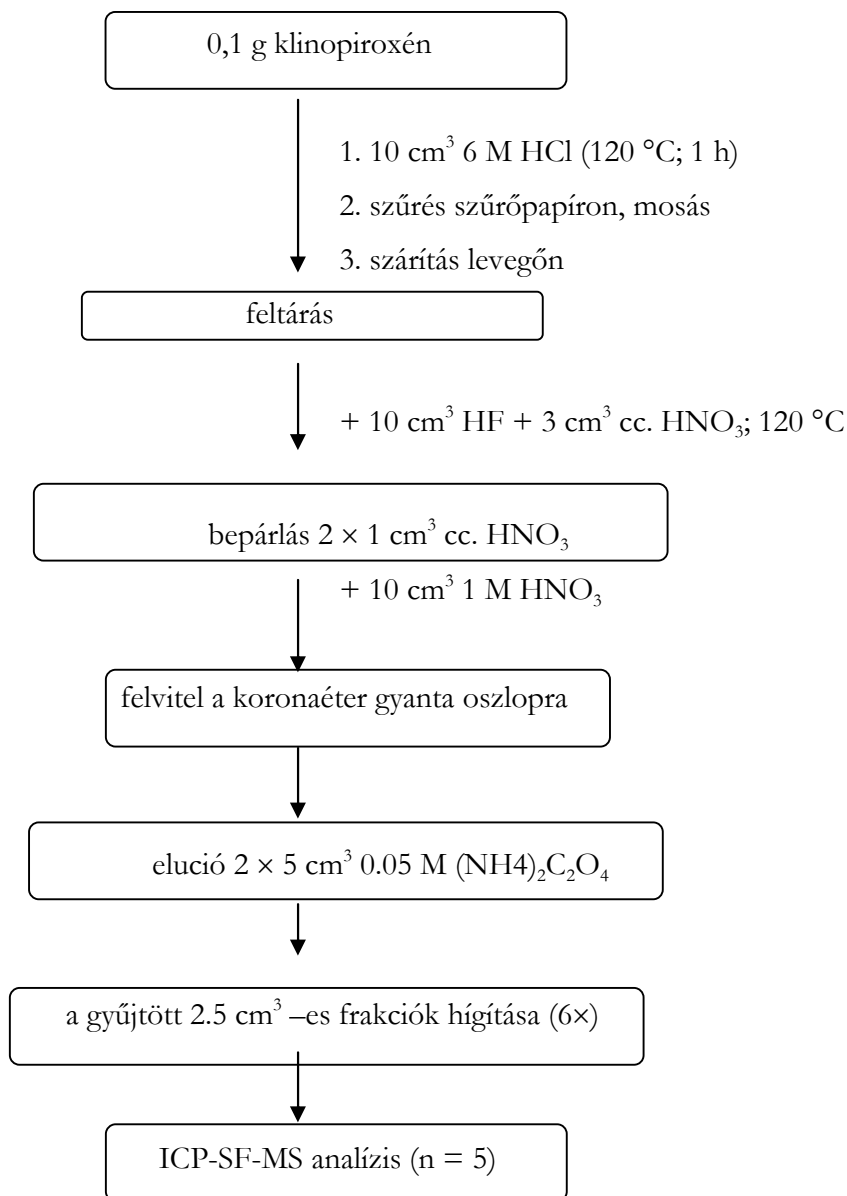
| | R= 300 | R= 4000 | R= 10000 |
|-------------------|---|---|---|
| ²⁰⁴ Pb | ²⁰⁴ Hg, ¹⁸⁷ Re ¹⁷ O, ¹⁸⁶ W ¹⁸ O, ¹⁸⁸ Os ¹⁶ O, ¹⁶⁶ Er ³⁸ Ar, ¹⁶⁸ Er ³⁶ Ar, ¹⁶⁴ Er ⁴⁰ Ar, ¹⁶⁴ Dy ⁴⁰ Ar | ²⁰⁴ Hg, ¹⁸⁷ Re ¹⁷ O, ¹⁸⁶ W ¹⁸ O, ¹⁸⁸ Os ¹⁶ O | ²⁰⁴ Hg, ¹⁸⁷ Re ¹⁷ O |
| ²⁰⁶ Pb | ¹⁸⁸ Os ¹⁸ O, ¹⁹⁰ Os ¹⁶ O, ¹⁷⁰ Er ³⁶ Ar, ¹⁷⁰ Yb ³⁶ Ar, ¹⁶⁸ Er ³⁸ Ar, ¹⁶⁶ Er ⁴⁰ Ar | ¹⁸⁸ Os ¹⁸ O, ¹⁹⁰ Os ¹⁶ O | |
| ²⁰⁷ Pb | ¹⁹⁰ Os ¹⁷ O, ¹⁸⁹ Os ¹⁸ O, ¹⁹¹ Ir ¹⁶ O, ¹⁷¹ Yb ³⁶ Ar, ¹⁶⁹ Tm ³⁸ Ar, ¹⁶⁷ Er ⁴⁰ Ar | ¹⁹⁰ Os ¹⁷ O, ¹⁸⁹ Os ¹⁸ O, ¹⁹¹ Ir ¹⁶ O | ¹⁹⁰ Os ¹⁷ O, ¹⁸⁹ Os ¹⁸ O |
| ²⁰⁸ Pb | ¹⁹¹ Ir ¹⁷ O, ¹⁹⁰ Os ¹⁸ O, ¹⁹² Os ¹⁶ O, ¹⁹² Pt ¹⁶ O ¹⁷² Yb ³⁶ Ar, ¹⁷⁰ Er ³⁸ Ar, ¹⁷⁰ Yb ³⁸ Ar, ¹⁶⁸ Yb ⁴⁰ Ar, ¹⁶⁸ Er ⁴⁰ Ar | ¹⁹¹ Ir ¹⁷ O, ¹⁹⁰ Os ¹⁸ O, ¹⁹² Os ¹⁶ O, ¹⁹² Pt ¹⁶ O | ¹⁹¹ Ir ¹⁷ O, ¹⁹⁰ Os ¹⁸ O |

A ²⁰⁴Hg izobár zavarása még a legnagyobb, 10000-es felbontásnál sem eliminálható, ugyanakkor számolni kell a lehetséges molekulaionok által keltett zavarásokkal is. Ezért a munkánk során törekedtünk az ólomnak a zavaró elemektől való elválasztására. Erre két út kínálkozott:

- a klinopiroxének feltárása után a Pb elválasztása koronaéter gyanta felhasználásával
- az ólom termikus frakcionálása a zavaró elemektől a minta elektrotermikus elpárologtatása során

Az első utat járva sikeresen megvalósítottuk a Pb szeparációját az 1. ábrán látható analitikai folyamatábra szerint. Ezen eljárással sikerült a ^{204}Hg hozzájárulását a ^{204}Pb jeléhez 1% alá csökkenteni és egyidejűleg az ólommal közelazonos koncentrációban jelenlévő és az argon izotópokkal molekulaionokat képző Dy, Er és Yb zavarását eliminálni.

1. ábra



Természetesen továbbra is alkalmaztuk a ^{202}Hg jelének mérése révén a matematikai korrekciót. Meinhard-féle koncentrikus porlasztó és Scott-féle ködkamra alkalmazásával a 2. táblázatban látható izotóp arányokat mértük a JB-2 jelű japán bazaltmintában és a modellanyagként választott klinopiroxén zárványokban. A relatív standard deviációk értékei 0,3 és 0,5 % között változtak. Ez

távol maradt a tervezett célkitűzésektől. Az oldatos mérés technikáknál maradván azt vártuk, hogy a hagyományos pneumatikus porlasztókat jellemző „pulzáló” mintabevitel helyett a nagynyomású folyadékporlasztó (HHPN) alkalmazásával a plazmába irányuló anyagtranszportot ki tudjuk „simítani” és ezáltal sikerül az izotóparány mérések relatív standard deviációját csökkenteni. Mivel a nemzetközi piacon ezen porlasztó nem hozzáférhető, egy régebben beszerzett hazai gyártmányú HHPN alkalmazásával és javításával próbáltuk a kísérleti munkát megvalósítani. Ez a kísérleti út nem volt sikeres, hiszen az előzőekben elért RSD értékeket sikerült csak realizálni, ami arra utalt, hogy oldatos mintabevitelnél nem az anyagtranszport időbeli ingadozása miatt mérünk 0,3 % körüli RSD értékeket. Megjegyzendő, hogy a HHPN deszolvatáló egységének relatív nagy térfogata miatt a jel/háttér arány kedvezőtlenül alakult, ami részben lecsökkentette a jobb hatásfokú anyagtranszport által nyújtott előnyöket.

2. táblázat: A klinopiroxén és a JB-2 jelű standard minta Pb izotóparány mérési eredményei és azok szórása (SD) nedveskémiai ICP-SF-MS és LA-ICP-SF-MS analitikai módszerekkel meghatározva 5-5 mérés alapján

| | klinopiroxén | | JB-2 | | |
|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | | Saját mérési eredményünk | | Irodalmi adat* |
| Izotóp-arány | nedveskémiai analízis | lézerablációs módszer | nedveskémiai analízis | lézerablációs módszer | nedveskémiai analízis |
| ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb | 18.219 ± 0.0548 | 18.261 ± 0.2385 | 18.396 ± 0.0837 | 18.358 ± 0.2879 | 18.3434 |
| ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb | 15.673 ± 0.0531 | 15.624 ± 0.2069 | 15.557 ± 0.0491 | 15.589 ± 0.2258 | 15.562 |
| ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb | 38.368 ± 0.1414 | 37.601 ± 0.5654 | 38.306 ± 0.10975 | 38.263 ± 0.5410 | 38.278 |

* Baker, J. et al. (2004)

A szilárd geológiai minták közvetlen feltárás nélküli vizsgálatát a munkaterv szerint az elektrotermikus elpárologtatás (termikus frakcionálás) módszerével kezdtük. Ezen munka során a grafitkemence programozott felfűtésével kívántunk a zavaró higanytól megszabadulni, majd az ólmot elkülönülten a plazmába juttatni. A kísérleti eredmények itt sem igazolták az RSD csökkentésének a lehetőségét. Az ólom izotópok tranziens jeleinek mérése során nyert izotóp arányok 0,6 - 0,7%-os RSD értékkel voltak jellemezhetőek. Ezért a munkatervtől eltérve áttértünk a lézerabláció alkalmazására, amelynél a mintaelőkészítés rendkívül egyszerű, és egy csiszolaton több mérési pontban a vizsgálatok gyorsan elvégezhetőek. Megfelelő ismétlési frekvencia és lézersugár átmérő beállításával egy egyenletes anyagtranszportot tudunk biztosítani a plazma irányába. Kétségtelen tény azonban, hogy a lézerabláció során valamennyi zavaró elem egyidejűleg

jut a plazmába, azonban ez esetben csak a ^{202}Hg mérése útján biztosított matematikai korrekcióra lehetett támaszkodni.

A 3. táblázatban feltüntetett lézer paraméterek mellett meghatározott izotóparányok elég jó egyezést mutattak az oldatos eljárással nyert adatokkal, azonban az RSD értékek mintegy ötszörösen meghaladták az oldatos technikával nyert értékeket (2. táblázat).

3. Táblázat: A lézerablációnál alkalmazott New Wave UP-213 típusú berendezés üzemi paraméterei

| | |
|----------------------|--------------------------------------|
| Hullámhossz | 213 nm |
| Ismétlési frekvencia | 10 Hz |
| Energiasűrűség | $8.2 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ |
| Lézersugár átmérő | 100 μm |

Összességében megállapítható, hogy munkánk során a célkitűzéseket nem sikerült elérni, hiszen a 0,01% RSD megközelítése nem vált lehetségessé. Az elmúlt években más laboratóriumokban végzett kísérletek is igazolták, hogy az általunk használt, egy detektorral üzemelő, az egyes izotópokat időben egymás után mérő tömegspektrométerekkel nem lehet az izotóparányok pontosabb meghatározását megvalósítani. Most már kísérleti tényként kijelenthető, hogy a projektben eredetileg megfogalmazott célkitűzés az ólom izotópokat egyidejűleg mérő multikollektoros tömegspektrométerrel és az általunk kifejlesztett Pb-szeparációs módszer egyidejű alkalmazásával lesz elérhető. Megjegyzendő, hogy hazánkban ilyen multikollektoros berendezés még nem áll rendelkezésre.

A mintabeviteli egységek módosítása és javítási időszaka alatt a pályázat résztvevői az ICP-MS rendszert hasznosítva más kutatási feladatokat is megoldottak, amelyekről írt publikációkban ezen pályázat OTKA számát is feltüntették.