

Neues Verfahren zur Präzisionsbestimmung der Isotopenzusammensetzung von Wasser als auch der in Eis eingeschlossenen Luft

Isotopenpreis
der Dr.-Karleugen-Habfast-Stiftung
2004

Christof Huber und Markus Leuenberger

Abteilung für Klima- und Umweltphysik
Physikalisches Institut Universität Bern

Markus Leuenberger und Christof Huber
Mai 2005

PERSÖNLICHE ANGABEN ZU DEN VERFASSERN

Name: Christof Huber
Titel: Dr. phil. nat.
Funktion: Projektleiter
E-Mail: Chritof.Huber@flowtec.endress.com

Lebenslauf:

2004: Doctor of Natural Sciences, Abteilung für Klima- und Umweltphysik
 Thesis: How large were the temperature fluctuations in Greenland over the last 70'000 years? New insights from stable isotope ratio measurements on polar ice cores with a novel on-line extraction technique.

2001: Diplom als Physiker, Abteilung für Klima- und Umweltphysik
 Diplomarbeit: *Methoden zur kontinuierlichen massenspektrometrischen Messung von Isotopenverhältnissen an Luft, Wasser und Eisbohrkernen*

1996-2001: Studium in Physik, Nebenfächer: Mathematik und Informatik, Universität Bern

1995: Diplom als Maschineningenieur HTL

1992-1995: Studium in Maschinentchnik, Ingenieurschule Biel

1988-1992: Lehre als Maschinenmechaniker, LWB Bern

1983-1988: Sekundarschule, Bern

Name: Markus Leuenberger
Titel: PD Dr.
Funktion: Dozent I
Tel: 031 / 631 44 70
E-Mail: leuenberger@climate.unibe.ch

Lebenslauf:

2001: Venia docendi (May 2001)

2000: Habilitation Thesis: *Analysis of Climate Change by Means of Stable Isotopes*

1995-2001: Assistent, Abteilung für Klima- und Umweltphysik, Universität Bern

1993-1995: Post-Doc, Abteilung für Klima- und Umweltphysik

1992-1993: Post-Doc, DAR/CSIRO Melbourne, Australia

1992: Doctor of Natural Sciences, Abteilung für Klima- und Umweltphysik
 Thesis: *Isotopen- sowie Konzentrationsbestimmung an CO₂, N₂O, O₂ und N₂ in Luftproben aus polarem Eis*

1986: Diplom als Physiker, Abteilung für Klima- und Umweltphysik
 Lizentiatsarbeit: *¹³C Fraktionierung beim photosynthetischen Kohlenstoffeinbau der C₃-Pflanzen (Modell) und Delta-¹³C-Messungen an verschiedenen Pflanzen.*

1981-1986: Studium in Physik, Nebenfächer Geographie und Mathematik, Universität Bern

1973-1980: Realgymnasium Sursee

Weitere beteiligte Personen:

Name: Peter Nyfeler
Beruf: Feinmechaniker
Funktion: Techniker
E-Mail: nyfeler@climate.unibe.ch

Name: Hans Peter Moret
Beruf: Elektroingenieur HTL
Funktion: Techniker
E-Mail: moret@climate.unibe.ch

Name: Thomas Stocker
Titel: Prof. Dr.
Funktion: Leiter Abteilung für Klima und Umweltphysik, Universität Bern
E-Mail: stocker@climate.unibe.ch

Die vorgestellten Arbeiten wurden zwischen Herbst 1999 und Frühling 2003 an der Abteilung für Klima und Umweltphysik der Universität Bern durchgeführt. Sie sind Teil der Diplom- und der Doktorarbeit von Christof Huber. Alle am Projekt beteiligten Personen sind Angestellte der:

**Abteilung für Klima- und Umweltphysik
 Physikalisches Institut, Universität Bern
 Sidlerstrasse 5
 3012 Bern**

Tel: 031 / 631 44 64
Fax: 031 / 631 87 42
<http://www.climate.unibe.ch/>

PROBLEMSTELLUNG

Die Abteilung für Klima und Umweltphysik betreibt schon seit vielen Jahren erfolgreich Forschung einerseits auf dem Gebiet der Klimamodellierung und andererseits auf dem Gebiet der Klimarekonstruktion anhand von verschiedenen Datenarchiven wie Eisbohrkernen, Baumringen oder Seesedimenten.

Unsere Gruppe für Massenspektrometrie ist dabei unter anderem an der Messung der stabilen Isotope am Eiswasser und an der im Eis eingeschlossenen Luft interessiert. In der Klimaforschung wird seit mehr als 40 Jahren die Messung der stabilen Isotope des Wassermoleküls als klassische Methode zur Bestimmung der Temperaturschwankungen in der Vergangenheit angewandt. Die Bausteine des Wassermoleküls, Wasserstoff- und Sauerstoffatome, sind wegen der Anzahl Neutronen unterschiedlich schwer. Unter 100'000 Wassermolekülen des Meerwassers findet man gerade etwa 200 Moleküle (H_2^{18}O), die 2 Neutronen mehr besitzen und somit schwerer sind. Da die leichten Moleküle (H_2^{16}O) schneller verdunsten, besteht der Niederschlag in Grönland aus deutlich weniger schweren Molekülen: 193 der ursprünglich 200 sind noch vorhanden. Dies entspricht einer Abreicherung von etwa 35%. Da diese Abreicherung stark temperaturabhängig ist, kann durch die Messung des "Gewichts" (Isotopenkonzentration) des Wassers, die Temperatur bestimmt werden. Diese "Wägung" muss jedoch sehr präzise sein und erfolgt daher mit Massenspektrometern. Charakteristisch für ein Isotopen-Massenspektrometer ist die Tatsache, dass die zu messende Probe mit einem Standard verglichen wird, da nur so die hohe relative Genauigkeit erreicht werden kann. Das erfordert jedoch das Zuführen von Probengas aus zwei unterschiedlichen Quellen. Dies wird klassisch mit dem sogenannten Doppelinlass-System gelöst. Man gibt relative Abweichungen von einem Standard als sogenannte δ -Werte in Promille [‰] an. Die Definition lautet:

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{Probe}} - R_{\text{Standard}}}{R_{\text{Standard}}} \right) \cdot 1000 = \left(\frac{R_{\text{Probe}}}{R_{\text{Standard}}} - 1 \right) \cdot 1000$$

Wobei R_{Probe} und R_{Standard} die gemessenen Isotopenverhältnisse der Probe bzw. des Standards sind.

Abbildung 1 zeigt die Isotopen-Temperatur in Grönland über die letzten 150'000 Jahre. Während der Eiszeit war es in Grönland etwa 25°C kälter als heute. Doch diese Zeitreihe zeigt überraschenderweise auch, dass die Temperatur rasch ändern kann. Es gibt eigentliche Klimasprünge während der Eiszeit, und sogar in der frühen Phase des gegenwärtigen Holozäns ist ein deutlicher Klimasprung zu verzeichnen.

Das Klima war also während der letzten Eiszeit instabil. Wie schnell und wie gross diese Temperatursprünge wirklich waren, war eine viel diskutierte Frage der Paläoklimaforschung. Arbeiten von *Leuenberger et al.* [1999] und *Lang et al.* [1999] zeigten deutlich auf, dass Temperatursprünge von 8-16°C innerhalb weniger Dekaden auftraten. Über deren Ursache wissen wir jedoch auch nach diesen Studien nicht mehr.

Misst man die Isotopenverhältnisse von Sauerstoff $\delta^{18}\text{O}$ und Wasserstoff δD an derselben Probe, kann ein dritter Parameter bestimmt werden, der sogenannte Deuteriumexzess d :

$$\delta\text{D} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + d$$

Der Deuteriumexzess im polaren Niederschlag ist beeinflusst durch atmosphärische Zirkulationsprozesse. Er liefert also eine wichtige Zusatzinformation über mögliche Ursachen der Isotopensprünge.

Deshalb haben wir uns zum Ziel gesetzt ein Verfahren zu entwickeln, das eine kontinuierliche Messung der Sauerstoff- und Wasserstoff-Isotopenverhältnissen von Eisproben erlaubt. Damit könnten sehr hochaufgelöste $\delta^{18}\text{O}$ -, δD - und Deuteriumexzess-Messungen solcher Temperatursprünge gemacht werden, welche wichtige Informationen über deren Ursachen liefern könnten und damit entscheidend zu einem besseren Verständnis der Klimaprozesse beitragen würden.

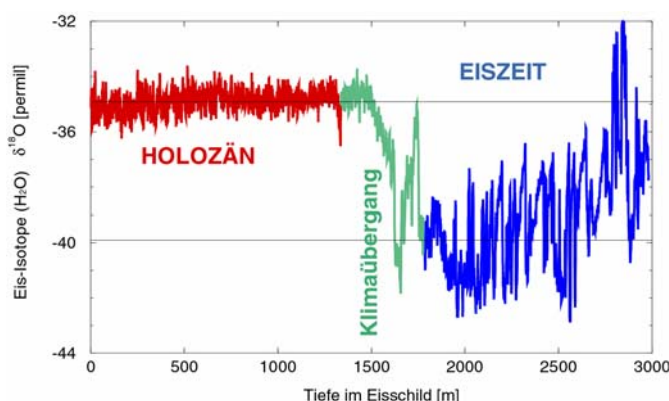


Abbildung 1: Stabile Isotope als Mass für die Temperatur in Grönland. Die Bohrung auf dem höchsten Punkt von Grönland (1990-1993) ergab einen Eisbohrkern, der die Klimageschichte der letzten 150'000 Jahre aufzeichnet. Die heutige Warmzeit (Holozän) befindet sich in der oberen Hälfte des Kerns, die Eiszeit in der unteren Hälfte und der rasche Klimaübergang vor 15'000 Jahren etwa in der Mitte. Bis vor 15'000 Jahren änderte das Klima sprunghaft; ein letztes "Zucken" erfolgte vor 8200 Jahren.

ZUSAMMENFASSUNG

Konventionelle Messmethoden

Bei der herkömmlichen Technik zur Messung von Sauerstoff Isotopenverhältnissen werden die einzelnen Wasserproben (zwischen 0.5 und 5 ml) in kleine Glasgefässe abgefüllt. Der nicht vom Wasser ausgefüllte Gefässraum (Headspace) wird mit CO₂ aufgefüllt. Das Gefäss wird danach über eine vorgegebene Zeit (6 bis 24 Stunden) bei konstanter Temperatur (meistens zwischen 20 bis 30°C) geschüttelt. Dabei tauscht das CO₂ mit dem Wasser über die Kohlensäurereaktion die Sauerstoffatome aus, wobei das Isotopenverhältnis des Wassers auf das CO₂ übertragen wird [Epstein and Mayeda, 1953]. Anschliessend wird das CO₂ abgeleitet und massenspektrometrisch gemessen. Diese Technik ist wegen der langen Austauschzeit von CO₂ und Wasser sehr zeitintensiv, kann aber einfach automatisiert werden und es werden gute Messgenauigkeiten (<0.1‰) erzielt.

Zur Messung der Wasserstoff Isotopenverhältnisse gibt es zwei verschiedene Methoden, die zu genauen Resultaten führen:

(i) Die H₂/H₂O-Äquilibration mit Hilfe eines Platin-Katalysators. Dabei werden die Wasserproben zusammen mit dem Katalysator wiederum in Glasgefässe abgefüllt. Dem Headspace wird Wasserstoff beigemischt. Danach wird das Wasser-H₂-Gemisch über eine vorgegebene Zeit (30 bis 60 Minuten) bei konstanter Temperatur (etwa 20°C) ins Gleichgewicht gebracht [Horiota, 1988], der Wasserstoff abgeleitet und im Massenspektrometer analysiert.

(ii) Die direkte Reduktion von Wasser zu Wasserstoff mit Hilfe von Chrom, Zink oder Uran. Bei der Chrom-Methode wird die Wasserprobe (0.4 bis 1 µl) in einen geheizten Chrom-Reaktor (850 bis 950°C) eingespritzt, wo sie sofort zu H₂ reduziert wird. Diese Methode kann einfach automatisiert werden [z.B. H/Device, Thermo Finnigan MAT]. Die Zink- und die Uran-Methode funktionieren in ähnlicher Weise. Bei der Wasserstoffmessung erreicht man Genauigkeiten besser als 1.0‰ [Brand et al., 1996].

Die meisten der herkömmlichen Messmethoden benutzen die klassische Doppeleinlass-Massenspektrometrie, wo diskrete Gasproben eingespiessen und analysiert werden. In letzter Zeit wurde aber bei den kontinuierlichen Messtechniken grosse Fortschritte gemacht. Diese Techniken erlauben es, Proben zusammen mit einem Trägergas kontinuierlich ins Massenspektrometer einzuspeisen und zu analysieren [z.B. GasBench II, Thermo Finnigan

MAT]. Dies eröffnet viele neue Möglichkeiten für die Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie. Bei unserer Neuentwicklung haben wir diese neuen Möglichkeiten konsequent genutzt. Das Verfahren kann in zwei Bereiche unterteilt werden: (i) Eine Methode zur Bestimmung des Sauerstoff Isotopenverhältnisses δ¹⁸O von Wasser [Leuenberger and Huber, 2002] und (ii) eine Methode zur Bestimmung des Wasserstoff Isotopenverhältnisses δD von Wasser [Huber and Leuenberger, 2002b]. Die neuen Methoden sind dadurch gekennzeichnet, dass das Wasser kontinuierlich mit einem Äquilierungsgas versetzt wird, das Wasser und das Äquilierungsgas kontinuierlich ins Gleichgewicht kommen, Wasser und Äquilierungsgas danach kontinuierlich getrennt werden und schliesslich das Äquilierungsgas für die Isotopenanalyse abgeleitet wird.

Methode zur Bestimmung des Sauerstoff Isotopenverhältnisses δ¹⁸O von Wasser

Wir haben die neuen Methoden entwickelt um kontinuierliche Messungen an polaren Eisbohrkernen durchführen zu können. Solche Messungen tragen zu einem besseren Verständnis von Klimaprozessen bei. Für die Messung von Eisproben benötigt man eine spezielle Schmelzvorrichtung. In Abbildung 2 ist die Messvorrichtung mit angeschlossener Schmelzvorrichtung schematisch dargestellt.

Die Schmelzvorrichtung basiert auf einem Verfahren (Continuous Flow Analysis), das in Bern entwickelt wurde und seit Jahren erfolgreich im Feld und im Labor eingesetzt wird. Dabei wird ein Eisstab von 50-100 cm Länge und einem Querschnitt von 2 x 2 cm auf einem beheizbaren Schmelzkopf auf der einen Seite kontinuierlich abgeschmolzen. Das Schmelzwasser wird durch eine Bohrung im Zentrum des Schmelzkopfes abgepumpt und der Messvorrichtung zugeführt (Abbildung 3).

Zur Messung von Wasserproben wird die Schmelzvorrichtung nicht benötigt. Die Wasserproben werden der Messvorrichtung mit einer Pumpe direkt zugeführt.

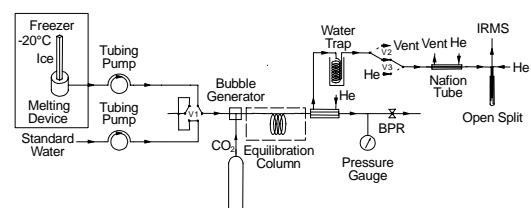


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Messvorrichtung zur kontinuierlichen Messung von δ¹⁸O aus Wasser

Das Messprinzip ist das folgende. Als erstes werden dem Wasser über eine feine Glaskapillare (Bubble Generator) kleine Bläschen CO_2 beigemischt, welche sich vollständig im Wasser lösen und danach über die Kohlensäurereaktion (wie beim Mineralwasser) die Sauerstoffatome austauschen. Dieser Austausch findet in der Äquilibriereinheit (Equilibration Column) bei einer Temperatur von 50°C statt. Nach erfolgtem Sauerstoffaustausch wird das gelöste CO_2 in der Entgasungseinheit vom Wasser getrennt, indem der Wasserstrom an einem Heliumstrom vorbeigeführt wird. Eine gasdurchlässige, wasserabstossende Membran trennt die beiden Ströme. Getrieben durch den Partialdruckunterschied diffundiert das CO_2 aus dem Wasser in den Heliumstrom und wird von diesem weitergeleitet, während das entgaste Wasser die Apparatur verlässt. Das Helium- CO_2 -Gemisch wird in einer Kühlfalle ($T = -80^\circ\text{C}$) und in einer Nafion-Tube getrocknet und gelangt über einen Open Split ins Massenspektrometer.

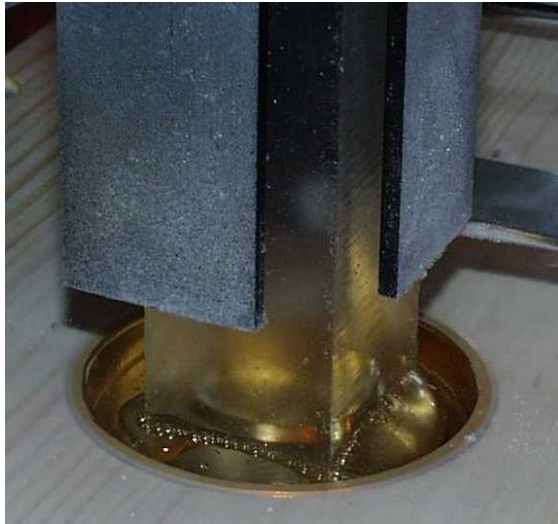


Abbildung 3: Schmelzkopf mit aufgesetztem Eisstab.

Dank der erhöhten Temperatur, und weil das CO_2 im Wasser vollständig gelöst ist, dauert der Isotopenaustausch nur noch gut 1 Minute, statt 6 bis 24 Stunden wie mit der herkömmlichen Methode, was die Messzeit drastisch reduziert. Bei einer Temperatur von 50°C ist die Austauschgeschwindigkeit um einen Faktor 14 grösser als bei Raumtemperatur, d.h. die Austauschzeit wird um denselben Faktor reduziert. Zudem konnten wir zeigen, dass bei unserer kontinuierlichen Methode zur genauen $\delta^{18}\text{O}$ Bestimmung der Isotopenaustausch nicht vollständig abgeschlossen sein muss. Die unvollständige Äquilibration äussert sich lediglich in einem Streckfaktor, mit welchem die Messungen korrigiert werden müssen. Die Dynamik der Austauschreaktion zwischen Wasser und CO_2 bestimmt diesen Streckfaktor. Durch Messung zweier unterschiedlicher Wasserstandards während einer Messserie kann der Streckfaktor sehr genau bestimmt werden.

Methode zur Bestimmung des Wasserstoff Isotopenverhältnisses δD von Wasser

Als Ergänzung zur Sauerstoff-Messmethode haben wir auch eine neue Methode zur kontinuierlichen Wasserstoff Isotopenverhältnismessung an Kleinstmengen von Wasser entwickelt. Das Messprinzip basiert auf der Isotopen-Austauschreaktion zwischen gasförmigen Wasserstoff und Wasserdampf. Die Reaktion wird durch einen Platin-Katalysator ausgelöst. Bei diesem Prozess wird die Isotopensignatur des Wasserdampfes auf den Wasserstoff übertragen. Das Isotopenverhältnis von Wasserstoff δD kann sodann in einem Massenspektrometer gemessen werden. Die Messung von δD an H_2O erfolgt daher indirekt über die Messung des δD -Signals des Wasserstoffes. Zu beachten ist die sehr starke Gleichgewichtsfraktionierung, die sich bei der Reaktion einstellt. Im Gleichgewicht ist der Wasserstoff bezüglich des Wasserdampfes um mehr als 700‰ abgereichert. Diese Fraktionierung ist stark temperaturabhängig ($\sim 6\text{‰}/^\circ\text{C}$). Deshalb muss die Temperatur auf $\pm 0.05^\circ\text{C}$ stabilisiert werden. Das δD -Signal des Wasserstoffes nach dem Austausch ist direkt proportional zum δD -Signal des Wassers.

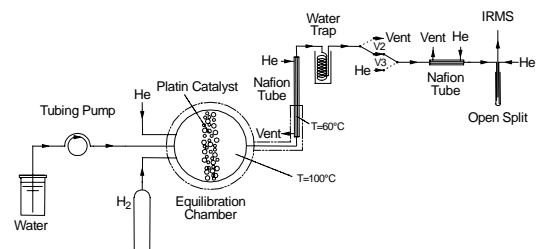


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Messvorrichtung zur kontinuierlichen Messung von δD aus Wasser.

Die Messvorrichtung ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt. Das Wasser befindet sich in kleinen Glasbehältern, die mit einer Gummimembran dampfdicht verschlossen sind. Die Probenbehälter werden mit einer Spritzenadel angestochen, über die das Wasser abgepumpt wird. Die Austauschreaktion findet in der auf 100°C geheizten Deuteriumkammer (Equilibration Chamber) statt, in der sich der Platin-Katalysator befindet. Der Wasserstoff und das zu analysierende Wasser werden kontinuierlich in die Deuteriumkammer eingespiert. Das Wasser verdampft vollständig. Aufgrund der hohen Temperatur, und weil die gesamte Probe in der Dampfphase vorliegt, dauert der Isotopenaustausch nur noch wenige Sekunden, statt 30 bis 60 Minuten mit der herkömmlichen Technik. Die Deuteriumkammer wird laufend mit Helium gespült, welches den Wasserstoff kontinuierlich abführt. Das Helium- H_2 -Gemisch wird in einer einseitig beheizten Nafion-Tube und anschliessend in einer Kühlfalle ($T = -196^\circ\text{C}$) getrocknet, bevor es über einen Open Split ins Massenspektrometer gelangt.

Messablauf und System-Spezifikationen

Da es sich um kontinuierliche Messmethoden handelt, werden die Standards und die Proben nacheinander ohne Unterbruch über dieselbe Vorrichtung gemessen. Für diskrete Proben wird die Vorrichtung quasikontinuierlich betrieben, d.h. die einzelnen Proben werden nacheinander ohne Unterbruch eingespiessen. Abbildung 5 zeigt eine solche quasikontinuierliche δD -Messung von 8 Wasserproben. Mit den Standard-Messungen werden die Messungen referenziert, die Streckfaktoren bestimmt und die Drift-Korrekturen vorgenommen. Dazu benötigt man mindestens zwei unterschiedliche Wasserstandards am Anfang und am Ende einer Messserie. Durch Messung weiterer Standards kann die Genauigkeit erhöht werden.

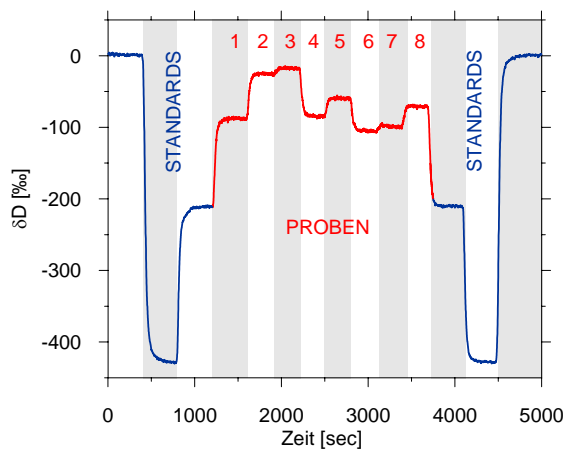


Abbildung 5: Beispiel einer δD -Messserie mit 8 Proben und je drei Standard-Messungen am Anfang und am Ende.

Die benötigte Probenmenge für eine Messung beträgt etwa 5 ml für die $\delta^{18}O$ -Messung bzw. 3-8 μl für die δD -Messung. Eine Messserie von mehr als 20 Proben dauert bei beiden Methoden etwa 2 Stunden. Die Messzeit pro Probe beträgt somit im Mittel etwa 5 Minuten. Die erreichten Genauigkeiten der neuen kontinuierlichen Messmethoden sind 0.1‰ für $\delta^{18}O$ bzw. 1‰ für δD . Das ist vergleichbar mit der Genauigkeit herkömmlicher Messmethoden.

Methode	$\delta^{18}O$ [‰]	δD [‰]	Prozesszeit
neu, kombiniert	-0.1	~1	~ 5 min
CO ₂ -Äquilibration	<0.1		6-24 h
H ₂ -Äquilibration		<1	~1 h
Chrom Reduktion		<1	~10 min

Tabelle 1: Erreichbare Genauigkeiten und Prozesszeiten verschiedener Messmethoden

Methode zur Bestimmung der Isotopenverhältnisse von Luftkomponenten extrahiert aus Eis oder Wasser

Eine weitere Applikationsmöglichkeit besteht nun darin, dass nicht das Wasser isotopisch analysiert wird, sondern die über die Membraneinheit entzogenen Gase. Dies ist insbesondere interessant an Eisproben oder an mit Gasen durchsetzten Flüssigkeiten. Das Weglassen der Equilibrationseinheit in Abbildung 2 führt zu einer Anlage mit welcher man die aus der Flüssigkeit entkoppelten Gase isotopisch analysieren kann. Um eine möglichst optimale Vergleichbarkeit der Probe und der Standards zu bekommen, haben wir die Anlage um eine Gas-Flüssigkeits-Mischeinheit erweitert, welche in Sequenz zu der Probenlinie zugeschaltet werden kann. Die Messabläufe sehen dann sehr ähnlich zu denjenigen der Wasserisotopenbestimmungen aus, wie aus der Abbildung 6 ersichtlich ist.

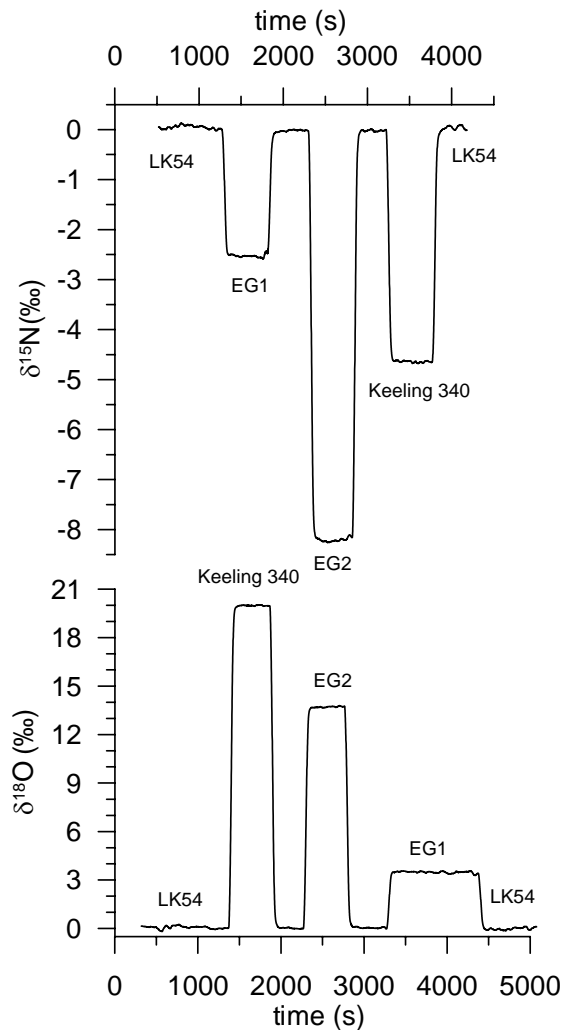


Abbildung 6: Messsequenz der Isotopenzusammensetzung der zwei häufigsten Hauptluftkomponenten

Es ist sehr schön zu erkennen, dass bei einem Standardwechsel die gemessenen Isotopenver-

hältnisse schnell an die neuen Gleichgewichtswerte anpassen. Dies bedeutet, dass die Dispersion des Systems relativ gering, jedoch für Eisanalysen nicht vollständig vernachlässigbar ist. Die Dispersion kann jedoch gut ausgemessen werden und somit mathematisch korrigiert werden. In Abbildung 7 sehen wir eine Stickstoffisotopenbestimmung an grönländischem Eis. Die blaue Linie entspricht den integrierten Messwerten über eine Sekunde, deshalb zeigt sie auch relativ starke Schwankungen. Dies würde einer Auflösung von 0.5 Millimetern entsprechen. Eine solch hohe Auflösung macht für die Luftmessungen im Eis nicht Sinn, da die eingeschlossene Luft eh einem Gemisch atmosphärischer Luft zwischen 10-20 Jahren entspricht. Deshalb diese die roten beziehungsweise grünen gleitenden Mittelwerte eingezeichnet. Diese entsprechen einer Auflösung von ungefähr einem Zentimeter.

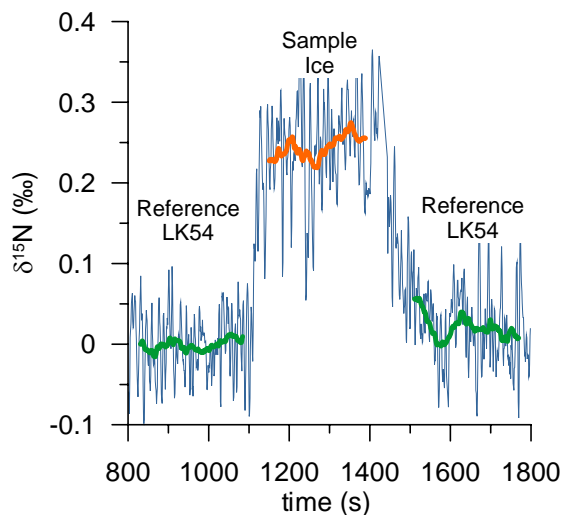


Abbildung 7: Messung einer grönländischen Probe im Vergleich zu einem Luftstandard

Die Genauigkeiten der Luftisotopenbestimmungen ist vergleichbar mit konventionellen Methoden. Das heisst für $d_{15N} \approx 0.04\text{‰}$, für $d_{18O} \approx 0.1\text{‰}$.

DISKUSSION DES TECHNISCHEN REALISIERUNGSPOTENTIALS

Wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde, haben wir die Verfahren soweit entwickelt, dass sowohl Sauerstoff als auch Wasserstoff Isotopenmessungen mit der gewünschten Genauigkeit vorgenommen werden können. Die Messvorrichtungen sind in Form von Prototypen technisch realisiert, ausgetestet und angewendet worden. Im April 2002 wurden die Erfindungen zur Patentierung angemeldet. Die Firma *Thermo Finnigan MAT GmbH* aus Bremen (D) hat die Finanzierung übernommen, um als General-

lizenznehmerin die Erfindung kommerziell nutzen zu können. Es wird nun darum gehen, anhand der Prototypen ein serienreifes Produkt zu entwerfen, das in die Produktpalette der Firma passt. *Thermo Finnigan MAT* ist eine der führenden Herstellerinnen von Massenspektrometern zur Isotopenanalyse. Die von uns entwickelten Verfahren eignen sich ausgezeichnet als Peripherie-Einheiten zu einem Massenspektrometer. Die zentralen Module wie die Entgasungseinheit, die CO_2 -Einspeisung, die Äquilibriereinheit und die Deuteriumkammer können praktisch unverändert übernommen werden. Materialien und verschiedene Normteile sind ebenfalls schon im Prototyp vorgegeben. Der konstruktive Aufwand beschränkt sich im Wesentlichen auf das benutzerfreundliche Design der Apparatur und die Anpassung der Hard- und Software im Hinblick auf eine Automatisierung des Messablaufes. Die Probenzufuhr wird beispielsweise über eine Autosampling-Anlage erfolgen, die mit der Messvorrichtung zu koppeln ist.

NACHWEIS DER WIRTSCHAFTLICHKEIT DER IDEE

Allein die Tatsache, dass eine Firma gefunden werden konnte, die bereit ist, für die Patentfinanzierung aufzukommen, deutet darauf hin, dass ein grosses wirtschaftliches Potential in der Erfindung steckt. Die Messung von Sauerstoff- und Wasserstoff-Isotopenverhältnissen an Wasser wird heute in vielen Labors routinemässig durchgeführt. Dabei handelt es sich einerseits um wissenschaftliche Labors wo z.B. glaziologische, geologische, hydrologische, chemische, biologische, pharmazeutische oder medizinische Forschung gemacht wird. Andererseits werden Isotopenanalysen vermehrt auch in ausser-universitären Bereichen eingesetzt, so z.B. in der Lebensmitteltechnologie für Authentizitätskontrollen von Fruchtsäften, Mineralwasser oder Wein, oder in der Medizin für Blut- und Urinanalysen. Bei den medizinischen Anwendungen handelt es sich beispielsweise um Metabolismus-Studien mit im $\delta^{18}\text{O}$ angereicherten Tracern. Gerade im medizinischen Bereich könnten Isotopenanalysen in Zukunft noch eine wichtigere Rolle spielen als heute, da es sich bei Untersuchungen mit stabilen Isotopen-Tracern um unschädliche nicht invasive Eingriffe handelt.

Die neuen Verfahren erlauben es, schnell und einfach sehr genaue Isotopenanalysen von praktisch allen wässrigen Lösungen durchführen zu können. Die Haupt-Vorteile der neuen Verfahren gegenüber den konventionellen Messmethoden sind:

(i) Die kurzen Austauschzeiten, die eine schnelle Proben-Analyse erlauben. Dies ist vor allem dort

ein Vorteil, wo die Geschwindigkeit der Messung wichtiger ist als höchste Genauigkeit, wie z.B. bei medizinischen Anwendungen.

(ii) Der Ersatz eines Doppeleinlass-Systems durch die Verwendung eines kontinuierlichen Verfahrens. Dies ist vor allem ein Preisargument. Ein Doppeleinlass-System muss als Zusatzgerät zu einem Massenspektrometer gekauft werden, zu einem Preis von etwa 70'000 € Ist jemand nur an der Analyse von Wasser interessiert, kann er somit neuerdings auf das teure Einlasssystem verzichten und wird so unsere Vorrichtung einer konventionellen Apparatur vorziehen. Hier schliesst hauptsächlich die Wasserstoff-Messmethode eine Lücke, da bis heute keine vergleichbar genaue δD -Messmethode existiert, die ohne Doppeleinlass-System auskommt.

(iii) Die Unterteilung der Erfindung in verschiedene eigenständige Module wie die Entgasungseinheit, die CO_2 -Einspeisung, die Äquilibriereinheit und die Deuteriumkammer, erlaubt es die einzelnen Module alleine oder in einer anderen Kombination oder Reihenfolge zu verwenden. Dies eröffnet sehr viele neue Anwendungsmöglichkeiten. So werden in der Entgasungseinheit nicht nur CO_2 , sondern alle im Wasser gelösten oder im Wasserstrom mitgeführten Gase entgast. Das kann z.B. für Gasmessungen in Grundwasser genutzt werden. Wir verwenden die Entgasungseinheit dazu, kontinuierliche Isotopen- und Elementverhältnis Messungen der Blasenluft, die in polaren Eisbohrkernen eingeschlossen ist, zu machen [Huber and Leuenberger, 2002a].

Diese herausragenden Eigenschaften, kombiniert mit der Einfachheit der Idee und der Umsetzung, sind eine sehr gute Voraussetzung für ein wirtschaftlich erfolgreiches Produkt.

REFERENZEN

- Brand, W.A., H. Awak, R. Seedorf, D. Hofmann, and T. Conradi, New methods for fully automated isotope ratio determination from hydrogen at the natural abundance level, *Isotopes Environ. Health Stud.*, 32, 263-273, 1996.
- Epstein, S., and T. Mayeda, Variation of the 18-O content of waters from natural sources, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4, 213-224, 1953.
- Horiota, J., Hydrogen isotope analysis of natural waters using H_2 -water equilibration method: A special implication to brines, *Chem. Geol.*, 72 (Isot. Geosci. Sect.), 89-94, 1988.
- Huber, C., and M. Leuenberger, Continuous extraction of trapped air from bubble ice or water for on-line determination of isotope ratios, *Analytical Chemistry*, 75(10), 2324-2332, 2003.
- Huber, C., and M. Leuenberger, Fast high-precision on-line determination of hydrogen isotope ratios of water or ice by continuous-flow isotope ratio mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 17, 1319-1325, 2003.
- Lang, C., M. Leuenberger, J. Schwander, and S. Johnsen, 16°C rapid temperature variation in central greenland 70'000 years ago, *Science*, 286, 934-937, 1999.
- Leuenberger, M., and C. Huber, On-line determination of oxygen isotope ratios of water or ice by mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 74, 4611-4617, 2002.
- Leuenberger, M.C., C. Lang, and J. Schwander, Delta ^{15}N measurements as a calibration tool for the paleothermometer and gas-ice age differences: a case study for the 8200 B.P. event on GRIP ice., *Journal of Geophysical Research*, 104, 22163-22170, 1999.