

University of Groningen

Water enriched in the rare stable isotopes

Faghihi, Vahideh

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:
2016

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Faghihi, V. (2016). *Water enriched in the rare stable isotopes: Preparation, measurement and applications*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Dit proefschrift behandelt verschillende aspecten van de stabiele isotopen van H en O in water, en meer in het bijzonder in water waarvan de concentraties van de zeldzame isotopen ^2H en ^{18}O (en in zekere mate ook ^{17}O) zijn verhoogd. De onderwerpen van het proefschrift zijn: meting van de isotopenconcentraties van dergelijk kunstmatig verrijkt water, de productie en karakterisering van zulk kunstmatig verrijkt water, en een toepassing ervan op het gebied van thermometrie.

Deze kunstmatig verrijkte (ofwel "gelabelde") waters worden vooral gebruikt binnen biologisch en medisch onderzoek. Het enkelgelabeld water (SLW, "singly labelled water"), waarin slechts één stabiele isotoop verrijkt wordt (meestal ^2H) wordt gebruikt om de totale hoeveelheid lichaamswater vast te stellen van mens en dier. De dubbelgelabeld water (DLW) techniek (met zowel ^2H als ^{18}O verrijkt) wordt gebruikt voor het meten van hun energieverbruik.

De wijze waarop m.b.v. SLW de totale hoeveelheid lichaamswater wordt bepaald (en dus waardevolle informatie over lichaamssamenstelling wordt verkregen) is gebaseerd op de verdunning van het oorspronkelijk toegediende isotoolabel door het totale lichaamswater. Op voorwaarde dat het gelabelde water volledig homogeen verspreid is geraakt door het lichaam is slechts één monster van één van de mogelijke lichaamsvloeistoffen (speeksel, bloed, urine) nodig om de totale hoeveelheid lichaamswater te bepalen. De wijze waarop met de DLW methode, die gebruik maakt van beide isotopen ^2H en ^{18}O , het totale energieverbruik bepaald wordt is ingewikkelder. Als water verrijkt in, of anders gezegd "gelabeld met" ^2H wordt ingebracht in het lichaam, wordt het label verdund met ingenomen water (in voedsel en drank) en uitgespoeld met water dat het lichaam verlaat (zoals urine, zweet en waterdamp in de adem). Als water gelabeld met ^{18}O water wordt ingebracht, wordt het label uitgespoeld volgens dezelfde routes als het ^2H label, maar bovendien door kooldioxide in de uitademingslucht. Dit betekent dat de daling van het zuurstoflabel sneller gaat dan die van het waterstoflabel, en het verschil tussen beiden is evenredig met de hoeveelheid uitgeademde kooldioxide, welke op zijn beurt direct gerelateerd is aan het energieverbruik. Het verschil in vervalsnelheid tussen ^2H en ^{18}O is meestal relatief klein (10-15% van de vervalsnelheden zelf). De individuele vervalsnelheden moeten derhalve nauwkeurig worden bepaald, wat inhoudt dat er nauwkeurige en precieze instrumenten voor de metingen van ^2H en ^{18}O moeten worden ingezet, en dat betrouwbare referentiewaters beschikbaar moeten zijn om de isotoometingen (hoofdstuk 2-5) te kalibreren.

Voor de metingen voor DLW toepassingen werd traditioneel de "dual-inlet" isotopenratio-massaspectrometrie (IRMS) gebruikt. Aangezien met DI-IRMS condenseerbare gassen zoals water niet direct gemeten kunnen worden na de micro-destillatie van bloed of urine tot zuiver water, moeten de lichaamsvochtmonsters omgezet worden tot kleine moleculen, zoals H₂ en CO₂. Deze preparatiestappen zijn niet zonder problemen, en bovendien tijdrovend en (dus) duur. In onze groep is de haalbaarheid van laserspectrometrie als alternatieve techniek voor analyses voor de DLW-methode reeds geruime tijd geleden aangetoond [1]. De voordelen t.o.v. DI-IRMS zijn o.a. betere precisie van $\delta^2\text{H}$, snellere monsterverwerking en de afwezigheid van chemische voorbehandelingen (micro-destillatie blijft wel noodzakelijk).

In hoofdstuk 2 en 3 van dit proefschrift beschrijven we onze ontwikkeling en karakterisering van een prototype gasanalysator op basis van Optische Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (OF-CEAS) voor gevoeliger en nauwkeuriger metingen van de $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$, en $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotoopverhoudingen in vloeibaar water met hoge verrijkingen ^2H en / of ^{18}O . Er is een verdampingseenheid ontwikkeld die de vloeibaar-watermonsters instantaan verdampt en vervolgens de damp naar de gasanalysator vervoert. Deze "flash-evaporator" is aan de OF-CEAS analyser gekoppeld. De prestaties van het gehele instrument werden onderzocht over een breed meetbereik, van natuurlijke naar hoogverrijkte watermonsters. De nauwkeurigheid werd gecontroleerd met behulp van water met goed bekende isotopenratios. Het instrument is lineair gebleken over een grote range van isotopen-waarden ($\delta^2\text{H} = -424$ tot 16000 ‰, $\delta^{18}\text{O} = -54$ tot $+2300$ ‰ en $\delta^{17}\text{O} = -29$ tot 870 ‰). De nauwkeurigheid en de precisie van isotopenratio-bepalingen voor verrijkt water evenaren of overtreffen die van ons pyrolyse-IRMS instrumentarium. Bovendien is er de mogelijkheid om ^{17}O te meten met een goede nauwkeurigheid en precisie; dit kan drievoudig gelabeld water (Triply Labelled Water) analyses mogelijk maken. De huidige opstelling maakt analyse van 4 watermonsters per uur mogelijk; het hele meetproces is volledig automatisch en vereist geen tussenkomst van de gebruiker. Hoewel de prestaties van het instrument goed genoeg zijn voor onze behoeften, worden deze overtroffen door de nieuwste commerciële producten die op de markt zijn, met name die van Los Gatos Research Inc. (Off-Axis IntraCavity Optische Spectroscopie, OA-ICOS), en van Picarro Inc. (golflengte-gescande Cavity Ring Down Spectroscopie, WS-CRDS). De prestaties van ons

instrument kunnen zeker verder worden verhoogd, zowel door het optimaliseren van het eigenlijke optische instrument, als door optimalisatie van het monster-inlaatsysteem.

Toepassing van de SLW- en DLW-technieken, met hun gebruik van water waarin de niveaus van de zeldzame stabiele isotopen van waterstof en / of zuurstof zijn verrijkt, vereist goed gekarakteriseerde verrijkte referentiewaters. Het Internationaal AtoomEnergieAgentschap (IAEA, Wenen) had in het verleden zulk water beschikbaar, maar de voorraad is uitgeput. Er dienden dus nieuwe referentiewaters te worden geproduceerd, in grotere hoeveelheden, en tevens was een hogere kwaliteit van isotopenkarakterisering dan voorheen gewenst.

In hoofdstuk 4 van dit proefschrift beschrijven we de productie en certificering van een reeks uitsluitend in ^2H verrijkte waters, geproduceerd in hoeveelheden van 20 liter elk, met nominale waarden voor $\delta^2\text{H}$ van 800 ‰, 6000 ‰ en 16.000 ‰, en voorts een set dubbel gelabeld waters, van 10 liter elk, met ongeveer dezelfde $\delta^2\text{H}$ waarden en met $\delta^{18}\text{O}$ waarden van nominaal 100 ‰, 750 ‰ en 2000 ‰. De referentiewaters werden bereid door het gravimetrisch mengen van goed gekarakteriseerde originele waters: gedistilleerd natuurlijk water, isotopisch puur ^2H water, en water zeer sterk verrijkt in ^{18}O . We bepaalden de isotopensamenstelling van het natuurlijke water door middel van een ring-test en die van de pure ^2H en verrijkt ^{18}O -waters aan de hand van verdunningen met bekend natuurlijk en natuurlijk verarmd water. Het bleek dat de nauwkeurige karakterisering van de oorspronkelijke waters cruciaal was. De specificaties van de isotopenconcentraties door de leveranciers van zowel het zuivere ^2H -water als het hoogverrijkte ^{18}O -water waren niet nauwkeurig genoeg voor ons doel, in het bijzonder waren de concentraties van de niet-verrijkte isotopen van deze waters niet opgegeven, terwijl deze waarschijnlijk ook in zekere mate verrijkt waren (en inderdaad bleken).

We hebben verder grondig in kaart gebracht hoe de toegewezen waarden aan de nieuwe referentiewaters afhangen van de geaccepteerde waarden voor de isotoopverhoudingen van VSMOW (Wenen Standard Mean Ocean Water) en SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation), en vooral van het "consensus" isotopische verschil tussen VSMOW en SLAP. Om ons van de correcte gang van zaken bij onze procedure van gravimetrisch mengen te vergewissen, zijn er bij wijze van validatie isotopenmetingen uitgevoerd op de geproduceerde referentiewaters met behulp van verschillende technieken, waaronder onze nieuwe OF-CEAS

laser spectrometer. De geproduceerde nieuwe referentiewaters zullen wereldwijd beschikbaar worden gemaakt door de IAEA, in 5-ml porties.

Om de berekeningen van de isotoopwaarden van alle mengsels die gemaakt moesten worden te vergemakkelijken en berekeningsfouten te vermijden, hebben we een flexibel rekeninstrument ontwikkeld in de vorm van een Excel spreadsheet. Hierin kunnen de deltawaarden en de bijbehorende isotopenconcentraties berekend worden voor elk willekeurig mengsel van verschillende waters met ieder hun verschillende isotopensamenstellingen. Dit wordt beschreven in hoofdstuk 5. De spreadsheet die we ontwikkelden maakt berekeningen mogelijk aan het mengen van maximaal 10 verschillende waters, waarvan maximaal vijf gespecificeerd door isotopenconcentraties en ook maximaal vijf door isotopen-deltawaarden. Deze spreadsheet is de eerste die voor isotopenberekeningen voor het mengen van waters specificaties zowel in de vorm van isotopendelta-waardes als van isotopenconcentraties toestaat. De spreadsheet is grondig gevalideerd met behulp van drie onafhankelijk van elkaar ontwikkelde, vergelijkbare (maar minder flexibele en gebruiksvriendelijke) berekeningsspreadsheets. Verschillende andere toepassingen van de spreadsheet worden in het hoofdstuk besproken.

In hoofdstuk 6 en 7 hebben we ons gericht op de kwantificering van de isotoopeffecten op de temperatuur van het tripelpunt van water (TPW). Het tripelpunt is de fysische toestand waarbij alle drie fasen van een zuivere stof samen in thermodynamisch evenwicht verkeren. De temperatuur van dit tripelpunt van water is de basis van de SI-definitie van de kelvin, en bovendien voor de praktische uitvoering van de Internationale TemperatuurSchaal van 1990 (ITS-90). Elke ITS-90 temperatuur tussen 13,8033 K en 1234,93 K wordt gerealiseerd door platina weerstandsthermometers die gecalibreerd zijn op het TPW. Daarom plant de onzekerheid in de realisatie van de TPW-temperatuur zich voort in elke temperatuur in dit bereik. De isotopensamenstelling van water bleek één van de twee belangrijkste bronnen van onzekerheid in het realiseren van TPW-temperatuur te zijn (de andere is onzuiverheid van het water). Hoewel dit effect al jaren bekend is (en opgenomen in de definitie door voor te schrijven dat water met dezelfde isotopeninhoud als VSMOW moet worden gebruikt), was grondig experimenteel onderzoek van dit effect tot op heden niet uitgevoerd. In dit proefschrift beschrijven we een volledige, gedetailleerde en nauwkeurige experimentele studie van dit onderwerp, in samenwerking met VSL, het Nederlandse nationaal metrologisch instituut (NMI) in Delft,

gebruikmakend van hun kennis van, en state-of-the-art instrumentatie voor metingen van de TPW-temperatuur. De productie van water met bekende isotopensamenstelling en de daarmee verbonden isotopenanalyse werd uitgevoerd in onze groep, waarbij zowel IRMS als de OF-CEAS laserspectrometer werden gebruikt. We rapporteren de afhankelijkheid van de TPW-temperatuur van de isotopensamenstelling van waterstof in hoofdstuk 6 en die van zuurstof in hoofdstuk 7. Aangezien alle tripelpunt cellen die de TPW-temperatuur realiseren water bevatten water met een isotopensamenstelling die afwijkt van die van VSMOW moeten de gerealiseerde temperaturen worden gecorrigeerd voor die isotopensamenstelling. Gebruikmakend van de resultaten van onze experimenten komen wij tot een nieuwe, nauwkeuriger correctievergelijking. Samenvattend: de isotopengroepen die dubbel gelabelde studies uitvoeren, en de thermometriegemeenschap zullen profiteren van de uitkomsten van dit proefschrift. De nieuwe hoogwaardige set van referentie-waters zal DLW laboratoria beter in staat stellen om hun metingen aan monsters van verrijkt water nauwkeurig te kalibreren. Verder is er nu een betrouwbaar rekeninstrument beschikbaar voor de berekening van mengsels (zowel natuurlijke als die in het laboratorium) van waters met verschillende isotopeninhoud. Tot slot leidt een grotere nauwkeurigheid en reproduceerbaarheid van de TPW-temperatuur tot zowel een hogere kwaliteit van temperatuurmeting in het algemeen, als een hogere kwaliteit van de realisatie van de kelvin volgens de SI-definitie. Dit laatste aspect is uiterst relevant op dit moment in het licht van de overwegingen om de kelvin te herdefiniëren op basis van constante van Boltzmann.

(vertaling H.A.J. Meijer)

Referentie:

[1] van Trigt R, Kerstel E. R. Th., Visser G H and Meijer H A. J **2001** *Anal. Chem.* **73**, 2445

