

Rapporti tecnici

INGV

**Determinazione quantitativa del
carbonio inorganico totale disciolto
(TDIC) in campioni di acque naturali
attraverso metodologia IRMS**

263



Editorial Board

Andrea Tertulliani - Editor in Chief (INGV - RM1)
Luigi Cucci (INGV - RM1)
Nicola Pagliuca (INGV - RM1)
Umberto Sciacca (INGV - RM1)
Alessandro Settimi (INGV - RM2)
Aldo Winkler (INGV - RM2)
Salvatore Stramondo (INGV - CNT)
Gaetano Zonno (INGV - MI)
Viviana Castelli (INGV - BO)
Marcello Vichi (INGV - BO)
Sara Barsotti (INGV - PI)
Mario Castellano (INGV - NA)
Mauro Di Vito (INGV - NA)
Raffaele Azzaro (INGV - CT)
Rosa Anna Corsaro (CT)
Mario Mattia (INGV - CT)
Marcello Liotta (Seconda Università di Napoli, INGV - PA)

Segreteria di Redazione

Francesca Di Stefano - coordinatore
Tel. +39 06 51860068
Fax +39 06 36915617
Rossella Celi
Tel. +39 095 7165851
redazionecen@ingv.it



Rapporti tecnici INGV

DETERMINAZIONE QUANTITATIVA DEL CARBONIO INORGANICO TOTALE DISCIOLTO (TDIC) IN CAMPIONI DI ACQUE NATURALI ATTRAVERSO METODOLOGIA IRMS

Ygor Oliveri, Aldo Sollami, Giorgio Capasso, Fausto Grassa

INGV (Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Palermo - Geochimica)

263

Indice

Introduzione	7
1. Descrizione metodo	8
2. Soluzioni standard	8
3. Standard solidi	8
4. Prelievo e conservazione dei campioni	9
5. Preparazione dei campioni in laboratorio	9
6. Spettrometro di massa utilizzato	11
7. Costruzione retta di calibrazione	13
8. Determinazione TDIC nei campioni	14
9. Risultati e discussione	15
9.1 Soluzioni standard	15
9.2 Campioni naturali	18
10. Conclusioni	20
Bibliografia	20

Introduzione

Il carbonio totale presente nelle acque naturali è il risultato della somma della frazione inorganica di carbonio (TDIC) e di quella organica (TOC). Nelle acque naturali il carbonio organico è costituito prevalentemente da acidi fulvici ed acidi umici che derivano dalla trasformazione della sostanza organica. Le specie carbonatiche inorganiche disciolte sono $\text{CO}_{2\text{aq}}$, $\text{H}_2\text{CO}_{3\text{aq}}$, HCO_3^- e CO_3^{2-} . Il carbonio inorganico totale C_{TDIC} è quindi dato dalla seguente espressione:

$$C_{\text{TDIC}} = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (1)$$

Dove:

$[\text{CO}_2^*]$ è la somma delle concentrazioni di anidride carbonica e dell'acido carbonico $[\text{CO}_{2\text{aq}}] +$

$[\text{H}_2\text{CO}_{3\text{aq}}]$;

$[\text{HCO}_3^-]$ è la concentrazione di ioni bicarbonato;

$[\text{CO}_3^{2-}]$ è la concentrazione di ioni carbonato.

Nella geochimica delle acque la determinazione del TDIC e della sua composizione isotopica ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$) è molto importante, perché rappresenta il risultato di complessi processi di interazione acqua-roccia-gas e trova applicazione in studi per la caratterizzazione e l'individuazione di aree anomale di degassamento e/o di carattere ambientale.

Infatti, l'anidride carbonica è, dopo il vapore acqueo, il principale costituente gassoso dei gas vulcanici ed è caratterizzata da una elevata solubilità in acqua (circa 866 cc/l a $T = 25^\circ\text{C}$ e $P = 1$ atm). Questi due aspetti fanno sì che in corrispondenza di sistemi vulcanici attivi si rinvergono acque particolarmente ricche in specie carbonatiche disciolte che W. F. Giggenbach ha definito come "peripheral waters". Nelle aree vulcaniche attive, lo studio del TDIC e della sua composizione isotopica è utile sia come strumento per la sorveglianza geochimica dell'attività vulcanica [Caliro et al. 1999], sia per la caratterizzazione genetica dell'anidride carbonica [Capasso et al., 2005; Chiodini et al., 2000].

Chiodini et al., [1999] dai bilanci di massa sui valori di TDIC e sui valori di $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ determinati nelle acque dei principali acquiferi carbonatici degli Appennini dell'Italia centrale, hanno determinato e quantificato l'apporto di CO_2 di origine profonda proveniente dal mantello e originata dal termometamorfismo di rocce carbonatiche. Recentemente i valori di $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ ed i contenuti di TDIC in alcune acque sotterranee della Slovenia [Kanduc et al., 2012] sono stati utilizzati come traccianti biogeochimici per l'individuazione di acquiferi potenzialmente vulnerabili a processi di inquinamento.

Le più comuni tecniche di analisi per la determinazione della concentrazione di carbonio totale inorganico disciolto (TDIC) possono essere divise in:

- 1) produzione di CO_2 per acidificazione e successiva precipitazione in soluzioni basiche. Da fasi solide per acidificazione viene sviluppata anidride carbonica che fatta gorgogliata in soluzioni basiche, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ o $\text{Sr}(\text{OH})_2$, precipita come carbonato poco solubile che viene analizzato mediante tecnica calcimetrica.
- 2) direttamente dalla fase liquida per titolazione acido-base con doppio indicatore e successivo ricalcolo sulla base dell'equilibrio chimico.

Anche per la determinazione del $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ si possono usare tecniche di estrazione direttamente dalla fase liquida o da fasi carbonatiche solide precipitate dalla soluzione.

Alcuni di questi metodi implicano l'uso di apposite linee da vuoto per l'estrazione e la purificazione della CO_2 prodotta, con lunghi "steps" analitici alcune volte laboriosi e articolati, lunghi tempi tecnici e grandi quantità di campione [Favara et al., 2002].

Negli ultimi anni, sono stati messi a punto metodi analitici rapidi per la determinazione del $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ in campioni acquosi basati sulla estrazione della CO_2 mediante sistemi automatici di acidificazione accoppiati a spettrometri di massa CF-IRMS [Capasso et al., 2005].

Il metodo qui proposto, che è una implementazione di quello di Capasso et al. [2005], prevede la possibilità di effettuare contemporaneamente sulla stessa aliquota di campione sia la determinazione

quantitativa del contenuto di TDIC, sia la determinazione del $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$. Il metodo è stato testato utilizzando alcune soluzioni ottenute dalla dissoluzione di quantità precise di Na_2CO_3 in polvere con composizione isotopica nota e su alcuni campioni di acque naturali per le quali il contenuto di TDIC è stato determinato analiticamente per titolazione volumetrica.

1. Descrizione del metodo

Il metodo si basa sulla conversione delle principali specie carbonatiche inorganiche disciolte in acqua ($\text{H}_2\text{CO}_{3\text{aq}}$, HCO_3^- e CO_3^{2-}) in anidride carbonica gassosa mediante acidificazione con acido ortofosforico (H_3PO_4) al 100%. Una volta che la CO_2 prodotta dalla acidificazione ha raggiunto le condizioni di equilibrio chimico ed isotopico viene effettuata la determinazione quantitativa del TDIC attraverso la comparazione dell'altezza del picco del campione con quella degli stessi standard di laboratorio usati per la calibrazione della composizione isotopica. Le analisi sono state effettuate attraverso tecnica IRMS entro un range di concentrazioni di CO_2 compreso tra 3% e 9 % in volume.

2. Soluzioni Standard

Le soluzioni standard sono state ottenute solubilizzando Na_2CO_3 puro in polvere (Merck) in acqua Millipore® fino ad ottenere sei soluzioni a concentrazioni di Na_2CO_3 comprese tra 1.11 e 48.43 mmoli/l, come riportato in Tabella 1.

Na_2CO_3 (g)	Vol acqua dist (ml)	mmoli/l Na_2CO_3
0.058	490.76	1.11
0.131	485.81	2.54
0.267	506.22	4.98
0.530	490.57	10.19
1.370	495.36	26.09
2.590	504.57	48.43

Tabella 1. Concentrazioni delle sei soluzioni standard preparate in laboratorio.

Prima di essere disciolto in acqua, il Na_2CO_3 è stato riposto in stufa per una notte ad una temperatura di 105 °C per eliminare l'eventuale umidità presente. La scelta di utilizzare Na_2CO_3 per le soluzioni standard è stata dettata dalla sua elevata solubilità in acqua (95,5 g/l) che garantisce una completa solubilizzazione alle concentrazioni utilizzate.

I volumi d'acqua per la preparazione delle soluzioni standard sono stati calcolati per pesata considerando la densità dell'acqua di 0.99 Kg/l. Le pesate sono state effettuate tramite bilancia tecnica Gibertini, mod Europe (1700 g +/- 0.01 g).

3. Standard Solidi

Per la determinazione del TDIC sono stati utilizzati due standard solidi a composizione isotopica nota. Il primo, utilizzato come standard di riferimento, è un carbonato di calcio in polvere purissimo, (MAB), proveniente da un marmo di Carrara con $\delta^{13}\text{C} = + 2.5$ per mille vs PDB. Il secondo, impiegato come standard di controllo, è Na_2CO_3 in polvere, utilizzato anche per la preparazione delle soluzioni, con $\delta^{13}\text{C} = -5.68$ per mille vs PDB. La quantità di solido da introdurre, anche in questo caso, deve essere tale che, una volta acidificato, produrrà una percentuale in volume di CO_2 compresa tra il 3-9 %, come da Tabella 2. Gli standard solidi sono stati pesati con una bilancia analitica Sartorius BP 211D (80 g +/- 0.01 mg).

mg MAB	%CO ₂	mmoli CO ₂
0.77	3.3	0.008
1.09	4.7	0.010
1.19	5.1	0.011
1.40	6.0	0.013
1.79	7.7	0.017
2.02	8.7	0.019

Tabella 2. Esempio di MAB pesato con relativa percentuale in volume di CO₂ e moli prodotte dopo la reazione di acidificazione.

4. Prelievo e conservazione dei campioni

I campioni di acqua devono essere opportunamente prelevati e non necessitano di specifici trattamenti per la loro conservazione. Per assicurare la tenuta del gas, i campioni di acqua vengono prelevati in boccette di vetro di volume di circa 50 cc, ermeticamente chiuse con tappi di gomma/teflon in ghiera di alluminio attraverso un'apposita pinza crimper.

La boccetta di vetro viene riempita totalmente con il campione di acqua da analizzare evitando che all'interno rimangano bolle d'aria. L'assenza di spazi di testa e quindi di bolle d'aria evita un eventuale frazionamento fra fase liquida e la fase gassosa.

I campioni una volta arrivati in laboratorio vengono conservati in frigo ad una temperatura di circa 4 °C per evitare che l'azione biologica di eventuali batteri possa modificarne sia il TDIC che il $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$.

Le soluzioni a titolo noto sono state trattate alla stessa maniera dei campioni di acqua naturale.

5. Preparazione dei campioni in laboratorio

Per evitare la contaminazione atmosferica del campione l'estrazione di un aliquota d'acqua avviene capovolgendo la boccetta ed iniettando, con una siringa, circa 10 cc di Ar ultrapuro. Simultaneamente all'introduzione di argon, con una seconda siringa viene estratto un uguale volume di acqua (Figura 1).

Il campione di acqua prelevato viene poi introdotto in vials (Exetainer®) con volume di 5.9 cc, precedentemente flussate con elio (purezza 5.6) e chiuse con tappi a vite e setti in gomma a tenuta di gas.

Lo strumento è in grado di misurare contenuti di CO₂ dello spazio di testa in un range che va dal 3 al 9 % in volume. Ne consegue che il volume di campione utilizzato deve variare da campione a campione in funzione del contenuto di TDIC. Mentre la concentrazione di TDIC nelle soluzioni standard è nota, nei campioni naturali viene calcolata ($\text{TDIC}_{\text{teorico}}$) utilizzando la costante di dissociazione dell'acido carbonico, il pH e la concentrazione dei carbonati e bicarbonati determinati per titolazione acido-base utilizzando il metodo del doppio indicatore.

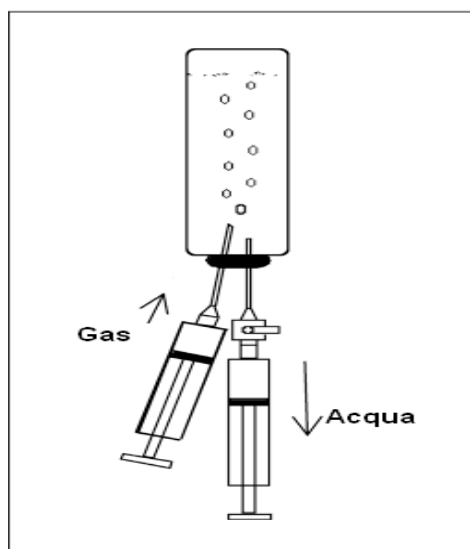


Figura 1. Introduzione di argon nella boccetta porta campione con estrazione della aliquota di acqua.

In funzione del $\text{TDIC}_{\text{teorico}}$ le quantità di campione da iniettare in provetta varieranno da 0.3 cc per acque con $\text{TDIC}_{\text{teorico}}$ maggiore di 45 mmoli/l fino a 2 cc per acque con $\text{TDIC}_{\text{teorico}}$ intorno a 5 mmoli/l. In campioni con $\text{TDIC}_{\text{teorico}}$ inferiore a 5 mmoli/l vengono inserite, prima del flussaggio, delle barrette di vetro a volume noto per ridurre lo spazio di testa aumentando la concentrazione di CO_2 .

Per avere una maggiore precisione il volume di campione introdotto è determinato per gravimetria, dalla differenza di peso tra i vials prima e dopo l'aggiunta del campione. I pesi, effettuati tramite bilancia analitica Sartorius BP 211D (80 g +/- 0.01 mg), vengono convertiti in volume considerando una densità dell'acqua pari a 0.99 Kg/l. Per campioni particolarmente salini, si utilizzano invece valori appropriati di densità. I campioni solidi, a differenza delle soluzioni liquide, vengono flussati con elio (purezza 5.6) dopo aver introdotto gli standard.

I campioni vengono poi acidificati con 50 ul di acido orto-fosforico al 100% (19 M). L'aggiunta dell'acido comporta la formazione di CO_2 gassosa secondo le reazioni 2 e 3.



Una volta completata l'acidificazione dei campioni, questi ultimi stazionano in un vassoio termostato a una temperatura di 70 °C per un tempo minimo di 18 ore, necessario per il raggiungimento dell'equilibrio chimico-fisico tra la fase gassosa e quella liquida [Capasso et al. 2005]. A questo punto, il set di campioni è estratto dal vassoio termostato e raffreddato fino alla temperatura ambiente per essere poi analizzato allo spettrometro di massa (CF-IRMS).

Prima dell'analisi viene impostata la sequenza analitica inserendo uno standard di riferimento e uno di controllo in doppio ad inizio e alla fine dell'analisi. Mentre all'interno della sequenza gli standard ed i campioni vengono alternati mettendo ogni sei campioni uno standard di riferimento e di controllo.

Sia l'acidificazione dei campioni e sia il flussaggio dei vials viene effettuato attraverso un sistema automatizzato "Carbonate Prep System" della Analytical Precision Ltd, (Figura 2).



Figura 2. Carbonate Prep System.

La periferica consiste in un auto-campionatore sequenziale “Gilson 222XL” dotato di un vassoio termostato su cui è possibile disporre fino ad un massimo di 132 campioni.

Un sistema di valvole a solenoidi e pompa in ceramica modello PiP Pumps micro π -petter[®] della Fluid Metering, Inc. ed un unico ago con due anime coassiali ed un capillare permettono le operazioni di flussaggio e l’acidificazione dei campioni, Figura 3.

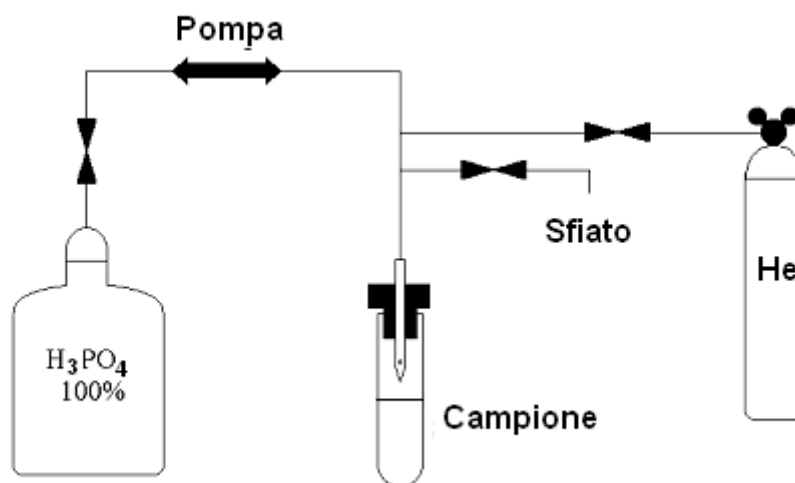


Figura 3. Schema flussaggio e acidificazione del campione.

6. Spettrometro di massa utilizzato

Le analisi sono state effettuate con tecnica CF-IRMS utilizzando uno spettrometro di massa AP2003 della Analytical Precision Ltd, che utilizza un flusso continuo di elio (purezza 5.6) come carrier e la CO₂ (purezza 4.8) come gas di riferimento (Figura 4).



Figura 4. Analytical Precision Ltd.

L'introduzione dei campioni avviene con un autocampionatore sequenziale "Gilson 222XL", utilizzando una sovrappressione di elio per trasferire il gas dai vials allo spettrometro. Lo schema del sistema di introduzione è riportato in Figura 5.

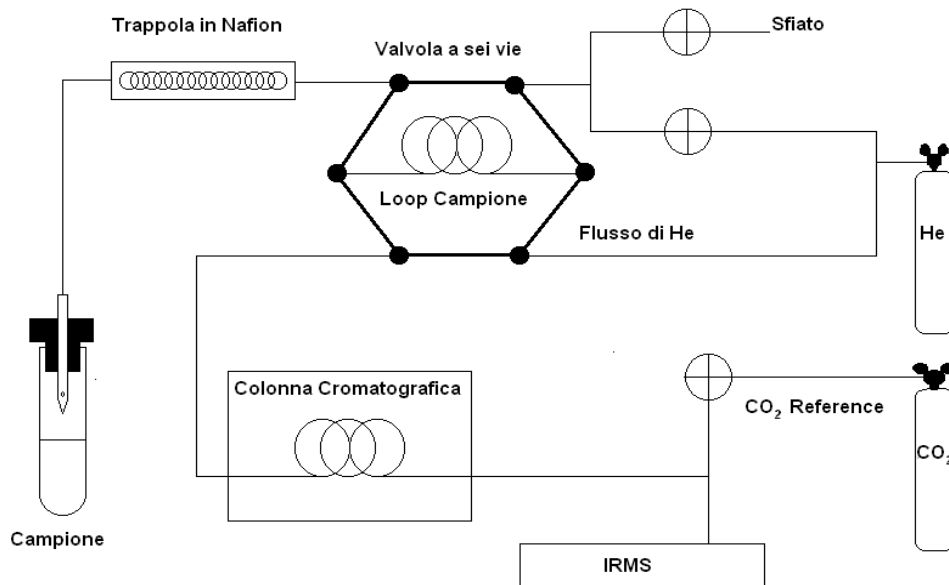


Figura 5. Schema di introduzione del campione allo spettrometro di massa.

Per ogni campione, lo spettrometro preleva quattro aliquote di gas, ottenendo quindi quattro picchi a intensità decrescente (Figura 6). Prima e dopo la misura del campione, allo spettrometro di massa vengono introdotte due pulsazioni del gas di riferimento (reference) che serviranno per la determinazione della composizione isotopica.

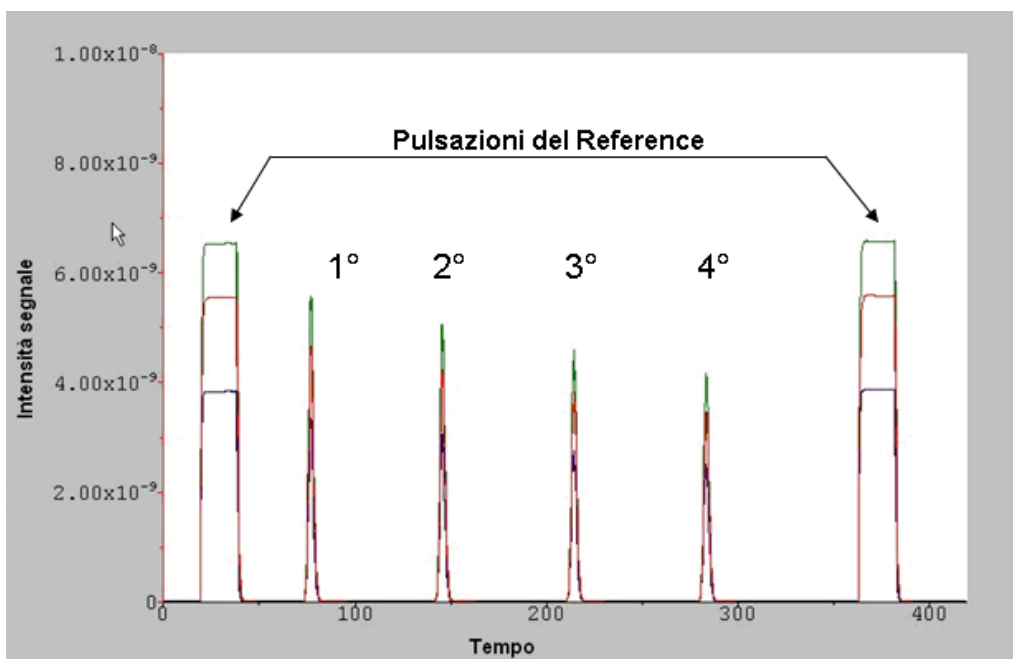


Figura 6. Sequenza analitica della CO₂. Nell'asse delle ordinate l'intensità del segnale in nA, mentre nell'asse delle ascisse il tempo di analisi in secondi.

Per la determinazione del TDIC viene utilizzata l'altezza della *massa 44* del campione a maggiore intensità, mentre per la determinazione del $\delta^{13}\text{C}$ vengono confrontati i rapporti isotopici medi dei quattro picchi con i rapporti isotopici medi delle due pulsazioni del gas di riferimento.

7. Costruzione della retta di calibrazione

Per la costruzione della retta di calibrazione, che viene realizzata per ogni sessione di lavoro, vengono confrontate le moli di CO₂ liberate dopo la reazione di acidificazione degli standard solidi con l'Intensità di Picco Specifico del campione (IPS). Il valore IPS, nei campioni solidi, è ottenuto moltiplicando l'altezza del picco sperimentale misurato dallo standard solido (H_x) per lo spazio di testa (V_s) considerato uguale a 5.9 cc, trascurando il volume del carbonato pesato e il volume di acido aggiunto. L'espressione per la retta di calibrazione è del tipo:

$$Y = mX + q \quad (4)$$

I parametri m e q della retta di calibrazione sono stimati mediante regressione lineare col metodo dei minimi quadrati. Il coefficiente di correlazione R^2 (il quadrato del coefficiente di Pearson "r") fornisce una valutazione sulla bontà della retta di calibrazione ottenuta. Si considerano arbitrariamente accettabili rette di calibrazione con valori di R^2 maggiori di 0.996

Un esempio di retta di calibrazione è riportato in Figura 7.

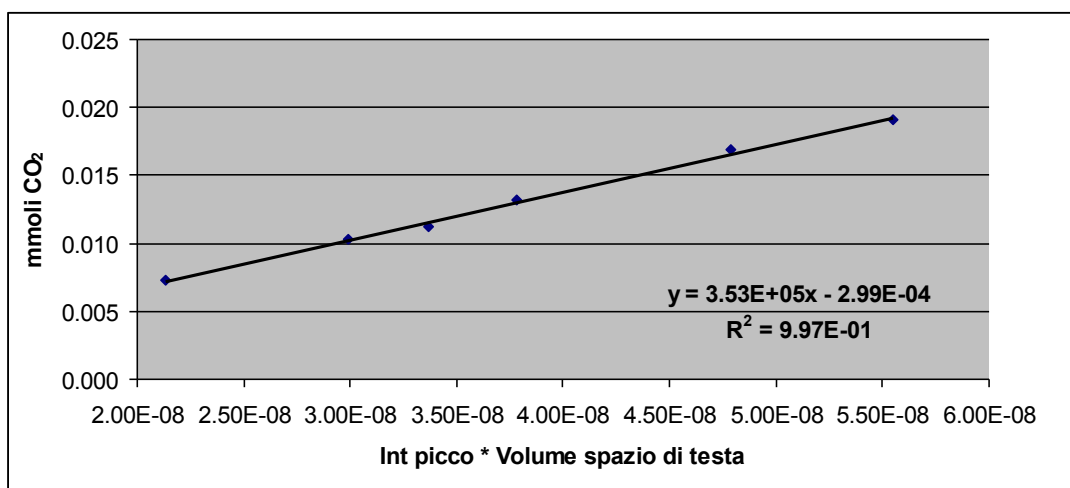


Figura 7. Retta di calibrazione.

8. Determinazione del TDIC nei campioni

Come per i campioni solidi, anche per i liquidi, l'intensità del picco specifico sarà dato dal prodotto dell'altezza del picco della CO₂ misurato (H_x) per lo spazio di testa (V_s). Diversamente dai campioni solidi nei liquidi lo spazio di testa sarà calcolato secondo la seguente espressione:

$$V_s = 5.9 - V_c - V_b \quad (5)$$

Dove:

V_s è il volume dello spazio di testa espresso in cc

5.9 è il volume della vials espresso in cc

V_c è il volume di campione, espresso in cc, utilizzati per singola analisi

V_b è il volume occupato dalla barretta (se presente) in cc

Avvenuta l'acidificazione del campione la CO₂ formatasi si ripartisce tra la fase gassosa e la fase liquida. Per determinare il TDIC si devono sommare alle moli di CO₂ gassosa le moli di CO₂ disciolte in acqua. Per calcolare la quantità di CO₂ disciolta in acqua applichiamo alla legge di Henry che regola la solubilità dei gas in un liquido:

$$[C] = P / K_H \quad (6)$$

Dove:

[C] è la concentrazione del gas nella soluzione

P è la pressione parziale del gas sulla soluzione

K_H è una costante di proporzionalità che dipende dalla natura del gas, dalla natura del solvente e dalla temperatura. La temperatura di laboratorio è di 25 °C con oscillazioni massime di ± 1 °C. In questo range di temperatura la costante di proporzionalità per la CO₂ diventa uguale a 866cc/L con oscillazione massime di ± 20 cc/L considerate trascurabili. Sicuramente l'utilizzo di un termostato per minimizzare le oscillazioni di temperatura dei vials aumenterebbe la precisione del metodo.

Dalla legge di Henry le moli di anidride carbonica disciolte in acqua ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$) vengono calcolate come di seguito:

$$\text{CO}_{2(\text{aq})} = (V_c * P_{\text{CO}_2}) / (K_{\text{HCO}_2} * V_m) \quad (7)$$

Dove:

V_c è il volume di campione, espresso in cc, utilizzati per singola analisi

P_{CO_2} è la pressione parziale di CO_2

K_{HCO_2} è la costante di proporzionalità della CO_2

V_m è il volume molare

9. Risultati e discussioni

9.1 Soluzioni standard

Nella Tabella 3 vengono riportati i risultati analitici relativi ad ognuna delle sei soluzioni standard.

% CO_2	V_s	V_b	V_c	TDIC _{mis}	$\delta^{13}\text{C}$		
2.24	2.39	1.60	1.91	1.30	-6.3		
3.01	2.08	1.59	2.23	1.12	-6.0		
1.94	2.90	1.00	2.00	1.36	-6.1		
3.80	1.81	1.64	2.45	1.06	-5.9		
2.76	2.35	1.25	2.30	1.10	-5.9		
3.20	2.06	1.49	2.35	1.12	-5.9		
2.72	2.48	1.01	2.40	1.14	-5.8		
4.08	1.68	1.77	2.44	1.15	-5.7		
1.15	3.34	1.20	1.36	1.35	-5.7		
2.30	2.34	1.65	1.91	1.28	-5.6		
Sol. da 1.11 mmoli/l				Media	1.20	Media	-5.9
				RSD	9.34	Dev Std	0.2
				$E_{\text{rel}\%}$	7.96		

% CO_2	V_s	V_b	V_c	TDIC _{mis}	$\delta^{13}\text{C}$		
4.12	2.99	0.99	1.91	2.55	-5.8		
4.29	2.82	1.20	1.88	2.46	-5.6		
4.58	2.65	1.37	1.88	2.51	-5.6		
4.02	3.08	0.90	1.92	2.50	-5.5		
4.03	2.98	1.05	1.86	2.55	-5.7		
3.18	3.12	1.24	1.54	2.52	-5.8		
4.38	2.92	1.00	1.98	2.75	-5.5		
4.47	2.96	0.90	2.04	2.83	-5.2		
4.29	3.06	0.80	2.04	2.68	-5.1		
4.51	2.88	1.00	2.02	2.57	-5.4		
Sol da 2.54 mmoli/l				Media	2.59	Media	-5.5
				RSD	4.67	Dev Std	0.2
				$E_{\text{rel}\%}$	2.05		

% CO ₂	V _s	V _b	V _c	TDIC _{mis}	δ ¹³ C	
6.13	3.97		1.93	4.88	-5.3	
5.88	4.03		1.87	4.95	-5.2	
5.98	4.01		1.89	4.91	-5.3	
5.40	4.13		1.77	4.92	-5.3	
5.13	4.20		1.70	5.01	-5.3	
6.22	3.95		1.95	5.03	-5.3	
6.26	3.95		1.95	5.37	-5.2	
6.32	3.93		1.97	5.03	-5.2	
6.14	3.97		1.93	5.03	-5.3	
5.97	4.01		1.89	5.04	-5.3	
Sol da 4.98 mmoli/l				Media	5.02	Media -5.3
				RSD	2.73	Dev Std 0.1
				E _{rel%}	0.73	

% CO ₂	V _s	V _b	V _c	TDIC _{mis}	δ ¹³ C	
4.05	5.10		0.80	10.22	-5.6	
4.57	5.01		0.89	10.22	-5.8	
4.69	4.99		0.91	10.13	-5.8	
5.15	4.92		0.98	10.22	-5.8	
4.42	5.04		0.86	10.14	-5.7	
6.07	4.78		1.12	10.23	-5.8	
6.92	4.66		1.24	10.67	-5.6	
8.23	4.48		1.42	10.79	-5.4	
7.76	4.54		1.36	10.81	-5.5	
6.72	4.68		1.22	10.81	-5.5	
Sol 10.19 mmoli/l				Media	10.42	Media -5.7
				RSD	2.89	Dev Std 0.1
				E _{rel%}	2.30	

% CO ₂	V _s	V _b	V _c	TDIC _{mis}	δ ¹³ C	
4.47	5.53		0.37	26.72	-5.7	
5.03	5.48		0.42	27.06	-5.7	
4.79	5.50		0.40	26.84	-5.8	
4.90	5.49		0.41	26.81	-5.9	
5.20	5.47		0.43	26.85	-5.8	
6.90	5.34		0.56	26.35	-5.8	
6.47	5.37		0.53	27.10	-5.7	
6.22	5.39		0.51	27.10	-5.7	
5.29	5.46		0.44	26.82	-5.9	
5.69	5.43		0.47	27.30	-5.7	
Sol 26.09 mmoli/l				Media	26.90	Media -5.8
				RSD	0.97	Dev Std 0.1
				E _{rel%}	3.09	

% CO ₂	V _s	V _b	V _c	TDIC _{mis}	δ ¹³ C
4.78	5.68		0.22	46.14	-5.8
3.09	5.76		0.14	49.80	-6.1
3.31	5.75		0.15	49.28	-6.0
2.40	5.79		0.11	50.53	-6.0
2.85	5.77		0.13	50.01	-6.0
4.62	5.69		0.21	48.80	-6.1
9.78	5.47		0.43	46.82	-5.9
9.73	5.47		0.43	47.02	-5.7
10.15	5.45		0.45	45.20	-5.7
8.49	5.52		0.38	49.32	-5.9
Sol 48.43 mmoli/l			Media	48.29	Media -5.9
			RSD	3.81	Dev Std 0.1
			E _{rel%}	-0.28	

Tabella 3. Valori di TDIC ottenuti per ogni soluzione standard; % CO₂ = contenuto di CO_{2(g)} in volume espresso in percentuale; V_s = volume spazio di testa in cc; V_b = volume barretta in cc; V_c = volume campione in cc; TDIC_{mis} = carbonio inorganico totale disciolto misurato espresso in mmoli; δ¹³C = composizione isotopica espressa in delta per mille del carbonio del TDIC; Media = media dei valori di TDIC e δ¹³C per ogni soluzione; RSD = deviazione standard relativa percentuale per le misure di TDIC; E_{rel%} = errore relativo percentuale; Dev Std = deviazione standard per le misure di δ¹³C.

Dalla Tabella 3 notiamo come i risultati ottenuti del TDIC siano molto vicini al valore noto con E_{rel%} compresi tra -0.28 e 3.09 % e RSD compresi tra il 0.97 e 4.67 %, ad eccezione della soluzione a più bassa concentrazione di TDIC, (1.11 mmol/l), dove E_{rel%} e RSD sono rispettivamente 7.96 e 9.34 %.

La bontà delle nostre analisi è confermata dai valori di δ¹³C che oltre ad essere molto vicini fra loro, σ = +/- 0.2, sono anche vicini al valore reale di δ¹³C del Na₂CO₃ in polvere utilizzato per la preparazione delle soluzioni standard (Tabella 4).

Na ₂ CO ₃ mg	% CO ₂	CO ₂ teorica	CO ₂ mis	E _{rel%}	δ ¹³ C
0.81	3.29	7.64E-03	8.26E-03	-8.12	N.D.
1.00	4.06	9.43E-03	9.93E-03	-5.25	-5.6
1.26	5.12	1.19E-02	1.21E-02	-1.55	-5.5
1.30	5.28	1.23E-02	1.24E-02	-0.99	-5.5
1.44	5.85	1.36E-02	1.40E-02	-3.39	-5.2
1.85	7.51	1.75E-02	1.72E-02	1.49	-5.8
Media					-5.5
Dev Std					0.2

Tabella 4. Risultati ottenuti dall'analisi dello standard di controllo; mg = milligrammi di Na₂CO₃; % CO₂ = contenuto di CO_{2(g)} in volume espresso in percentuale; CO₂teorica = mmoli teoriche di CO₂ corrispondenti; CO₂mis = mmoli di CO₂ misurate sperimentalmente; E_{rel%} = errore relativo percentuale tra CO₂teorica e CO₂mis; δ¹³C = composizione isotopica espressa in delta per mille del carbonio del Na₂CO₃; Media = media dei δ¹³C per ogni campione in polvere; Dev Std = deviazione standard per le misure di δ¹³C; N.D. = valore non determinato.

9.2 Campioni naturali

Per testare il metodo su acque naturali sono stati analizzati 21 campioni tra cui sorgenti, pozzi e acque termali, vedi Tabella 5. I campioni sono analizzati in triplo e il TDIC_{mis} riportato è la media dei tre valori ottenuti.

Nome	Località	Data	T	pH	TDIC _{mis}	Dev Std _{mis}	TDIC _{teorico}	E _{rel%}
MUSCARA	Vulcano	30-03-13	54	7.21	4.92	0.02	5.45	9.64
BAMBARA	Vulcano	30-03-13	23	5.53	21.50	0.64	23.01	6.56
COA	Stromboli	30-03-13	42	6.30	10.47	0.50	11	4.85
ZURRO	Stromboli	30-03-13	36	6.96	6.42	0.57	6.67	3.69
FULCO	Stromboli	30-03-13	41	6.39	21.03	1.56	22.4	6.12
BANIAS	Israele	04-2013	N.D.	7.80	2.89	0.03	3.12	7.33
H. GADER	Israele	04-2013	N.D.	6.80	7.08	0.09	7.69	7.91
TIBERIAS	Israele	04-2013	N.D.	5.95	9.29	0.51	9.55	2.66
VUTURO	Etna	08-05-13	29	6.87	8.14	0.25	7.77	-4.84
T.ACIREALE	Etna	09-05-13	N.D.	7.10	11.38	0.47	11.16	-2.02
ILICE	Etna	15-05-15	10	6.14	8.20	0.01	8.46	3.06
S GIACOMO	Etna	15-05-15	12	6.47	11.41	0.11	11.85	3.69
S 65	Etna	15-05-15	14	6.77	16.23	0.18	17	4.55
S 26	Etna	15-05-15	18	6.61	17.89	0.14	19.33	7.43
ROMITO	Etna	15-05-15	15	6.74	21.70	0.13	23.58	7.97
SOLICCHIATA	Etna	15-05-15	17	6.88	24.09	0.32	25.29	4.76
S 59	Etna	15-05-15	15	6.23	24.87	0.13	27.27	8.81
ROMITO	Etna	15-05-13	15	6.74	21.70	0.13	23.58	7.97
PRIMOTI	Etna	15-05-15	18	6.59	26.09	0.12	27.3	4.44
P5	Etna	15-05-15	15	6.02	31.63	0.17	32.05	1.31

Tabella 5. Risultati ottenuti sui campioni naturali analizzati. Nome = nome del campione; Località = provenienza del campione; data di campionamento; T = temperatura del campione in °C; pH = in unità di pH; TDIC_{mis} = TDIC misurato in mmoli/l; Dev Std_{mis} = deviazione standard sui tre valori TDIC_{mis}; TDIC_{teorico} = TDIC calcolato in mmoli/l; E_{rel%} = errore in percentuale tra TDIC_{teorico} e TDIC_{mis}; N.D. valore non determinato.

Dalla Tabella 5 vediamo come i campioni analizzati hanno errori relativi che sono paragonabili a quelli ottenuti dalle misure delle soluzioni standard. Tuttavia, alcuni campioni invece, presentano differenze tra il TDIC_{teorico} e il TDIC_{mis}, maggiori rispetto a quanto rilevato con le soluzioni standard. Queste discrepanze sono probabilmente, legate al ricalcolo del TDIC_{teorico}.

Per soluzioni con pH vicini alle neutralità, la specie CO₃²⁻ viene considerata trascurabile, per cui il TDIC_{teorico} sarà dato dalla somma delle concentrazioni di HCO₃⁻ e H₂CO₃.

Per soluzioni diluite con bassa forza ionica, la concentrazione di H₂CO₃ può essere calcolata attraverso la costante di dissociazione (Ka) dell'acido carbonico secondo la seguente relazione:

$$K_a = [\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (8)$$

Dove:

$K_a = 4,3 \cdot 10^{-7}$ @ 25°C, 1 atm

[H₂CO₃] è la concentrazione in soluzione di acido carbonico

[HCO₃⁻] è la concentrazione in soluzione di bicarbonato determinato per titolazione

pH è la concentrazione logaritmica degli ioni H⁺ misurata in situ

Per le soluzioni più concentrate, è preferibile calcolare il TDIC mediante l'utilizzo di software che tengono conto dei coefficienti di attività. Il programma PHREEQC (Parkhurst, and Appelo, 2013), consente di calcolare il TDIC una volta noti i parametri chimici fisici principali (T, pH, pe), la specie carbonatica prevalente (ad es. HCO₃⁻) e la composizione chimica del campione.

In ogni caso, il calcolo del TDIC_{teorico}, è soggetto a imprecisioni che sono attribuibili ad un errore legato alla misura di pH più che ad un errore legato alla titolazione acido-base. In campioni che hanno pH prossimo a 6.36, valore in cui la $\alpha_{H_2CO_3} = \alpha_{HCO_3^-}$, un errore nella misura delle pH anche di un decimo di unità, a parità di attività dello ione bicarbonato, può portare a variazioni del TDIC_{teorico} vicini al 12 %. Per esempio una variazione del pH di ± 0.1 nel campione S59 porta ad una variazione di TDIC da 31.48 mmoli/l per pH 6.13 a 23.92 mmoli/l per pH 6.33. Una maggiore accuratezza nella determinazione del pH potrebbe abbassare di molto la discrepanza fra TDIC_{teorico} e TDIC_{mis}.

Un'altra fonte di imprecisione nel calcolo del TDIC_{teorico} potrebbe essere legata a processi secondari durante la conservazione dei campioni, quali la precipitazione di carbonati e/o la perdita di anidride carbonica dovuta a degassamento in campioni con $P_{CO_2} > P_{atm}$.

Infatti, la differenza tra la temperatura in campagna e la temperatura del laboratorio potrebbe causare una variazione della ripartizione tra le specie carbonatiche in soluzione ed una possibile diminuzione del TDIC_{teorico} rispetto a quello reale.

Tutto questo può spiegare differenze fra TDIC_{teorico} e TDIC_{mis} in alcuni casi maggiori del 5%.

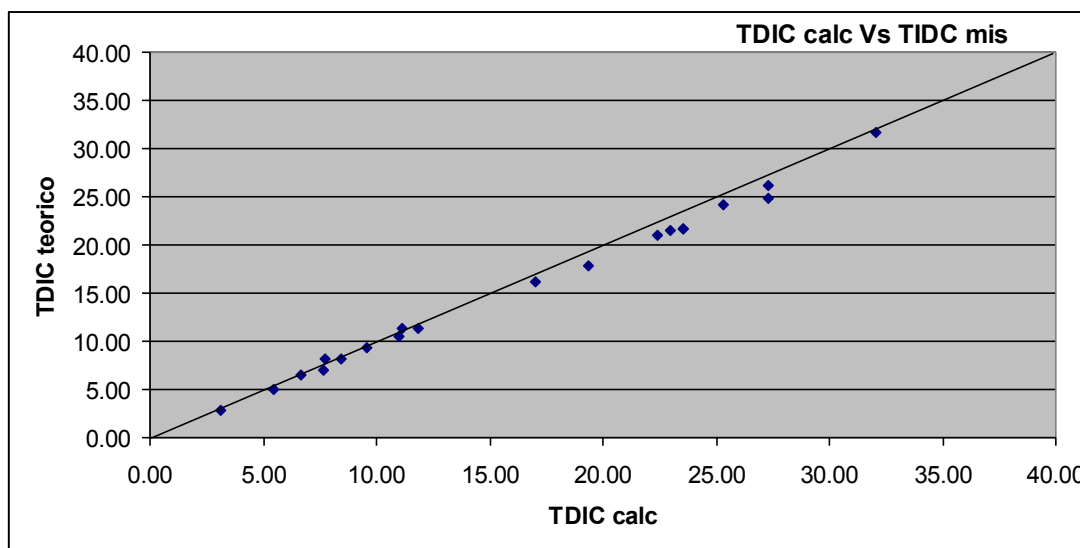


Figura 8. TDIC_{teorico} Vs TDIC_{mis}.

10. Conclusioni

In conclusione nel seguente lavoro viene proposta una procedura analitica per la determinazione quantitativa del carbonio totale inorganico disciolto (TDIC) in acque naturali attraverso tecniche di spettrometria di massa IRMS. Si tratta di una implementazione della metodologia analitica proposta da Capasso et al., [2005] che consente di determinare simultaneamente e sullo stesso campione sia il $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ sia il contenuto TDIC. Il metodo basato sulla conversione delle principali specie carbonatiche inorganiche disciolte ($\text{H}_2\text{CO}_{3\text{aq}}$, HCO_3^- e CO_3^{2-}) in anidride carbonica gassosa utilizzando acido ortofosforico (H_3PO_4) al 100% da dei buoni risultati in un range compreso tra 2.54 mmoli/l a 48.54 mmoli/l.

L'accuratezza espressa come errore relativo (E_{rel}) e la precisione (RSD) del metodo sono funzione della concentrazione di TDIC dei campioni. Per acque con TDIC compreso tra 1 e 2.5 mmol/l l'accuratezza è migliore del 8% e la precisione migliore del 10%. Per acque con TDIC maggiore di 2.5 mmol/l, invece, l'accuratezza è migliore del 3% e la precisione migliore del 5%.

Rispetto alle laboriose, complesse e in molti casi poco rappresentative metodiche convenzionali, il metodo proposto risulta molto più semplice. Inoltre, la quantità di campione utilizzato per ogni analisi, da 0.3 a 2.0 cc, permette di eseguire un maggior numero di ripetizioni e rende meno dispendioso il lavoro di campionamento e di analisi.

Bibliografia

- Caliro, S., Panichi C. and Stazione D., (1999). *Variation in the total dissolved carbon isotopic composition of thermal water of the Island of Ischia (Italy) and its implication for volcanic surveillance*, J. Volcanol. Geotherm. Res.
- Capasso, G. and Inguaggiato S., (1999). *A simple method for the determination of dissolved gases in natural waters. An application to thermal water from Vulcano Island*, Appl Geochem.
- Capasso, G., Favara R., Grassa F., Inguaggiato S., and Longo M., (2005). *On-line technique for preparing and measuring stable carbon isotope of total dissolved inorganic carbon in water samples ($\delta^{13}\text{C}$)*, Annals of Geophysics.
- Chiodini G., P. Allard, S., Caliro, F. Parello., (2000). *^{18}O exchange between steam and carbon dioxide in volcanic and hydrothermal gases: Implications for the source of water*. Geochim. Cosmochim. Acta.
- Chiodini, G., Frondini, F., Cardellini, C., Parello, F., Peruzzi, L. (2000). *Rate of diffuse carbon dioxide Earth degassing estimated from carbon balance of regional aquifers: The case of central Apennine, Italy* Journal of Geophysical Research: Solid Earth.
- Favara, R., Grassa F., Inguaggiato S., Pecoraino G., and Capasso G., (2002). *A simple method to determine the $\delta^{13}\text{C}$ of total dissolved inorganic carbon*. Geofis. Int.
- Kanduc, T., Sturm M., Zigon S., and McIntosh J., (2012). *Tracing biogeochemical processes and pollution sources with stable isotopes in river systems: Kamniska Bistrica, North Slovenia*, Biogeosciences Discuss.
- Parkhurst, D.L., and Appelo, C.A.J., 2013, *Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p., available only at <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/>

Coordinamento editoriale e impaginazione

Centro Editoriale Nazionale | INGV

Progetto grafico e redazionale

Daniela Riposati | Laboratorio Grafica e Immagini | INGV

© 2013 INGV Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia

Via di Vigna Murata, 605

00143 Roma

Tel. +39 06518601 Fax +39 065041181

<http://www.ingv.it>



Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia