

Rapporti tecnici

INGV

**Determinazione del carbonio disciolto
in soluzioni alcaline mediante la
tecnica della gas cromatografia**

376



Direttore Responsabile

Silvia MATTONI

Editorial Board

Luigi CUCCI - Editor in Chief (INGV-RM1)

Raffaele AZZARO (INGV-CT)

Mario CASTELLANO (INGV-NA)

Viviana CASTELLI (INGV-BO)

Rosa Anna CORSARO (INGV-CT)

Mauro DI VITO (INGV-NA)

Marcello LIOTTA (INGV-PA)

Mario MATTIA (INGV-CT)

Milena MORETTI (INGV-CNT)

Nicola PAGLIUCA (INGV-RM1)

Umberto SCIACCA (INGV-RM2)

Alessandro SETTIMI

Salvatore STRAMONDO (INGV-CNT)

Andrea TERTULLIANI (INGV-RM1)

Aldo WINKLER (INGV-RM2)

Segreteria di Redazione

Francesca Di Stefano - Referente

Rossella Celi

Tel. +39 06 51860068

redazionecen@ingv.it

in collaborazione con:

Barbara Angioni (RM1)

REGISTRAZIONE AL TRIBUNALE DI ROMA N.173 | 2014, 23 LUGLIO

© 2014 INGV Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia

Rappresentante legale: Carlo DOGLIONI

Sede: Via di Vigna Murata, 605 | Roma



Rapporti tecnici INGV

DETERMINAZIONE DEL CARBONIO DISCIOLTO IN SOLUZIONI ALCALINE MEDIANTE LA TECNICA DELLA GAS CROMATOGRAFIA

Andrea Pellerito¹, Marcello Liotta²

¹Università degli Studi di Palermo

²INGV (Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Palermo)

Come citare: Pellerito A., Liotta M., (2017). Determinazione del carbonio disciolto in soluzioni alcaline mediante la tecnica della gas cromatografia. Rapp. Tec. INGV, 376: 1-20.

376

Indice

| | |
|------------------------|----|
| Introduzione | 7 |
| 1. Principi del metodo | 8 |
| 2. Materiali e metodi | 10 |
| 3. Risultati | 15 |
| 4. Conclusioni | 16 |
| Bibliografia | 16 |

Introduzione

Per determinare la concentrazione dello ione carbonato (CO_3^{2-}) all'interno di una soluzione alcalina è classicamente utilizzata la titolazione acido-base. Conoscendo la concentrazione dell'acido (titolante) ed il volume immesso, è quindi possibile conoscere gli equivalenti del carbonato in soluzione (titolando).

La tecnica classica si avvale dell'utilizzo di sostanze indicatrici, come la fenolftaleina ed il metilarancio; il primo rende la soluzione incolore, nel momento in cui tutto il carbonato viene convertito in bicarbonato (HCO_3^-), questo avviene ad un pH definito e viene chiamato "primo punto equivalente"; mentre, il metilarancio, rende la soluzione rosa camacino al momento della completa conversione dello ione bicarbonato in acido carbonico (H_2CO_3), ovvero al "secondo punto equivalente".

L'avanzamento tecnologico ha permesso un progresso nella tecnica, consentendo la realizzazione di strumenti quali i titolatori automatici. Questi strumenti introducono automaticamente il titolante, anche in quantità estremamente piccole, fornendo una misurazione della concentrazione che ha una precisione superiore rispetto al classico modo di utilizzo di questa tecnica. Inoltre, l'assenza di indicatori, sostituiti da elettrodi in grado di misurare il pH in maniera continua ed estremamente precisa, permette la realizzazione di curve di titolazione molto accurate, dove i punti di flesso delle stesse, permettono di individuare i punti equivalenti.

Nonostante l'avanzamento tecnologico riduca i tempi di analisi e ne migliori le qualità, esistono casi in cui la titolazione non risulta efficace a causa della presenza di ioni all'interno della soluzione, che alterano la misura del sensore o determinano una incertezza del punto equivalente.

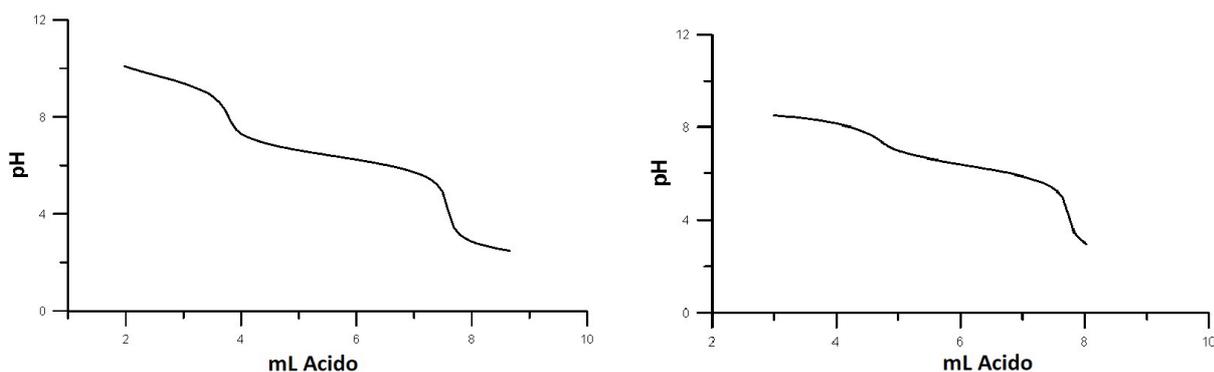


Figura 1. Esempi di curve di titolazione del carbonato in soluzioni a matrice alcalina differenti. A sinistra: curva di titolazione su soluzione a matrice di soda. La curva mostra un andamento ottimale, con punti di flesso ben riconoscibili. A destra: curva di titolazione su soluzione a matrice ammoniacale. La curva, in certi casi, come qui riportato, non permette di ottenere facilmente il punto equivalente del passaggio carbonato-bicarbonato.

Questa problematica si verifica, ad esempio, durante l'analisi dei campioni di gas vulcanici con ampolla di Giggenbach.

Il metodo di Giggenbach per il campionamento di gas vulcanici direttamente dalle fumarole, consiste nel far gorgogliare il gas fumarolico all'interno di soluzioni molto alcaline inserite dentro delle ampolle cui è stato praticato il vuoto. La soluzione alcalina contenuta nell'ampolla può essere di varia natura, ma normalmente è utilizzata una soluzione a matrice di soda, cioè d'idrossido di sodio (NaOH), o ammoniaca a concentrazione 4 M (molare).

Queste soluzioni alcaline permettono di disciogliere la maggior parte delle specie gassose del gas vulcanico, in particolar modo le specie acide (HCl , HF , H_2S , SO_2 , CO_2).

La componente incondensabile (He , H_2 , N_2 , CO , CH_4) viene invece mantenuta all'interno dello spazio vuoto dell'ampolla.

Per determinare la composizione del gas vulcanico prelevato si analizza la miscela gassosa creatasi nello spazio di testa dell'ampolla per via gascromatografica (GC), mentre le varie specie disciolte all'interno della soluzione vengono quantificate tramite analisi in Cromatografia Ionica e titolazione, infine un bilancio di massa permette di ricostruire l'esatta composizione del gas vulcanico.

L'anidride carbonica (CO_2) rappresenta uno dei componenti principali dei gas vulcanici; la sua concentrazione viene determinata tramite la titolazione della soluzione alcalina. Nelle soluzioni ammoniacali, come già accennato, utilizzare la titolazione per determinare la quantità di carbonato in soluzione, può risultare difficile a causa di un punto equivalente non ben definito. La presenza di nitrato d'argento (AgNO_3), utilizzato nelle soluzioni ammoniacali per far precipitare solfuro d'argento (Ag_2S) e determinare la concentrazione di H_2S , non consente una corretta applicazione della metodologia a causa della precipitazione di sali di cloruro di argento che danneggiano il setto poroso degli elettrodi di pH. Inoltre, per le soluzioni di campionamento di miscele gassose contenenti rilevanti quantità (>5%) di gas inerti (ad es. N_2 o CH_4), l'analisi della CO_2 per via umida sulla soluzione di campionamento con ampolla di Giggenbach è resa impossibile dalle quantità troppo basse di gas campionato. Presso l'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia (INGV) di Palermo, è stata messa a punto una tecnica alternativa alla titolazione per determinare la quantità di carbonio disciolto all'interno delle soluzioni a matrice alcalina, basandosi sulla speciazione del carbonio a condizioni di pH acido.

1. Principi del metodo

La metodologia qui descritta si basa sulle evidenze chimiche sperimentali della speciazione del carbonio.

Il carbonio è un elemento la cui speciazione è fortemente dipendente dal pH. Nelle soluzioni alcaline, come quelle ottenute dal campionamento di Giggenbach, l'anidride carbonica si converte in ione carbonato a causa del pH elevato della soda o dell'ammoniaca. A pH acidi, invece, come mostra il diagramma di speciazione del carbonio in Fig. 2, la specie prevalente è l'anidride carbonica. Cambiando il pH della soluzione, inserendo adeguate quantità di acidi forti, è possibile convertire il carbonato in CO_2 .

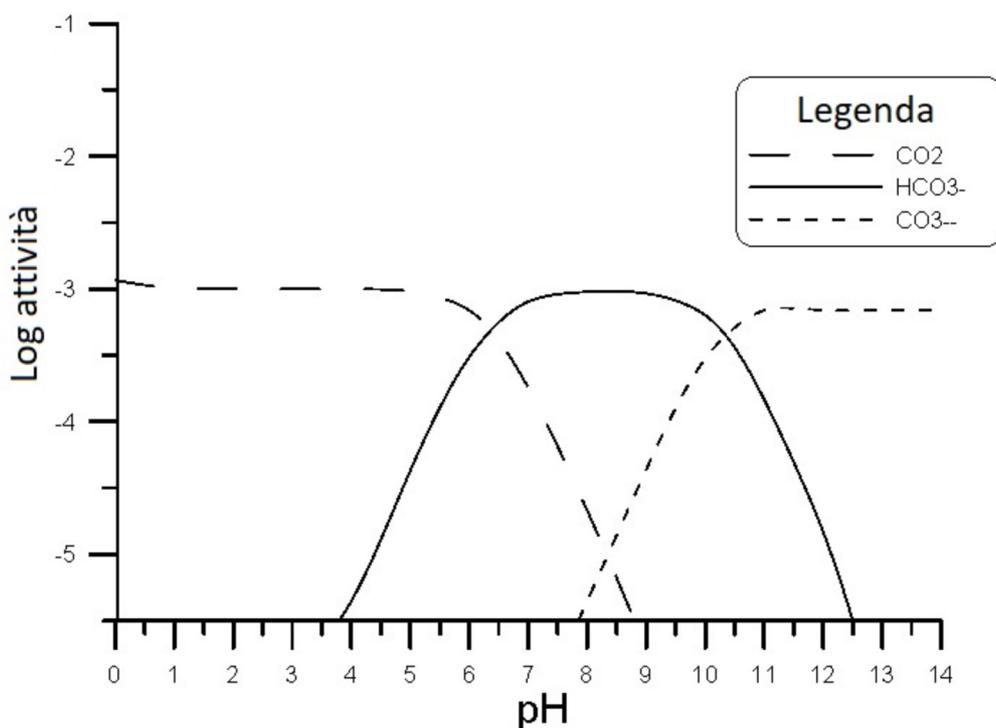


Figura 2. Grafico di speciazione del carbonio in funzione del pH.

La CO₂ prodotta (ed essolta) acidificando la soluzione, può essere determinata tramite analisi GC della miscela gassosa che si forma all'interno del contenitore.

Liotta and Martelli [2012], riporta i risultati di uno studio riguardante la solubilità di varie specie gassose all'interno della fase liquida con cui il gas convive all'interno di un recipiente. Lo studio dimostra come, all'aumentare del rapporto tra il volume dello spazio occupato dal gas all'interno del recipiente (V_h) ed il volume della soluzione (V_s), il coefficiente di ripartizione del gas tra lo spazio di testa e la soluzione (f_h) sia sempre maggiore (Fig. 3) permettendo di considerare trascurabile l'effetto di dissoluzione del gas analizzato in presenza di alti rapporti V_h/V_s (R_v).

La CO₂ formata tenderà ad essolvere completamente, ovvero f_h è prossimo ad 1, se R_v di ogni campione si attesta a valori superiori ad almeno 20.

Sebbene un valore di R_v elevato permetta l'applicazione ottimale di questa tecnica, per valori di R_v minori è possibile effettuare la correzione della concentrazione, calcolata come descritto in Liotta and Martelli [2012].

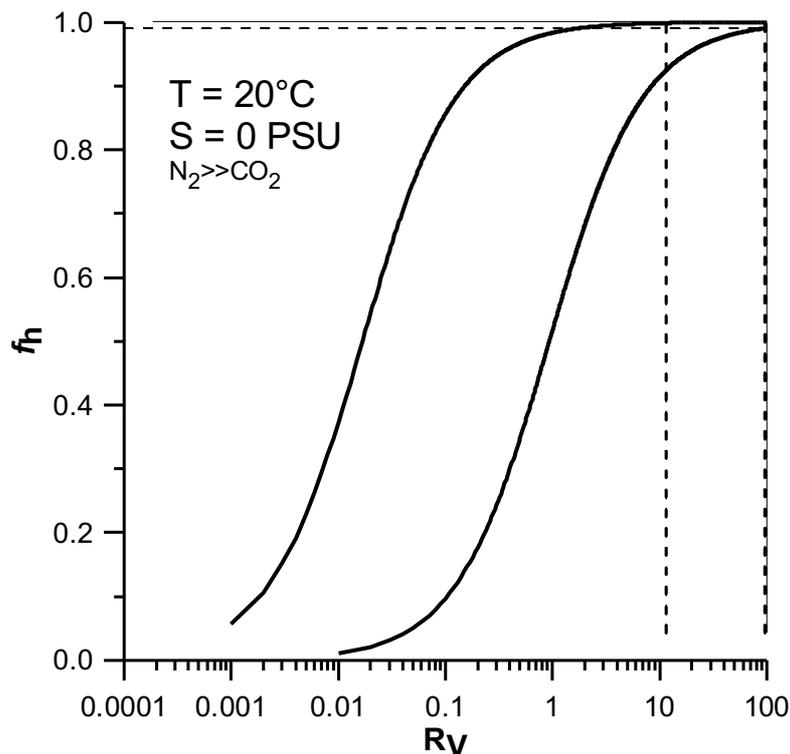


Figura 3. Andamento del coefficiente di ripartizione tra la fase gassosa e la fase disciolta (f_h), di due specie gassose in presenza di una fase liquida. R_v è il rapporto tra il volume dello spazio di testa del recipiente ed il volume della soluzione inserita al suo interno. Nel presente grafico si confrontano l'azoto e la CO₂, che mostrano come un gas relativamente inerte, come l'azoto, possa essere considerato totalmente essolto anche con R_v prossimi ad 1, l'anidride carbonica, invece, si discosta fortemente dal comportamento ideale, necessitando $R_v > 20$ per considerare la totale essoluzione dalla soluzione.

Per utilizzare correttamente questa tecnica è opportuno assicurarsi di rilevare una frazione molare di CO₂ (X_{CO_2}) dove il contributo atmosferico presente nello spazio di testa può essere considerato trascurabile; per l'esperimento condotto è stata considerata una X_{CO_2} maggiore o uguale al 10% della miscela gassosa che si viene a realizzare nello spazio di testa.

Considerando una concentrazione di CO₂ atmosferica di 380 ppm, bisogna tener conto che con pressioni parziali di CO₂ (P_{CO_2}) particolarmente basse, l'errore sulla misura aumenta. Ottenendo una X_{CO_2} pari a 1%, l'errore sulla misura è del 4%; con X_{CO_2} uguale al 10%, invece, l'errore sulla misura è delle 0,4%.

La formazione della CO_2 aumenta la pressione della miscela gassosa all'interno dello spazio di testa; tale pressione è rilevata dal GC. In particolare, lo strumento rileva una pressione di introduzione (P_i), che dipende dal volume di introduzione dello strumento (V_{loop}), che deve essere noto all'operatore poiché permette di ricalcolare la pressione reale della miscela gassosa nello spazio di testa (P_H).

P_H , utilizzando la frazione molare di CO_2 misurato dal GC, permette di calcolare P_{CO_2} , e tenendo conto della temperatura del laboratorio è possibile determinare il numero di moli di CO_2 (n_{CO_2}) del campione tramite l'equazione di stato dei gas.

Assumendo ragionevolmente che le moli di anidride carbonica siano esattamente le moli di carbonato precedentemente in soluzione, utilizzando il volume della soluzione alcalina analizzata si determina la quantità di ione carbonato in soluzione.

2. Materiali e metodi

Per un'analisi corretta è essenziale iniziare da una precisa selezione dei materiali.

Per l'esperimento sono stati utilizzati dei contenitori in vetro (commercialmente note come *serum bottle*), di cui sono state singolarmente misurati i volumi con tecnica gravimetrica. Ogni contenitore è stato riempito con acqua distillata fino all'orlo, avendo cura di eliminare eventuali menischi dati dalla tensione superficiale dell'acqua (Fig. 4). Utilizzando il peso del contenitore pieno di acqua e sottraendo il peso dello stesso, vuoto, è stata determinata la massa di acqua che occupa l'intero volume, ed utilizzando la densità dell'acqua è stato possibile calcolarne accuratamente i volumi (Tab. 1).

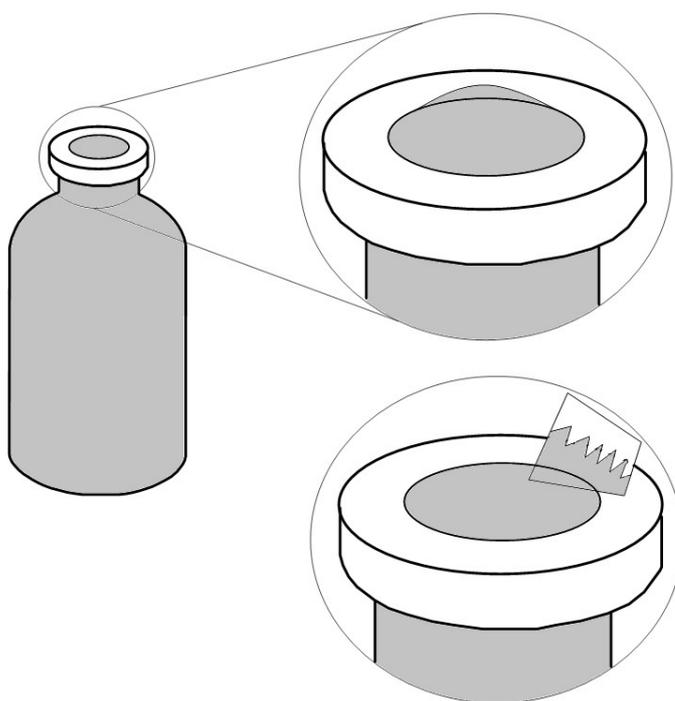


Figura 4. Per misurare accuratamente il volume dei recipienti, utilizzando la tecnica gravimetrica descritta, bisogna rimuovere il menisco che si viene a formare sulla superficie dell'acqua. È possibile farlo semplicemente utilizzando un pezzo di carta assorbente, che per capillarità assorbirà la quantità di acqua in eccesso.

| Sigla bottiglia | P bottiglia (g) | P bottiglia+acqua (g) | Volume (cc) |
|-----------------|-----------------|-----------------------|-------------|
| A1 | 54.09 | 112.87 | 58.78 |
| B1 | 54.65 | 113.11 | 58.46 |
| C1 | 53.76 | 112.61 | 58.85 |
| D1 | 54.31 | 113.08 | 58.77 |
| E1 | 54.31 | 113.31 | 59 |
| F1 | 54.12 | 112.97 | 58.85 |
| G1 | 54.18 | 112.61 | 58.43 |
| H1 | 53.65 | 112.29 | 58.64 |
| I1 | 54.6 | 113.21 | 58.61 |
| L1 | 54.56 | 113.2 | 58.64 |
| A2 | 91.23 | 209.96 | 118.73 |
| B2 | 91.41 | 210.2 | 118.79 |
| C2 | 91.45 | 210.21 | 118.76 |
| D2 | 90.96 | 210.23 | 119.27 |
| E2 | 91.22 | 209.54 | 118.32 |
| F2 | 91.6 | 210.49 | 118.89 |
| G2 | 90.86 | 209.37 | 118.51 |
| H2 | 91.18 | 210.6 | 119.42 |
| I2 | 91.74 | 209.91 | 118.17 |
| L2 | 90.50 | 209.98 | 119.03 |

Tabella 1. Tabella dei volumi dei contenitori utilizzati nell'esperimento. Sottraendo il peso del contenitore vuoto al peso dello stesso pieno di acqua si ottiene la massa di acqua contenuta. La massa dell'acqua, diviso la sua densità permette di determinare accuratamente il volume di acqua, e quindi del recipiente utilizzato.

Preparati i recipienti, sono stati selezionati i 13 campioni per l'esperimento.

Per accertare come il metodo messo a punto fosse equivalente alla titolazione, e di conseguenza sostituibile ad essa in caso di necessità, sono stati utilizzati dei campioni già precedentemente analizzati con un titolatore automatico G20 della Mettler Toledo.

La quantità di ogni singolo campione da inserire all'interno del recipiente scelto dipende dall'ordine di grandezza della concentrazione di carbonato atteso e dal volume del recipiente stesso. Per soluzioni maggiori di 0.5 M, utilizzando recipienti non più grandi di 120cc, basta inserire 0.5 cc di soluzione. Questo permette di avere R_v elevati e X_{CO_2} ottimali per considerare trascurabile l'effetto atmosferico. Per soluzioni meno concentrate i volumi di soluzione possono essere aumentati in maniera da ottenere X_{CO_2} elevate, ma diminuendo R_v dovrà infine essere fatta una correzione delle concentrazioni.

Stabiliti i volumi delle soluzioni da inserire nelle boccette, utilizzando pipette graduate in maniera opportuna, si preleva la soluzione e si inserisce all'interno del contenitore. Questa operazione non determina problemi di contaminazione con l'aria, ma bisogna rispettare le dovute precauzione per non contaminare tra loro i campioni utilizzando puntali monouso.

Quando la soluzione è all'interno del relativo contenitore, essa va sigillata con un sistema composto da un setto in gomma ed un sigillo in alluminio, come mostrato in Fig. 5.



Figura 5. Schema della tipologia di contenitore utilizzato. Le bottiglie in vetro pyrex, denominate commercialmente "serum bottle". I recipienti sono stati sigillati tramite crimpatrice con un sigillo in alluminio a ricoprire un setto di gomma adatto ad essere bucatto con un ago e capace a mantenere sovrappressioni di alcune centinaia di millibar.

I campioni sono adesso pronti ad essere acidificati.

Questa procedura deve essere eseguita nel totale rispetto delle norme di sicurezza, utilizzando guanti in nitrile e camice, lavorando sotto cappa in maniera di evitare il contatto con la componente volatile dell'acido.

Utilizzando una siringa, si preleva la quantità opportuna di acido e si inserisce nella boccetta bucatto il setto in gomma. Il setto di gomma, anche se bucatto da un ago riesce a mantenere l'atmosfera creatasi all'interno della boccetta, nonostante ci possa essere una sovrappressione di qualche centinaio di millibar. Raccomandiamo, per evitare fuoriuscite impreviste di gas dalla boccetta, di praticare solo un foro con l'introduzione dell'ago, acidificando la soluzione in un unico tempo, ed estrarre l'ago con cura, evitando di allargare il foro praticato durante l'introduzione (Fig. 6).

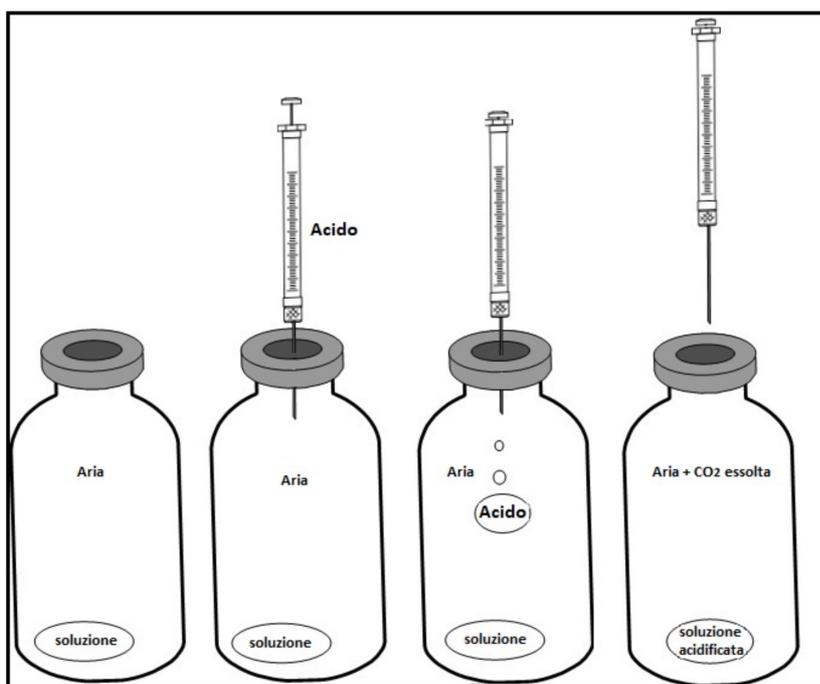


Figura 6. Schema di acidificazione della soluzione all'interno della boccetta; A sinistra: la soluzione è inserita all'interno della boccetta e sigillata con la crimpatrice. Con un ago si buca il setto in gomma e si inserisce l'acido all'interno. Infine, rimosso accuratamente l'ago, la soluzione acidificata converte il carbonato in anidride carbonica, che essolverà e andrà a miscelarsi con l'aria presente, in funzione di RV.

Il processo di acidificazione necessita dell'utilizzo di un acido forte, ad esempio acido cloridrico (HCl), molto concentrato. Bisogna assicurarsi di introdurre acido a sufficienza per portare la soluzione a pH acido.

Nel caso dell'esperimento, noto sia che la soluzione alcalina campionata fosse a matrice di soda sia che fosse una soluzione ammoniacale 4M, è stato utilizzato HCl 9M, generalmente in volume uguale al volume della soluzione inserita, in modo da assicurarsi la totale acidificazione del campione. Conoscendo la matrice del campione, è possibile calcolare accuratamente la quantità di acido necessario a neutralizzarlo; un eccesso di acido, in ogni caso, non determina nessun problema alla metodologia, anzi assicura la totale conversione dello ione CO_3^{2-} in CO_2 , di conseguenza utilizzare acidi molto concentrati rende possibile inserire molte moli di acido con limitati volumi introdotti, mantenendo alto il rapporto tra il volume della soluzione acidificata ($V_{s+\text{acid}}$) e lo spazio di testa V_h .

| Bottiglia | Campione | V_s (cc) | V_{acido} (cc) | $V_{\text{bottiglia}}$ (cc) | Rv |
|-----------|----------|------------|-------------------------|-----------------------------|--------|
| A2 | 1 | 0.5 | 0.5 | 118.73 | 117.73 |
| B2 | 2 | 0.5 | 0.5 | 118.79 | 117.79 |
| A1 | 3 | 0.5 | 0.5 | 58.78 | 57.78 |
| B1 | 4 | 0.5 | 0.5 | 58.46 | 57.46 |
| C1 | 5 | 0.5 | 0.5 | 58.85 | 57.85 |
| C2 | 6 | 0.5 | 0.5 | 118.76 | 117.76 |
| D2 | 7 | 0.5 | 0.5 | 119.27 | 118.27 |
| E2 | 8 | 0.5 | 0.5 | 118.32 | 117.32 |
| D1 | 9 | 0.5 | 0.5 | 58.77 | 57.77 |
| E1 | 10 | 2.5 | 1.5 | 59 | 13.75 |
| F1 | 11 | 0.5 | 0.5 | 58.85 | 58.85 |
| G1 | 12 | 2.5 | 1.5 | 58.43 | 13.61 |
| F2 | 13 | 0.5 | 0.5 | 118.89 | 117.89 |

Tabella 2. Tabella riportante i volumi di soluzione ed acido utilizzati, ed il valore di Rv per ogni campione.

Il processo di acidificazione richiede qualche ora per la totale conversione dello ione carbonato in CO_2 , e di conseguenza bisogna attendere prima di analizzare il campione, in modo da consentire il raggiungimento dell'equilibrio tra CO_2 gassosa ed in soluzione. Per l'esperimento condotto sono state attese circa 24 ore prima di proseguire nell'analisi GC.

Lo strumento utilizzato per rilevare il diossido di carbonio è un microGC3000, distribuito dalla SRA Instrument, dotato di colonna Poraplot U di 8 metri e un rilevatore TCD; l'analisi è stata eseguita con metodologia isoterma (70°C), utilizzando come calibrazione due standard con X_{CO_2} pari ad 1% il minore e 55% il maggiore. La durata completa dell'analisi, per ogni singolo campione, con la configurazione descritta è di 7 minuti.

Il GC rileva P_i del gas all'interno del *loop* di aspirazione dello strumento, questo dato deve essere riportato su un foglio di calcolo, in modo da determinare P_H .

$$\text{Eq. 1:} \quad P_H = P_i \left(\frac{V_h + V_{\text{loop}}}{V_h} \right)$$

Dove V_h è determinato per ogni campione, eseguendo la differenza tra il volume totale, misurato precedentemente in gravimetria, e $V_{s+\text{acid}}$.

Completata l'analisi, il GC restituisce il valore di X_{CO_2} per la miscela gassosa inserita.

Si calcola quindi la P_{CO_2} con la legge delle pressioni parziali:

$$\text{Eq. 2:} \quad P_{\text{CO}_2} = P_{\text{HS}} * X_{\text{CO}_2}$$

La pressione parziale di CO₂ consente di determinare le moli di CO₂:

$$\text{Eq. 3: } n_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot V_h}{RT}$$

Calcolato n_{CO₂} si determina la quantità di carbonato in soluzione considerando la seguente relazione:

$$n_{\text{CO}_3^{2-}} = n_{\text{CO}_2}$$

La concentrazione dello ione carbonato è determinabile tramite la Eq. 4

$$\text{Eq. 4: } [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{n_{\text{CO}_2}}{V_s}$$

Ottenuta la concentrazione dei campioni, è stato calcolato il coefficiente di ripartizione del gas tra la fase gassosa e quella liquida, utilizzando l'equazione descritta in Liotta and Martelli [2012].

L'equazione 5 permette di ottenere la frazione di gas nello spazio di testa (*f_h*) per tutti i campioni (Tab. 3).

$$\text{Eq. 5: } f_{h_i} = \frac{1}{1 + \frac{\beta_i T_e}{273.15 R v}}$$

Dove *Rv* è il rapporto tra volume dello spazio di testa e volume della soluzione inserita nel recipiente, β_{*i*} è il coefficiente di assorbimento di Bunsen per la specie del gas *i*-esimo analizzato e *T_e* è la temperatura di equilibrio.

| Campione | Rv | <i>f_h</i> |
|----------|--------|----------------------|
| 1 | 117.73 | 0.993 |
| 2 | 117.79 | 0.993 |
| 3 | 57.78 | 0.986 |
| 4 | 57.46 | 0.986 |
| 5 | 57.85 | 0.986 |
| 6 | 117.76 | 0.993 |
| 7 | 118.27 | 0.993 |
| 8 | 117.32 | 0.993 |
| 9 | 57.77 | 0.986 |
| 10 | 13.75 | 0.945 |
| 11 | 58.85 | 0.993 |
| 12 | 13.61 | 0.945 |
| 13 | 117.89 | 0.986 |

Tabella 3. Tabella riportante i valori di *Rv* e di *f_h* per ogni campione, calcolato utilizzando il coefficiente di Bunsen per la CO₂ nelle condizioni del laboratorio in cui è stato eseguito l'esperimento.

Come è possibile osservare, la quantità di gas disciolto nella maggior parte dei campioni è trascurabile, mentre per i campioni 5 e 12, il cui *Rv* è pari a 14, il coefficiente di ripartizione determina una sottostima prossima al 5%.

L'*f_h* permette, quindi, di correggere la concentrazione calcolata precedentemente, sommando ai valori di concentrazione la quantità non rilevata poiché disciolta nella fase liquida.

3. Risultati

L'esperimento, svolto con la metodologia descritta, ha prodotto come risultato la concentrazione di carbonato in soluzione all'interno di 13 campioni, precedentemente analizzati con il classico metodo della titolazione.

In Tab. 4 sono riportati i valori ottenuti tramite la titolazione, sotto la voce " $C_{\text{Titolazione}}$ ", ed i valori ottenuti con la metodologia alternativa proposta, sotto la voce " $C_{\text{AnalisiGas}}$ ". Mostrando anche la natura della matrice alcalina utilizzata.

| Campioni | $C_{\text{Titolazione}}$ (mol/l) | $C_{\text{AnalisiGas}}$ (mol/l) | matrice |
|----------|-------------------------------------|------------------------------------|-----------|
| 1 | 1.24 | 1.30 | Soda |
| 2 | 1.27 | 1.31 | Soda |
| 3 | 0.86 | 0.93 | Ammoniaca |
| 4 | 0.62 | 0.68 | Ammoniaca |
| 5 | 0.86 | 0.96 | Ammoniaca |
| 6 | 1.66 | 1.75 | Ammoniaca |
| 7 | 2.59 | 2.59 | Ammoniaca |
| 8 | 1.88 | 1.95 | Soda |
| 9 | 0.64 | 0.68 | Soda |
| 10 | 0.12 | 0.11 | Ammoniaca |
| 11 | 1.05 | 1.15 | Ammoniaca |
| 12 | 0.12 | 0.12 | Soda |
| 13 | 1.06 | 1.1 | Soda |

Tabella 4. Tabella riportante i valori di concentrazione dello ione carbonato nelle 13 soluzioni analizzate.

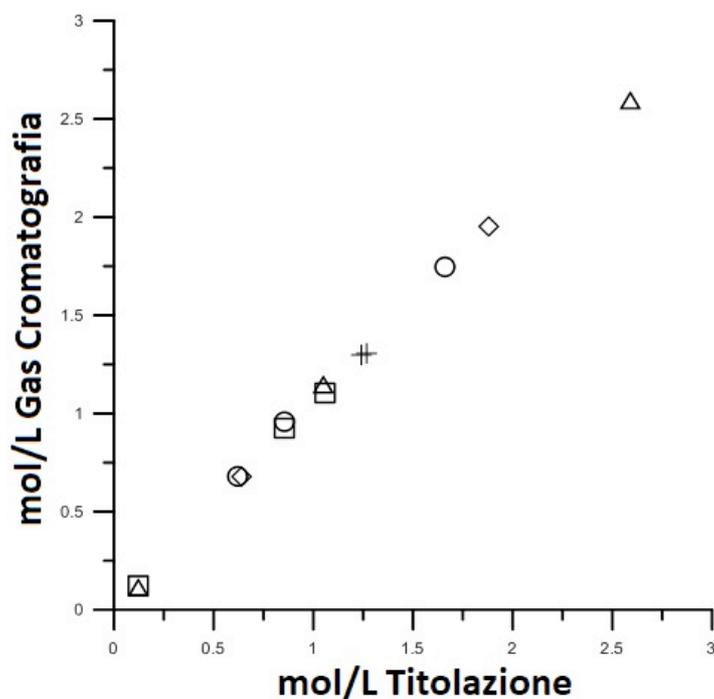


Figura 7. Grafico binario tra le molarità ottenute dalla titolazione e dall'analisi del gas essolto. Tutti i campioni, indipendentemente dalla matrice utilizzata, si ritrovano allineati lungo la bisettrice degli assi, mostrando una chiara correlazione tra le due serie di dati. Il valore di R^2 calcolato dal software è di 0.99.

Confrontando i risultati ottenuti dalle due tecniche applicate si osserva un'ottima correlazione dei valori (Fig. 7), il cui coefficiente di determinazione calcolato, $R^2 = 0.997$. Il metodo risulta quindi efficace per la determinazione del carbonio disciolto in soluzioni alcaline.

4. Conclusioni

L'esperimento, condotto presso i laboratori dell'INGV di Palermo, ha dimostrato come la metodologia descritta possa essere considerata una valida alternativa alla titolazione per misurare la quantità di carbonio totale all'interno di soluzioni a matrice alcalina, nei casi in cui la classica metodica risulti essere non applicabile.

La configurazione microGC utilizzata consente di analizzare un numero elevato di campioni in tempi relativamente brevi, in confronto ad un'analisi con configurazione classica con una corsa di 40 minuti. La lunghezza di corsa utilizzata, 7 minuti, permette di analizzare tutte le specie presenti nella miscela gassosa, ma qualora si volesse analizzare solo la CO_2 non sono necessari più di 3 minuti di analisi per rilevare il picco di tale specie.

Per concentrazioni di CO_2 attese molto basse, per evitare errori legati alla presenza di CO_2 atmosferica, si suggerisce la possibilità di lavorare in atmosfera condizionata. Lavorando in atmosfera 100% N_2 l'utilizzo di questa tecnica permette di stimare concentrazioni di CO_2 il cui limite è esclusivamente il limite inferiore di rilevamento del GC.

I dati ottenuti sono equivalenti a quelli ottenuti tramite la tecnica di titolazione per le ampole a soda.

Questa metodologia, inoltre, risulta essere indipendente dalla tipologia della matrice alcalina, cosa che non è possibile affermare per la titolazione, che nel caso di basi deboli (quali l'ammoniaca) non sempre risulta facile da applicare. Di conseguenza la tecnica descritta nel presente Rapporto Tecnico, risulta particolarmente valida per essere utilizzata come alternativa alla titolazione per campioni a matrice alcalina debole.

Si consiglia l'applicazione di questa tecnica, inoltre, qualvolta la presenza di specie anioniche determinano imprecisioni nelle titolazioni del carbonato in soluzioni alcaline, alterando la curva di titolazione e rendendo difficile la lettura del punto equivalente.

Infine si consiglia ulteriormente l'applicazione della metodologia descritta nei casi della presenza di sali all'interno della soluzione, che possono ostruire il setto poroso dei sensori dei titolatori automatici, ed evitarne una grave compromissione.

Bibliografia

- Liotta M. and Martelli M., (2012). *Dissolved gases in brackish thermal waters: an improved analytical method*. Geofluids 12, 236 – 244 doi: 10.1111/j.1468-8123.2012.00365.x.
- Weiss R.F., (1974). *Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas*. Marine Chemistry, 2, 203-15.

Quaderni di Geofisica

ISSN 1590-2595

<http://istituto.ingv.it/l-ingv/produzione-scientifica/quaderni-di-geofisica/>

I Quaderni di Geofisica coprono tutti i campi disciplinari sviluppati all'interno dell'INGV, dando particolare risalto alla pubblicazione di dati, misure, osservazioni e loro elaborazioni anche preliminari, che per tipologia e dettaglio necessitano di una rapida diffusione nella comunità scientifica nazionale ed internazionale. La pubblicazione on-line fornisce accesso immediato a tutti i possibili utenti. L'Editorial Board multidisciplinare garantisce i requisiti di qualità per la pubblicazione dei contributi.

Rapporti tecnici INGV

ISSN 2039-7941

<http://istituto.ingv.it/l-ingv/produzione-scientifica/rapporti-tecnici-ingv/>

I Rapporti Tecnici INGV pubblicano contributi, sia in italiano che in inglese, di tipo tecnologico e di rilevante interesse tecnico-scientifico per gli ambiti disciplinari propri dell'INGV. La collana Rapporti Tecnici INGV pubblica esclusivamente on-line per garantire agli autori rapidità di diffusione e agli utenti accesso immediato ai dati pubblicati. L'Editorial Board multidisciplinare garantisce i requisiti di qualità per la pubblicazione dei contributi.

Miscellanea INGV

ISSN 2039-6651

<http://istituto.ingv.it/l-ingv/produzione-scientifica/miscellanea-ingv/>

La collana Miscellanea INGV nasce con l'intento di favorire la pubblicazione di contributi scientifici riguardanti le attività svolte dall'INGV (sismologia, vulcanologia, geologia, geomagnetismo, geochimica, aeronomia e innovazione tecnologica). In particolare, la collana Miscellanea INGV raccoglie reports di progetti scientifici, proceedings di convegni, manuali, monografie di rilevante interesse, raccolte di articoli ecc..

Coordinamento editoriale e impaginazione

Centro Editoriale Nazionale | INGV

Progetto grafico e redazionale

Daniela Riposati | Laboratorio Grafica e Immagini | INGV

© 2017 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