

Rapporti tecnici

INGV

Determinazione della composizione isotopica del deuterio su campioni acquosi a diversa salinità tramite spettroscopia ad assorbimento laser e analizzatore elementare ad alta temperatura

387



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 DELLA COMPOSIZIONE ISOTOPICA DEL DEUTERIO SU CAMPIONI ACQUOSI A DIVERSA SALINITÀ TRAMITE SPETTROSCOPIA AD ASSORBIMENTO LASER E ANALIZZATORE ELEMENTARE AD ALTA TEMPERATURA

Ygor Oliveri

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

Come citare: Oliveri Y., (2017). Determinazione della composizione isotopica del deuterio su campioni acquosi a diversa salinità tramite spettroscopia ad assorbimento laser e analizzatore elementare ad alta temperatura. Rapp. Tec. INGV, 387: 1-22.

387

Indice

Introduzione	7
1. Tecniche analitiche impiegate	7
1.1 Tecnica EA-IRMS	7
1.2 Tecnica ICOS Off-axis	8
2. Descrizione del metodo	9
3. Strumentazioni utilizzate	9
3.1 Spettrofotometro laser	9
3.2 EA-IRMS	10
4. Soluzioni di laboratorio e soluzioni marine	11
5. Preparazione dei campioni e configurazioni strumentali	11
5.1 DLT-100	11
5.2 TC/EA DELTA XP	11
6. Risultati e discussioni	11
6.1 Soluzioni di laboratorio	11
6.2 Soluzioni marine	15
6.3 Campioni naturali	16
7. Conclusioni	17
Bibliografia	18

Introduzione

In natura esistono tre isotopi dell'idrogeno: prozio, deuterio e trizio rispettivamente con la notazione isotopica ^1H , ^2H e ^3H . I primi due sono isotopi stabili, il terzo, il trizio è un isotopo radioattivo. Il prozio è l'isotopo dell'idrogeno più abbondante in natura con un'abbondanza pari a circa 99.985% ed è l'unico a non possedere neutroni essendo composto da un solo protone attorno al quale gira un elettrone. Il secondo isotopo per abbondanza in natura è il deuterio con una abbondanza pari a circa 0.015%. Quest'ultimo presenta nel nucleo un protone ed un neutrone.

La quantificazione del rapporto isotopico tra due isotopi dello stesso elemento è molto importante perché permette di distinguere se due molecole dello stesso composto, con le stesse caratteristiche chimiche, hanno avuto origini diverse. Il rapporto isotopico (R) tra prozio e deuterio, o più in generale tra due isotopi, viene calcolato dal rapporto tra l'isotopo più raro su quello più abbondante, per l'idrogeno $R=^2\text{H}/^1\text{H}$. Poiché gli R isotopici hanno un numero elevato di decimali (es. $^2\text{H}/^1\text{H}= 0,000160025$) è stato deciso dalla comunità scientifica di evitare di usare valori assoluti di R e di impiegare un valore relativo ottenuto dal rapporto isotopico tra il materiale da analizzare contro il rapporto isotopico di uno materiale di riferimento moltiplicato per un fattore di 10^3 . Questo nuovo valore viene indicato come $\delta\%$.

L'analisi isotopica è molto importante in una serie di campi di ricerca che spazia dalle scienze ambientali a quelle forensi. In campo geochimico lo studio della composizione isotopica dell'idrogeno, insieme a quella dell'ossigeno, può fornire informazioni sul processo di formazione delle acque naturali. In alcuni casi anche la sola determinazione del $\delta^2\text{H}$ può fornire utili indicazioni su processi naturali, come dimostrato da Nakamura et al., [2008] sullo studio dei processi di degassamento in aree vulcaniche. Gli isotopi dell'idrogeno vengono anche utilizzati in campo biochimico come "traccianti" nello studio dei meccanismi delle varie reazioni chimiche e metaboliche che si verificano nel corpo. I rapporti isotopi dell'idrogeno, ma non solo, vengono anche utilizzati in enologia per verificare la provenienza geografica di un vino, considerata una caratteristica importante dei prodotti vitivinicoli sia per i consumatori che per la normativa internazionale.

La tecnica più diffusa ed utilizzata per la determinazione dei rapporti isotopici dell'idrogeno oggi in commercio è la tecnica di spettrometria di massa o IRMS (Isotope-Ratio Mass Spectrometry). Tutt'oggi, con il progresso tecnologico, sono state inserite in commercio tecniche laser che lavorano nel campo dell'infrarosso per la determinazione dei rapporti isotopici. Già in un precedente lavoro di Oliveri [2015] è stata discussa l'affidabilità di queste strumentazioni per la determinazione del $\delta^{18}\text{O}$ su acque ad elevata salinità.

Il presente lavoro tende a completare quanto fatto precedentemente, confrontando i valori di composizione isotopica dell'idrogeno ottenuti su una serie di campioni salini analizzati attraverso tecnica ICOS Off-axis (Integrated Cavity Output Spectroscopy Off-Axis) e EA-IRMS (Elemental Analysis - Isotope Ratio Mass Spectrometry). I valori di $\delta^2\text{H}$ misurati sono stati comparati al fine di accertare i limiti strumentali dei nuovi strumenti su campioni a elevata salinità, problematici per le tecniche laser. Lo spettrofotometro ad assorbimento e lo spettrometro di massa utilizzati sono rispettivamente il DLT-100 prodotto dalla Los Gatos Research e il Delta XP della Thermo Scientific connesso ad un analizzatore elementare (TC/EA) tramite un'interfaccia (Conflo IV). Entrambe le strumentazioni sono disponibili nei laboratori della sezione di Palermo dell'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia.

1. Tecniche analitiche impiegate

1.1 Tecnica EA-IRMS

Gli strumenti EA-IRMS sono spettrometri di massa impiegati per la determinazione della composizione isotopica di alcuni elementi come idrogeno, azoto ossigeno e carbonio, in sostanze organiche ed inorganiche. Queste tecniche soddisfano le più alte esigenze analitiche essendo basate su strumentazioni automatizzate che svolgono analisi sia quantitative che qualitative. Vengono impiegate poche quantità di campione, generalmente dalle 10 alle 20 μmol , e tempi analitici per "single run" di alcuni minuti. Questi sistemi analitici basati sull'utilizzo di un analizzatore elementare (EA) collegato ad uno spettrometro di massa sono molto importanti in diversi settori di ricerca isotopica come idrogeologia, biologia, ecologia, paleoclimatologia e molti altri campi. L'analizzatore elementare utilizza un processo di pirolisi ad alta temperatura per decomporre il campione e renderlo idoneo alla misura allo spettrometro. Un gas carrier trasferisce i prodotti gassosi via *open split* allo spettrometro di massa per la determinazione.

La pirolisi, o piroschissione, possiamo definirla come una reazione chimica che avviene in assenza di agenti ossidanti, fornendo del calore ai reagenti, per ottenere una decomposizione termochimica della sostanza da analizzare. A differenza di una reazione di combustione, nella quale otteniamo dei prodotti ossidati, nella pirolisi non avviene alcuna ossido-riduzione, ma il processo si instaura fornendo energia sotto forma di calore per scindere i legami chimici e trasformare le molecole iniziali in molecole meno complesse o addirittura negli stessi componenti allo stato elementare. La pirolisi in fase vapore, attraverso un materiale catalitico attivo a temperature vicino ai 1400 °C, è la reazione principale che viene utilizzata per la determinazione dei rapporti isotopici in alcune sostanze. Di seguito vengono riportate le principali reazioni impiegate.

1. $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$
2. $2\text{KNO}_3 + 8\text{C} \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{CO} + [2\text{KC}]$
3. $\text{BaSO}_4 + 4\text{C} \rightarrow 4\text{CO} + [\text{BaS}] + [\text{Ag}_2\text{S}]$
4. $\text{Cellulose} \rightarrow x\text{H}_2 + y\text{CO}$

Tutte le reazioni avvengono all'interno dell'analizzatore elementare in sistemi HTP (High Temperature Pyrolysis) costituiti da un forno di reazione normalmente mantenuto a temperature superiori a 1400 °C, con un limite di temperatura fino a 1550 °C, in presenza di carbonio reattivo e di un gas inerte. I gas evoluti sono separati su una colonna cromatografica e analizzati allo spettrometro di massa.

L'efficienza e l'accuratezza di questi sistemi IRMS-EA (HTP) sono dimostrate, per misure di isotopi stabili di ossigeno, azoto e idrogeno, in un numero elevato di opere in letteratura. La precisione analitica per la determinazione della composizione isotopica dell'idrogeno e l'ossigeno in acque naturali, indipendentemente dalla salinità come confermato da Sharp et al. [2001], è rispettivamente di $\pm 2\%$ e $\pm 0.2\%$. Ultimamente è stata pubblicata una Application Note della Thermo Scientific, in cui gli autori Kracht e Hilkert, dimostrano analizzando alcuni campioni provenienti da calotte di ghiaccio, come queste strumentazioni possano raggiungere valori di precisione per la determinazione del $\delta^2\text{H}$ inferiori a 0.6‰. Questa precisione analitica è raggiunta attraverso utilizzo di particolari settaggi strumentali come: temperatura della colonna cromatografica, temperatura del reattore, numero e volume delle iniezioni. Tra gli aspetti meno positivi nell'utilizzo IRMS-EA si riscontrano un forte effetto memoria durante l'acquisizione, specialmente quando si passa da valori isotopici molto differenti all'interno di una sequenza analitica.

1.2 Tecnica ICOS Off-axis

Nell'ultimo decennio sono stati introdotti in commercio dalle varie case produttrici (Thermo Finnigan Scientific, Picarro e Los Gatos Research) dei nuovi strumenti per la determinazione della composizione isotopica basati sulla convenzionale tecnica LAS (Laser Absorption Spectrometry). Questi strumenti, ora del tutto portatili e analiticamente abbastanza riproducibili, vengono impiegati in molti campi ambientali (idrogeologia, climatologia, studi ambientali, ecc.), in campo medico e vinicolo per l'autenticità del vino. Tra i numerosi vantaggi abbiamo bassi costi di installazione e di esercizio, brevi tempi analitici e facilità di utilizzo.

Ogni casa produttrice utilizza diverse tecnologie. Queste differenze riguardano per lo più il tipo di cella o camera di assorbimento utilizzata. Lo strumento utilizzato nel seguente lavoro è il DLT-100 prodotto dalla Los Gatos Research, con tecnologia ICOS Off-axis. La tecnologia ICOS Off-axis ha molti vantaggi rispetto alle tecniche convenzionali di spettroscopia a cavità (CRDS) come ad esempio una minore sensibilità al disallineamento e tempi di misurazione molto più brevi.

Queste strumentazioni sono in grado di misurare più parametri contemporaneamente sia per la stessa specie chimica che per specie chimiche diverse [LiVigni et al., 2014].

2. Descrizione del Metodo

A completamento del precedente lavoro di Oliveri [2015], in questo report sono stati confrontati i risultati analitici di $\delta^2\text{H}$ di una serie di soluzioni e campioni a diversa salinità ottenuti con tecnica ICOS Off-axis e IRMS-EA.

Le soluzioni impiegate per le analisi al IRMS-EA sono le stesse utilizzate per il lavoro precedente, ovvero soluzioni di laboratorio a salinità crescente fino al 5.2% mediante aggiunte di NaCl a dell'acqua ultra pura e diverse soluzioni a salinità crescenti fino al 7.6 % mediante aggiunte di NaCl ad un campione di acqua marina. Come per il $\delta^{18}\text{O}$ anche il $\delta^2\text{H}$ sono stati analizzati alcuni campioni naturali di diversa matrice provenienti da differenti siti.

Per minimizzare il più possibile gli errori di frazionamento, provenienti dalla conservazione del campione, le analisi per la determinazione del $\delta^2\text{H}$ con strumentazione IRMS sono state effettuate in simultanea con le analisi al DLT-100. I metodi statistici utilizzati per la verifica delle due metodologie sono gli stessi utilizzati nel precedente lavoro, questo per dare una maggiore uniformità ai risultati ottenuti sia per la determinazione della composizione isotopica dell'ossigeno che per l'idrogeno.

Tutti i valori isotopici riportati nel presente lavoro sono espressi contro lo standard internazionale V-SMOW.

3. Strumentazioni utilizzate

3.1 Spettrofotometro laser

Lo spettrofotometro ad assorbimento laser utilizzato è il DLT-100 della Los Gatos Research riportato in Figura 1. Il principio di funzionamento del DLT-100 è quello di un classico spettrofotometro a doppio raggio con lunghezza d'onda costante di 1390 μm . Il doppio raggio consente di individuare l'analita di interesse, poiché confronta la luce che passa attraverso un bianco contro la luce che attraversa il campione vaporizzato. Per la determinazione della composizione isotopica è presente, all'interno della cella di lunghezza di 25 cm, un sistema di specchi semi-riflettenti che produce un cammino ottico di circa 2500 m. Lo strumento è dotato di un vaporizzatore, di una pompa da vuoto a secco ed è interfacciato ad un auto-campionatore CTC PAL-LC dotato di siringa Hamilton da 1.2 μl . Un'analisi dura pochi minuti e in un'unica iniezione lo strumento determina la composizione isotopica dell'idrogeno e dell'ossigeno.

I limiti strumentali riportati dalla casa madre sono i seguenti: $\pm 0.1 \%$ per il $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e $\pm 0.3 \%$ per il $^1\text{H}/^2\text{H}$ con almeno 10 μl di campioni e con salinità non superiori al 4 %.



Figura 1. DLT-100.

3.2 EA-IRMS

Lo spettrometro di massa utilizzato è un Delta XP interfacciato ad un TC/EA tramite un ConFlo IV, vedi Figura 2.



Figura 2. Delta Xp interfacciato ad un TC/EA tramite un Conflo IV.

Tutto il sistema viene schematizzato in Figura 3, qui sotto riportata.

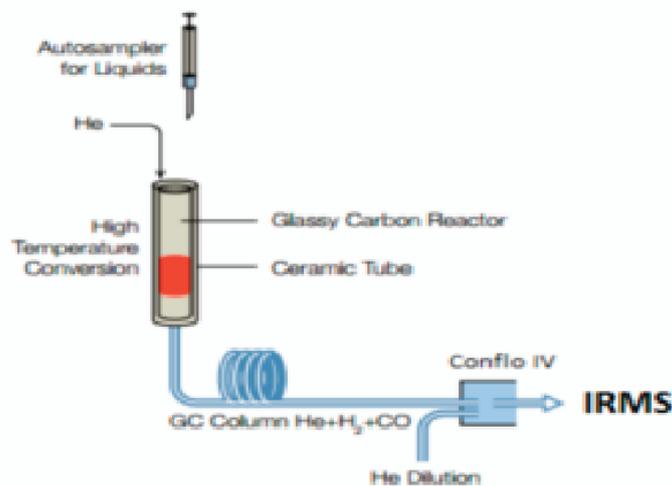


Figura 3. Schema TC/EA Delta Xp.

Dallo schema possiamo vedere come un volume di campione, circa 0.6 μl , venga iniettato all'interno del TC/EA attraverso auto-campionatore modello CTC PAL-LC dotato di siringa Hamilton da 1.2 μl . Una volta all'interno del TC/EA, un flusso costante di He ultrapuro, trasporta il campione nella testa del reattore dove verrà vaporizzato e poi successivamente pirolizzato tramite la reazione 1. La pirolisi avviene all'interno di un reattore mantenuto a temperatura costante di 1450 $^{\circ}\text{C}$, contenente un tubo di carbonio vetroso che a temperature così elevate diventa sia catalizzatore che reagente per la reazione.

L'idrogeno e il monossido di carbonio formatosi sono rappresentativi rispettivamente della composizione isotopica dell'idrogeno e dell'ossigeno del campione d'acqua introdotto. Le due specie chimiche vengono poi

separate da una colonna cromatografia (Molecular Sieve, 80-100 mesh), diluiti dal ConFlo IV e analizzate allo spettrometro di massa Delta Xp. Il ConFlo IV, oltre a diluire il campione, ha anche il compito di introdurre il gas o il *gas reference* all'interno della sorgente e di effettuare la linearità strumentale prima dell'analisi, (H^{3+} Factor).

4. Soluzioni di laboratorio e soluzioni marine

Sono state preparate delle soluzioni saline a salinità crescente, mediante aggiunte di NaCl, a partire da acqua Milli-Q tal quale ed evaporata, rispettivamente nominate S_x e SL_x . Lo stesso procedimento di preparazione è stato applicato ad un campione di acqua di mare, ottenendo delle soluzioni a salinità crescente mediante aggiunta di NaCl. Sia per le soluzioni di laboratorio che per le soluzioni marine è stata calcolata la salinità.

Per la preparazione in laboratorio delle soluzioni e il calcolo della salinità vedi Oliveri [2015].

5. Preparazione dei campioni e configurazioni strumentali

5.1 DLT-100

Per il trattamento dei campioni e le configurazioni strumentali vedi Oliveri [2015].

5.2 TC/EA -Delta XP

Sia per lo standard che per il campione è stata pipettata 1ml di soluzione in un vial da 2ml con tappo a vite e setto PTFE a perfetta tenuta e successivamente posizionato in un "tray" di riferimento secondo un ordine crescente. Il reattore è stato pulito accuratamente prima dell'analisi e riempito con del carbonio vetroso come da specifiche nel manuale.

L'analizzatore elementare (TC/EA) è stato acceso un giorno prima delle analisi, impostando la temperatura del reattore e della colonna cromatografica nelle condizioni di misura, rispettivamente a 1450 e 100°C, sotto flusso di He ultrapuro a circa 90 ml/min. Questo ha permesso di condizionare tutto il sistema eliminando la presenza di ossigeno atmosferico nella linea. Prima dell'analisi è stato effettuato un controllo della linearità strumentale, garantita da un fattore H^{3+} di 5.7 ppm/nA calcolato nell'intervallo tra 1 e 8 V.

La sequenza analitica è stata impostata inserendo due standard di laboratorio all'inizio e a fine sequenza, ed uno standard di controllo ogni cinque campioni incogniti. Per avere una maggiore uniformità del dato analitico, gli standard di laboratorio utilizzati per la costruzione della retta di calibrazione sono gli stessi utilizzati per l'analisi al laser. Per ogni campione sono state fatte sette iniezioni, questo per ridurre l'effetto memoria, e per ogni iniezione è stato determinato solo il picco dell'idrogeno. Completata la sequenza analitica i dati sono stati estratti e rielaborati tramite foglio Excel per la costruzione della retta di calibrazione con il metodo dei minimi quadrati.

6. Risultati e discussione

6.1 Soluzioni di laboratorio

I valori di $\delta^2H\text{‰}$ ottenuti dall'analisi delle soluzioni di laboratorio al DLT-100 e al TC/EA-Delta Xp sono riportati nella Tabella 1a e 1b con le relative deviazioni standard. Nelle tabelle inoltre vengono riportati i valori di salinità calcolata e conducibilità misurata per tutte le soluzioni.

Soluzioni	Conducibilità (mS)	Salinità (%)	$\delta^2H_{DLT-100}\text{‰}$	$\sigma_{DLT-100}$	$\delta^2H_{TC/EA-DELTA XP}\text{‰}$	$\sigma_{TC/EA-DELTA XP}$
S_0	0	0.0	-40.5	0.6	-38.1	1.0
S_1	15	1.0	-39.1	0.6	-37.5	0.5
S_2	27	1.8	-39.3	0.4	-35.2	0.7

S ₃	43	3.0	-37.0	0.5	-38.2	0.6
S ₄	53	4.0	-35.9	0.7	-36.4	1.0
S ₅	72	5.2	-37.6	0.5	-37.0	1.0

Tabella 1a. Valori di $\delta^2\text{H}\%$ nelle soluzioni di laboratorio tal quali analizzati tramite DLT-100 e TC/EA-Delta Xp con le rispettive deviazioni standard (σ) per ogni soluzione.

Soluzioni	Conducibilità (mS)	Salinità (%)	$\delta^2\text{H}_{\text{DLT-100}}\%$	$\sigma_{\text{DLT-100}}$	$\delta^2\text{H}_{\text{TC/EA-DELTA XP}}\%$	$\sigma_{\text{TC/EA-DELTA XP}}$
SL ₀	0	0.0	-12.0	0.6	-10.7	0.4
SL ₁	15	1.1	-15.5	0.8	-12.3	0.6
SL ₂	25	2.1	-11.7	0.8	-11.4	0.3
SL ₃	41	2.9	-9.6	0.6	-12.1	0.3
SL ₄	47	4.2	-10.1	0.5	-13.2	0.5
SL ₅	69	5.2	-11.6	0.2	-12.3	0.3

Tabella 1b. Valori di $\delta^2\text{H}\%$ nelle soluzioni di laboratorio evaporate analizzati tramite DLT-100 e TC/EA-Delta Xp con le con le rispettive deviazioni standard (σ) per ogni soluzione.

I $\delta^2\text{H}\%$ per le analisi al DLT-100 riportati in Tabella 1a sembrano dimostrare una tendenza dei valori a positivizzarsi al crescere della salinità (Figura 4). Dal grafico in Figura 4 si riscontra una correlazione apprezzabile tra il delta isotopico dell'idrogeno e la salinità, confermata dal valore del coefficiente di Pearson (R^2) e dal coefficiente angolare.

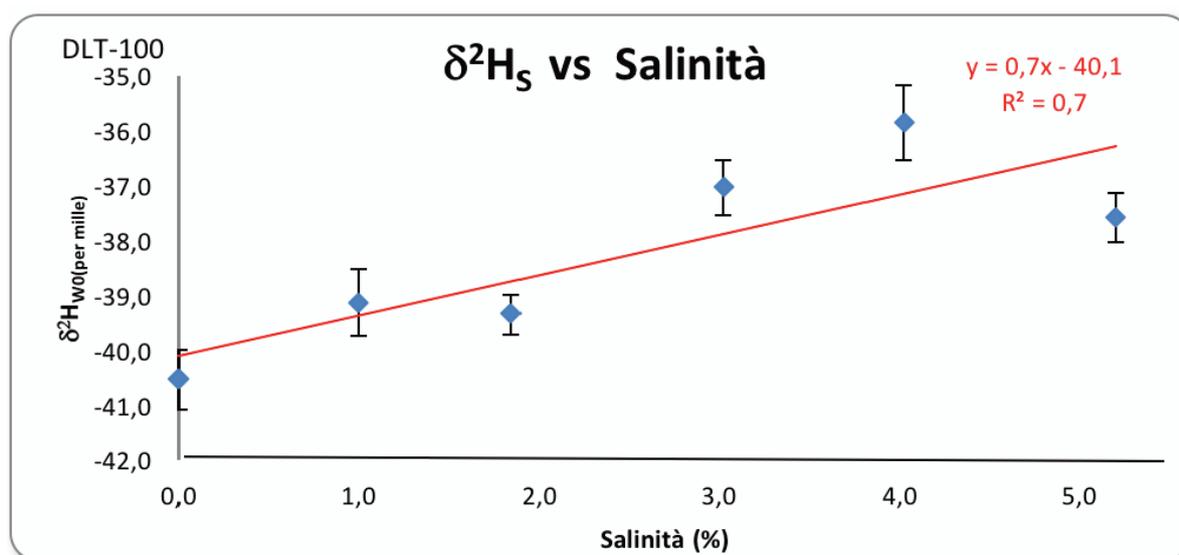


Figura 4. Confronto tra la composizione isotopica e la salinità delle soluzioni tal quali analizzate al DLT-100. In ogni punto è riportata la barra di errore e in rosso la retta di regressione lineare con l' R^2 e l'equazione della retta.

Questo andamento ($\delta\%$ vs salinità) non è replicato nelle soluzioni evaporate, vedi il grafico in Figura 5; dove l' R^2 risulta basso. Escluso l'effetto salinità, si potrebbe prendere in considerazione un possibile frazionamento isotopico delle soluzioni che viene però escluso dal grafico in Figura 7, dove è possibile vedere che le analisi degli stessi campioni effettuate al TC/EA DeltaXp non dimostrano nessuna tendenza; il valore di R^2 debolmente significativo (0.54) è governato dal valore ottenuto dall'analisi della soluzione SL_0 .

Questa tendenza dei valori a positivizzarsi nelle soluzioni S_0 , misurate al DLT-100, potrebbe essere legata ad un mancato raggiungimento delle condizioni di stabilità strumentali durante l'analisi.

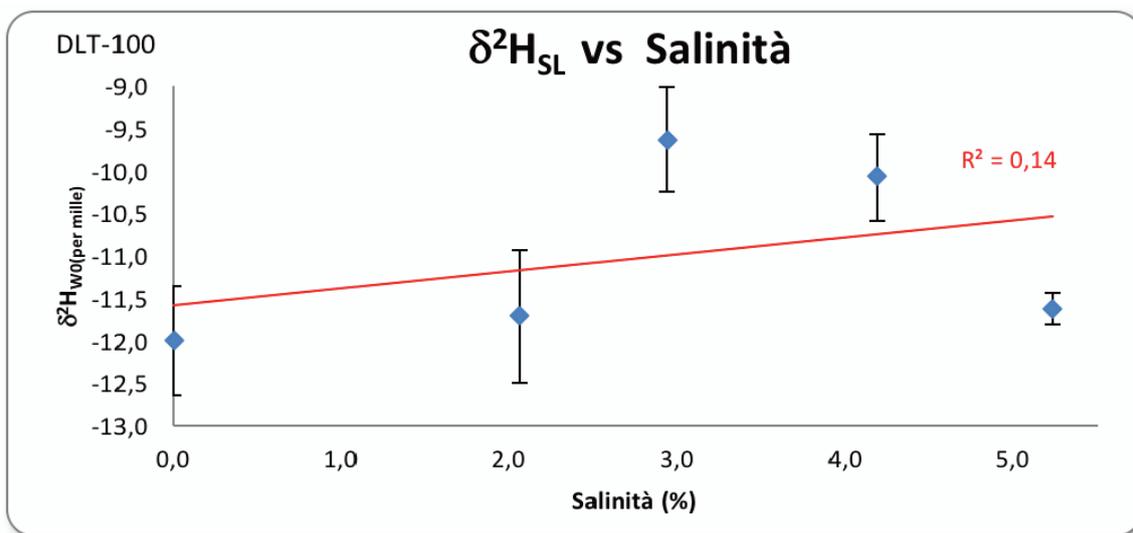


Figura 5. Confronto tra la composizione isotopica e la salinità delle soluzioni evaporate analizzate al DLT-100. In ogni punto è riportata la barra di errore e in rosso la retta di regressione lineare con l' R^2 .

Nel grafico in Figura 5 è stato escluso il valore di -15.5‰, ottenuto dall'analisi del campione SL_1 al DLT-100, in quanto risultato un outlier in base al Test Q per un livello di fiducia del 90 %, dove il $Q_{test_{calc}}$ (= 0.59) risulta essere maggiore del $Q_{test_{tabulato}}$ (= 0.56).

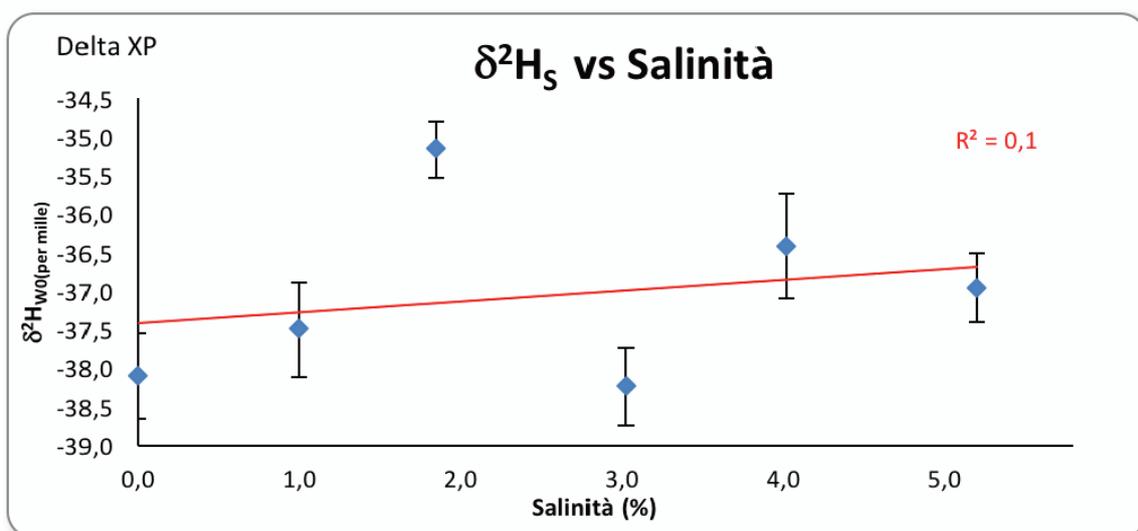


Figura 6. Confronto tra la composizione isotopica e la salinità delle soluzioni tal quali analizzate al TC/EA Delta XP. In ogni punto è riportata la barra di errore e in rosso la retta di regressione lineare con l' R^2 .

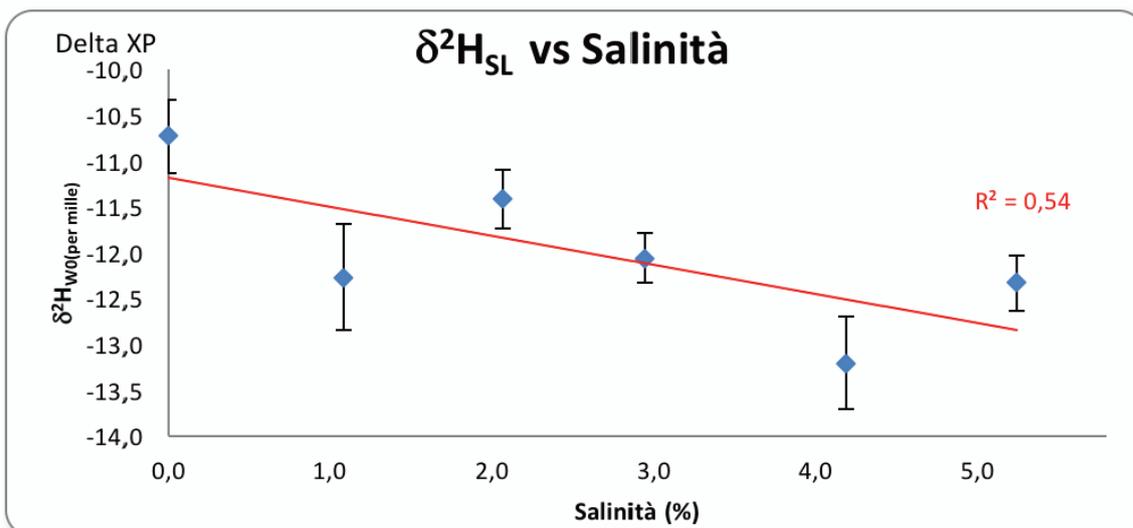


Figura 7. Confronto tra la composizione isotopica e la salinità delle soluzioni evaporate analizzate al TC/EA Delta XP. In ogni punto è riportata la barra di errore e in rosso la retta di interpolazione con l' R^2 .

Per stabilire se i valori ottenuti attraverso le tecniche di assorbimento laser e spettrometria di massa forniscano risultati significativamente differenti è stato applicato un Test t (o *t student*), su tutte le singole differenze per ciascun campione, considerando anche la soluzione SL₁. È stato determinato il $t_{\text{calcolato}}$ secondo l'equazione:

$$t_{\text{calcolato}} = \frac{\bar{d}}{S_d} \sqrt{n} \quad [1];$$

dove \bar{d} è la differenza media tra i risultati ottenuti tra i due metodi; n è il numero delle coppie di dati; S_d è la varianza sulle differenze delle misure fra i risultati al DLT-100 e al EA-IRMS e viene data dalla:

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum(d_i - \bar{d})^2}{n-1}} \quad [2];$$

Il $t_{\text{calcolato}}$ è stato successivamente confrontato con il t_{tabulato} , per un livello di fiducia al 95%.

Poichè il $t_{\text{calcolato}} < t_{\text{tabulato}}$ per un livello di fiducia del 95 % (vedi Tabella 2), ne risulta che i due metodi analitici impiegati per la determinazione del $\delta^2\text{H}\%$ nelle soluzioni saline non sono significativamente differenti.

Soluzioni	$t_{\text{calcolato}}$	T_{tabulato}
S _x	1.99	2.57
SL _x	2.36	2.57

Tabella 2. Confronto tra il t test calcolato e tabulato nelle soluzioni di laboratorio.

Si nota inoltre, dalle deviazioni standard (σ) riportate nelle Tabelle 1a e 1b, come la precisione analitica è pressoché simile nei due metodi con errori compresi in un intervallo medio da 0.4 a 0.7 σ .

6.2 Soluzioni Marine

I dati $\delta^2\text{H}\%$ ottenuti nelle soluzioni marine con le rispettive deviazioni standard (σ), insieme ai valori di salinità e conducibilità, sono riportati in Tabella 3.

Soluzioni	Conducibilità (mS)	Salinità (%)	$\delta^2\text{H}_{\text{DLT-100}}\%$	$\sigma_{\text{DLT-100}}$	$\delta^2\text{H}_{\text{TC/EA-DELTAXP}}\%$	$\sigma_{\text{TC/EA-DELTAXP}}$
W_0	50	3.7	6.8	0.8	7.3	1.0
W_1	62	4.9	8.0	0.4	5.6	0.5
W_2	72	5.7	8.3	0.5	6.1	0.8
W_3	78	6.2	8.0	0.5	8.6	0.5
W_4	87	7.6	7.7	0.6	7.1	0.8

Tabella 3. Valori di $\delta^2\text{H}\%$ nelle soluzioni marine analizzati tramite DLT-100 e TC/EA-Delta Xp.

Nelle Figure 8 e 9 vengono riportati i valori $\delta^2\text{H}\%$ ottenuti per le soluzioni a differente salinità mediante le due tecniche analitiche. Nonostante che il valore di salinità delle soluzioni sia vicino a quello delle acque ipersaline, i grafici mostrano valori isotopici abbastanza simili e costanti al crescere della salinità, ai limiti dell'errore strumentale ($\delta^2\text{H}_{\text{wx}} = 7.8 \pm 0.6\%$ per il DLT-100 e $\delta^2\text{H}_{\text{wx}} = 6.9 \pm 1.2\%$ per TC/EA Delta Xp). La precisione analitica per set di analisi su ogni singolo campione varia da 0.8 a 0.4σ per le analisi al laser e da 1.0 a 0.5σ per la analisi allo spettrometro, indipendentemente dai valori di concentrazione dei sali disciolti.

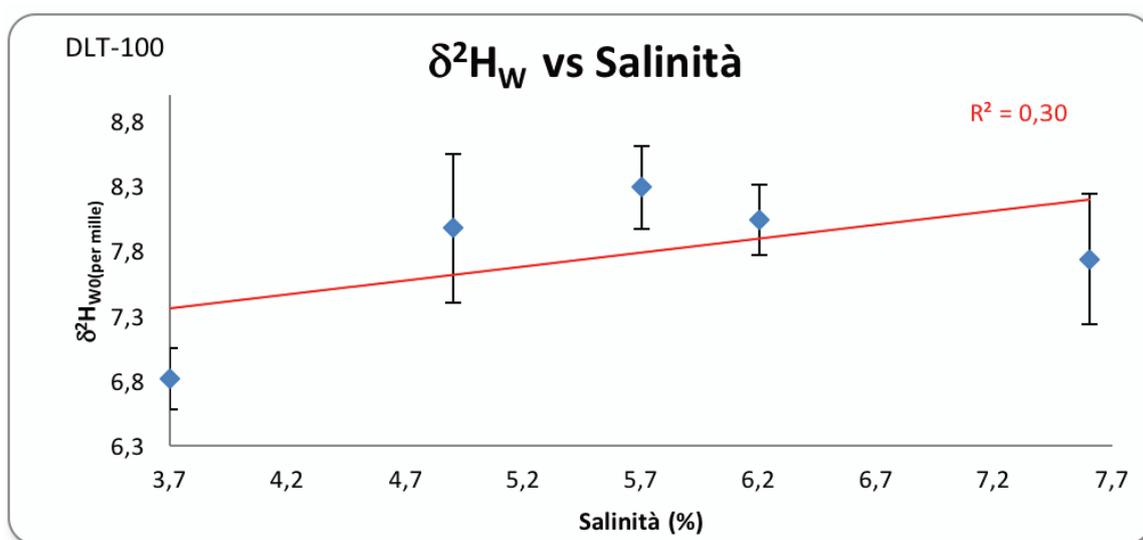


Figura 8. Confronto tra la composizione isotopica e la salinità delle soluzioni marine analizzate al DLT-100. In ogni punto è riportata la barra di errore e in rosso la retta di regressione lineare con l' R^2 .

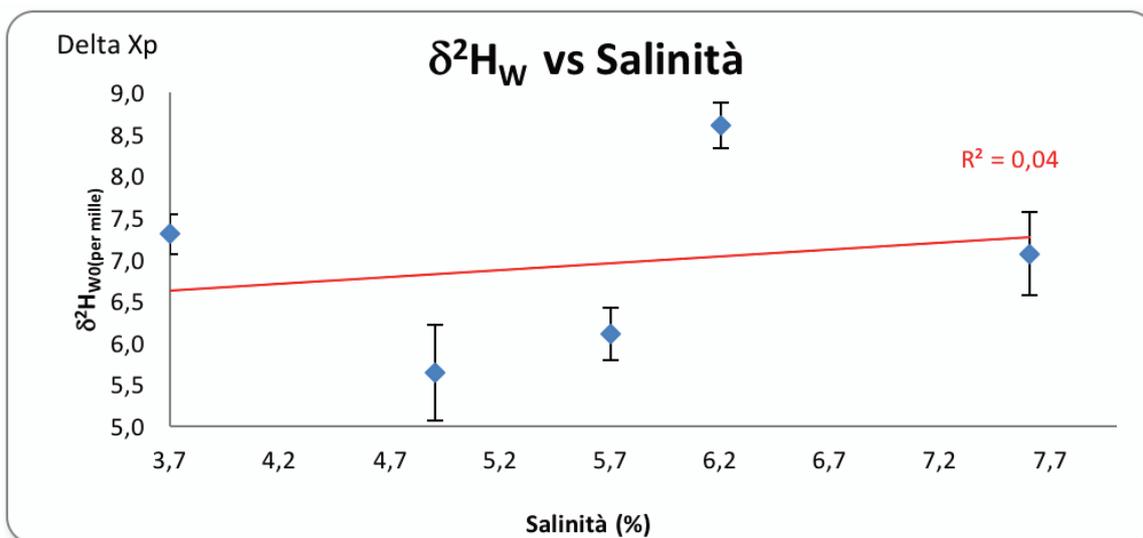


Figura 9. Confronto tra la composizione isotopica e la salinità delle soluzioni marine analizzate al TC/EA DeltaXP. In ogni punto è riportata la barra di errore e in rosso la retta di regressione lineare con l' R^2 .

Come per le soluzioni di laboratorio, anche per quelle marine è stata studiata la significatività del dato analitico attraverso il test T al 95% del livello di fiducia. I risultati confermano che i due metodi danno gli stessi risultati analitici, poiché $t_{\text{calcolato}} (= 1.33)$ è minore di $t_{\text{tabulato}} (= 2.78)$.

6.3 Campioni Naturali

Per l'analisi dei campioni naturali sono stati selezionati una serie di campioni acquosi a conducibilità diversa presenti in laboratorio. Per la selezione dei campioni è stata valutata la natura chimica dell'acqua (acque meteoriche, vulcaniche, termali e marine) e la conducibilità misurata in laboratorio. I dati analitici della composizione isotopica dell'idrogeno sono riportati in Tabella 4.

Campione	T (°C)	Conducibilità (mS)	$\delta^2\text{H}_{\text{DLT-100}}\text{‰}$	$\sigma_{\text{DLT-100}}$	$\delta^2\text{H}_{\text{TC/EA-DELTA XP}}\text{‰}$	$\sigma_{\text{TC/EA-DELTA XP}}$
Acq Meteorica	N.D.	0	-45.8	0.3	-47.9	0.7
Acq Vulcanica	29	2	-32.0	1.4	-36.2	0.6
Acq Vulcanica	47	4	-35.0	0.7	-37.8	0.6
Acq Termale	51	7	-9.2	0.9	-10.4	0.5
Acq Termale	40	21	-26.7	1.0	-31.1	0.5
Acq Termale	70	22	-25.3	1.1	-26.6	0.6
Acq Marina	36	40	6.4	0.3	7.0	0.8

Tabella 4. Valori di $\delta^2\text{H}\text{‰}$ nei campioni naturali analizzati tramite DLT-100 e TC/EA-Delta Xp. Con T viene espressa la temperatura in gradi °C.

In Figura 10 vengono riportati i $\delta^2\text{H}_{\text{DLT100}}\text{‰}$ contro $\delta^2\text{H}_{\text{TC/EADELTA XP}}\text{‰}$ presenti in Tabella 4.

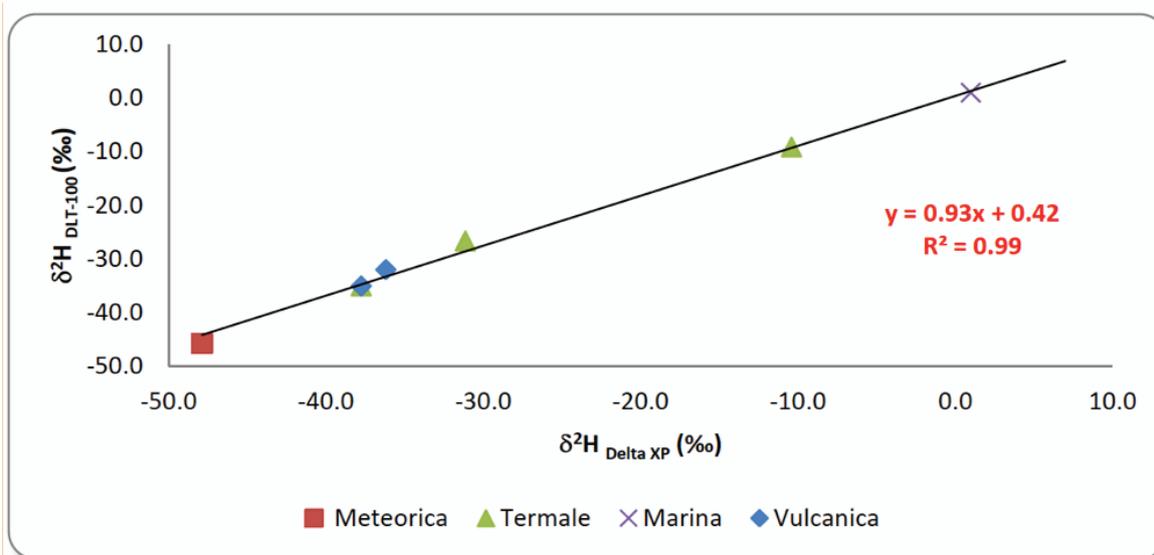


Figura 10. Relazione grafica tra il $\delta^2\text{H}_{\text{DLT100}} \text{‰}$ contro $\delta^2\text{H}_{\text{TC/EADELTA XP}} \text{‰}$. In rosso è riportato la retta di regressione lineare con l' R^2 e l'equazione della retta.

Per studiare la correlazione tra i *risultati* è stata calcolata l'equazione della retta di regressione lineare con il metodo dei minimi quadrati ed è stato calcolato il coefficiente di Pearson (Figura 10). Il valore del coefficiente di Pearson prossimo ad 1 (0.99), insieme all'equazione della retta, con valori del coefficiente angolare vicino ad 1 (0.93) e intercetta vicino a zero (0.42), indicano una ottima correlazione tra i valori analitici ottenuti fra le due tecniche.

7. Conclusioni

A differenza delle strumentazioni EA-IRMS, nelle strumentazioni laser la concentrazione di sali in soluzione può causare problemi analitici non indifferenti in termini di precisione e accuratezza del dato. Le stesse case produttrici consigliano di lavorare in presenza di campioni acquosi con concentrazioni saline inferiori al 4 %. Non avendo molti dati disponibili in letteratura il presente lavoro, e quello pubblicato dallo stesso autore nel 2015, forniscono spunti importanti sull'applicazione di metodologie laser per la determinazione della composizione isotopica dell'acqua in campioni salini. Come per il $\delta^{18}\text{O}$ [Oliveri, 2015], anche per la determinazione del $\delta^2\text{H}$ i valori isotopici ottenuti con la metodologia laser e la tecnica IRMS non sembrano fornire differenze apprezzabili sia sulle soluzioni marine che nei campioni naturali.

I valori di composizione isotopica, determinati attraverso metodologia laser, di soluzioni ottenute aggiungendo quantitativi crescenti di NaCl sia ad acqua ultra pura sia ad acqua marina (salinità massima 7.6 ‰), sono abbastanza simili e costanti al crescere della salinità. Le differenze osservate ricadono nei limiti dell'errore strumentale. La dipendenza dei valori misurati dalla salinità deve pertanto ritenersi esclusa.

La precisione strumentale della metodologia laser non mostra differenze apprezzabili rispetto a quella del EA-IRMS, a differenza di quanto osservato precedentemente per la determinazione del $\delta^{18}\text{O}$ [Oliveri, 2015], per la quale si sono osservate precisioni strumentali maggiori nella tecnica IRMS rispetto alla tecnica laser.

L'applicazione del Test t sulle singole differenze indica come i risultati ottenuti tra le due tecniche siano significativamente simili per livelli di fiducia del 95%.

In definitiva possiamo affermare dagli studi fatti che lo spettrofotometro laser DLT-100 con tecnologia ICOS Off-axis risulta una valida alternativa alla più comune spettrometria di massa per l'analisi della composizione isotopica dell'acqua in campioni marini o leggermente ipersalini. Rimane ancora da perfezionare la riduzione degli errori casuali, che dipendono esclusivamente da problemi strumentali.

Bibliografia

- Kracht O., and Hilkert A., (2016). *EA-IRMS: Fast and Precise Isotope Analysis of Liquids on a Delta V Isotope Ratio MS with a High Temperature Conversion Elemental Analyzer*. Thermo Fisher Scientific, Brema.
- Li Vigni L., Oliveri Y., Capasso G., Grassa F., and Liuzzo M., (2015). *Determinazione in continuo di CO₂, CH₄ e H₂Ov in ambiente atmosferico attraverso tecnica ad assorbimento laser (UGGA)*. Rapporti Tecnici INGV, ISSN 2039-7941, n° 310.
- Oliveri Y., (2015). *Determinazione della composizione isotopica dell'ossigeno su campioni acquosi a diversa salinità tramite spettroscopia ad assorbimento laser e tecnica IRMS*, Rapporti Tecnici INGV, ISSN 2039-7941, n° 295.
- Nakamura M., Kasai Y., Sato N., and Yoshimura S., (2008). *Application of Hydrogen Isotope Geochemistry to Volcanology: Recent Perspective on Eruption Dynamics*, IP Conference Proceedings, 987, 93.
- Gehre M., and Strauch G., (2003). *High-temperature elemental analysis and pyrolysis techniques for stable isotope analysis*. Rapid Commun. Mass Spectrom., 17, 1497-1503.
- Sharp Z.D., Atudorei V., and Durakiewicz T., (2001). *A rapid method for determination of hydrogen and oxygen isotope ratios from water hydrous minerals*. Chemical Geology, 178, 197-210.

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