

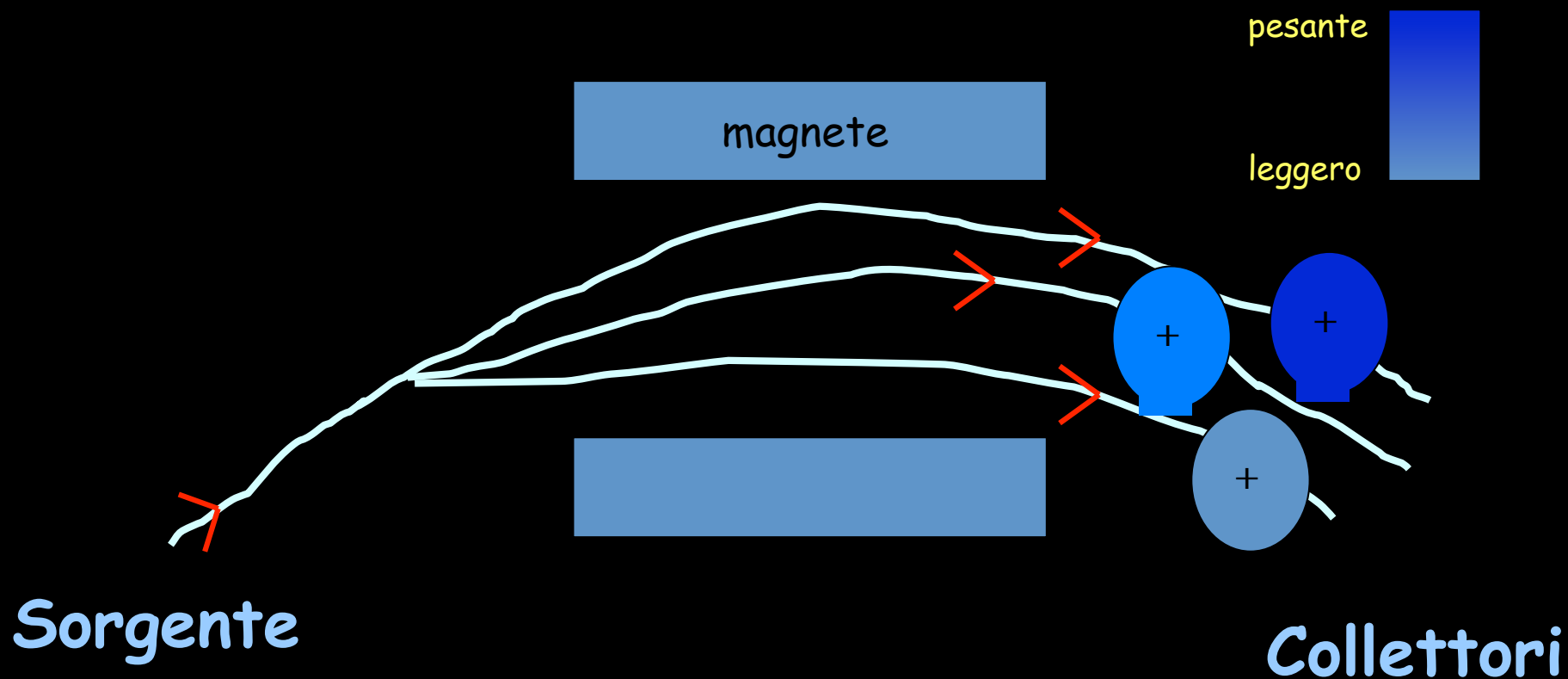
Preparazione ed analisi di campioni di acqua  
( $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$ ), gas ( $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$  e  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ ),  
carbonati ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  in  $\text{CaCO}_3$ ).

# Strumentazione e Tecniche

- **Spettrometria di Massa: misura le differenti abbondanze di specifici nuclidi sulla base della massa atomica.**
  - E' una tecnica analitica che richiede la "ionizzazione" delle specie atomiche d'interesse e l'"accelerazione" attraverso un forte "campo magnetico". Questo permette la separazione di masse molto simili fra loro (e.g.  $^{87}\text{Sr}$  and  $^{86}\text{Sr}$ ). Il conteggio delle singole particelle avviene via detector elettronici.
  - TIMS: thermal ionization mass spectrometry
  - **EBGMS: electron bombardment of gas mass spectrometry**
  - SIMS: secondary ionization mass spectrometry - bombardamento del "target" con ioni pesanti
  - ICP-MS e ICP-MS-LA: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry + Laser Ablation
- Preparazione del campione: TIMS e EBGMS richiedono la separazione dell'elemento sul quale effettuare la misura isotopica.

## Spettrometro di massa Nier-Thompson

- ⊘ Sorgente di ioni mono-energetici carichi positivamente
- ⊘ Un analizzatore magnetico
- ⊘ Un collettore ionico (oggi multi-collettori per operare su più fasci ionici)



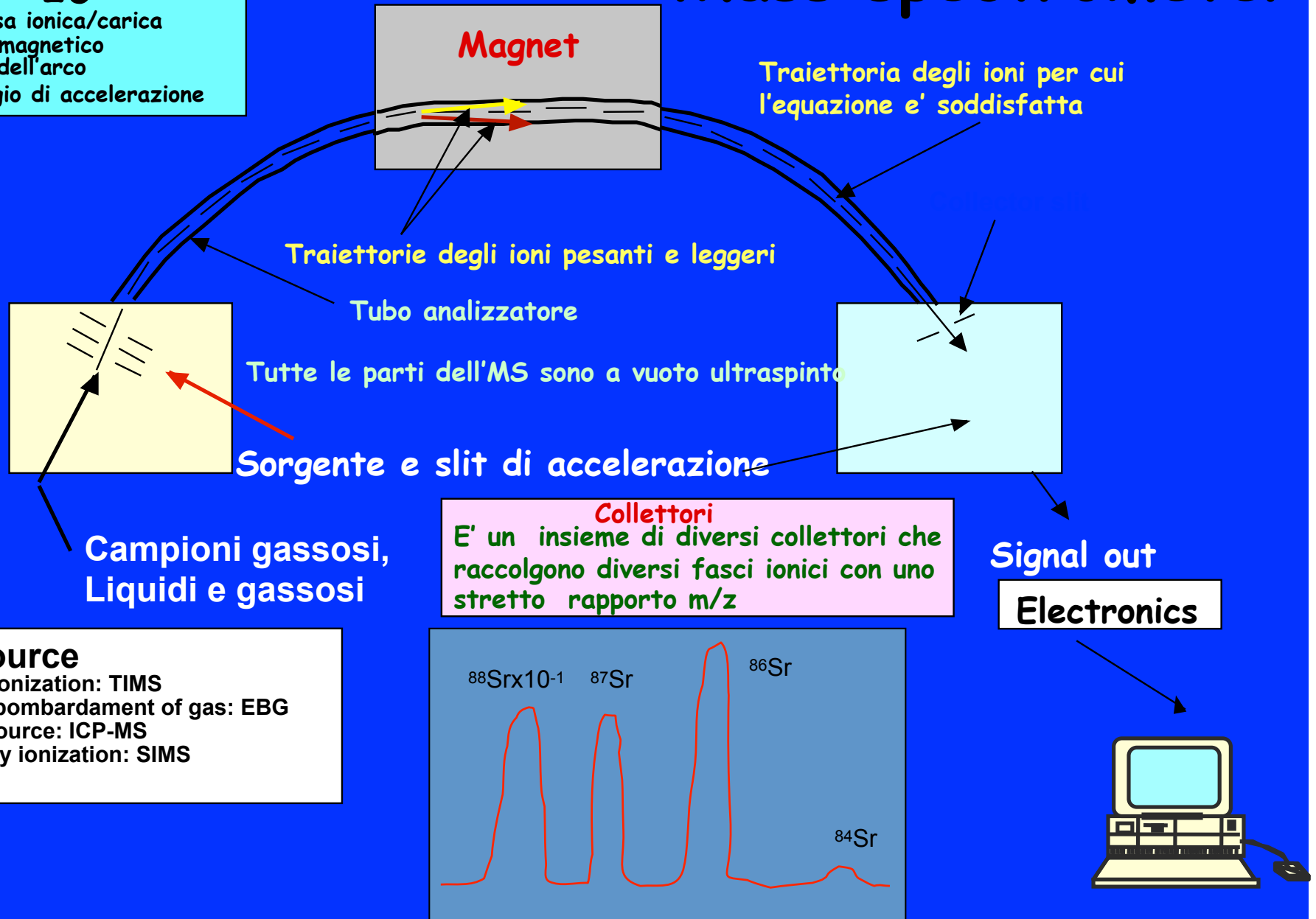
Il campo magnetico deflette il fascio ionico secondo:

$$m/z = \frac{B^2 r^2}{2U}$$

m/z: massa ionica/carica  
B: flusso magnetico  
r: raggio dell'arco  
U: voltaggio di accelerazione

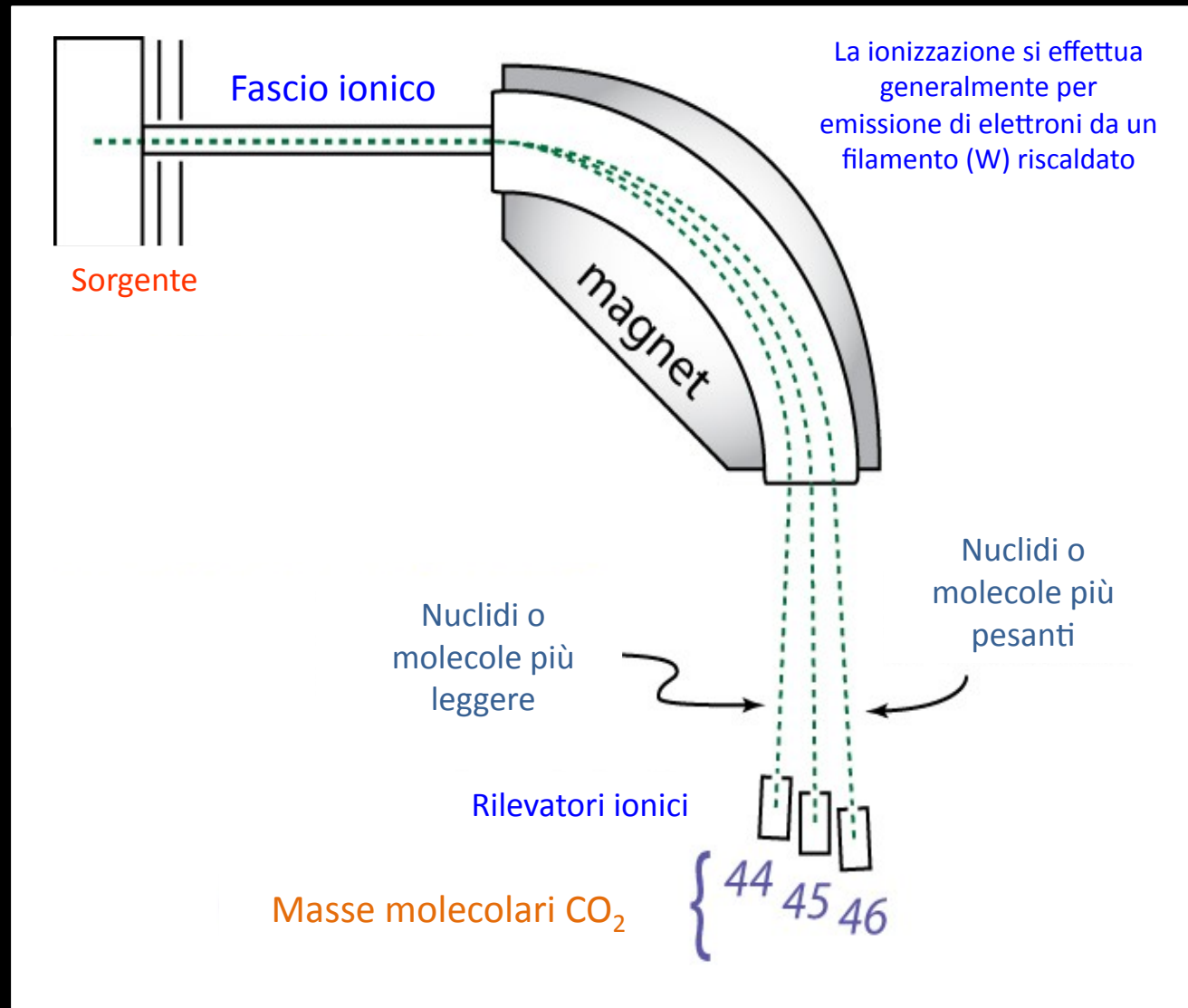
I fasci ionici con più alto m/z saranno deflessi con l'aumento di B o con la diminuzione di U per generale uno spettrogramma

# Mass spectrometer

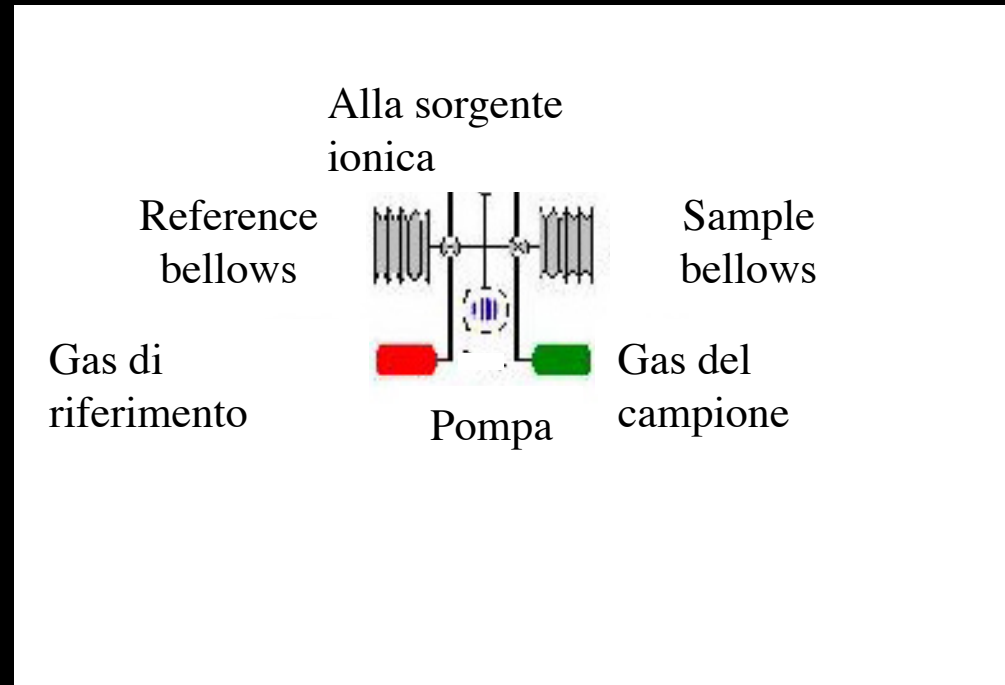


# Gas source mass spectrometer

$\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$

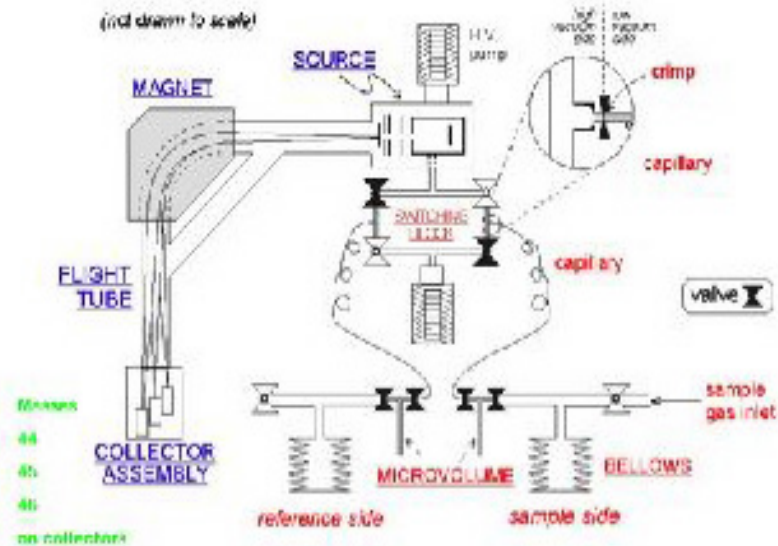


## Dual-inlet, double collector gas-source mass spectrometer



**Permette la misura del campione e di uno standard alternando le determinazioni dei rapporti isotopici e riferendole allo standard di riferimento**

## Gas Source Mass Spectrometry



*Example of CO<sub>2</sub> in a dual-inlet system*

**10 gas/reference gas pairs**

**10 standard/reference gas pairs**

**Correzione per gli isomeri isotopici**

Mass	Isomeri isotopici
44	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$
45	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ , $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ , $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$
46	$^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ , $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ , $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ , $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$

Visto che è prevista una trasformazione dell'elemento su cui determinare i rapporti isotopici in gas, è implicito che qualunque operazione debba essere effettuata sotto vuoto!

Inoltre, qualunque operazione effettuata sottovuoto deve rispondere a due requisiti:

- eliminazione degli analiti che possono produrre effetti isobarici (purificazione);
- raccolta dell'elemento su cui misurare i rapporti senza che questi abbiano subito frazionamento durante la preparazione (estrazione)



# Specie su cui normalmente vengono determinati i rapporti isotopici

**CO<sub>2</sub>:** misura di  $\delta^{13}\text{C}$  in CO<sub>2</sub> e  $\delta^{18}\text{O}$  in CO<sub>2</sub>

**CH<sub>4</sub>:** misura di  $\delta^{13}\text{C}$  in CO<sub>2</sub>

**H<sub>2</sub>O:** misura di  $\delta^{18}\text{O}$  in CO<sub>2</sub>

misura di  $\delta^2\text{H}$  come H<sub>2</sub>

**DIC:** misura di  $\delta^{13}\text{C}$  come CO<sub>2</sub>

**CaCO<sub>3</sub>:** misura di  $\delta^{13}\text{C}$  come CO<sub>2</sub>

misura di  $\delta^{18}\text{O}$  come CO<sub>2</sub>

**SO<sub>4</sub>:** misura di  $\delta^{34}\text{S}$  come SO<sub>2</sub>

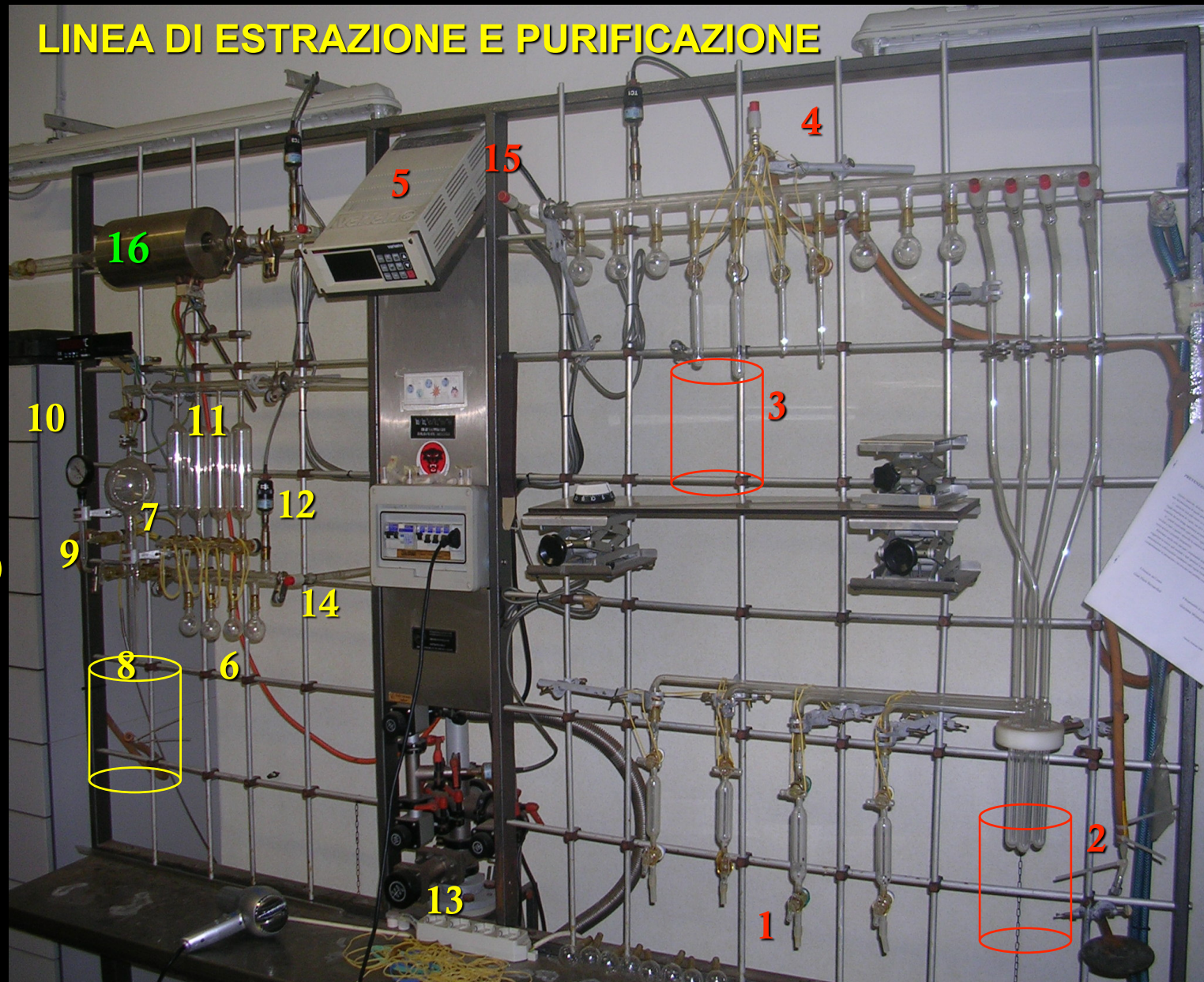
misura di  $\delta^{18}\text{O}$  come SO<sub>2</sub>

**SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, S<sub>8</sub><sup>0</sup>:** misura post-ossidazione a SO<sub>4</sub>

# La preparazione del campione



## LINEA DI ESTRAZIONE E PURIFICAZIONE



(A)

(B)

1) Attacchi per i campioni; 2) Trappola ad N<sub>2</sub> liquido; 3) Raccordi portacampione con 2° trappola; 4) Valvole di controllo pressione; 5) Display pressioni; 6) Attacchi campioni; 7) Ampolla di espansione CO<sub>2</sub>; 8) Trappola ad N<sub>2</sub> liquido; 9) Attacco bombola CO<sub>2</sub>; 10) Barometro; 11) Polmoni di espansione CO<sub>2</sub>; 12) Valvole di controllo pressione; 13) Raccordo pompe; 14) e 15) Valvole di collegamento alla pompa; 16) Muffola

# Fase solida

## Campioni di rocce e sedimento contenenti $\text{CaCO}_3$

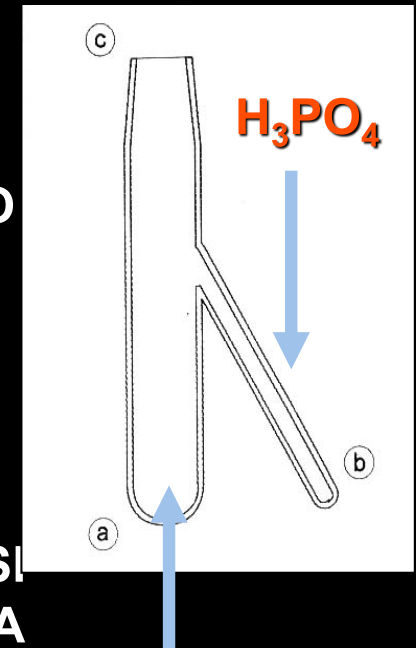
SI EFFETTUA LA CALCINAZIONE DEI CAMPIONI NELLA MUFFOLA A  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , SOTTO VUOTO, PER ALLONTANARE O GRAFITIZZARE LA SOSTANZA ORGANICA.

IL CAMPIONE CALCINATO VIENE FATTO REAGIRE CON ACIDO ORTOFOSFORICO ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ANIDRO (CIRCA 5 mL), OPPORTUNAMENTE DEGASSATO.

*(500 g di  $\text{P}_2\text{O}_5$  + 600 mL di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  8 ore a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ )*

LA REAZIONE PORTA ALLO SVILUPPO DI  $\text{CO}_2$  E AVVIENE ALL'INTERNO DI OPPORTUNI CONTENITORI IN VETRO IMMERSI IN UN BAGNO TERMOSTATICO A  $25\text{ }^\circ\text{C}$  PER 8 ORE, IN MODO DA CONSENTIRE ALLA  $\text{CO}_2$  DI EQUILIBRARSI CON LA SOLUZIONE

L' ANALISI ISOTOPICA DI  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  A QUESTO PUNTO VIENE ESEGUITA SU  $\text{CO}_2$  COME PREVISTO PER LA FASE GASSOSA

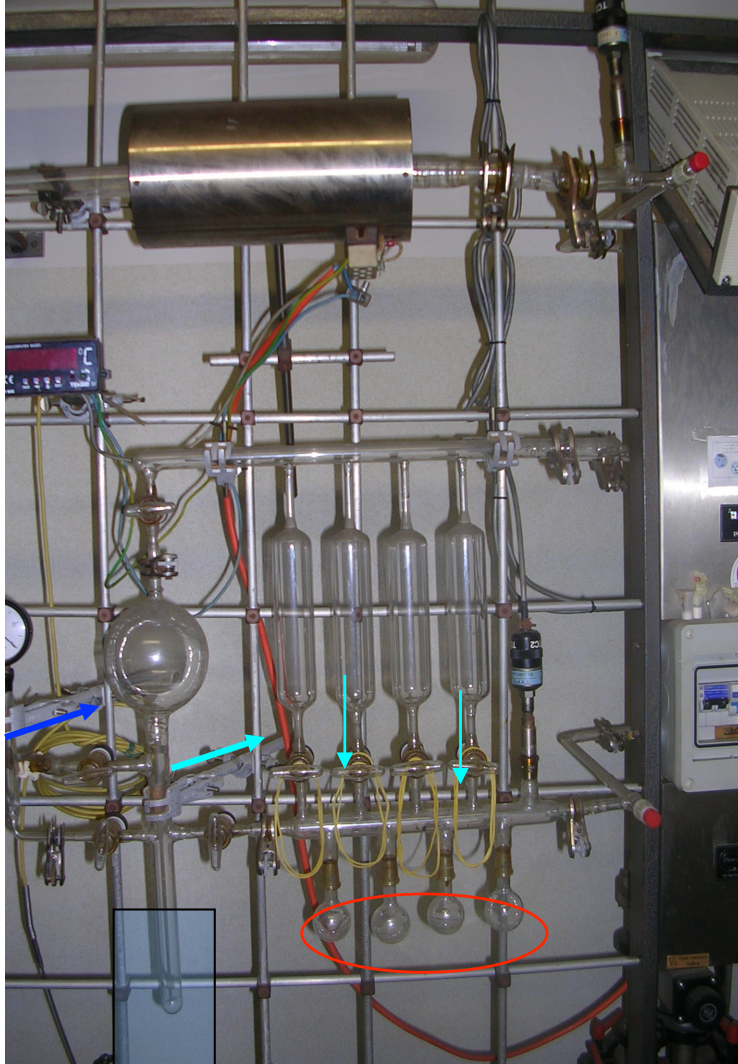


**CAMPIONE**

Ampolla per la preparazione dei carbonati:

a) Appendice per il campione di carbonato; b) Appendice per l'acido ortofosforico; c) Connessione alla linea

# Fase Liquida



inside)

$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

A 5ml di acqua si insuffla  $\text{CO}_2$  purificata. Lo scambio isotopico conferisce alla  $\text{CO}_2$  equilibrata il  $^{18}\text{O}/^{18}\text{O}$  dell'acqua



$^2\text{H}/^1\text{H}$

10 $\mu\text{L}$  sono lasciati a reagire con 0.3 g di Zn purificato a 550 °C, secondo la reazione



Viene insufflato Ar nella linea per allontanare umidità  
Si utilizza  $\text{N}_2$  liquido per evitare problemi di frazionamento  
E metto in un reattore 30 min a 550 °C

DIC

Pochi mg di  $\text{HgCl}_2$  sono aggiunti per evitare qualsiasi variazione dovuta ad attività organica

LA PREPARAZIONE AVVIENE NELLA LINEA DI VETRO SOTTO VUOTO

2-5 mL reagiscono con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  per produrre  $\text{CO}_2$ , in cui si misura poi  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$

$$\begin{aligned}
 {}^{18}\delta_w &= \frac{{}^{18}R_w}{{}^{18}R_{SMOW}} - 1 = \frac{{}^{18}\alpha_{g/l} {}^{18}R_w}{{}^{18}\alpha_{g/l} {}^{18}R_{SMOW}} - 1 = \\
 &= \frac{{}^{18}R_{CO_2-w}}{{}^{18}R_{CO_2-SMOW}} - 1 = {}^{18}\delta_{(equil.CO_2)}
 \end{aligned}$$

**Il  $\delta$  deve cmq essere corretto per l'equilibratura acqua-CO<sub>2</sub>, i.e. temperatura**

## Fase

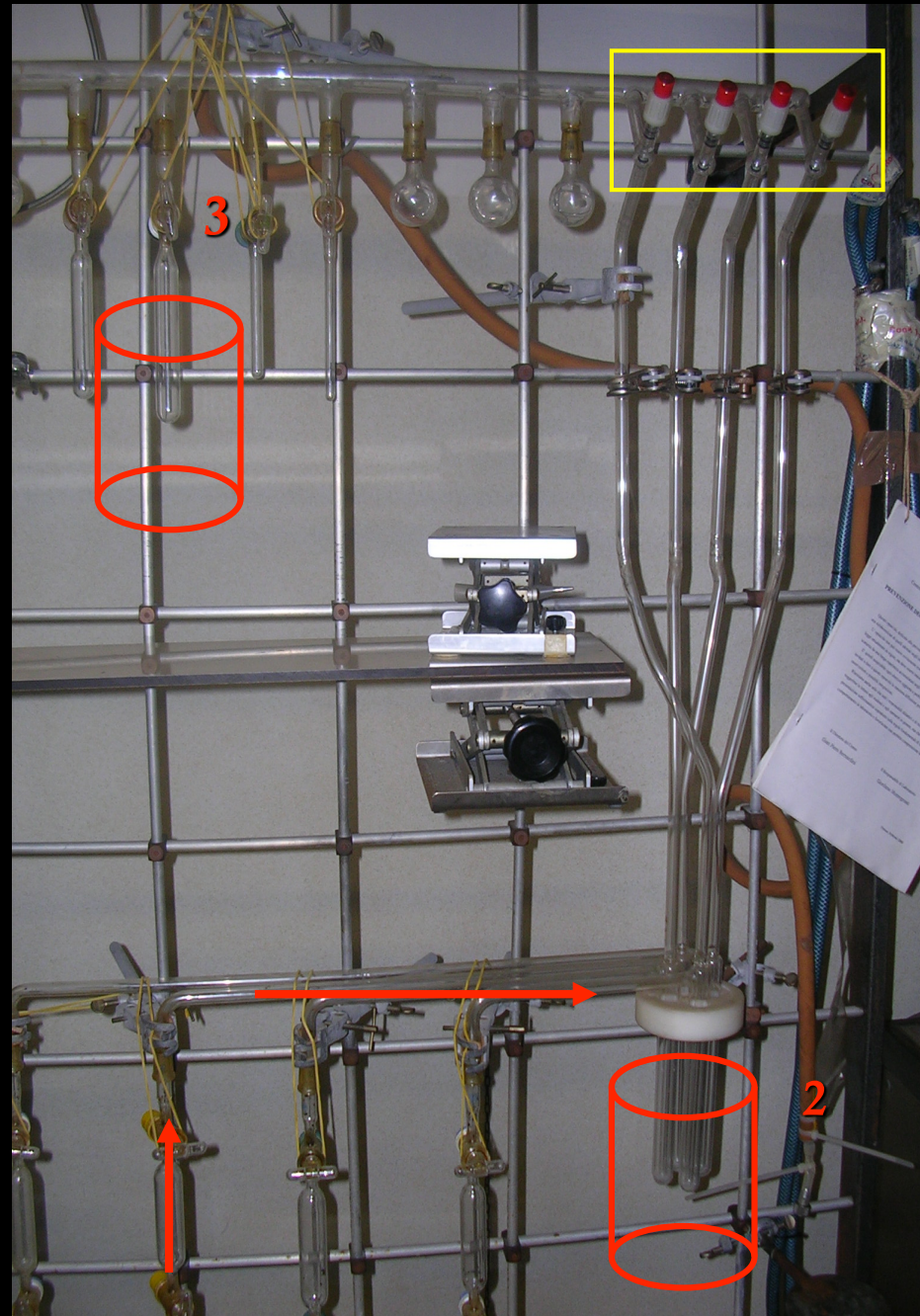
Il campione gassoso viene convogliato al punto (2) ove una trappola di  $N_2$  liquido ( $T = -196\text{ }^\circ\text{C}$ ) permette l'intrappolamento di  $CO_2$ ,  $H_2O$  e, se presente,  $H_2S$  come solidi. (Tempo di reazione 5min)

Successivamente, i gas incondensabili ( $H_2$ ,  $O_2$ , ...) vengono allontanati tramite l'apertura dei rubinetti olandesi posti in testa al punto (2).

Si applica una trappola di  $C_2HCl_3 + N_2$  liquido ( $T = -58\text{ }^\circ\text{C}$ ), la  $CO_2$  precedentemente intrappolata viene liberata e convogliata ai portacampione (3)  
(Tempo di reazione 10min)

Questi ultimi immersi di nuovo in una trappola di  $N_2$  liquido permettono di solidificare la  $CO_2$  da sola. Questo processo permette un arricchimento ed una purezza di  $CO_2$  sino al 99,99%.

La  $CO_2$  così prodotta viene analizzata con lo spettrometro di massa per la determinazione dei rapporti isotopici dell'Ossigeno e del Carbonio.



## Isotopi di $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in $\text{CH}_4$

**Separazione per gas-cromatografia e ingresso in una muffola con letto di Cu-CuO a 500 °C**

**Metodo criogenico per bloccare  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{S}$  e passaggio di  $\text{CH}_4$  e gli altri gas inerti per gas-cromatografia e ingresso in una muffola con letto di Cu-CuO a 500 °C**

**La presenza di un letto di Cu-CuO a 500 °C favorisce l'ossidazione completa di  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  che poi viene trattato come precedentemente esposto**



## Determinazione di $\delta^{34}\text{S}$ e $\delta^{18}\text{O}$ in $\text{SO}_4$ in $\text{H}_2\text{O}$

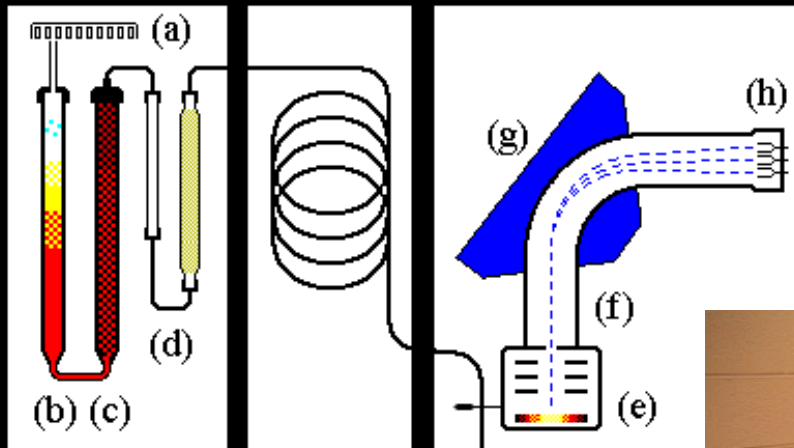
Precipitazione di  $\text{BaSO}_4$  (insolubile) mediante aggiunta di  $\text{BaCl}_2$ .

Centrifugazione e raccolta del residuo solido (almeno 2 mg).

Filtrazione su carta per la raccolta di  $\text{BaSO}_4$

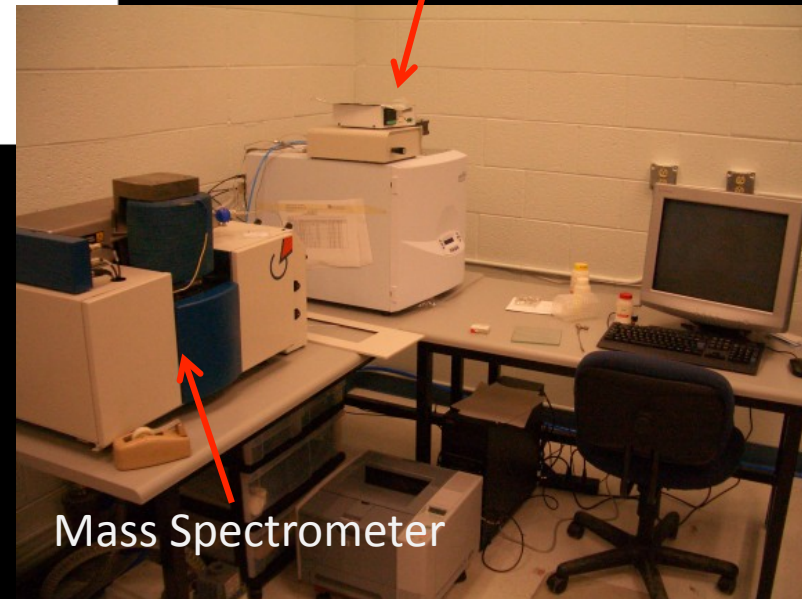
Il  $\text{BaSO}_4$  quale viene poi riscaldato ad elevata temperatura (ca.  $950\text{ }^\circ\text{C}$ ) con  $\text{SiO}_2$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  (come catalizzatori) per produrre  $\text{SO}_2$ . Viene utilizzato un analizzatore elementare!

# Analizzatori elementari



Converte molecole complesse in forme gassose semplici.

Analizzatore elementare



Mass Spectrometer



Si utilizza per la combustione di materiale solido e sostanza organica. I campioni (pochi mg) vengono posti in capsule di stagno e crimpati (sigillati). La "goccia" metallica viene calata in un tubo di una fornace e combusto a varie temperature (fino a 1800-2000 °C). I gas liberati, tramite un carrier di elio, vengono portati o direttamente al MS o passati attraverso delle colonne cromatografiche per la separazione dei gas.