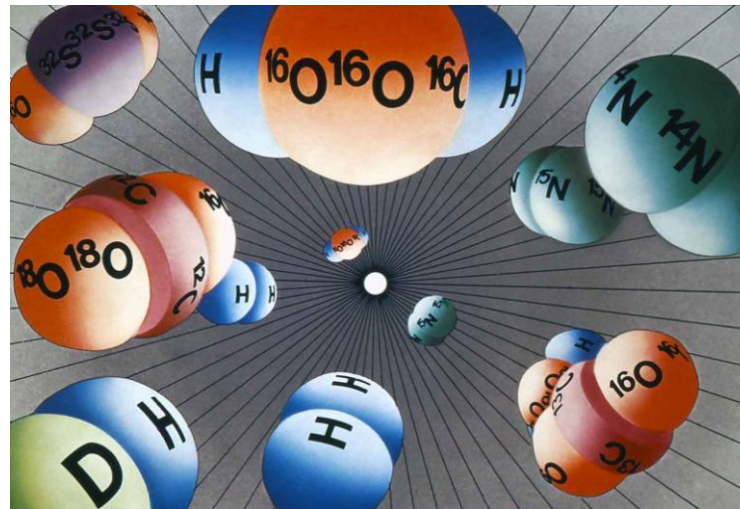




ISOTOPI STABILI

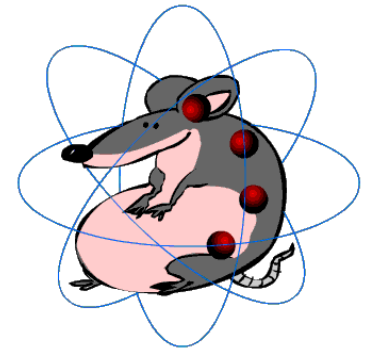
Fondamenti e Metodi analitici



Indice

- Definizione e terminologia
- Principi generali di spettrometria di massa (MS)
- IRMS
- Spettroscopia laser CRDS

Gli isotopi

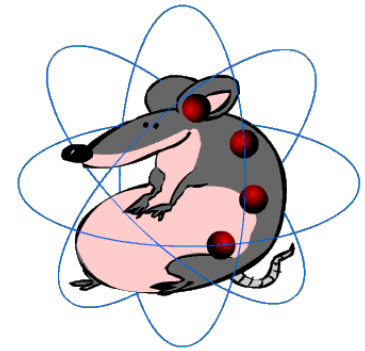


ISOTOPI = atomi che, a parità di numero atomico (Z), presentano un diverso numero di massa (i.e. un diverso numero di neutroni, N).

isotopo (ἴσος + τόπος) = stesso posto

1 IA 1A																	18 VIIIA 8A	
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003	
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012																	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	3 IIIB 3B	4 IVB 4B	5 VB 5B	6 VIB 6B	7 VIIB 7B	8 VIII 8	9 VIII 8	10 VIII 8	11 IB 1B	12 IIB 2B	13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	18 Ar Argon 39.948	
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.631	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.972	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798	
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.711	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.294	
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.328	57-71 Lanthanide Series	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.085	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine 209.987	86 Rn Radon 222.018	
87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025	89-103 Actinide Series	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [278]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [286]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [294]	118 Og Oganesson [294]	
Lanthanide Series																		
57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium 144.913	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.055	71 Lu Lutetium 174.967				
Actinide Series																		
89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.080	99 Es Einsteinium [254]	100 Fm Fermium 257.095	101 Md Mendelevium 258.1	102 No Nobelium 259.101	103 Lr Lawrencium [262]				

Gli isotopi



ISOTOPI = atomi che, a parità di numero atomico (Z), presentano un diverso numero di massa (i.e. un diverso numero di neutroni, N).

isotopo (ἴσος + τόπος) = stesso posto

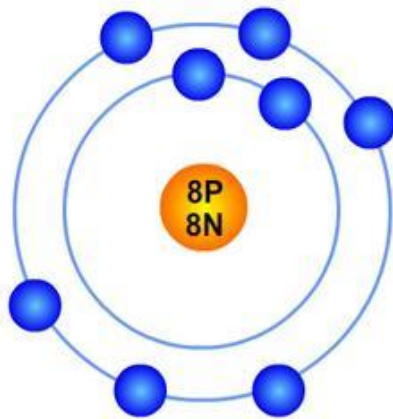
3 isotopi stabili

1 IA 1A	2 IIA 2A																	13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	18 VIIIA 8A
1 H Hydrogen 1.008																		5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012																	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	3 IIIB 3B	4 IVB 4B	5 VB 5B	6 VIB 6B	7 VIIB 7B	8 VIII 8	9 VIII 8	10 VIII 8	11 IB 1B	12 IIB 2B	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.631	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.972	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798						
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.711	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.294						
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.411	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine 209.987	86 Rn Radon 222.018						
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.328	57-71 Lanthanide Series	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.085	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	113 Nh Nihonium [286]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [294]	118 Og Oganesson [294]						
87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025	89-103 Actinide Series	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [278]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	119	120	121	122	123	124						
57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium 144.913	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.055	71 Lu Lutetium 174.967									
89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.080	99 Es Einsteinium [254]	100 Fm Fermium 257.095	101 Md Mendelevium 258.1	102 No Nobelium 259.101	103 Lr Lawrencium [262]									

Gli isotopi

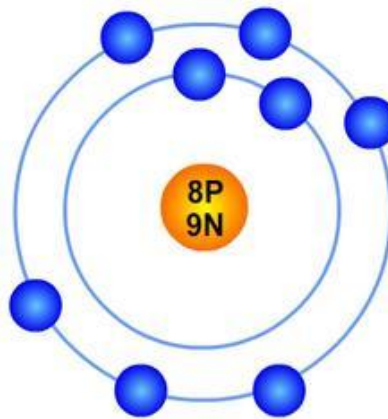
ISOTOPI = atomi che, a parità di numero atomico (Z), presentano un diverso numero di massa (i.e. un diverso numero di neutroni, N).

Oxygen Isotopes



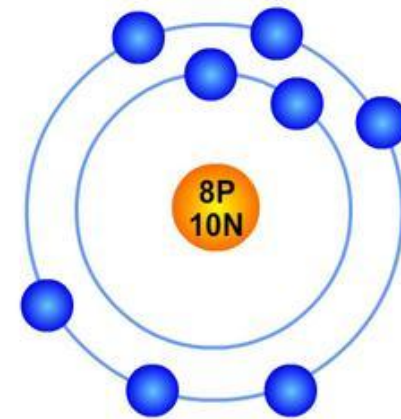
¹⁶O Isotope

99.76 %



¹⁷O Isotope

0.04 %



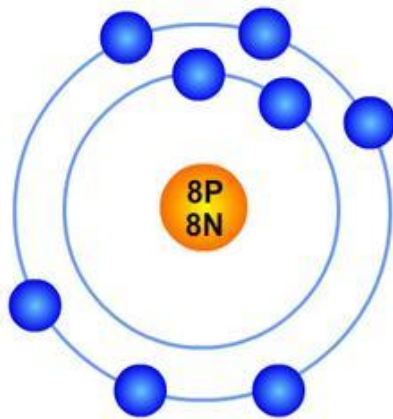
¹⁸O Isotope

0.20 %

Gli isotopi

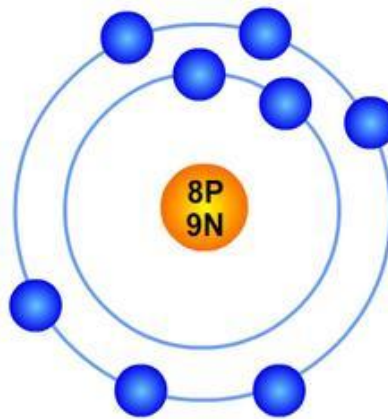
ISOTOPI = atomi che, a parità di numero atomico (Z), presentano un diverso numero di massa (i.e. un diverso numero di neutroni, N).

Oxygen Isotopes



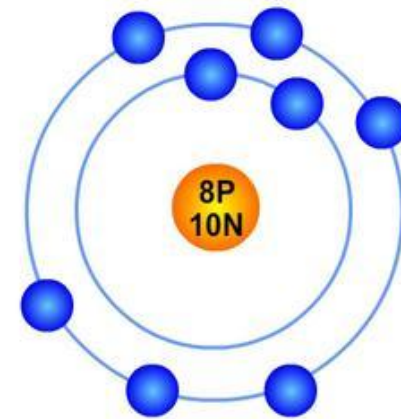
^{16}O Isotope

99.76 %



^{17}O Isotope

0.04 %



^{18}O Isotope

0.20 %

$\frac{A}{Z}E$

A = numero di massa (neutroni+protoni)

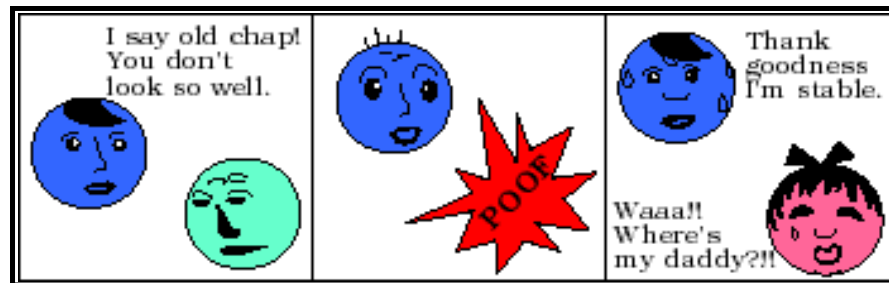
Z = numero atomico

Gli isotopi

ISOTOPI = atomi che, a parità di numero atomico (Z), presentano un diverso numero di massa (i.e. un diverso numero di neutroni, N).

• **ISOTOPI STABILI:** Qualsiasi isotopo che non produce un prodotto di decadimento, e.g. ^{39}K .

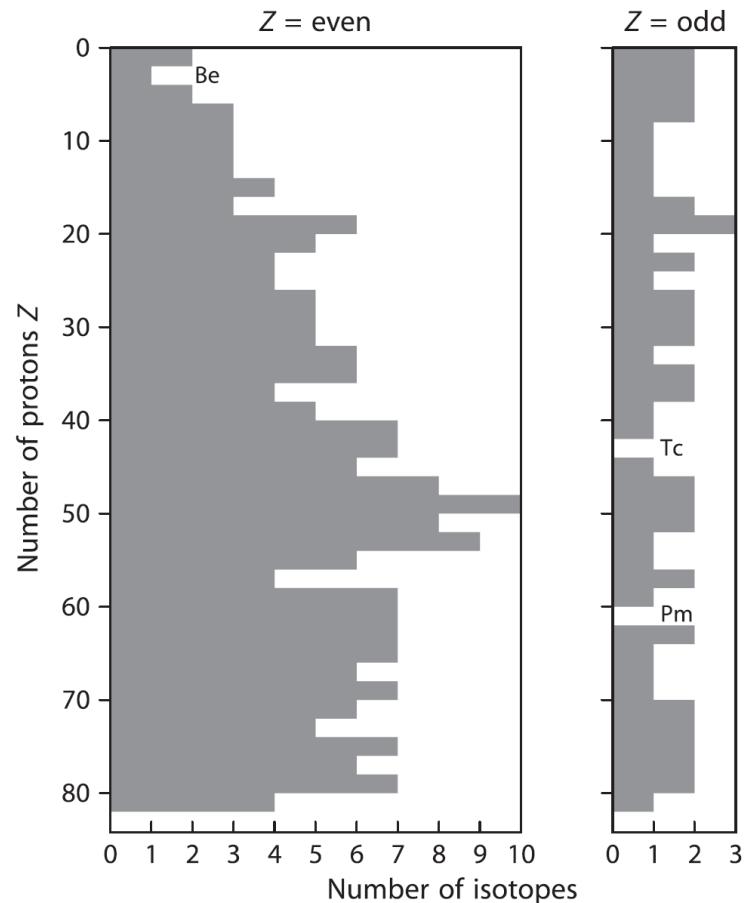
• **ISOTOPI RADIOGENICI o INSTABILI:** Qualsiasi isotopo che produce con il tempo un prodotto di decadimento misurabile, e.g. ^{40}K con tempo di dimezzamento* di 1.28×10^9 y.



(*) Il **tempo di dimezzamento** (o emivita) di un isotopo radioattivo si definisce come il tempo necessario affinché la metà di tali isotopi decadano nell'isotopo di un altro elemento o in un altro isotopo dello stesso elemento. L'emivita è una misura della stabilità di un isotopo: più breve è l'emivita, meno stabile è l'atomo.

Gli isotopi

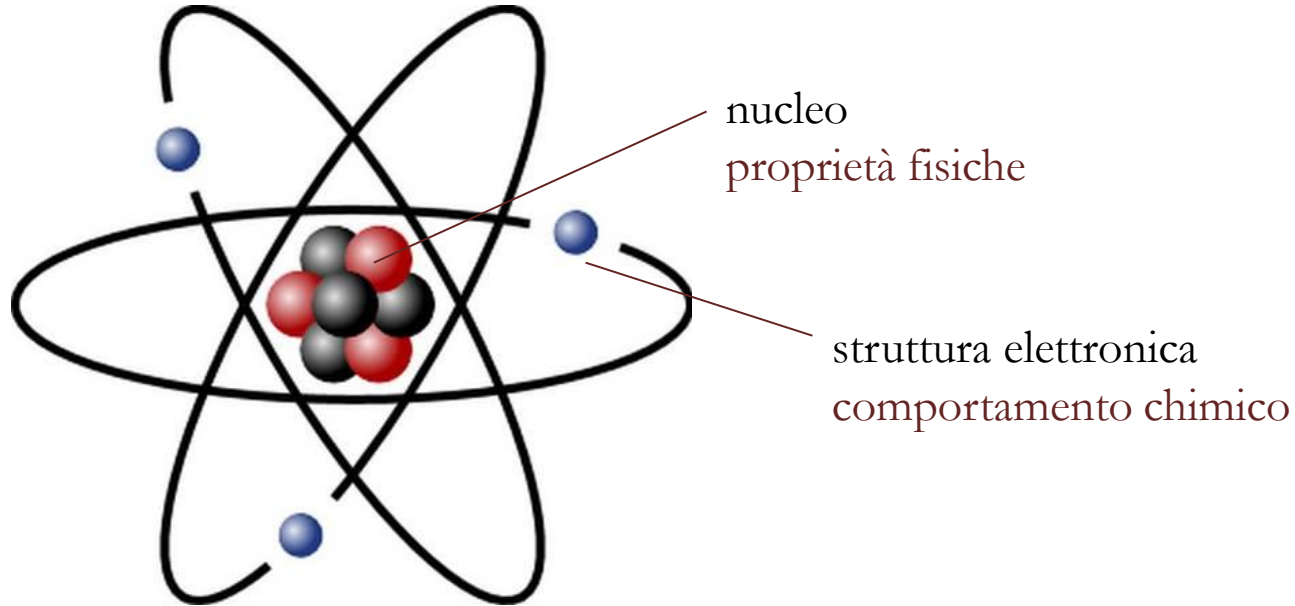
Regola di Oddo-Harkins = nuclidi con Z pari sono più abbondanti di quelli con Z dispari.



Z - N combination	Number of stable nuclides
Even-even	160
Even-odd	56
Odd-even	50
Odd-odd	5

Effetti isotopici

= differenze nelle proprietà chimiche e fisiche derivanti da variazioni nella massa atomica di un elemento.



..... gli isotopi di un elemento hanno proprietà fisico-chimiche simili
ma non esattamente uguali

Differenza di massa

ISOTOPI	DIFFERENZA DI MASSA
H, D	99.8 %
^{12}C , ^{13}C	8.36 %
^{14}N , ^{15}N	7.12 %
^{16}O , ^{18}O	12.5 %
^{32}S , ^{34}S	6.24 %
^{235}U , ^{238}U	1.3 %
^{206}Pb , ^{207}Pb	0.49 %

Frazionamento

No frazionamento

Property	H_2^{16}O	D_2^{16}O	H_2^{18}O
Density (20°C, in g cm^{-3})	0.997	1.1051	1.1106
Temperature of greatest density (°C)	3.98	11.24	4.30
Melting point (760 Torr, in °C)	0.00	3.81	0.28
Boiling point (760 Torr, in °C)	100.00	101.42	100.14
Vapour pressure (at 100°C, in Torr)	760.00	721.60	
Viscosity (at 20°C, in centipoise)	1.002	1.247	1.056

Rapporto isotopico

- La composizione isotopica di un elemento può essere espressa come **rapporto isotopico R**:

$$R = \text{isotopo pesante/isotopo leggero}$$

Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW)

Hagemann et al., 1970

$$D/H = 155.76 \times 10^{-6}$$

Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW)

Baertschi, 1976

$$^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 12005.2 \times 10^{-6}$$

Pee Dee Belemnite (PDB) (original supply exhausted)

calculated using $d^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = 30.91$

$$^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 2067.2 \times 10^{-6}$$

Pee Dee Belemnite (PDB) (original supply exhausted)

Craig, 1957

$$^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 1123.75 \times 10^{-5}$$

Air, NBS-14

Junk and Svec, 1958

$$^{15}\text{N}/^{14}\text{N} = 367.6 \times 10^{-5}$$

Canon Diablo Troilite

Thode et al., 1961

$$^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 449.94 \times 10^{-4}$$

Notazione δ

- La composizione isotopica di un elemento può essere espressa come **rapporto isotopico R**:

$$R = \text{isotopo pesante/isotopo leggero}$$

- Il rapporto isotopico puro (R) non è molto utile perché i valori sono bassi e le variazioni indotte da processi di frazionamento isotopico sono piccole. Si utilizza quindi la **notazione δ** (delta):

$$\delta_x = \left(\frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{reference}}}{R_{\text{reference}}} \right) \cdot 1000 \text{ [‰]}$$

Standard di riferimento

ISOTOPE RATIO	REFERENCE (Abundance Ratio)	COMMON SAMPLE TYPES
D/H	V-SMOW (1.5575×10^{-4}) Vienna Standard Mean Ocean Water	H ₂ O, CH ₄ , clays
¹³ C/ ¹² C	V-PDB (1.1237×10^{-2}) Vienna Pee Dee Belemnite, fossil carbonate	DIC, CO ₂ , CaCO ₃ , CH ₄ , organic C
¹⁵ N/ ¹⁴ N	AIR (3.677×10^{-3})	NO ₃ , NH ₄ , N ₂ , N ₂ O
¹⁸ O/ ¹⁶ O	V-SMOW (2.0052×10^{-3}) Vienna Standard Mean Ocean Water	H ₂ O, NO ₃ , SO ₄ , O ₂ , minerals
³⁴ S/ ³² S	CDT (4.5005×10^{-2}) Canyon Diablo Troilite, FeS from meteorite	SO ₄ , H ₂ S, gypsum, sulfide minerals
...

Notazione δ

$$\delta^{18}\text{O} = \left[\frac{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{sample}} - {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{V-SMOW}}}{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{V-SMOW}}} \right] \times 1000 \text{ [‰]}$$

$$\frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} = \frac{1}{505.3} = 0.001979$$

Measured ratio of the rare to abundant isotope



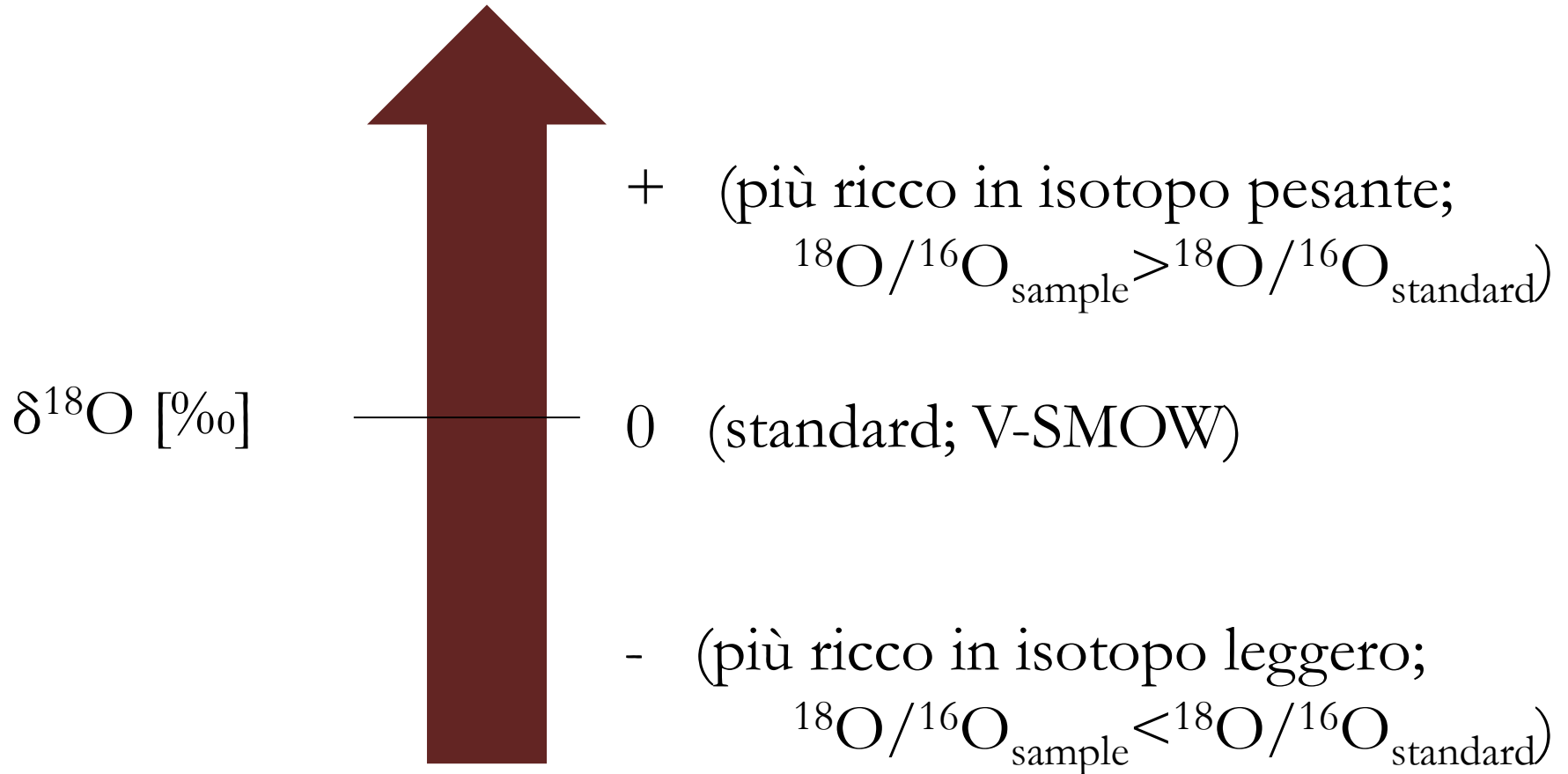
$$\times 10^6 = 1979 \text{ ppm}$$

Concentration as parts per million of abundant isotope

$$\left(\frac{(0.001979)_{\text{sample}}}{(0.0020052)_{\text{VSMOW}}} - 1 \right) \times 1000 = -13\text{‰ VSMOW}$$

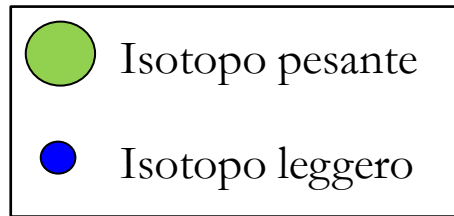
Isotope abundance as permil difference from VSMOW

Notazione δ

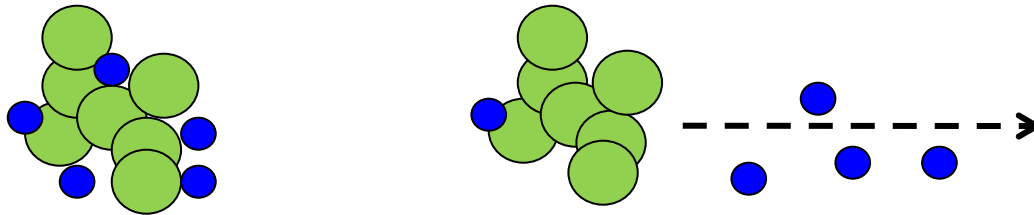


Frazionamento isotopico

Gli isotopi stabili sono caratterizzati da processi di **FRAZIONAMENTO ISOTOPICO**, i.e. sviluppo di differenze nella composizione isotopica come risultato di processi chimico-fisici.



- ✓ Reazioni di scambio isotopico
- ✓ Processi cinetici
- ✓ Processi chimico-fisici



Processi chimico-fisici e biologici differenziano gli isotopi leggeri da quelli pesanti.

Frazionamento isotopico

➤ Reazioni di scambio isotopico (equilibrio)

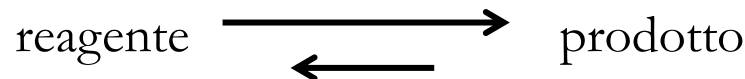


Regola di Bigeleisen: l'isotopo più pesante si distribuisce preferenzialmente nel composto che forma il legame più forte.

➤ Processi chimico-fisici

La differenza di massa fa sì che gli isotopi si comportino in maniera diversa durante i processi chimico-fisici. Ad esempio, la molecola $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ è più pesante di D_2^{16}O e si arricchisce preferenzialmente nella fase liquida rispetto a quella vapore durante l'evaporazione. I frazionamenti isotopici associati sono maggiori a basse temperature.

➤ Processi cinetici (non-equilibrio)

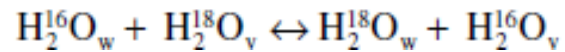


Rimozione dei prodotti (es. evaporazione da oceani, laghi, fiumi, processi metabolici)

Frazionamento isotopico

Il frazionamento isotopico all'equilibrio tra due fasi A e B può essere descritto con il **fattore di frazionamento**:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B}$$

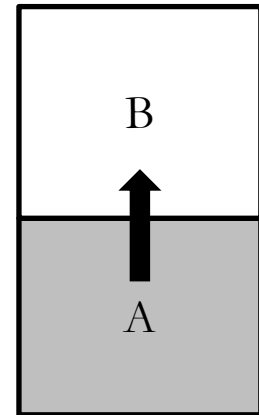


$$K_{w-v} = \frac{[\text{H}_2^{18}\text{O}]_w [\text{H}_2^{16}\text{O}]_v}{[\text{H}_2^{16}\text{O}]_w [\text{H}_2^{18}\text{O}]_v}$$

$$= \frac{[^{18}\text{O}]_w}{[^{16}\text{O}]_w} \times \frac{[^{16}\text{O}]_v}{[^{18}\text{O}]_v}$$

$$= \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_w}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_v} = \frac{R_w}{R_v}$$

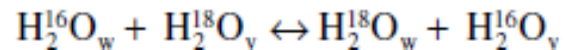
$$= \alpha^{18}\text{O}_{w-v}$$



Frazionamento isotopico

Il frazionamento isotopico all'equilibrio tra due fasi A e B può essere descritto con il **fattore di frazionamento**:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B}$$

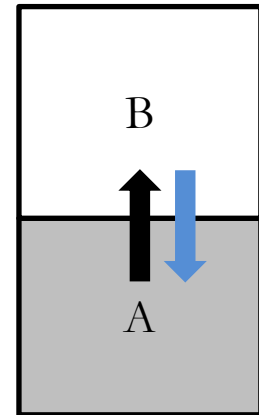


$$K_{w-v} = \frac{[\text{H}_2^{18}\text{O}]_w [\text{H}_2^{16}\text{O}]_v}{[\text{H}_2^{16}\text{O}]_w [\text{H}_2^{18}\text{O}]_v}$$

$$= \frac{[^{18}\text{O}]_w}{[^{16}\text{O}]_w} \times \frac{[^{16}\text{O}]_v}{[^{18}\text{O}]_v}$$

$$= \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_w}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_v} = \frac{R_w}{R_v}$$

$$= \alpha^{18}\text{O}_{w-v}$$

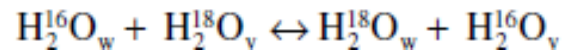


$$\alpha_{\text{reactant-product}} = 1/\alpha_{\text{product-reactant}}$$

Frazionamento isotopico

Il frazionamento isotopico all'equilibrio tra due fasi A e B può essere descritto con il **fattore di frazionamento**:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B}$$



$$K_{w-v} = \frac{[\text{H}_2^{18}\text{O}]_w [\text{H}_2^{16}\text{O}]_v}{[\text{H}_2^{16}\text{O}]_w [\text{H}_2^{18}\text{O}]_v}$$

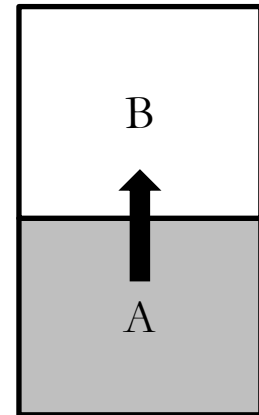
$$= \frac{[^{18}\text{O}]_w}{[^{16}\text{O}]_w} \times \frac{[^{16}\text{O}]_v}{[^{18}\text{O}]_v}$$

$$= \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_w}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_v} = \frac{R_w}{R_v}$$

$$= \alpha^{18}\text{O}_{w-v}$$

$$\alpha_{B-A} = \frac{R_B}{R_A} = \frac{\left(\frac{\partial_B}{1000} + 1\right)}{\left(\frac{\partial_A}{1000} + 1\right)}$$

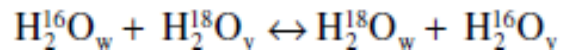
$$= \frac{\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} + 1000}{\delta^{18}\text{O}_{\text{vapor}} + 1000}$$



Frazionamento isotopico

Il frazionamento isotopico all'equilibrio tra due fasi A e B può essere descritto con il **fattore di frazionamento**:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \approx 1$$



$$K_{w-v} = \frac{[\text{H}_2^{18}\text{O}]_w [\text{H}_2^{16}\text{O}]_v}{[\text{H}_2^{16}\text{O}]_w [\text{H}_2^{18}\text{O}]_v}$$

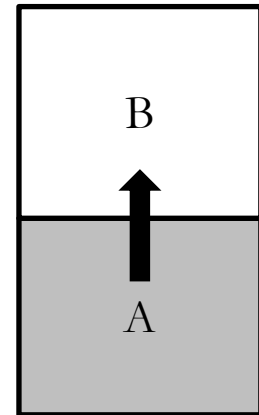
$$= \frac{[^{18}\text{O}]_w}{[^{16}\text{O}]_w} \times \frac{[^{16}\text{O}]_v}{[^{18}\text{O}]_v}$$

$$= \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_w}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_v} = \frac{R_w}{R_v}$$

$$= \alpha^{18}\text{O}_{w-v} = 1.0093 \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

$$\alpha_{B-A} = \frac{R_B}{R_A} = \frac{\left(\frac{\partial_B}{1000} + 1\right)}{\left(\frac{\partial_A}{1000} + 1\right)}$$

$$= \frac{\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} + 1000}{\delta^{18}\text{O}_{\text{vapor}} + 1000}$$

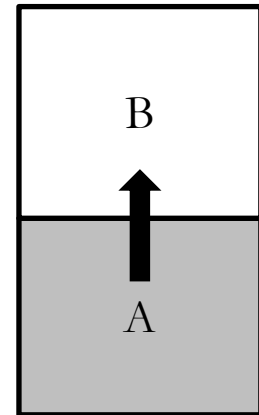


Frazionamento isotopico

Per confrontare il frazionamento isotopico con i valori δ , possiamo esprimere il fattore di frazionamento in ‰ attraverso il **fattore di arricchimento**:

$$\epsilon = (\alpha - 1) \times 1000 \text{ ‰} \cong 1000 \ln \alpha$$

$$\epsilon = \left(\frac{R_{\text{water}}}{R_{\text{vapor}}} - 1 \right) \times 1000 \quad \delta = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000$$

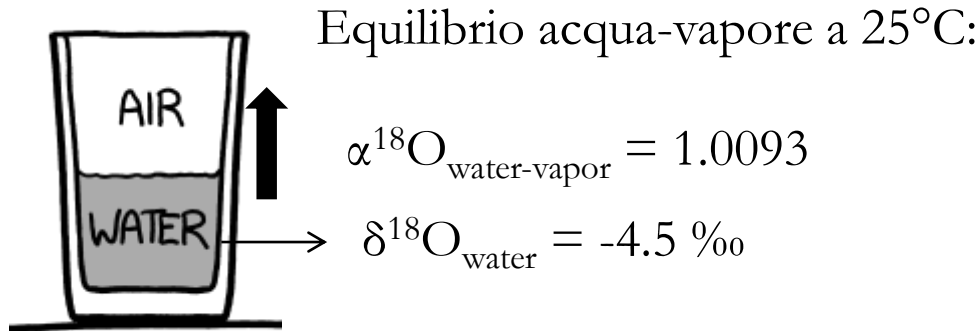


$$\epsilon_{\text{reactant-product}} = \delta_{\text{reactant}} - \delta_{\text{product}}$$

$$\epsilon_{\text{water-vapor}} = \delta_{\text{water}} - \delta_{\text{vapor}}$$

$$\alpha_{\text{reactant-product}} = 1/\alpha_{\text{product-reactant}} \longrightarrow \epsilon_{\text{reactant-product}} = -\epsilon_{\text{product-reactant}}$$

Frazionamento isotopico

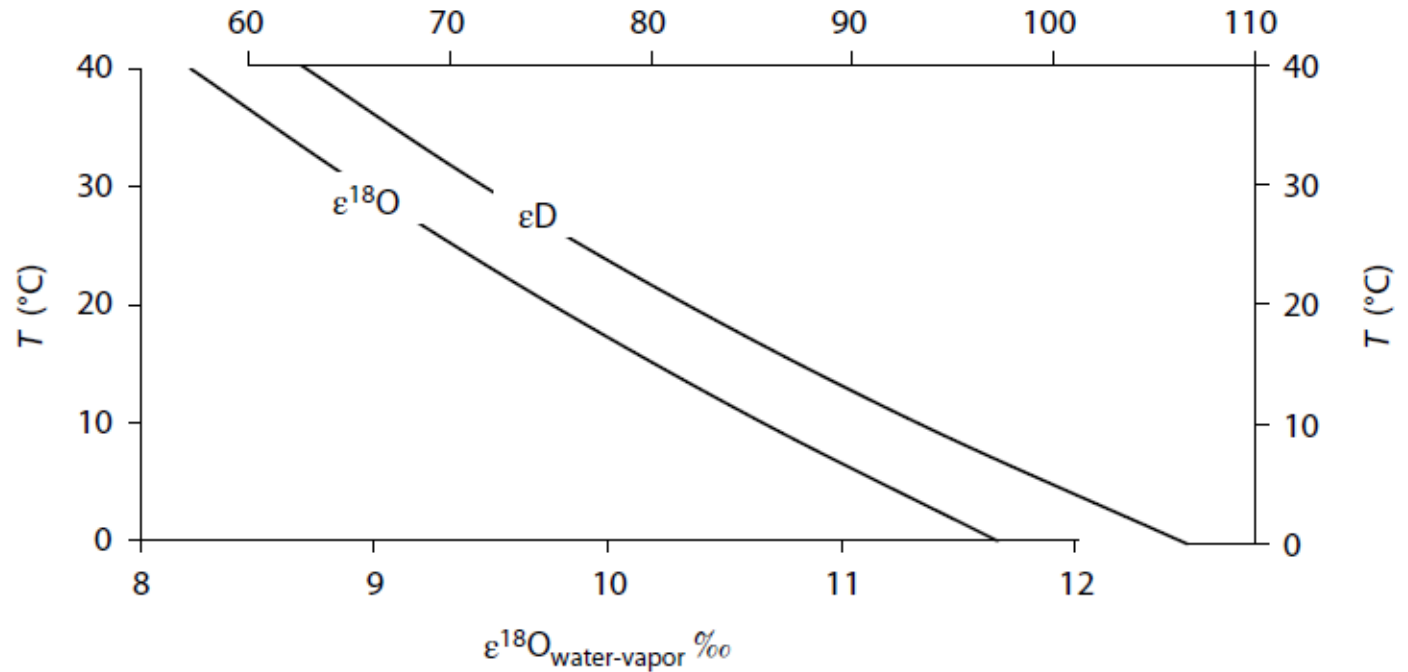
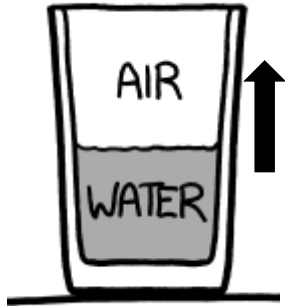


$$\epsilon^{18}\text{O}_{\text{water-vapor}} = (\alpha^{18}\text{O}_{\text{water-vapor}} - 1) \times 1000 = (1.0093 - 1) \times 1000 = 9.3 \text{ ‰}$$

$$\epsilon^{18}\text{O}_{\text{water-vapor}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{water}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{vapor}}$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{vapor}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{water}} - \epsilon^{18}\text{O}_{\text{water-vapor}} = -4.5 - 9.3 = -13.8 \text{ ‰}$$

Frazionamento isotopico



$T(^{\circ}\text{C})$	$\epsilon^{18}\text{O}_{\text{w-v}}$ (‰)	$\epsilon\text{D}_{\text{w-v}}$ (‰)
<i>Water-vapor</i> (Majoube 1971)		
0	11.6	106
25	9.3	76
50	7.5	55
75	6.1	39
100	5.0	27

Frazionamento isotopico

Temperature and Fractionation for Some Common Isotope-Exchange Reactions (T in $^{\circ}\text{C}$)

Isotope	Exchange Reaction	Temperature Equation	ϵ -‰ at 25 $^{\circ}\text{C}$
D	$\text{H}_2\text{O}—\text{H}_2\text{O}_{\text{vapor}}$	$\epsilon D_{\text{water-vapor}} = 0.0066 T^2 - 1.36 T + 106$	79
	$\text{H}_2\text{O}_{\text{vapor}}—\text{H}_2$	$\epsilon D_{\text{vapor-H}_2} = 0.02 T^2 - 6.39 T + 1395$	2485
	$\text{H}_2\text{O}_{\text{water}}—\text{H}_2$	$\epsilon D_{\text{water-H}_2} = 0.026 T^2 - 7.75 T + 1502$	2762
	$\text{H}_2\text{O}_{\text{water}}—\text{CH}_4$	$\epsilon D_{\text{water-CH}_4} = -0.0018 T^2 + 0.64 T + 12$	27
	$\text{H}_2\text{O}_{\text{water}}—\text{H}_2\text{S}$	$\epsilon D_{\text{water-H}_2\text{S}} = 0.011 T^2 - 3.93 T + 949$	1358
	Gypsum— H_2O	$\epsilon D_{\text{water-gypsum}} = 0.00008 T^2 - 0.028 T - 14$	-15
	Illite— H_2O	$\epsilon D_{\text{water-illite}} = -0.0008 T^2 + 0.4804 T - 66.904$	-55
	Kaolinite— H_2O	$\epsilon D_{\text{water-kaolinite}} = -0.0003 T^2 + 0.152 T - 35.368$	-32
	^{18}O	$\text{H}_2\text{O}_{\text{water}}—\text{H}_2\text{O}_{\text{vapor}}$	$\epsilon^{18}\text{O}_{\text{water-vapor}} = 0.0004 T^2 - 0.103 T + 11.64$
$\text{CO}_2—\text{H}_2\text{O}$		$\epsilon^{18}\text{O}_{\text{CO}_2\text{-water}} = 0.0007 T^2 - 0.240 T + 45.6$	41.0
Calcite— H_2O		$\epsilon^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3\text{-water}} = 0.0011 T^2 - 0.265 T + 34.3$	28.8
Gypsum— H_2O		$\epsilon^{18}\text{O}_{\text{gypsum-water}} = 0.00009 T^2 - 0.0304 T + 4.72$	4.0
$\text{SO}_4^{2-}—\text{H}_2\text{O}$		$\epsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4\text{-water}} = 0.0011 T^2 - 0.275 T + 34.5$	28.7
Illite— H_2O		$\epsilon^{18}\text{O}_{\text{illite-water}} = 0.0004 T^2 + 0.19 T + 27.86$	33.1
Kaolinite— H_2O		$\epsilon^{18}\text{O}_{\text{kaolinite-water}} = 0.0004 T^2 + 0.201 T + 29.12$	34.4
$\text{SiO}_2(\text{amorph})—\text{H}_2\text{O}$		$\epsilon^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2\text{-water}} = 0.0014 T^2 - 0.336 T + 42.8$	35.9
^{13}C		$\text{H}_2\text{CO}_3—\text{CO}_2(\text{g})$	$\epsilon^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2(\text{g})} = -0.000014 T^2 + 0.0049 T - 1.18$
	$\text{HCO}_3^-—\text{CO}_2(\text{g})$	$\epsilon^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3\text{-CO}_2(\text{g})} = 0.00032 T^2 - 0.124 T + 10.87$	8.0
	$\text{CO}_3^{2-}—\text{CO}_2(\text{g})$	$\epsilon^{13}\text{C}_{\text{CO}_3\text{-CO}_2(\text{g})} = 0.00033 T^2 - 0.083 T + 8.25$	6.4
	$\text{CaCO}_3—\text{HCO}_3^-$	$\epsilon^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3\text{-HCO}_3} = -0.0002 T^2 + 0.056 T - 0.39$	0.9
	$\text{CaCO}_3—\text{CO}_2$	$\epsilon^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3\text{-CO}_2} = 0.0009 T^2 - 0.184 T + 14.4$	10.3
	$\text{CO}_2—\text{CH}_4$	$\epsilon^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{-CH}_4} = 0.0015 T^2 - 0.418 T + 77.7$	70.5
^{34}S	$\text{SO}_4^{2-}—\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$	$\epsilon^{34}\text{S}_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}} = 0.0019 T^2 - 0.484 T + 74.2$	65.4
	$\text{SO}_4^{2-}—\text{HS}^-_{(\text{aq})}$	$\epsilon^{34}\text{S}_{\text{SO}_4\text{-HS}} = 0.0017 T^2 - 0.493 T + 83.9$	75.4

Source: From data and references in Clark and Fritz 1997.

Frazionamento isotopico

FRAZIONAMENTO (o DISTILLAZIONE) DI RAYLEIGH

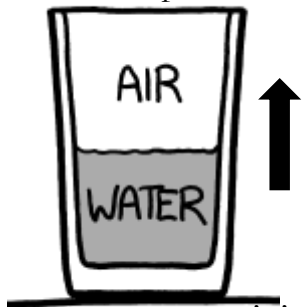
Relazioni che descrivono la partizione di isotopi tra due fasi durante un processo.

$$R_A = R_{A_0} f^{(\alpha_{B-A}-1)}$$

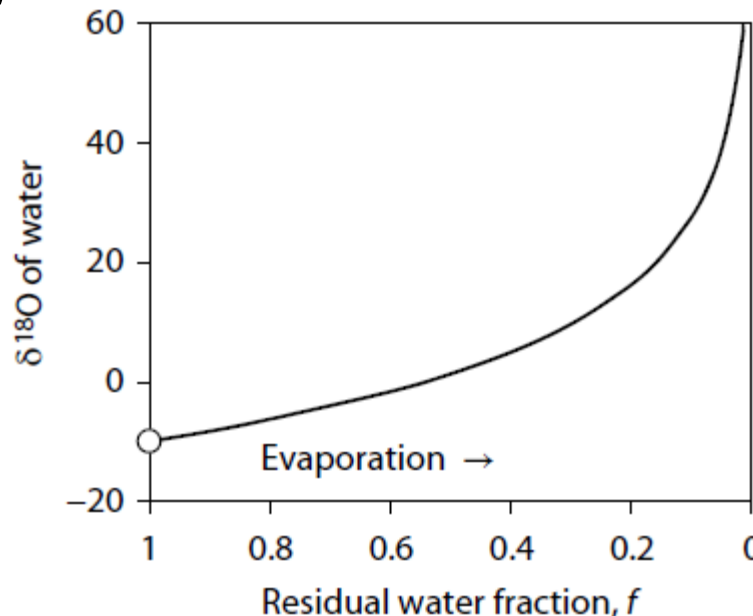
$$\delta_A = [(\delta_{A_0} + 1000) \times f^{(\alpha_{B-A}-1)}] - 1000 \quad \delta_{\text{react}} = \delta_{\text{initial react}} + \epsilon_{\text{prod-react}} \times \ln f$$

Evaporazione: $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{initial water}} + \epsilon^{18}\text{O}_{\text{vapor-water}} \times \ln f$

$$\epsilon^{18}\text{O}_{\text{water-vapor}} = 9.3 \text{ ‰}$$



Se la composizione isotopica dell'acqua è inizialmente -10‰ , il vapore che si separerà inizialmente avrà un valore di -19.3‰



Col procedere dell'evaporazione, l'acqua residuale si arricchisce progressivamente in isotopi pesanti.

f	$\delta^{18}\text{O}_{\text{water evaporating}}$
1	-10
0.6	-1.7
0.4	4.9
0.2	16.2
0.1	27.5
0.05	38.9

Frazionamento isotopico

FRAZIONAMENTO (o DISTILLAZIONE) DI RAYLEIGH

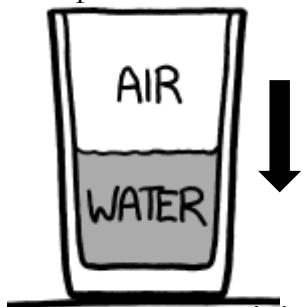
Relazioni che descrivono la partizione di isotopi tra due fasi durante un processo.

$$R_f = R_o f^{(\alpha-1)}$$

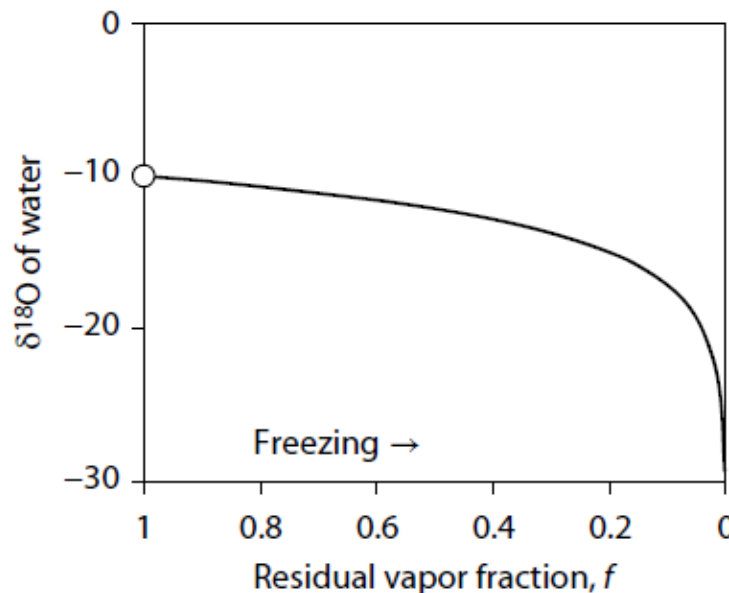
$$\delta_{\text{react}} = \delta_{\text{initial react}} + \epsilon_{\text{prod-react}} \times \ln f$$

Condensazione: $\epsilon^{18}\text{O}_{\text{vapor-water}} = (\delta^{18}\text{O}_{\text{water-f}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{water-initial}}) / \ln f_{\text{water-f}}$

$$\epsilon^{18}\text{O}_{\text{vapor-water}} = -9.3 \text{ ‰}$$



Se composizione isotopica del vapore è inizialmente -19.3‰ , l'acqua che si separerà inizialmente avrà un valore di -10‰

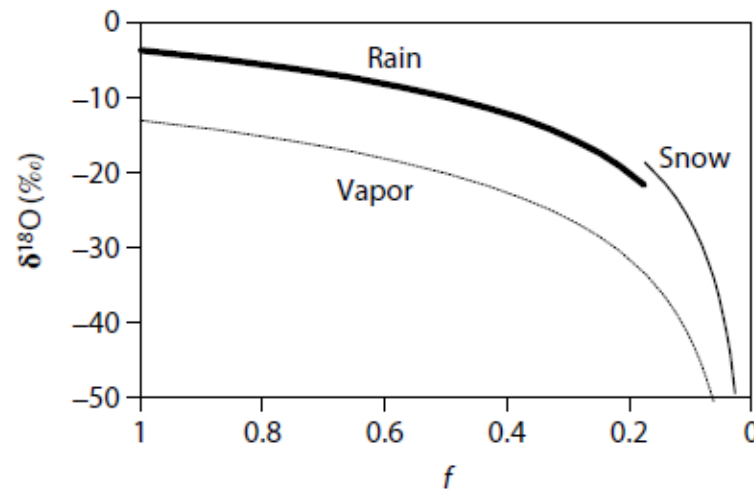
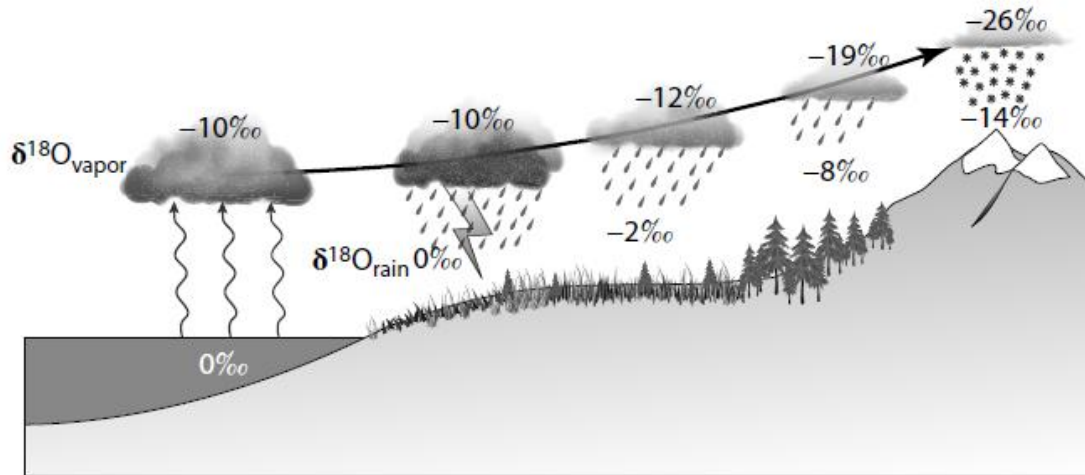


Col procedere della condensazione, il vapore residuale sarà sempre più arricchito in ^{16}O , quindi anche l'acqua che condensa tenderà verso valori di $\delta^{16}\text{O}$ via via più negativi.

f	$\delta^{18}\text{O}_{\text{water freezing}}$
1	-10
0.6	-11.6
0.4	-12.8
0.2	-15.0
0.1	-17.1
0.05	-19.3

Frazionamento isotopico

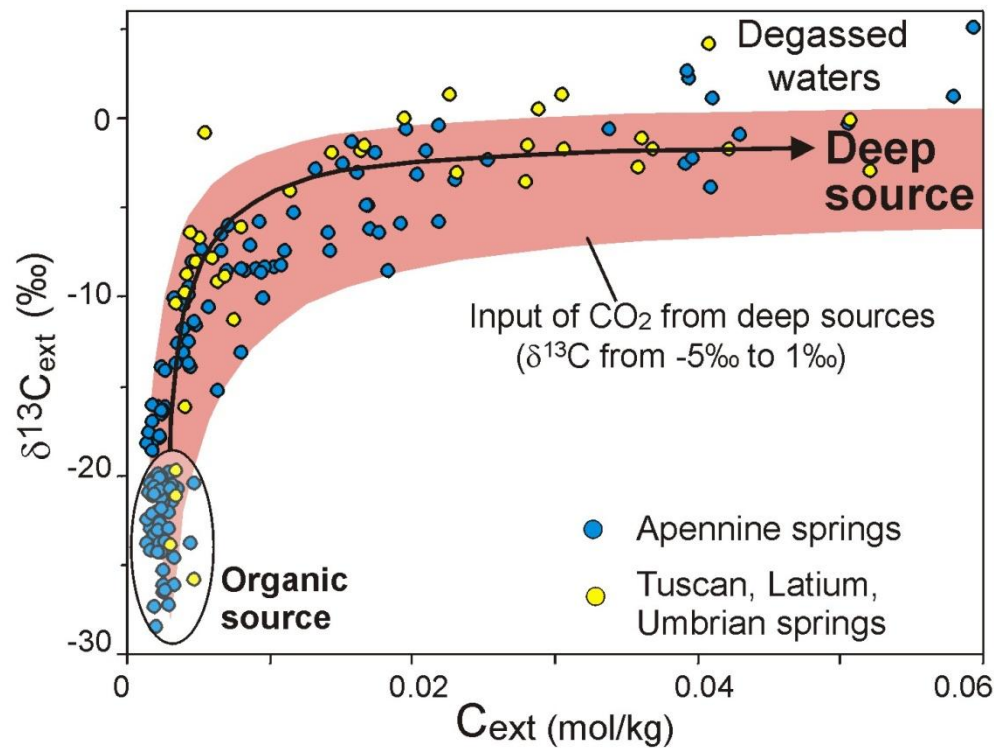
FRAZIONAMENTO (o DISTILLAZIONE) DI RAYLEIGH



Frazionamento isotopico

MIXING ISOTOPICO

$$\delta_{mix} M_{mix} = \delta_A M_A + \delta_B M_B$$



SPETTROMETRIA DI MASSA

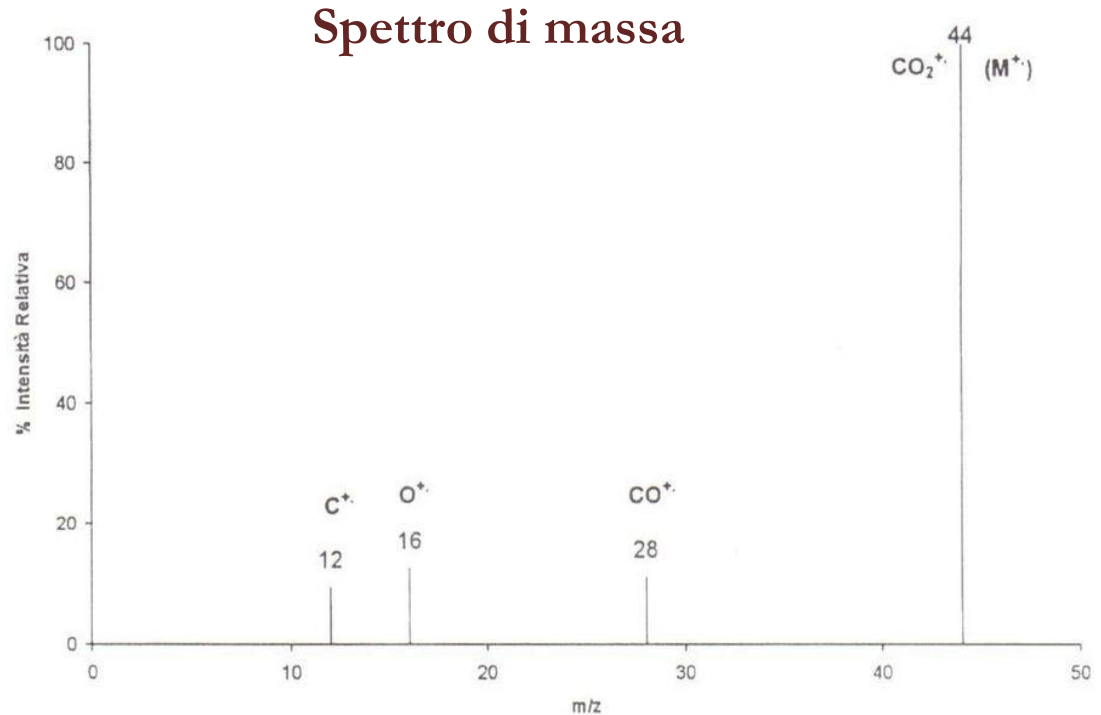
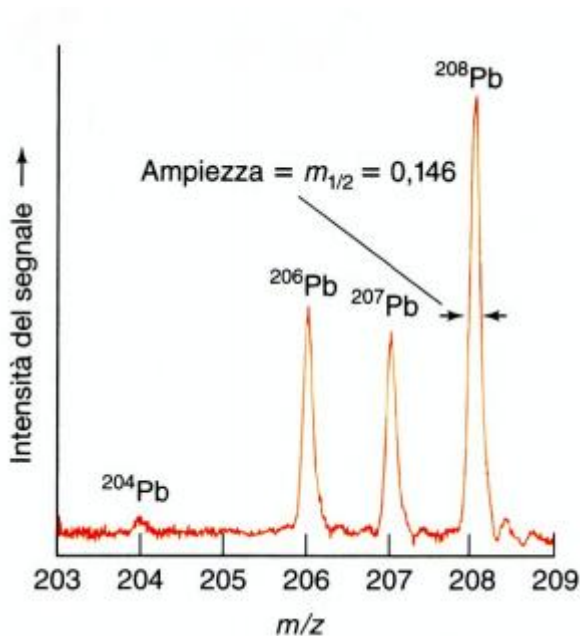
Spettrometria di massa

La spettrometria di massa si riferisce ad un insieme di tecniche analitiche aventi come scopo la misura di masse molecolari e quindi la determinazione della struttura di composti chimici, anche in presenza di piccole quantità di campione. È quindi una tecnica analitica di **delucidazione strutturale** basata sulla ionizzazione di una molecola e sulla sua successiva frammentazione in ioni di diverso rapporto **massa/carica** (m/z).

A differenza delle tecniche spettroscopiche, la spettrometria di massa è un **metodo d'analisi distruttivo** (la molecola non rimane intatta dopo l'analisi) e, soprattutto, **non si basa sull'interazione tra radiazioni e materia**.

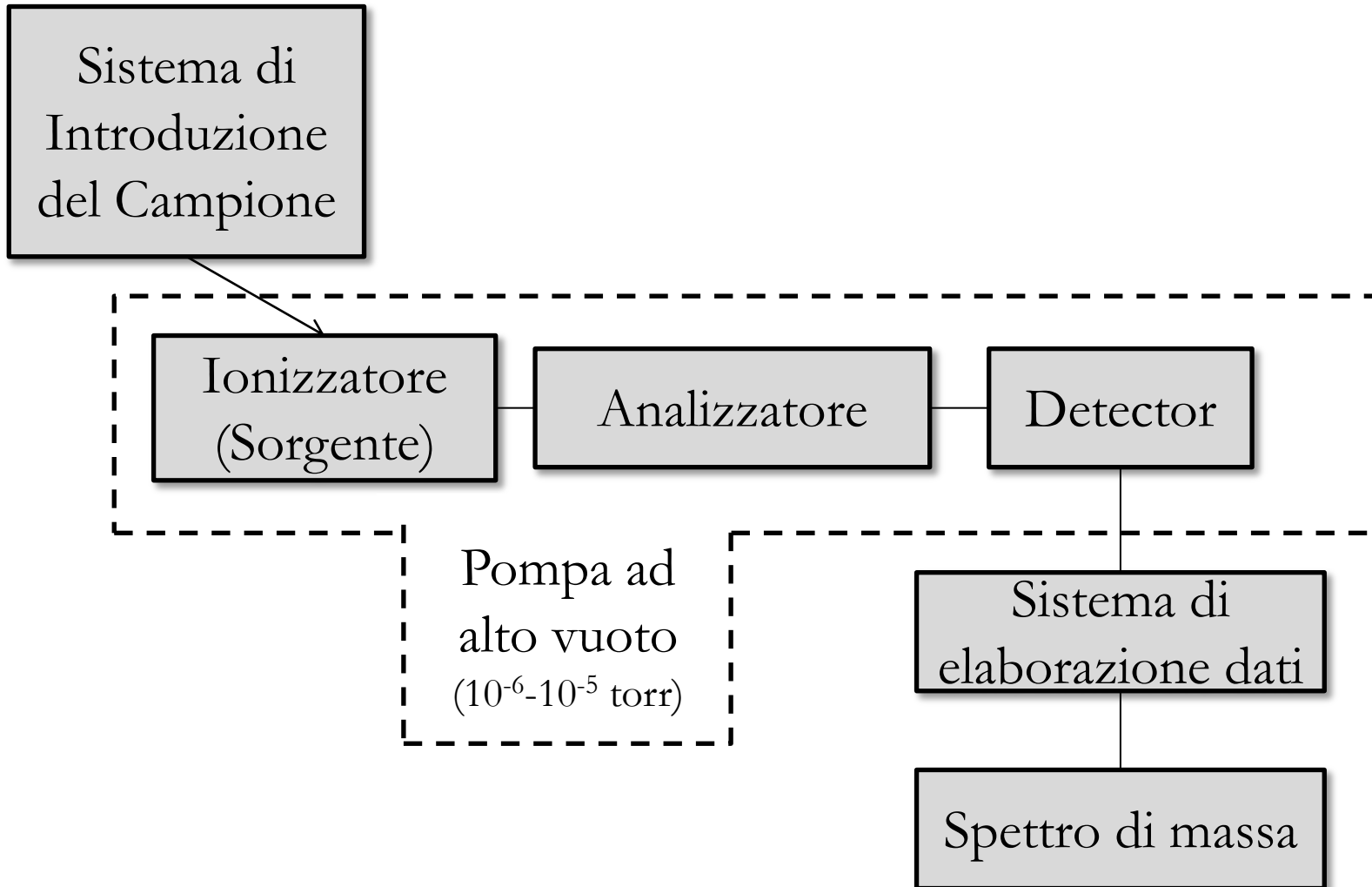
Spettrometria di massa

- **ionizzazione e frammentazione** delle molecole dell'analita
- **accelerazione** degli ioni per mezzo di un campo elettrico
- **separazione** dei diversi ioni prodotti in base al loro rapporto m/z
- **rivelazione** degli ioni



Spettro di massa dell'anidride carbonica, CO_2
Si noti lo ione molecolare a m/z 44

Spettrometro di massa



Spettrometro di massa

IONIZZATORE (SORGENTE)

È la parte dello strumento in cui avviene la ionizzazione e frammentazione del campione in esame.

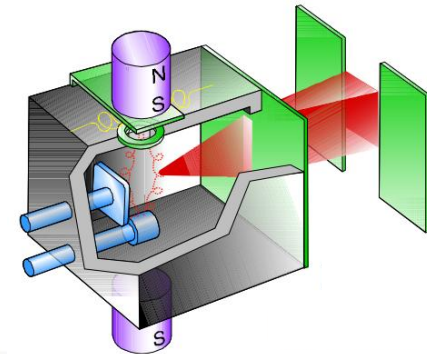
- impatto elettronico
- ionizzazione termica
- sorgenti al plasma
- bombardamento con ioni accelerati

Spettrometro di massa

IONIZZATORE (SORGENTE)

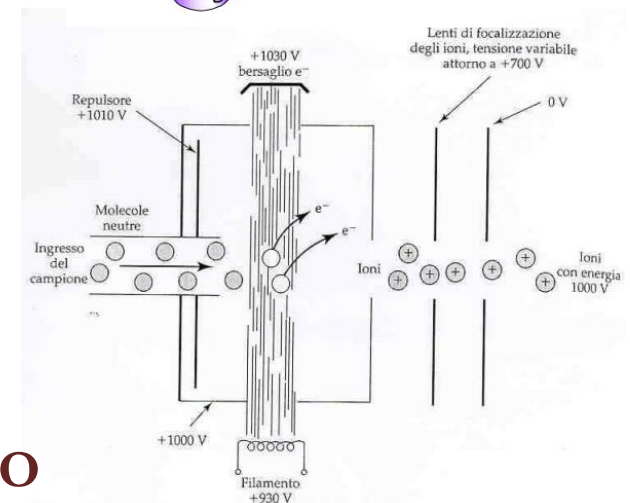
È la parte dello strumento in cui avviene la ionizzazione e frammentazione del campione in esame.

- **impatto elettronico**
- ionizzazione termica
- sorgenti al plasma
- bombardamento con ioni accelerati



Gas-IRMS o SIRMS
(Gas-Isotope Ratio Mass Spectrometry o
Stable Isotope Ratio Mass Spectrometry)

CAMPIONE GASSOSO



Spettrometro di massa

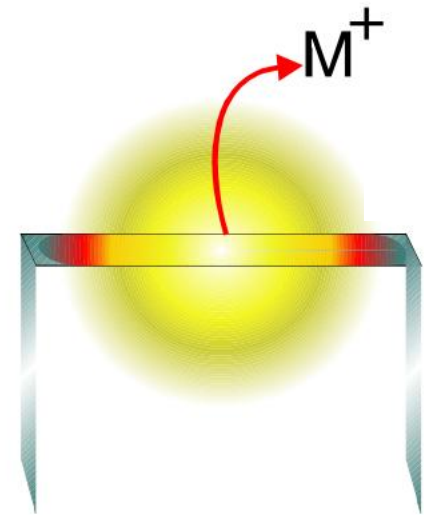
IONIZZATORE (SORGENTE)

È la parte dello strumento in cui avviene la ionizzazione e frammentazione del campione in esame.

- impatto elettronico
- **ionizzazione termica**
- sorgenti al plasma
- bombardamento con ioni accelerati

TIMS
(Thermal Ionization Mass Spectrometry)

CAMPIONE SOLIDO

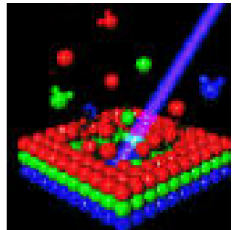


Spettrometro di massa

IONIZZATORE (SORGENTE)

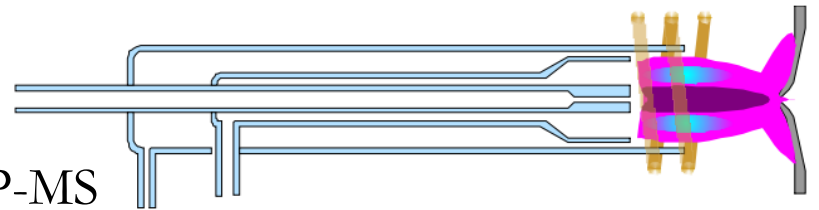
È la parte dello strumento in cui avviene la ionizzazione e frammentazione del campione in esame.

- impatto elettronico
- ionizzazione termica
- **sorgenti al plasma**
- bombardamento con ioni accelerati



Ablazione laser

ICP-MS e MC-ICP-MS
(Multi-collector ICP-MS)



CAMPIONE LIQUIDO O SOLIDO

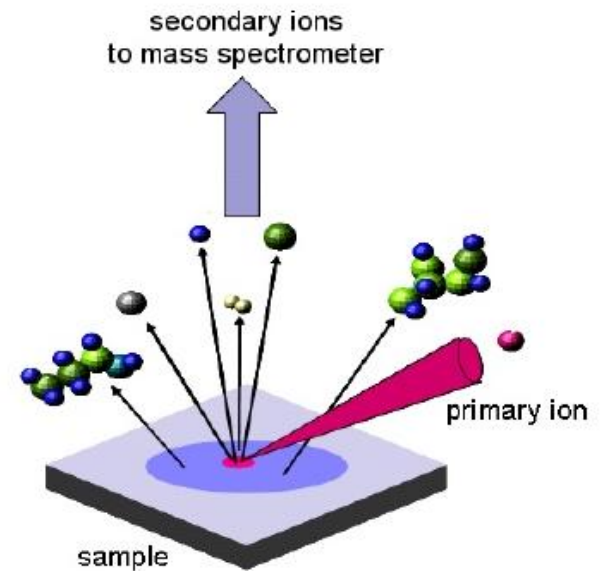
Spettrometro di massa

IONIZZATORE (SORGENTE)

È la parte dello strumento in cui avviene la ionizzazione e frammentazione del campione in esame.

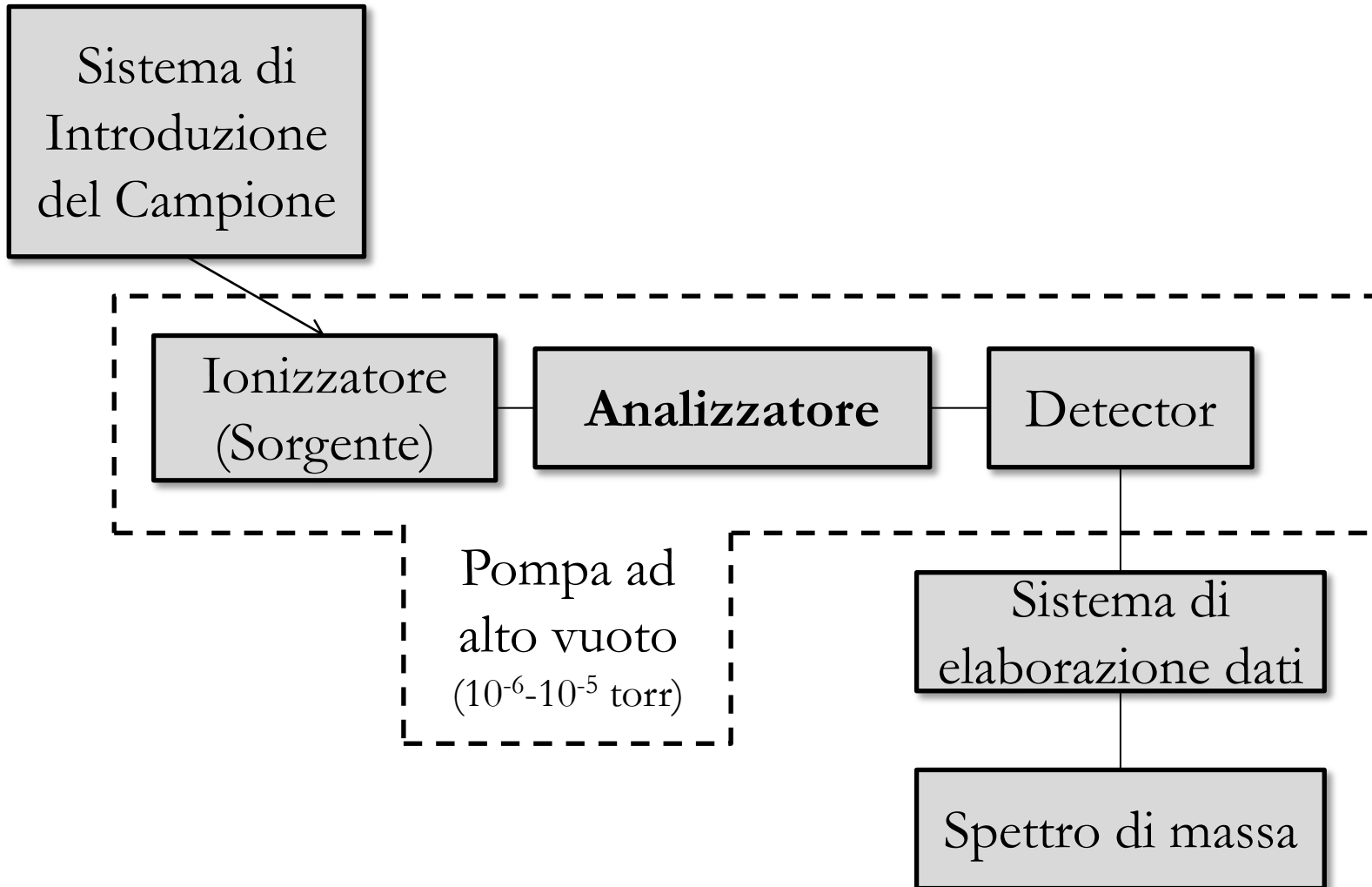
- impatto elettronico
- ionizzazione termica
- sorgenti al plasma
- **bombardamento con ioni accelerati**

SIMS
(Secondary Ion Mass Spectrometry)



CAMPIONE SOLIDO

Spettrometro di massa



Spettrometro di massa

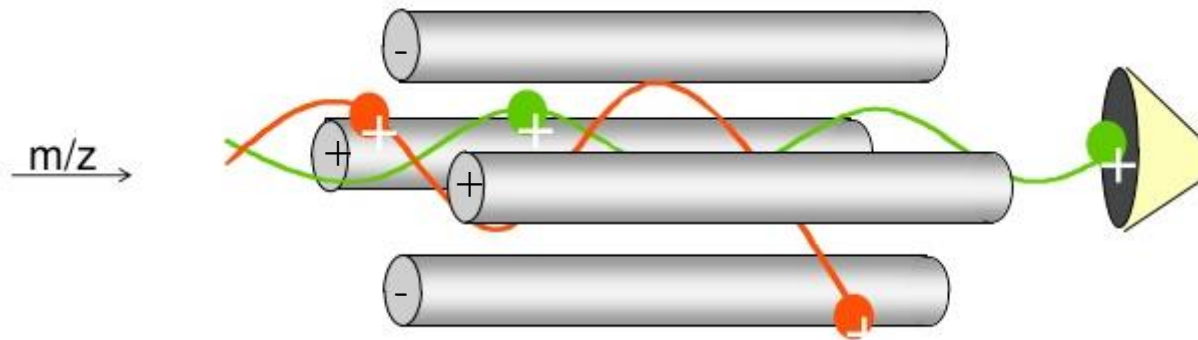
ANALIZZATORE

L'analizzatore consente di differenziare gli ioni molecolari generati, nonché i loro frammenti, in base al loro rapporto massa/carica (m/z).

- analizzatore a quadrupolo
- analizzatore a settore magnetico
- analizzatore a trappola ionica
- analizzatore a doppia focalizzazione
- analizzatore a tempo di volo

Spettrometro di massa

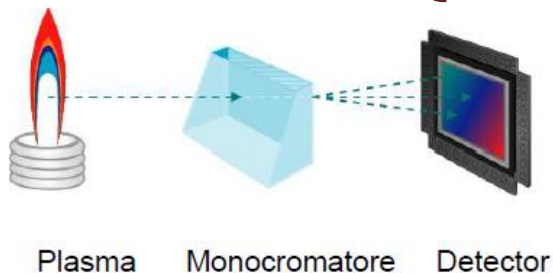
ANALIZZATORE A QUADRUPOLO



Spettrometro di massa

ANALIZZATORE A QUADRUPOLO

ICP-AES



ICP-MS

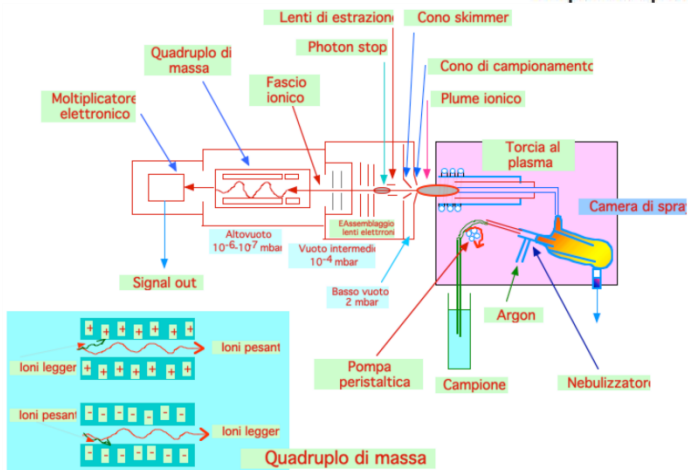
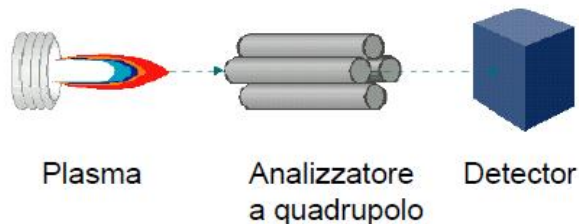


Figure 2

Typical Detection Limit Ranges for the Major Atomic Spectroscopy Techniques

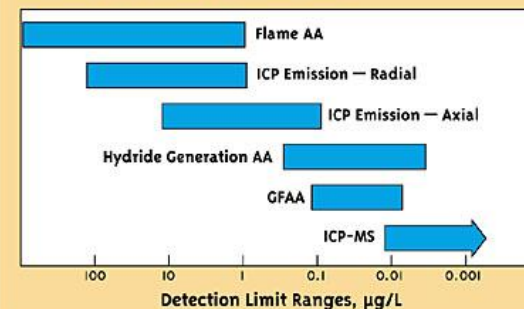
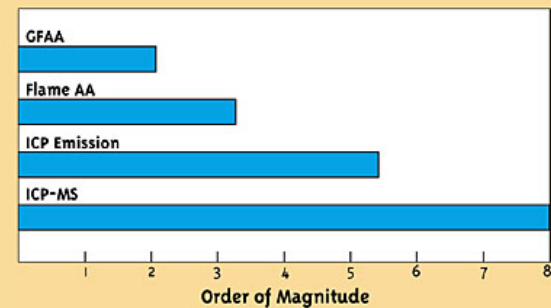


Figure 3

Analytical Working Ranges for the Major Atomic Spectroscopy Techniques



Spettrometro di massa

ANALIZZATORE A QUADRUPOLO

ICP-MS

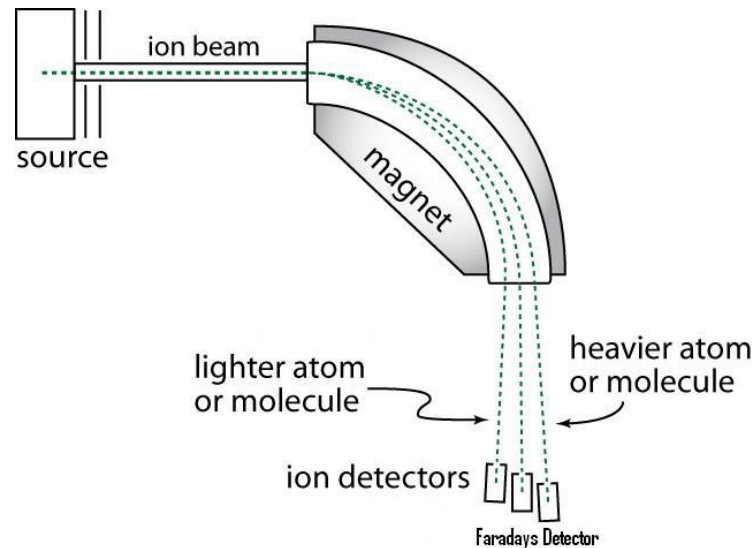


MC-ICP-MS

Spettrometro di massa

ANALIZZATORE A SETTORE MAGNETICO

Porta gli ioni a percorrere traiettorie circolari, il cui raggio dipende dal rapporto massa/carica dello ione. Cambiando le traiettorie degli ioni mediante variazioni del campo magnetico applicato, ioni con diverso rapporto m/z possono essere focalizzati sul rivelatore.



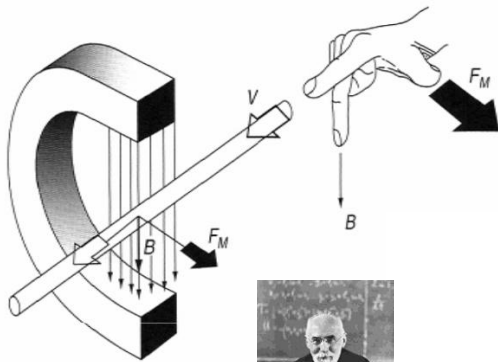
Spettrometria di massa

ANALIZZATORE A SETTORE MAGNETICO

Principio teorico:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = qV$$

Energia cinetica massa velocità carica Differenza di potenziale



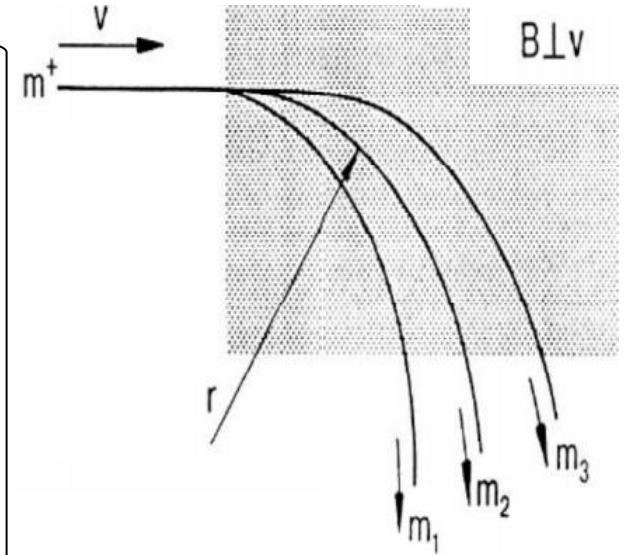
$$F = q(E + vB)$$

Forza di Lorentz

$$F_{\text{centripeta}} = \frac{mv^2}{r}$$

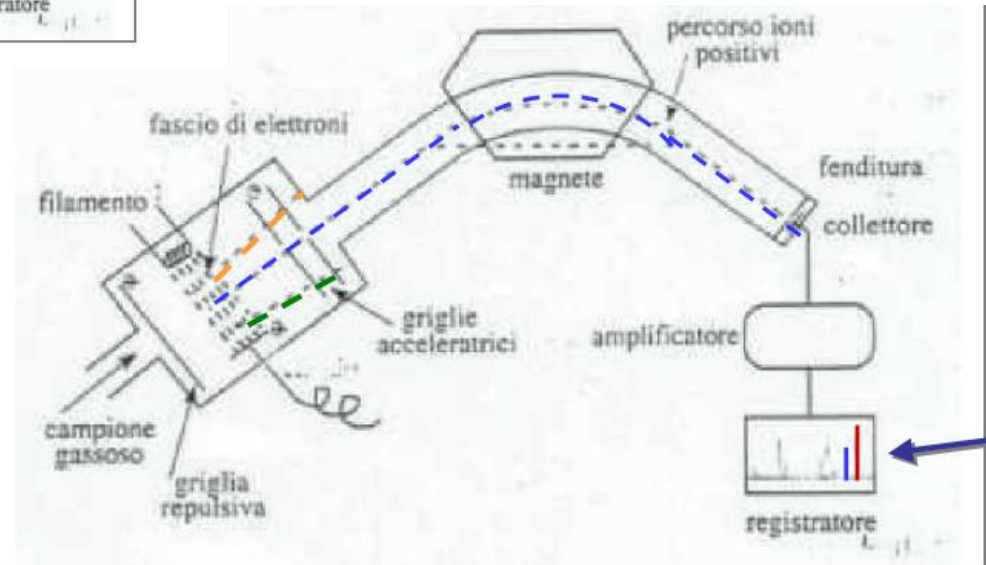
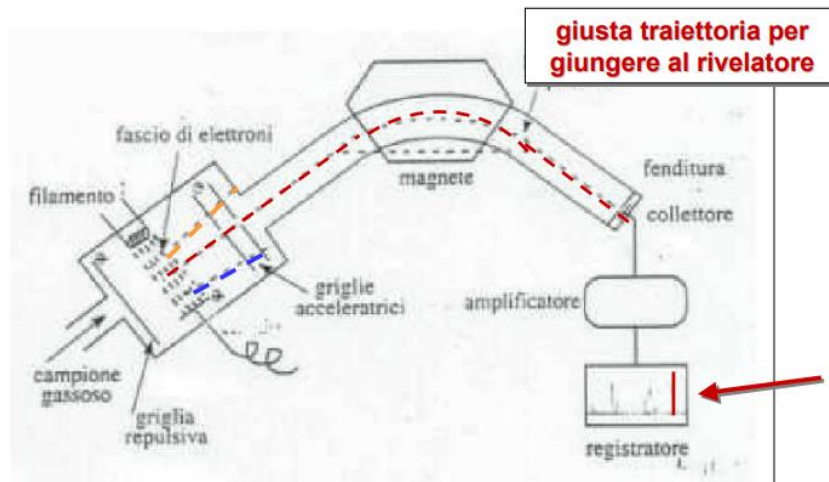
$$v = \frac{Bqr}{m}$$

$$\frac{m}{q} = \frac{B^2 r^2}{2V}$$



Spettrometro di massa

ANALIZZATORE A SETTORE MAGNETICO



IRMS

ISOTOPE RATIO MASS SPECTROMETRY

Magnet to deflect the ions according on their m/z

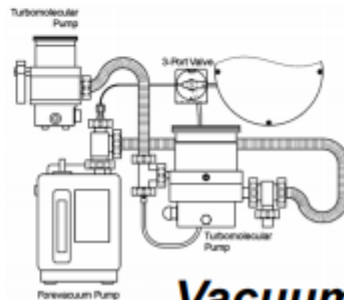
heavy masses

light masses

Ionization Source
to produce the ions



- impatto elettronico (SIRMS)
- ionizzazione termica (TIMS)
- sorgenti al plasma (MC-ICP-MS)
- bombardamento con ioni accelerati (SIMS)

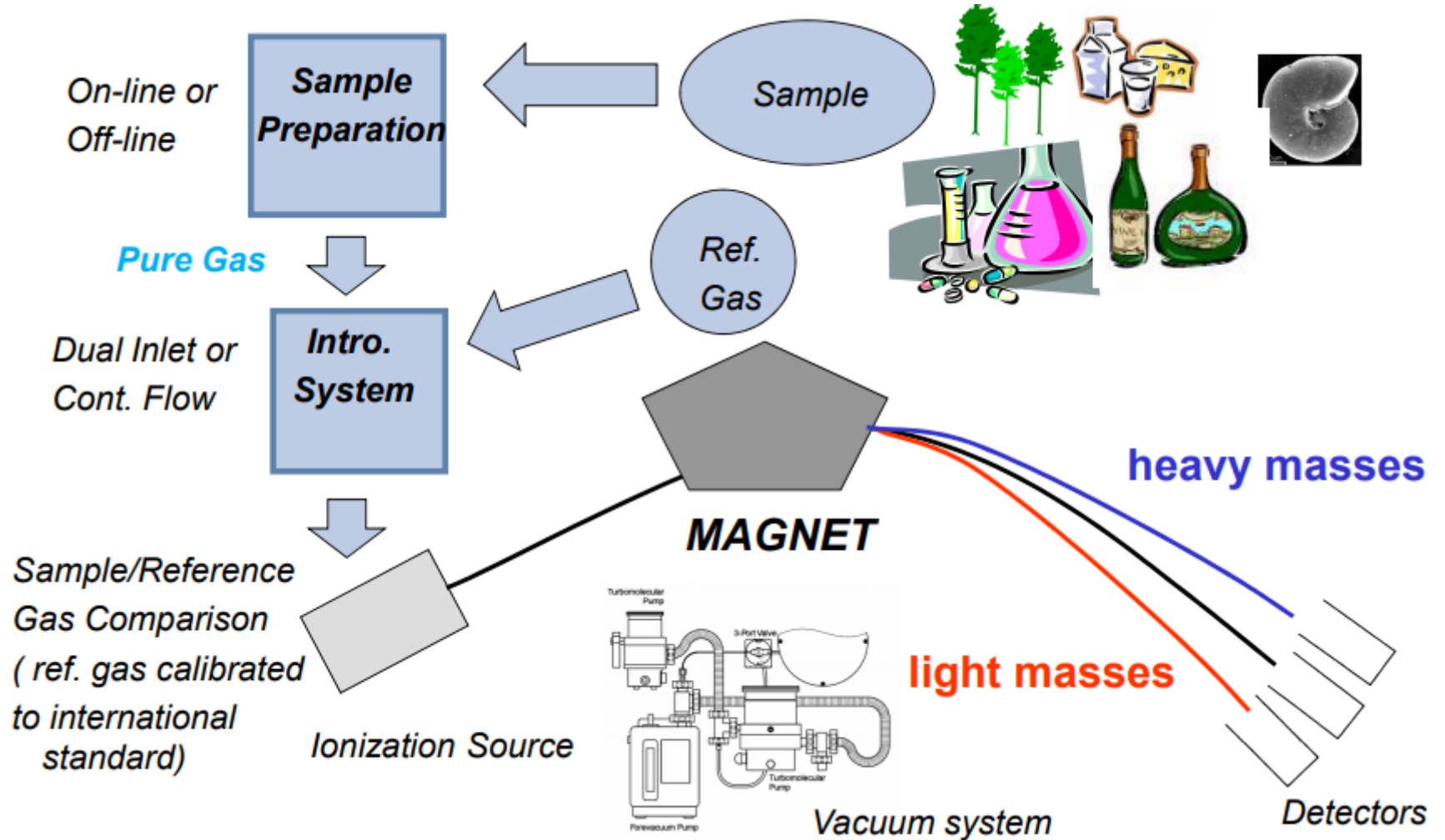


Vacuum system

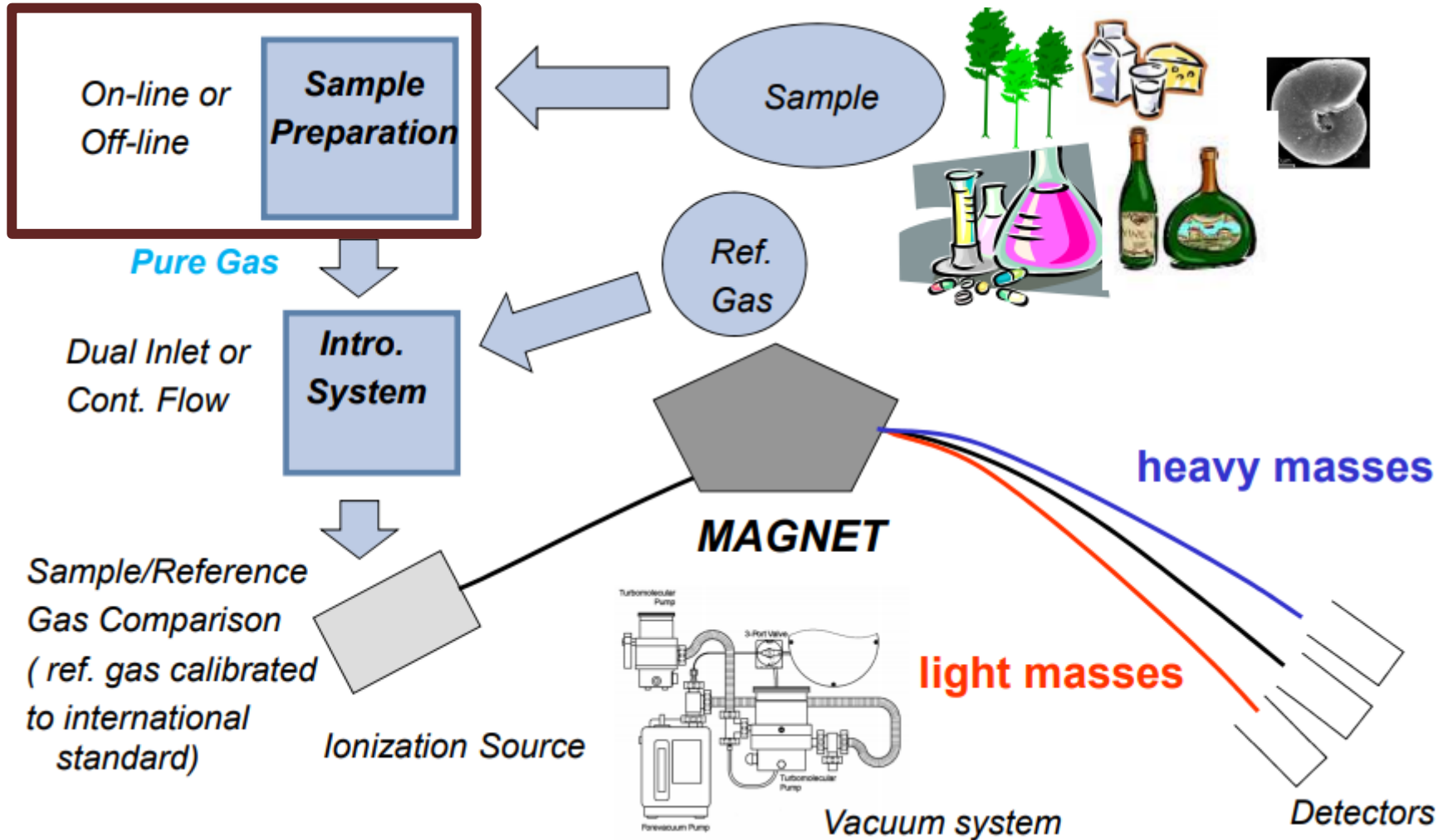
Multi-collector for parallel detection of the ion beams

**STABLE ISOTOPE RATIO
MASS SPECTROMETRY
(SIRMS or Gas-IRMS)**

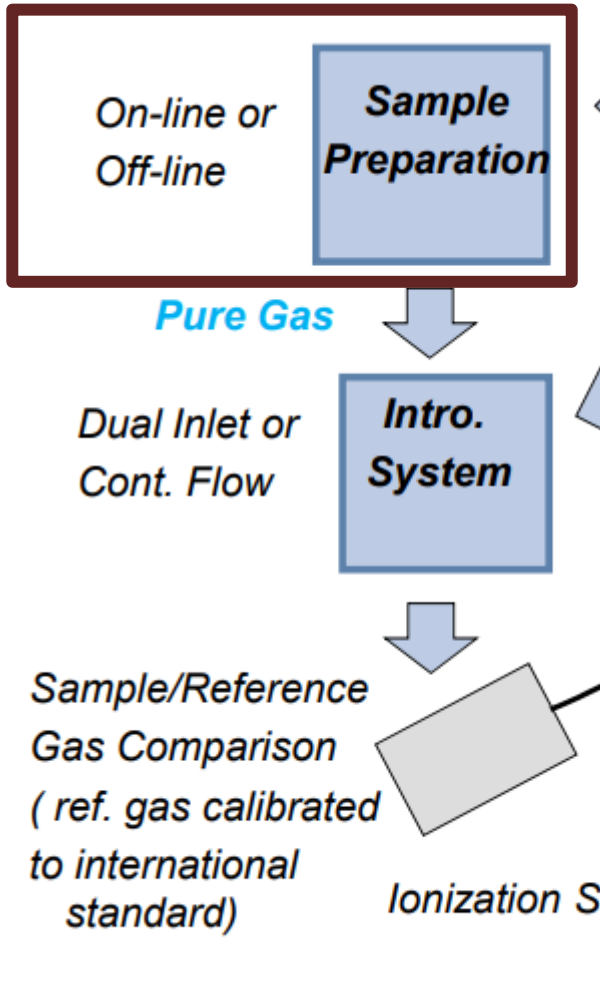
Gas-IRMS



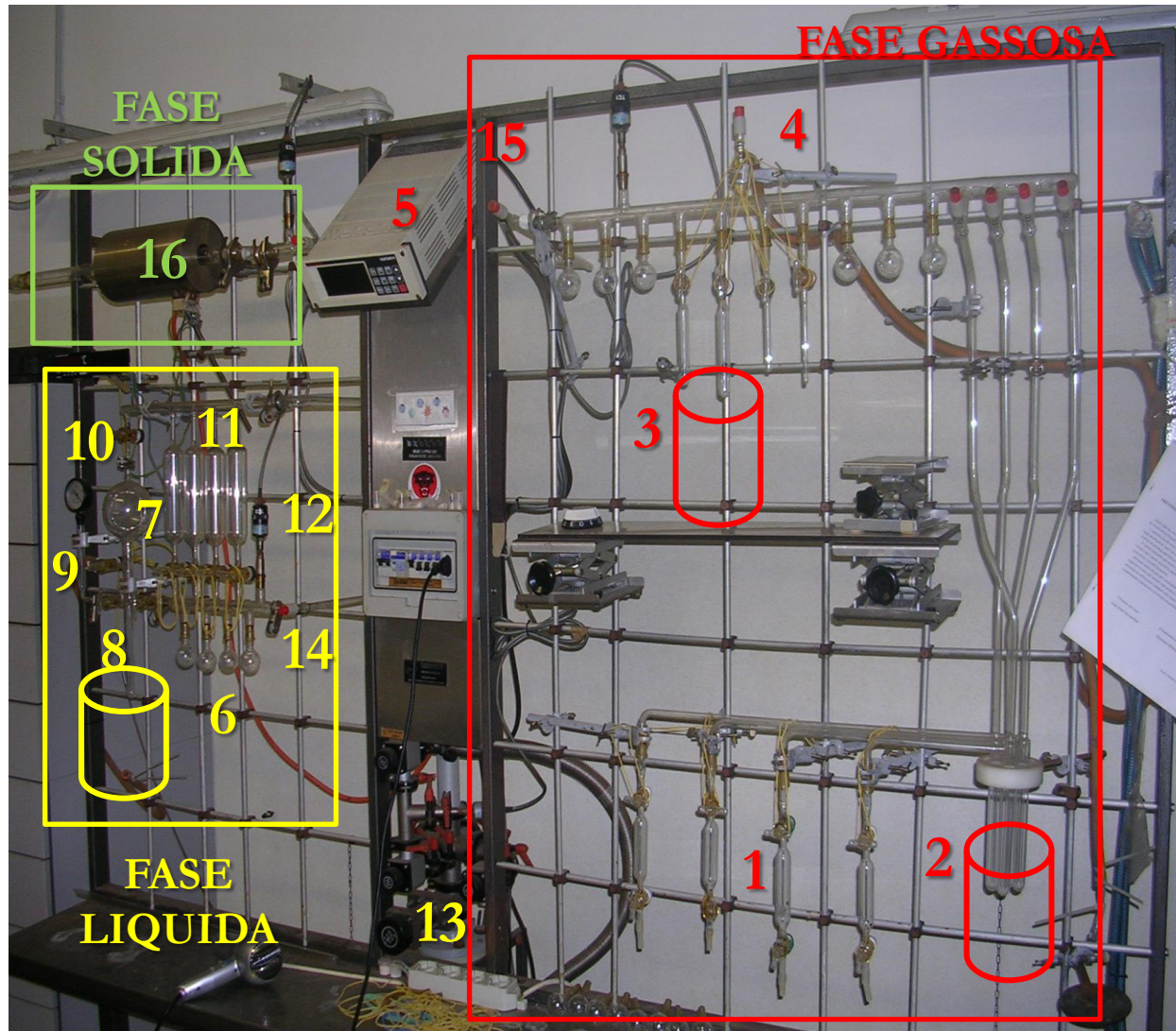
Gas-IRMS



Gas-IRMS

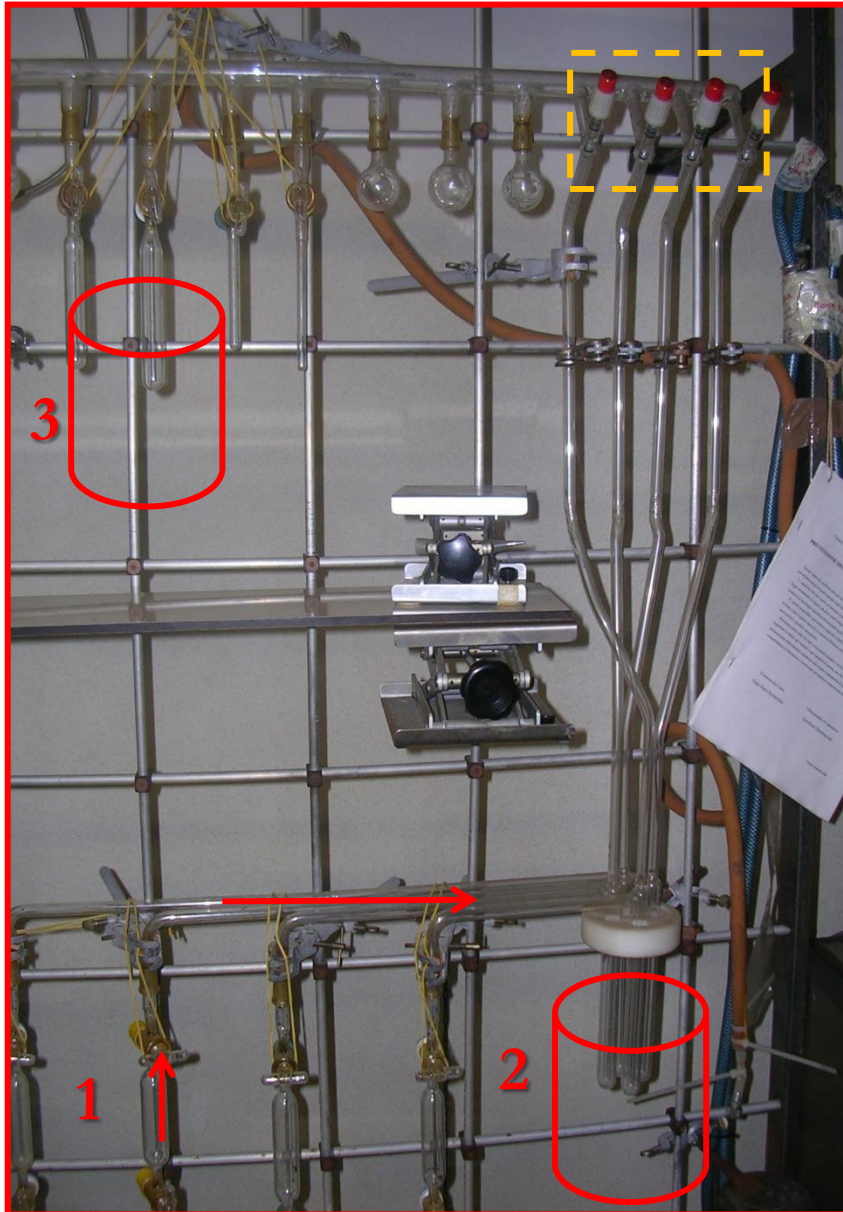


Linea di estrazione e purificazione



- 1) Attacchi per campioni; 2) Trappola ad N_2 liquido; 3) Raccordi portacampione con 2° trappola; 4) Valvole di controllo pressione; 5) Display pressioni; 6) Attacchi campioni; 7) Ampolla di espansione CO_2 ; 8) Trappola ad N_2 liquido; 9) Attacco bombola CO_2 ; 10) Barometro; 11) Polmoni di espansione CO_2 ; 12) Valvole di controllo pressione; 13) Raccordo pompe; 14) e 15) Valvole di collegamento alla pompa; 16) Muffola

Fase gassosa



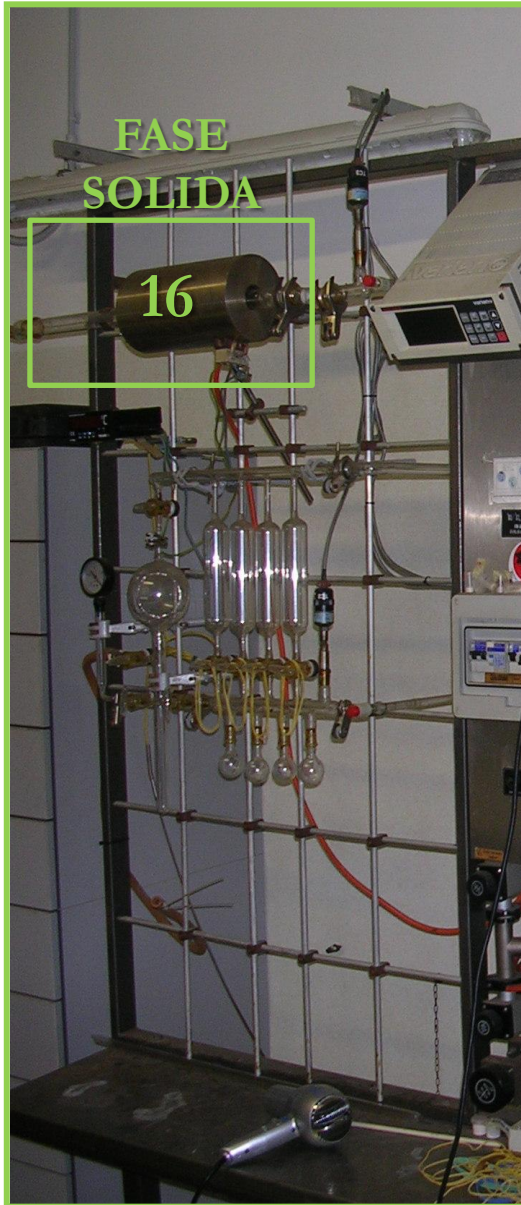
Il campione gassoso viene convogliato al punto **(2)** ove una **trappola di N₂ liquido** ($T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$) permette l'intrappolamento di CO_2 , H_2O e, se presente, H_2S come solidi (tempo di reazione: 5 min).

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

Si applica una **trappola di C₂HCl₃+N₂ liquido** ($T = -58\text{ }^{\circ}\text{C}$), la CO_2 precedentemente intrappolata viene liberata e convogliata ai portacampioni **(3)** (tempo di reazione: 10 min).

Questi ultimi, immersi nuovamente in una trappola di **N₂ 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.

Fase solida



Campioni di rocce e sedimento contenenti CaCO_3

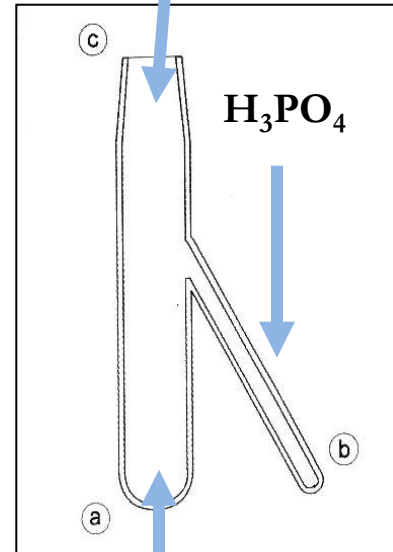
Si effettua la **calcinazione** dei campioni nella muffola a $550\text{ }^\circ\text{C}$, sotto vuoto, per allontanare o grafitizzare la sostanza organica.

Il campione calcinato viene fatto reagire con acido ortofosforico (H_3PO_4) anidro (circa 5 mL), opportunamente degassato (500 g di P_2O_5 + 600 mL di H_3PO_4 8 ore a $250\text{ }^\circ\text{C}$).

La reazione porta allo sviluppo di 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 CO_2 di equilibrarsi con la soluzione.

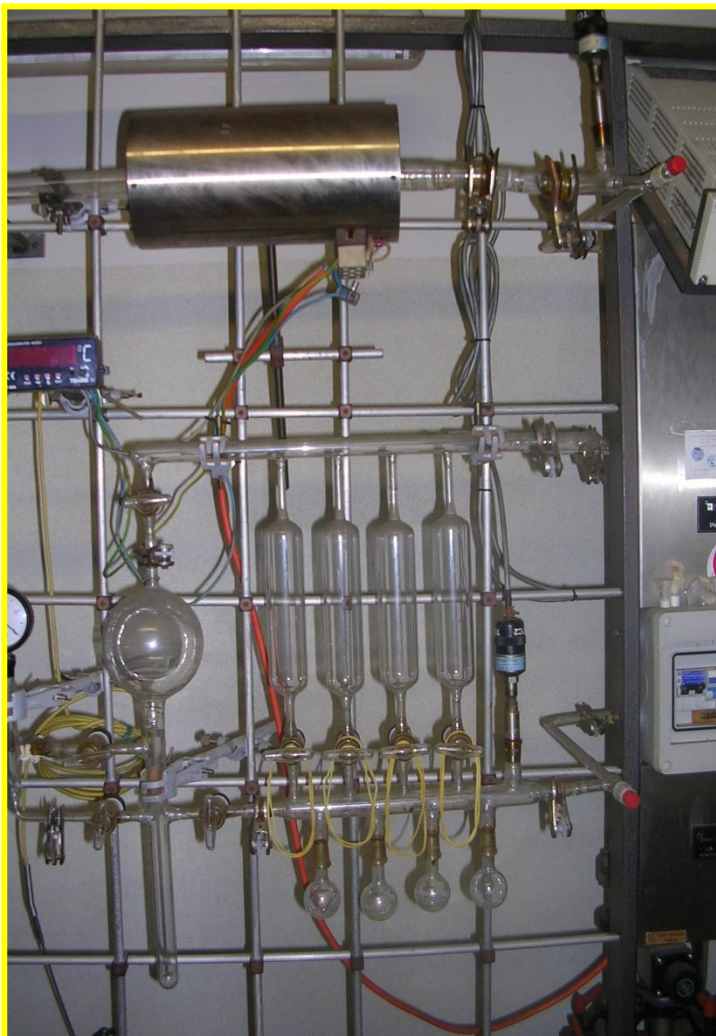
L'analisi isotopica di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ a questo punto viene eseguita su CO_2 come previsto per la fase gassosa.

CONNESSIONE ALLA LINEA



CAMPIONE AMPOLLA PER PREPARAZIONE CARBONATI

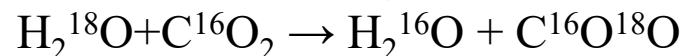
Fase liquida



Bottiglia di vetro
ambrato 25 mL
(no air inside)

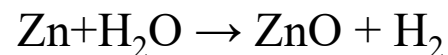
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

A 5 mL di acqua si insuffla CO_2 purificata. Lo scambio isotopico conferisce alla CO_2 equilibrata il rapporto $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dell'acqua:



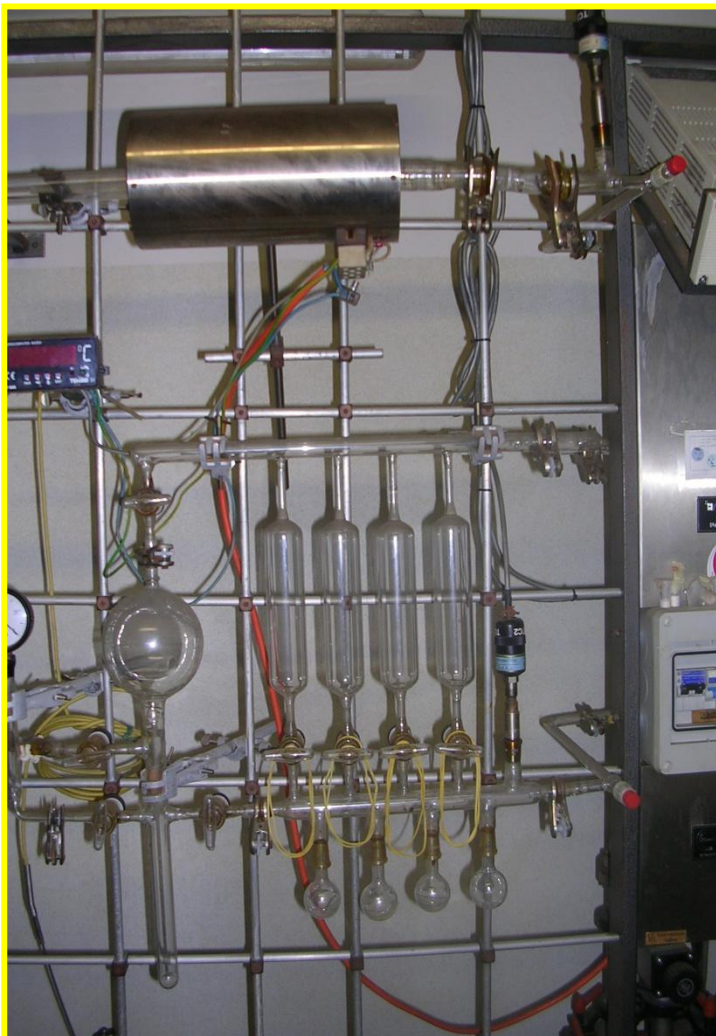
$^2\text{H}/^1\text{H}$

10 μL di acqua sono lasciati a reagire con 0.3 g di Zn purificato a 550 °C, secondo la reazione:



Viene insufflato Ar nella linea per allontanare l'umidità. Si utilizza N_2 liquido per evitare problemi di frazionamento. Si mette in un reattore 30 min a 550 °C.

Fase liquida



Fiala in vetro
10 mL
(no air inside)

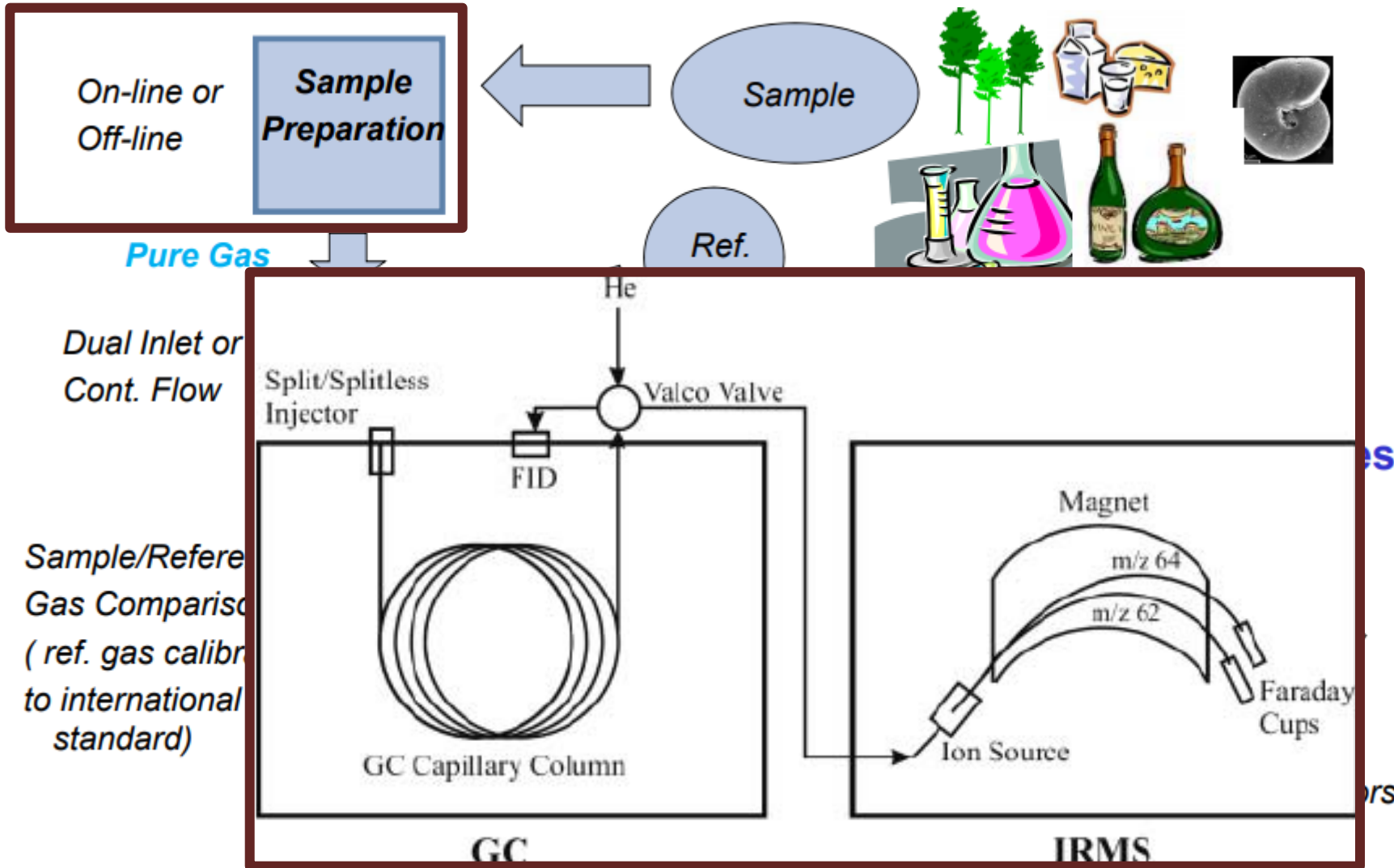
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in DIC

Pochi mg di HgCl_2 sono aggiunti per evitare qualsiasi variazione dovuta ad attività organica.

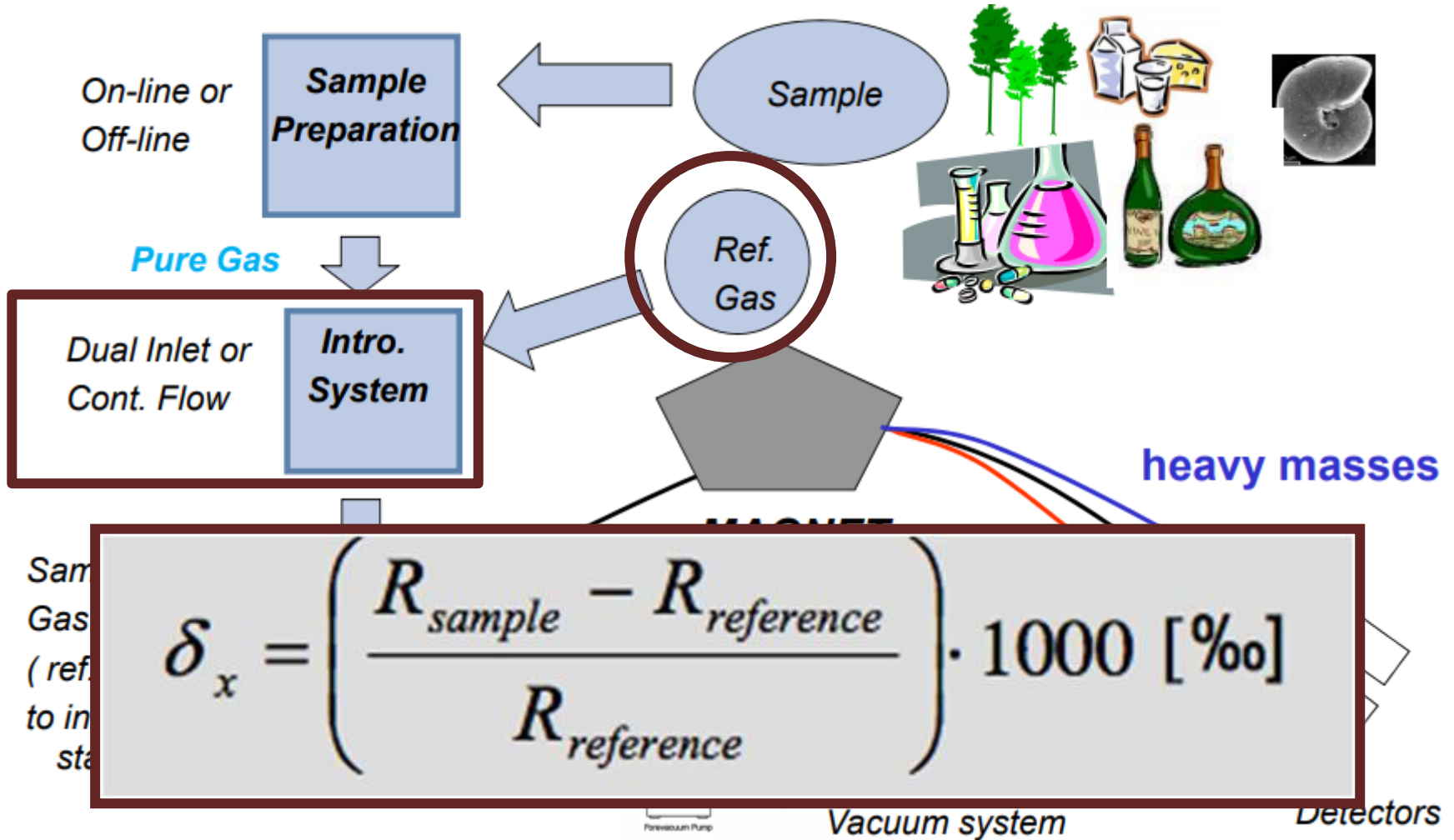
La preparazione avviene nella linea di vetro sotto vuoto.

2-5 mL reagiscono con H_3PO_4 per produrre CO_2 in cui si misura poi $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$.

Gas-IRMS



Gas-IRMS



Sam
Gas
(ref
to in
sta

$$\delta_x = \left(\frac{R_{sample} - R_{reference}}{R_{reference}} \right) \cdot 1000 \text{ [‰]}$$

Prevacuum Pump

Vacuum system

Detectors

Gas-IRMS

Standard internazionali

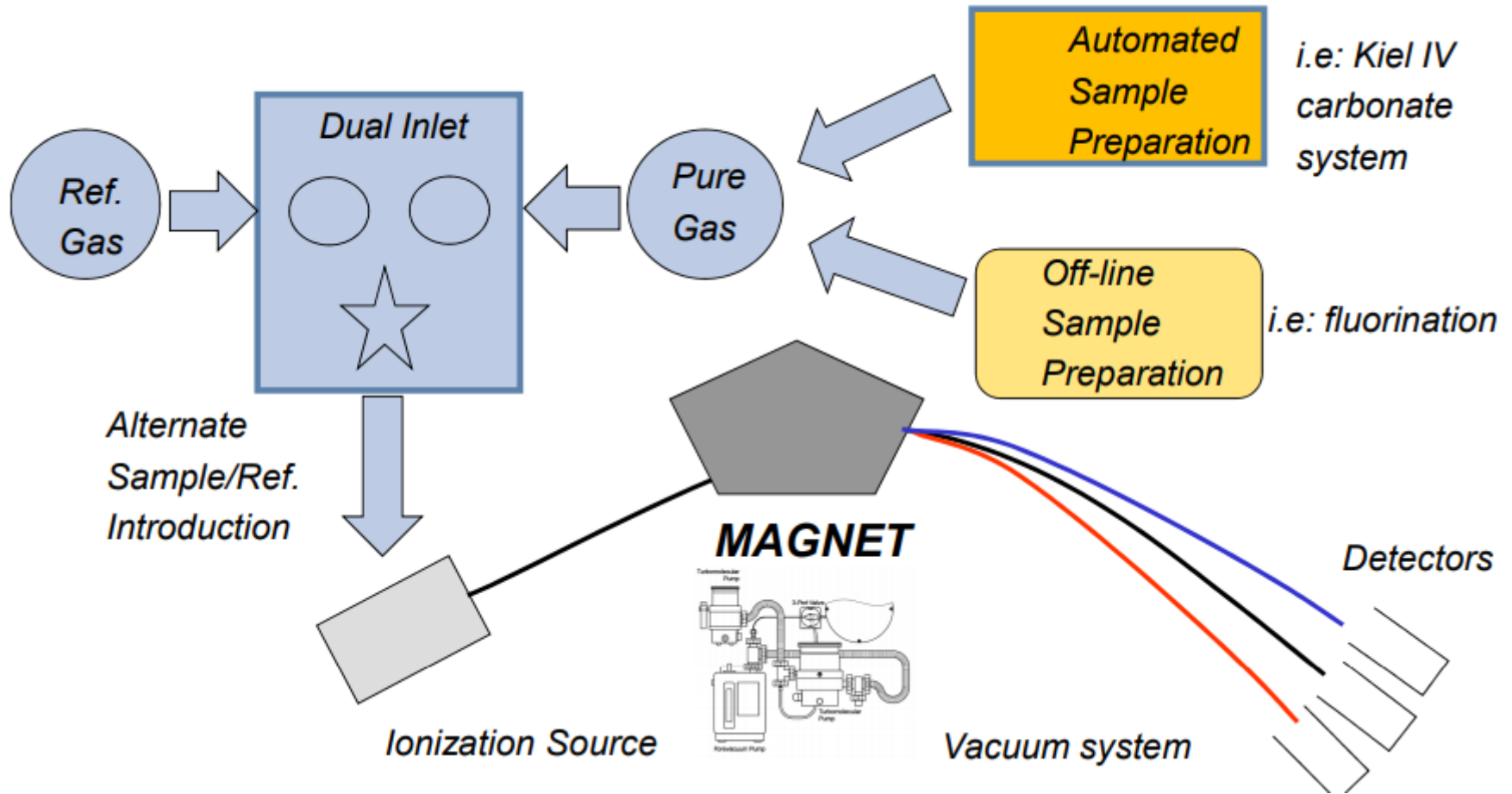
Gli standard internazionali sono forniti dalla International Atomic Energy Agency (IAEA) di Vienna.

Element Ratio	Primary Reference Standard	Isotope Ratio, R Hayes, 1983 Accepted value x 10 ⁶
Hydrogen ² H/ ¹ H	SMOW (Standard Mean Ocean Water)	155.76 ± 0.10
Carbon ¹³ C/ ¹² C	PDB (Pee Dee Belemnite)	11237.2 ± 2.9
Nitrogen ¹⁵ N/ ¹⁴ N	Air Nitrogen	3676.5 ± 8.1
Oxygen ¹⁸ O/ ¹⁶ O	SMOW	2005.2 ± 0.43
Sulfur ³⁴ S/ ³² S	CDT (Canyon-Diabolo-Triolit)	45004.5 ± 9.3

→ Standard interni

Gas-IRMS

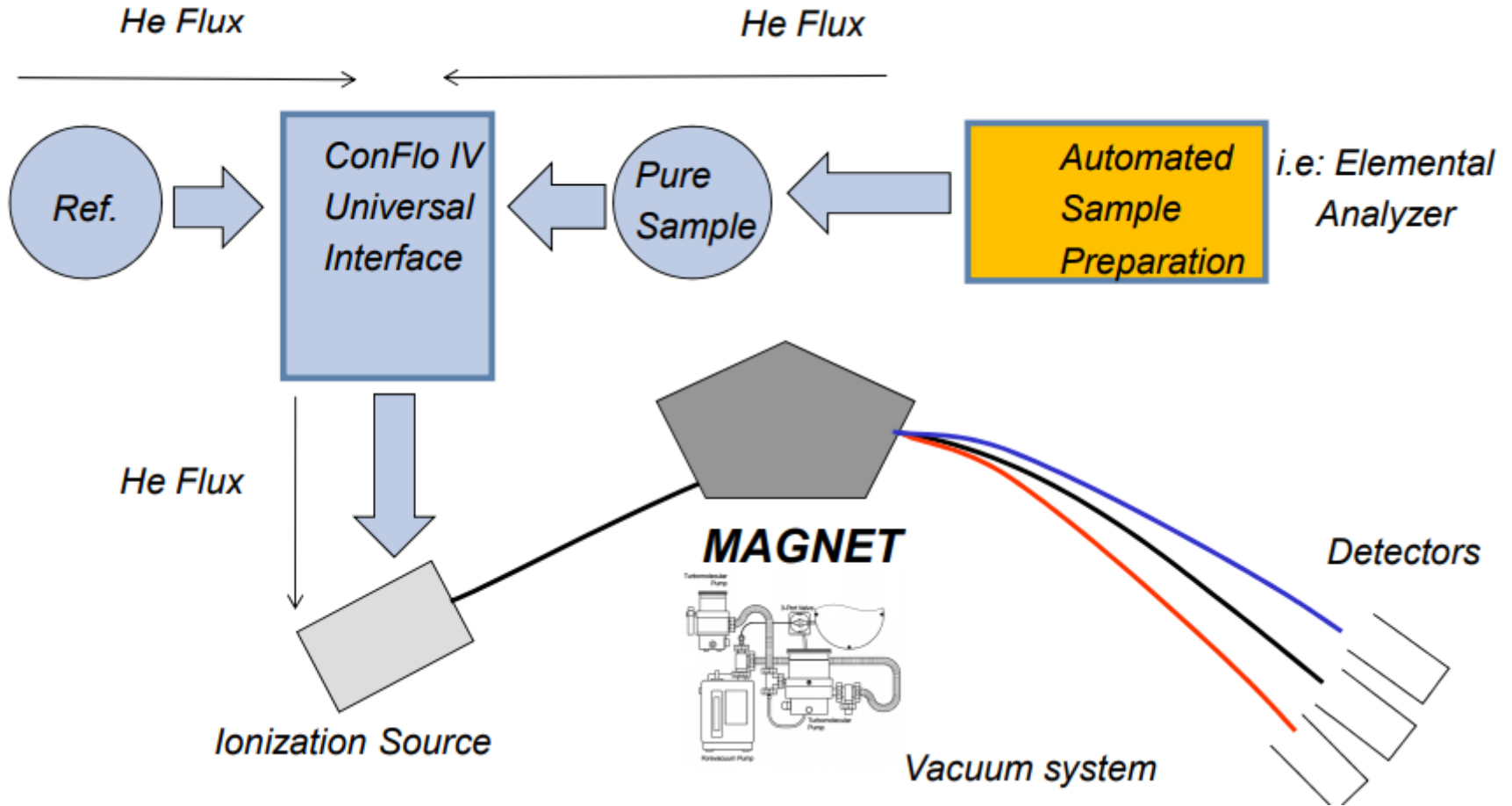
Dual-inlet



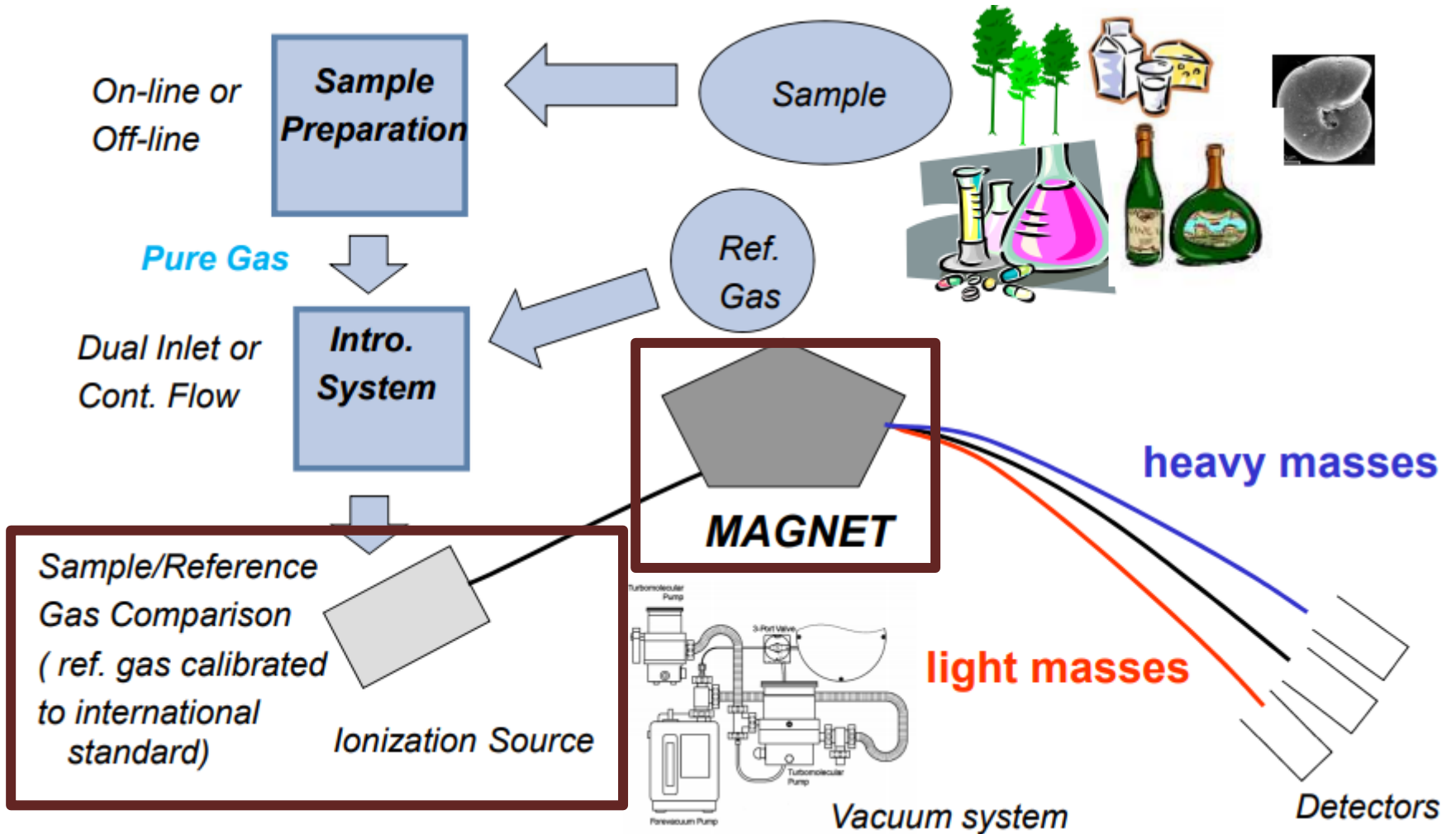
Confronto diretto di un campione di gas puro con lo standard interno

Gas-IRMS

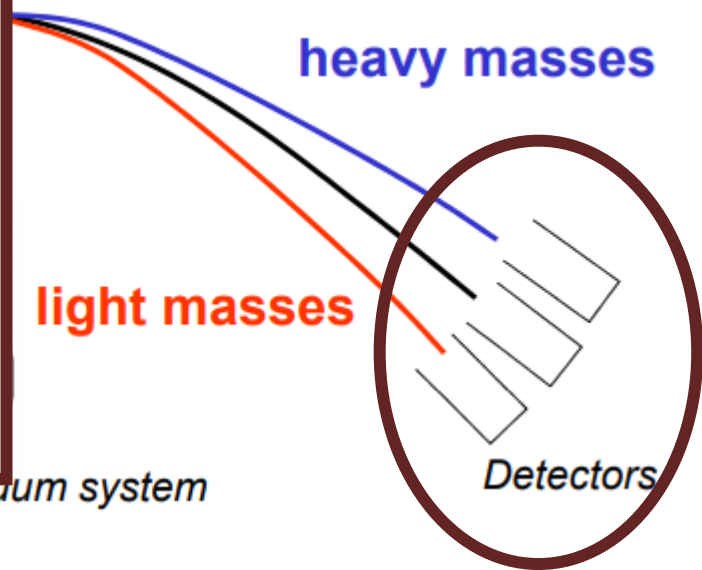
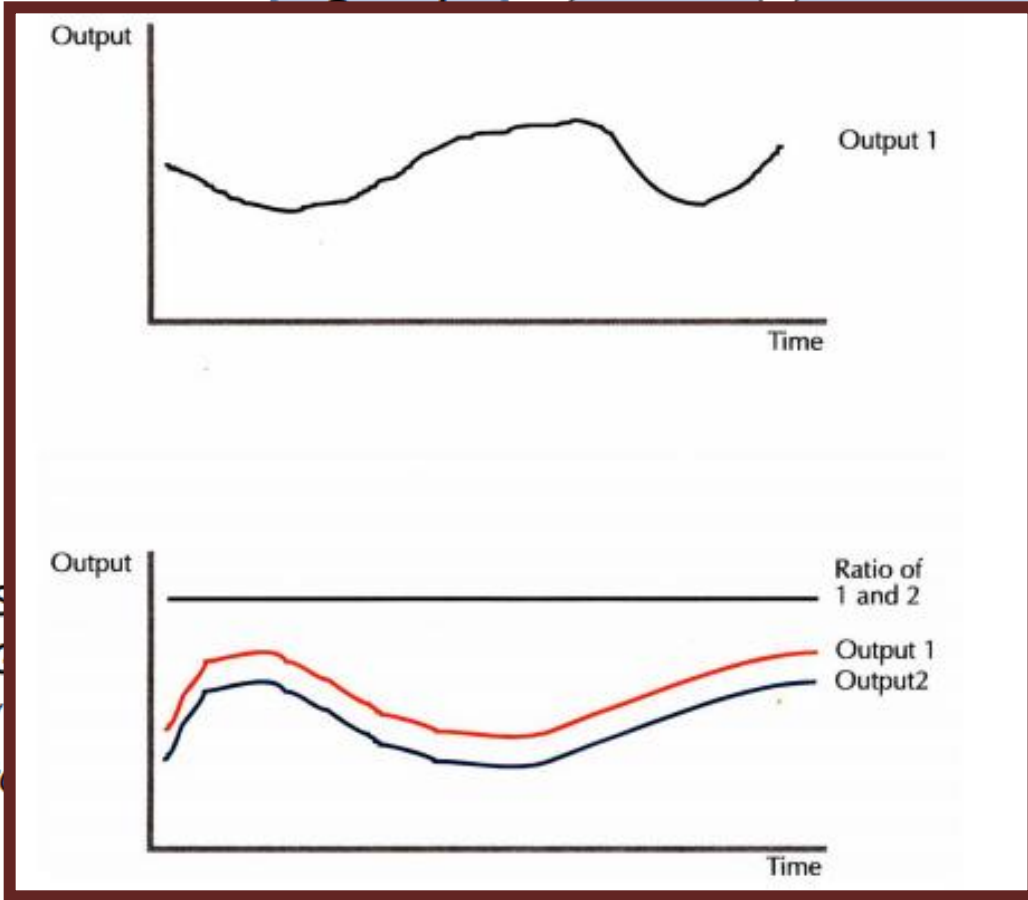
Continuous Flow



Gas-IRMS



Gas-IRMS



S
C
(
t

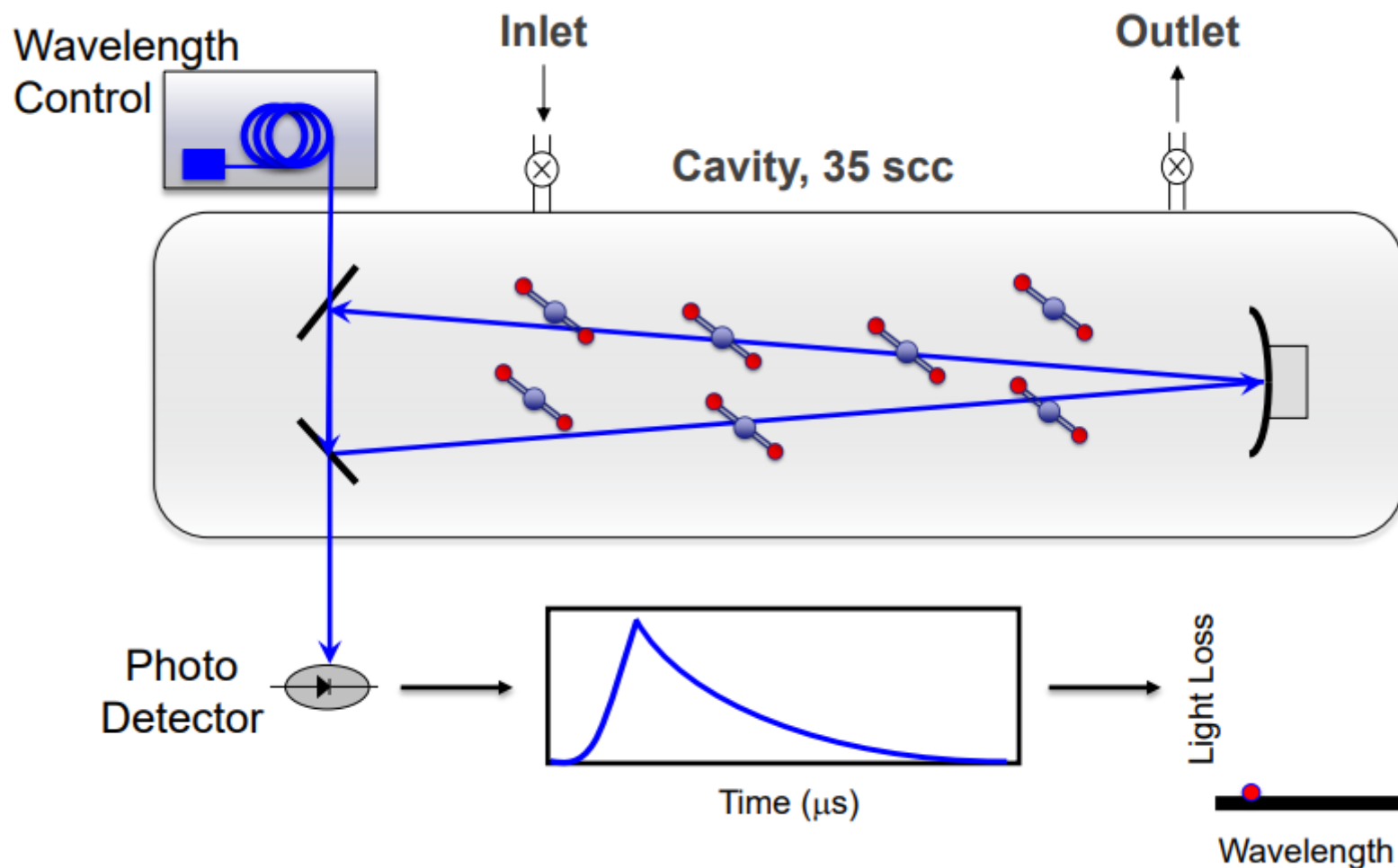
Forevacuum Pump

vacuum system

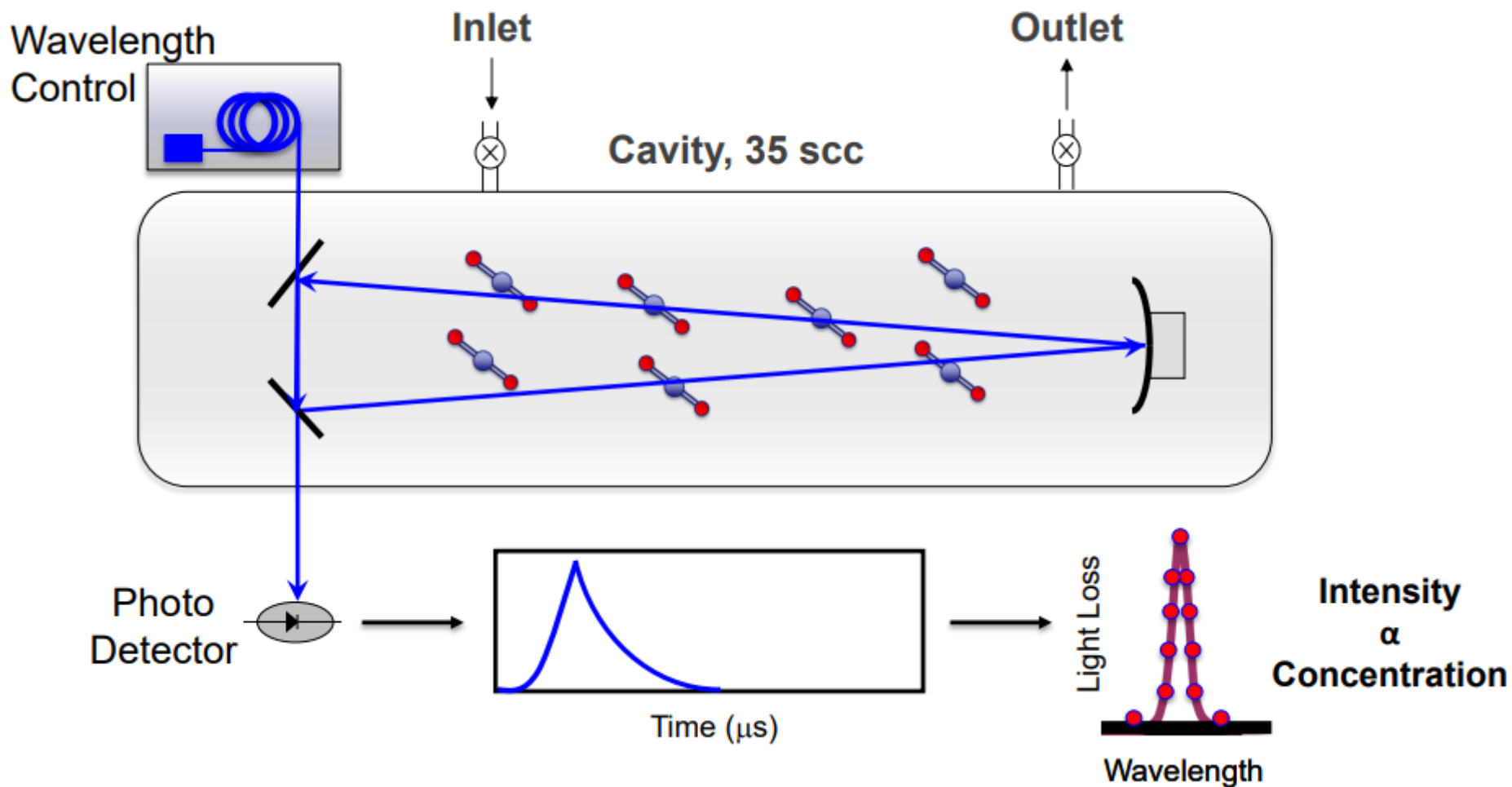
Detectors

SPETTROSCOPIA LASER CRDS

Spettroscopia laser CRDS



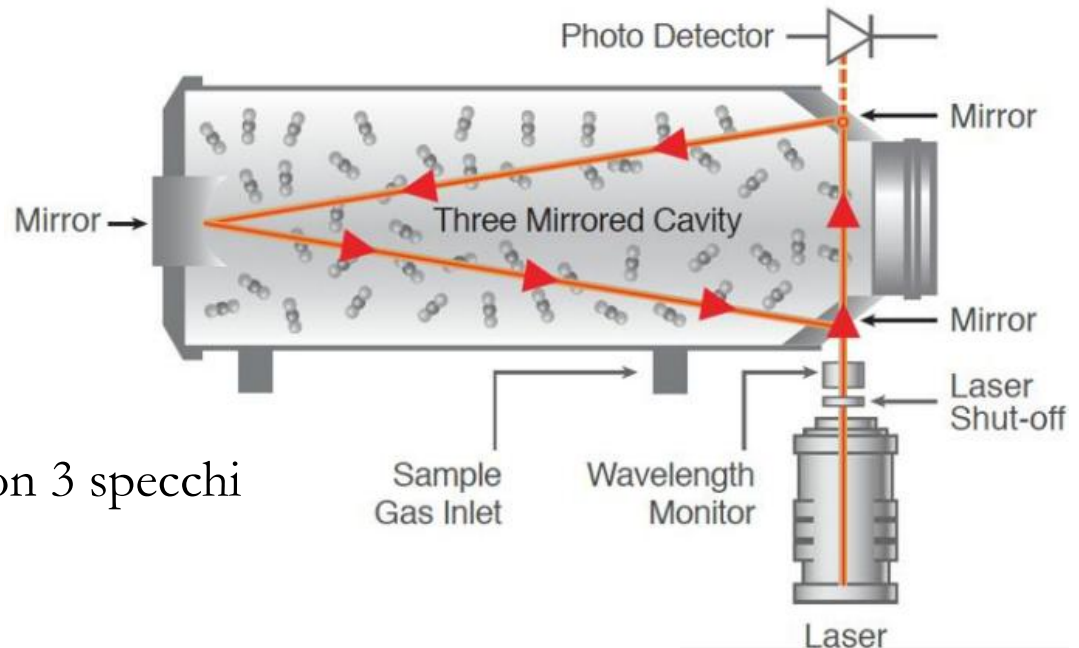
Spettroscopia laser CRDS



Spettroscopia laser CRDS

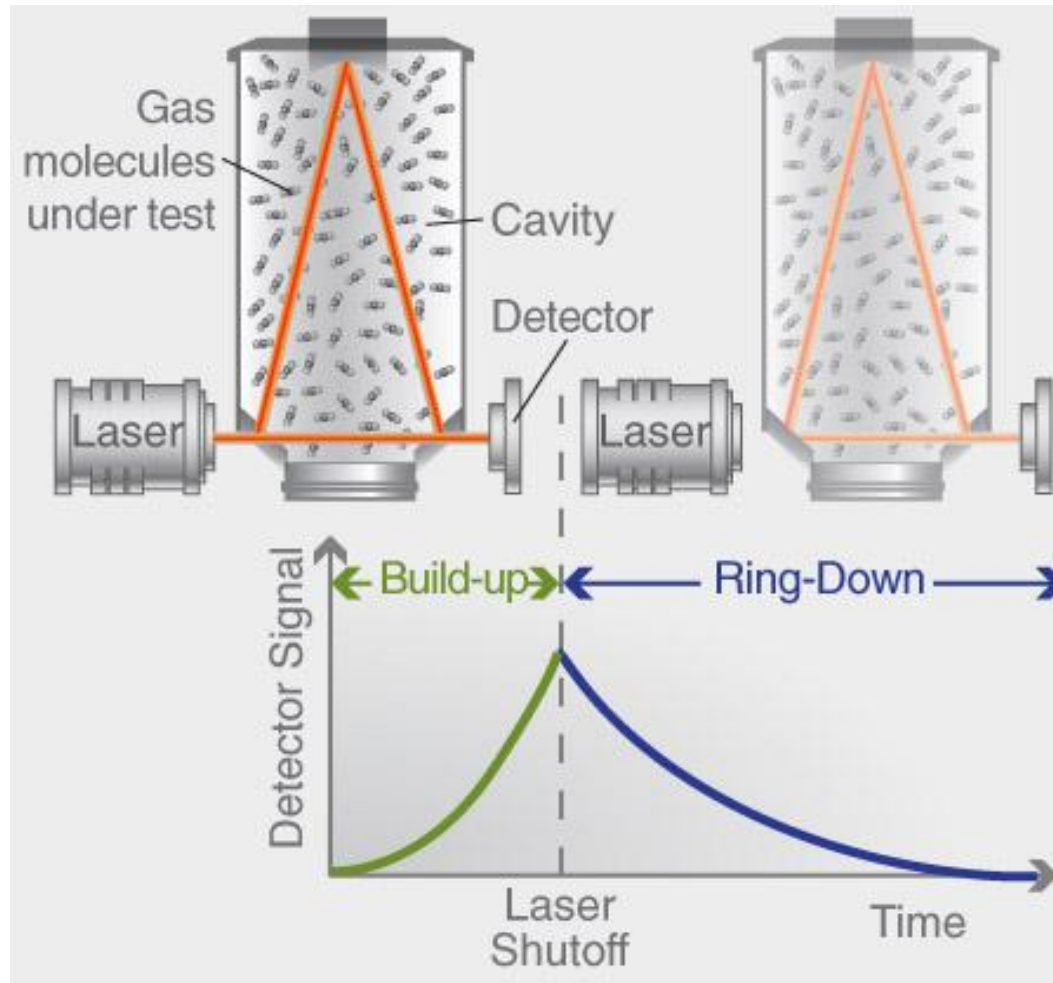
CRDS: tempo, non assorbanza

- Utilizza lo spettro di assorbimento unico della radiazione IR delle molecole in fase gassosa per quantificare le concentrazioni di H_2O , CO_2 , CH_4 , N_2O , NH_3 , etc.
- Misura il tasso di decadimento, piuttosto che l'assorbanza assoluta.

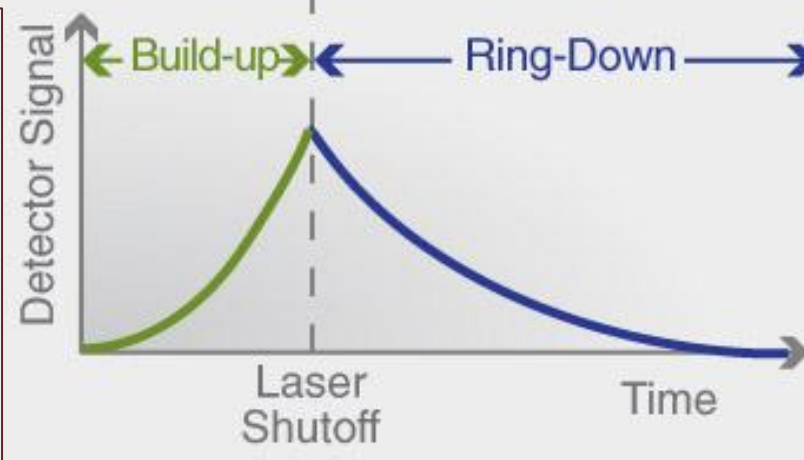
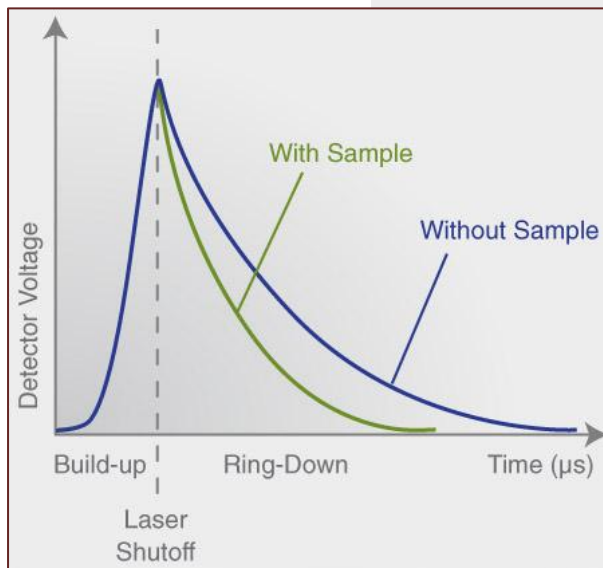
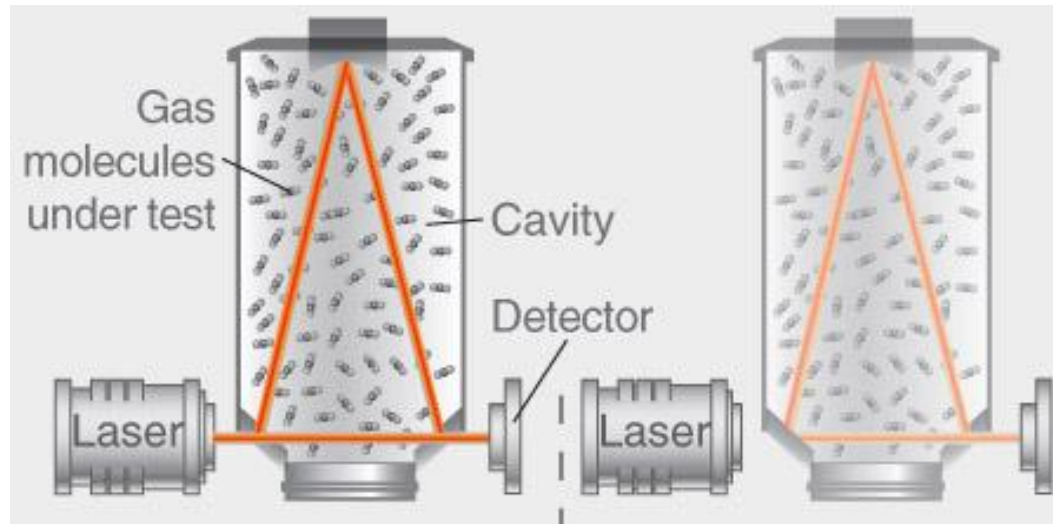


- Cavità ottica di 25 cm con 3 specchi
- Percorso ottico >10 km

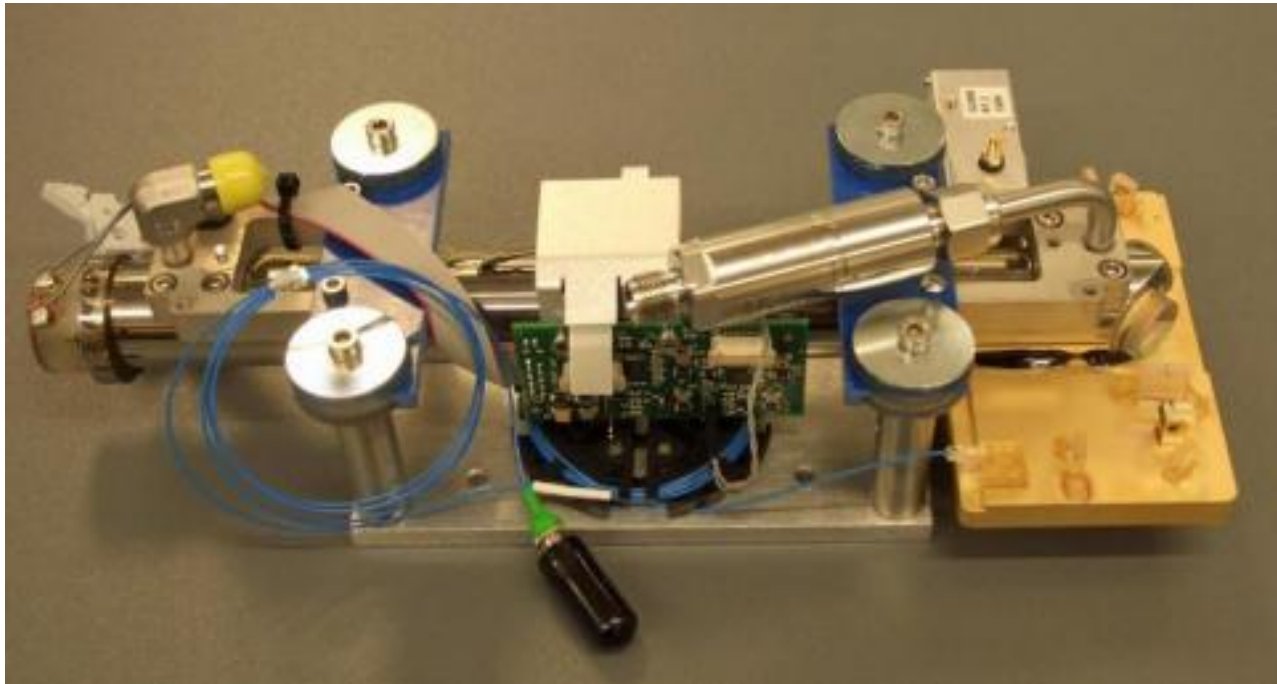
Spettroscopia laser CRDS



Spettroscopia laser CRDS



Spettroscopia laser CRDS



Spettroscopia laser CRDS

