

FRANCESCO BURRAGATO \*, FRANCESCO RONDELLI \*\*

## APPLICAZIONE DELLA CAMPIONATURA MEDIANTE MICROSONDA LASER ALL'ANALISI SPETTROGRAFICA DI ELEMENTI IN TRACCIA IN ROCCE SILICATICHE

RIASSUNTO. — Gli Autori descrivono un metodo analitico per la determinazione delle concentrazioni di cobalto e nichel contenuti allo stato di traccia in rocce a prevalente composizione silicatica mediante una microsonda laser. Vengono riportate le prove effettuate sulla riproducibilità dei prelevamenti eseguiti con la microsonda, le equazioni relative ad alcune rette di lavoro per cobalto e nichel ed una applicazione del metodo all'analisi di materiali meteoritici.

ABSTRACT. — The AA. carried out an analytical method for the determination of Ni and Co in P.P.M. on silicic rocks by laser microprobe. The tests and methods are used for the analysis of the olivines and piroxenes of some meteorites.

### Introduzione

Da alcuni anni microsonde laser sono adibite alla determinazione di elementi chimici contenuti allo stato di traccia in campioni metallografici e petrografici (A. C. ANDERSEN, 1973; L. H. AHRENS ed Al., 1961). Ci si limita in genere ad eseguire analisi semiquantitative poichè il prelevamento del campione risulta particolarmente dipendente da alcune proprietà fisiche della matrice quali il colore, l'opacità, la densità, il punto di fusione ed il grado di omogeneità e questo rende difficoltoso raggiungere un'accettabile riproducibilità delle analisi (CERRAI ed Al., 1967, 1968). Le difficoltà aumentano quando si passa ad analizzare minerali e rocce che in genere presentano in microaree, anche molto vicine, aspetti strutturali diversi (E. CERRAI e R. TRUCCO, 1968).

Si suggerisce qui di seguito una procedura risultata sufficientemente valida per la determinazione delle tracce di cobalto e nichel in materiali silicatici.

### Apparato strumentale

Si è utilizzata per questo studio una microsonda della « Jarrel-Ash » modello « MARK III » associata ad uno spettrografo della stessa ditta modello '75-150'. Lo

\* Istituto di Mineralogia, Università di Roma.

\*\* Istituto di Mineralogia, Università di Perugia.

schema di funzionamento della linea di analisi è il seguente: un microscopio mineralegico a luce riflessa o trasmessa permette di scegliere sul campione il campo che si desidera analizzare. Centratolo è possibile dirigervi un fascio di luce laser, proveniente direttamente dall'obbiettivo del microscopio, che agendo su una superficie di 50-100  $\mu\text{m}$  di diametro preleva 10-30  $\mu\text{g}$  di materiale e lo gassifica formando al di sopra del cratere prodotto una nube di plasma a 4000° K. Una coppia di elettrodi su cui è applicato un voltaggio di circa 3000 V provvede alla eccitazione elettronica. L'energia luminosa prodotta è collimata con un sistema di lenti cilindriche in quarzo sulla fenditura d'ingresso di uno spettrografo, di un metro di focale e buona luminosità. La registrazione dello spettro avviene su lastra piana, posta all'uscita dello spettrografo.

Le singole unità che costituiscono la microsonda laser sono:

A) Un generatore laser a barra vetro-neodimio con lunghezza d'onda predominante di 10,600 Å, policromatizzato di  $\pm 3\%$   $\lambda$ . Con eccitazione prodotta da due lampade allo xenon pilotate con 2500 V. Sistema di focalizzazione a cinque diaframmi ed attenuatore d'intensità al 50%. La densità di energia di picco della radiazione laser da 0,05 a 50 MW/cm<sup>2</sup> è variata da un regolatore a scatti a quattro posizioni. La durata dell'impulso circa 1 nsec, diametro del cratere di prelevamento variabile con le caratteristiche fisiche del bersaglio e in media 50-100  $\mu\text{m}$ .

B) Un microscopio metallografico, eventualmente modificabile a luce trasmessa con possibilità di effettuare osservazioni in luce polarizzata. Oltre ai normali obiettivi, il microscopio è corredato da un 4X e di un 7X con lenti in quarzo montate in aria atte alla focalizzazione del raggio laser.

C) Un sistema di eccitazione elettronica costituito da una coppia di elettrodi di grafite AGKSP angolati a 135° e posti a 2,5 mm al di sopra del punto di fuoco dell'obbiettivo. Il voltaggio è variabile tra 0-3000 V con regolatore a scatti, a tre posizioni, la capacità degli elettrodi è: 7 F, con uno start simultaneo tra generatore laser ed arco di eccitazione.

D) Uno spettrografo di focale ed apertura ottica  $f = 1 : 6,7$ . Due reticoli da 1180 righe/mm di 150 cm<sup>2</sup> di superficie da 3000 Å e 5000 Å. La risoluzione dello spettro è nell'intervallo 3000-3100 Å di 0,125 Å per una linea esposta ad una trasmittanza del 20%, e di 0,121 Å, per una linea esposta ad una trasmittanza del 60%. Esiste un corredo di filtri a sei passaggi in quarzo vaporizzato al rodio, il portalastra è di 4×10in.

E) Uno sviluppatore automatico termostato. Le lastre usate sono Kodak 103-0 e 103-F con strato antialo. Lo sviluppo usato è Kodak D-19.

E) Un microdensitometro a comparazione con lettura galvanometrica e registrazione su carta.

Le righe spettroscopiche utilizzate in questa nota sono per il Co 3453,505 Å ed Ni 3414,763 Å, la procedura analitica seguita è stata quella consigliata dall'A.S.T.M. (1971).

### Messa a punto del metodo di analisi

#### A) Riproducibilità dei prelevamenti

Nel tentativo di ottenere una matrice silicatica che offrisse un'adeguata riproducibilità dei prelevamenti si sono allestiti quattro standards nel modo seguente (CERRAI E. ed Al., 1968; WITHE A. B. ed Al, 1968):

1° standard: una sezione lucida di quarzite, lappata a quattro microns, abbastanza compatta ed omogenea;

2° standard: la stessa quarzite macinata sino ad una granulometria di 60 mesh e poi pasticcata a 50 T/cm<sup>2</sup>;

TABELLA I  
Prove di riproducibilità

standard n.	prelevamento n.	diametro cratere			profon. medio	volume prelevato	coef. di variazione
		min.	max.	medio			
I	1	24,8	37,4	31,1	41,2	7874,97	
	2	32,5	50,5	41,5	55,2	18711,64	
	3	42,0	56,4	49,2	64,4	31179,04	
	4	57,5	70,0	63,7	80,7	67668,39	71%
II	1	31,4	41,5	36,4	32,1	12626,17	
	2	22,7	38,1	30,4	35,3	7355,09	
	3	54,7	61,3	58,0	65,4	51080,08	
	4	39,2	43,3	41,2	40,0	18308,77	76%
III	1	44,7	68,7	56,7	81,4	47721,79	
	2	59,6	82,4	71,0	32,1	93700,65	
	3	38,9	39,2	39,0	66,5	15529,64	
	4	41,7	61,4	51,5	78,4	35759,32	59%
IV	1	35,7	38,7	37,2	40,5	13477,09	
	2	38,4	41,8	40,1	48,7	16881,10	
	3	33,4	36,7	35,0	41,4	11224,62	
	4	35,5	36,7	36,1	45,6	12623,61	15%

3° standard: la stessa quarzite macinata ad una granulometria di 170 mesh e poi pasticcata a 50 T/cm<sup>2</sup>;

4° standard: la stessa quarzite macinata sino ad una granulometria di 170 mesh e poi pasticcata a 25 T/cm<sup>2</sup>.

Su ciascun standard si sono eseguiti quattro prelevamenti con la microsonda ed in tabella n. I sono riportati per ogni prelevamento i diametri minimo, massimo e medio del cratere prodotto ed il volume del materiale prelevato. Sui volumi di prelevamento relativi ad ogni standard è calcolato il coefficiente di variazione (CERRAI E. ed Al., 1967).

TABELLA 2  
*Limite di rivelazione*

riga analitica osservata		prova 1° standards					prova 2° standards					prova 3° standards					prova 4° standards					prova 5° standards									
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Co	3453.505	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	-
Ni	3414.765	+	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	-

"+" = la concentrazione dell'elemento è registrabile.

"-" = la concentrazione dell'elemento non è registrabile.

TABELLA 3  
*Rette di lavoro per il cobalto*

elemento	standard n.	p.p.m.	intensità media + - err.stand.	coef. variazione	valore dev. calc. oss./calc.
Co	1	110	1,77 ± 0,35	11%	109 -0,9%
	2	80	1,60 ± 0,50	21%	80 -
	3	55	1,45 ± 0,55	23%	55 -
coefficiente di variazione medio = 18%					
retta di regressione (retta di lavoro) = P.P.M. = 171,98 I-194,64.					
Co	4	29	1,16 ± 0,15	8%	28 -3,5%
	5	18	0,88 ± 0,56	41%	18 -
	6	11	0,73 ± 0,17	15%	12 +8,3%
	7	5	0,58 ± 0,06	9%	7 +28,5%
	8	2	0,41 ± 0,35	51%	1 -50%
coefficiente di variazione medio = 29%					
retta di regressione (retta di lavoro) = P.P.M. = 36,52 I-14,10.					

### B) Limite di rivelazione

Sono stati preparati sei standards a matrice silicatica contenenti 0, 1, 5, 25, 50 e 100 p.p.m. di Ni e Co, aggiunti come ossidi. Ogni standard ha seguito una lunga ed accurata omogenizzazione ed è stato pasticciato (WITHEHEAD A. B. ed Al., loc. cit.).

Si è considerata sufficiente nella determinazione del limite inferiore di rivelazione, poter registrare per la riga analitica in esame, una intensità tale per cui valga la relazione:  $I_{\text{linea}}/I_{\text{fondo}} \geq 0,5$ .

Su ciascun standard si sono eseguite le seguenti registrazioni:

- 1°) semplice registrazione dello spettro;
- 2°) due registrazioni dello spettro sovrapposte;

TABELLA 4

*Rette di lavoro per il nichel*

elemento	standard n.	P.P.M.	intensità media + - err.stand.	coef. variazione	valore calcol.	dev. oss./calc.
Ni	9	1415	7,00 ± 2,82	23%	1410	-0,3%
	10	1125	5,80 ± 0,61	7%	1107	-1,6%
	11	1002	5,55 ± 0,64	7%	1045	+4,1%
	12	754	4,01 ± 0,99	18%	656	-14,9%
	13	504	3,71 ± 0,31	5%	580	+13,1%
coefficiente di variazione medio =12%						
retta di regressione (retta di lavoro) = P.P.M.=252,43 I - 356,15.						
Ni	14	337	3,82 ± 0,28	5%	341	+1,2%
	15	250	3,04 ± 0,63	15%	242	-3,3%
	16	127	2,15 ± 0,51	17%	130	+2,3%
	17	92	1,85 ± 0,18	6%	92	-
	18	63	1,76 ± 0,62	25%	80	+21,2%
coefficiente di variazione medio =14%						
retta di regressione (retta di lavoro) = P.P.M.=126,27 I -141,32.						
Ni	19	40	1,18 ± 0,16	9%	23	-73,9%
	20	19	1,13 ± 0,60	37%	21	+9,5%
	21	16	1,20 ± 0,63	33%	23	+17,4%
	22	7	0,97 ± 0,14	9%	17	+58,8%
	23	5	0,44 ± 0,31	40%	2	-150%
coefficiente di variazione medio =25%						
retta di regressione (retta di lavoro) = P.P.M.=27,95 I -10,11.						

3°) tre registrazioni dello spettro sovrapposte;

4°) due prelevamenti eseguiti con gli stessi elettrodi (metodo dell'arricchimento sugli elettrodi); il solo secondo spettro è stato registrato;

5°) tre prelevamenti eseguiti con gli stessi elettrodi; solo il terzo spettro è stato registrato.

In tabella n. 2, relativamente alle righe analitiche lette e per ciascuno dei cinque tipi di registrazione effettuati, sono indicati gli standards in cui l'analisi è risultata positiva. Si noti che la tecnica dell'arricchimento sugli elettrodi è più proficua di quella della registrazione multipla degli spettri. Infatti con la prima si riesce a registrare sino ad una parte per milione sia di cobalto che di nichel, mantenendo un fondo abbastanza basso ed uniforme, al contrario la seconda tecnica induce un considerevole aumento del fondo all'aumentare del numero degli spettri registrati.

### C) *Rette di lavoro*

Per la tracciatura delle rette di lavoro relative al cobalto ed al nichel si sono preparati 23 standards (otto per il cobalto e quindici per il nichel) mescolando in proporzioni opportune alcuni standards geochimici e precisamente: Granito GA, Granito GH, Sienite, Basalto BR, Biotite mica-Fe, Serpentino UBN, Diorite DRN. Le miscele sono state accuratamente omogenizzate e pasticate su supporto di acido borico ad una pressione di 25 T/cm<sup>2</sup>.

Nella tabella n. 3 relativa al cobalto ed in quella n. 4 relativa al nichel, sono riportati a fianco di ogni standard, la sua concentrazione in p.p.m., l'intensità della riga analitica letta mediata su quattro valori spettrali registrati, con il relativo errore standard ed il coefficiente di variazione (KOZIK M. ed Al., 1972; TREYTH W. J. ed Al., 1972). Inoltre per ogni gruppo di standards relativi alla stessa curva di lavoro, è riportato il coefficiente di variazione medio, la retta di regressione (retta di lavoro), le concentrazioni relative ai singoli standards calcolati da questa e le relative deviazioni percentuali.

### **Applicazione del metodo di analisi**

Il metodo analitico qui illustrato è stato applicato alla determinazione delle concentrazioni di cobalto e nichel in singoli cristalli di olivina e di pirosseno presenti in alcune meteoriti di tipo condritico. In tabella n. 5 sono riportati i dati analitici raccolti.

Su ogni sezione lucida di meteorite si sono individuate condrule con cristalli sufficientemente ampi da permettere prelievi con la microsonda sicuramente non inquinati da matrice e si sono eseguite prove di riproducibilità su entrambi i tipi di minerale. Si è registrato, in media un coefficiente di variazione del 54 % su serie di cinque volumi di prelevamento relativi a cristalli olivini appartenenti a condrule porfiriche dello stesso campione ed un valore di poco superiore, 56 %, su serie sempre di cinque volumi di prelevamento in cristalli pirossenici di condrule a struttura fibrosa raggiata.

È stato largamente usato il metodo dell'arricchimento sugli elettrodi per abbassare il limite di rivelazione dello strumento.

I dati riportati in tabella 5 saranno oggetto di un successivo studio; i dati disponibili dalla letteratura sono ridotti, al momento, per un utile confronto RALPH O. et Al. (1973).

### *Conclusioni*

Le prove effettuate indicano che è possibile usare una microsonda laser per l'analisi spettrografica di tracce di cobalto e nichel in materiali a prevalente composizione silicatica in alternativa ai classici metodi dell'arco e della scintilla. Inoltre su materiali non omogenei sono possibili analisi puntuali agendo con la microsonda direttamente sulla sezione lucida del campione. In questo caso però si dovrà tener conto dell'ef-

TABELLA 5

*Concentrazioni di Co e Ni in alcune meteoriti*

meteorite	classif.	olivine		pirosseni	
		Ni	Co	Ni	Co
Ashmore	H	9	3	5	1
		130	17	53	78
Cereseto	H-5	61	9	5	16
		94	16	30	13
Dimmitt	H-3	260	18	-	-
		148	74	-	-
		174	26	-	-
Gruver	H-6	171	54	-	-
		83	9	-	-
Guarena	H	260	47	180	6
		100	7	40	7
		-	-	90	3
		-	-	20	3
Plainview	H-5	153	13	-	-
		260	62	-	-
		197	23	-	-
		98	7	-	-
Trenzano	H-6	122	54	88	7
		98	62	32	7
		230	6	-	-
Girgenti	L-6	330	125	140	130
		-	-	200	34
		-	-	90	20

fetto « matrice » che inciderà sui dati analitici tanto più quanto più alta sarà l'incoerenza e l'inomogeneità del campione.

Si è inoltre notato che un unico prelevamento del campione non è in genere sufficiente a raggiungere i limiti inferiori di rivelazione dello strumento ed occorre eseguire arricchimenti sugli elettrodi di eccitazione. I coefficienti di variazione delle

intensità relative ai singoli standards sono una misura della precisione dello strumento relativamente al materiale analizzato. Per il cobalto i coefficienti di variazione variano da 8 % al 51 % e per il nichel dal 5 % al 40 %, valori molto prossimi a quelli raggiungibili con altre tecniche analitiche su materiali equivalenti; come pure gli scarti rilevati tra i valori di concentrazione osservati e quelli calcolati risultano tollerabili anche per le più basse concentrazioni.

## BIBLIOGRAFIA

- AHRENS L. H., TAYLOR S. R. (1961) - *Spectrochemical analysis*. Addison Wesley Publishing Comp. Inc. Massachusetts U.S.A..
- ANDERSEN A. C. (1973) - *Microprobe Analysis*. John Wiley & Sons, New York, U.S.A..
- ASTM COMMITTEE E-2 (1971) - *Methods for emission spectrochemical analysis*. American Society for testing and materials. Philadelphia, U.S.A..
- CERRAI E., TRUCCO R. (1967) - *Alcune esperienze sulla campionatura mediante laser applicata alla spettroscopia di emissione; determinazione di elementi, effetti della struttura dei materiali*. La Metal. Ital., 8, 615-620.
- CERRAI E., TRUCCO R. (1968) - *Laser microprobe sampling for qualitative analysis*. Energia Nucleare, 15, 342-344.
- CERRAI E., TRUCCO R. (1968) - *On the « matrix effect » in laser sampled spectrochemical analysis*. Energia Nucleare, 15, 581-587.
- GROVE E. L. (1971) - *Analytical emission spectroscopy - V. 1°*. Marcel-Dekker Inc., New York, U.S.A..
- KENNETH W. M., CARR P. W., TREYTH W. J., GLICK D. (1970) - *Effect of matrix material on laser induced elemental spectral emission*. Anal. Chemistry, 42, 1775-1779.
- KOZIK M., WORCHOL Y., ARCIMOWICZ B. (1972) - *The correlation of individual results in laser microanalysis applied to histological slices*. Histochem., 30, 289-295.
- RALLPH O., ALLEN JR., MASON B. (1973) - *Minor and trace elements in some meteoritic minerals*. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 1435-1456.
- TREYTL W. J., OREMBERG J. B., KENNETH W. M., SOFFIER A. J., GLICK D. (1972) - *Detection limits in analysis of metals in biological materials by laser microprobe optical emission spectrometry*. Anal. Chemistry, 44, 1903-1904.
- TRUCCO R. (1968) - *A laser microprobe for spectrographic analysis*. Energia Nucleare, 15, 277-281.
- WHITEHEAD A. B., HEADY H. H. (1968) - *Laser spark excitation of homogeneous powdered materials*. Applied Spectroscopy, 22, 7-12.