

AMBROGIO MAZZUCOTELLI \*, ROBERTO FRACHE \*\*

## IMPORTANZA DELLA SEPARAZIONE PER CROMATOGRAFIA A SCAMBIO IONICO NELL'ANALISI DEGLI ELEMENTI MAGGIORI, MINORI E TRACCE NELLE ROCCE SILICATICHE

**RIASSUNTO.** — Viene posto in evidenza, come nelle analisi dei vari elementi di interesse geochimico, le determinazioni siano disturbate da numerose interazioni che, specialmente nel caso delle tracce, impediscono una corretta e facile valutazione dei dati. Ciò avviene anche impiegando tecniche analitiche molto diverse tra loro come ad es. la spettrofotometria classica, l'assorbimento atomico e l'attivazione neutronica. La separazione dei vari elementi per mezzo della cromatografia a scambio ionico si presenta come uno dei metodi più efficaci e di più largo impiego per superare tali difficoltà.

**ABSTRACT.** — It is stressed that the determinations of elements of geochemical interest suffer from some kinds of interactions that trouble the data evaluation. Such a difficulty is particularly strong when trace amounts are analysed. The interactions are present even if different analytical techniques such as optical spectrophotometry, atomic absorption spectrophotometry and neutron activation analysis are used. The separation of the elements by ion-exchange chromatography appears as the best method to overcome the above cited difficulties.

### Introduzione

Nelle analisi di elementi aventi interesse geochimico, è molto importante standardizzare i metodi analitici in modo da esprimere il contenuto dei campioni di rocce e minerali in modo assoluto. Ovvero è molto importante garantire un dato il più possibile esente da errori dovuti ad interferenze di natura chimica e fisica.

Le tecniche adoperate per le analisi geochimiche sono svariate e comprendono quasi tutti i metodi analitici della chimica analitica inorganica. Tali tecniche differiscono tra loro, da un lato per le loro caratteristiche tecniche (sensibilità, riproducibilità, selettività ecc.), dall'altro per le loro caratteristiche economiche, ossia per il loro più o meno elevato prezzo. Comunque, tra le tecniche più usate nei nostri laboratori, abbiamo la spettrofotometria classica (basata su metodi colorimetrici), la spettrofotometria in assorbimento atomico e l'analisi in attivazione neutronica. Le prime due sono tra le tecniche più diffuse tanto da poter essere annoverate

\* Istituto di Petrografia dell'Università di Genova.

\*\* Istituto di Chimica Generale ed Inorganica dell'Università di Genova.

tra non molto, tra i metodi classici di analisi; la terza (l'attivazione) è senz'altro uno dei metodi analitici più importanti per selettività e sensibilità, ma senz'altro uno dei più costosi e difficilmente reperibili a causa anche delle particolari caratteristiche delle infrastrutture occorrenti per una corretta gestione dell'impianto: inquinamento radioattivo con relativi problemi di smaltimento delle scorie, particolare addestramento del personale, particolari misure di profilassi ecc..

Tuttavia, nonostante le diverse ed a volte eccezionali caratteristiche di questi metodi analitici, le varie determinazioni condotte sui singoli elementi, sono quasi sempre disturbate dalle varie interferenze che esistono tra gli atomi degli elementi componenti una matrice complessa come quella delle rocce silicatiche. Tale inconveniente è molto più sentito tanto più è bassa la concentrazione dell'elemento esaminato: infatti le maggiori difficoltà si riscontrano nelle determinazioni degli elementi in tracce. Tali inconvenienti sono stati superati da molti autori mediante separazioni condotte su resine a scambio ionico (AHRENS et Al., 1963; MAYNES, 1965; STRELOW et Al., 1974; NAKAMURA, 1974; MAZZUCOTELLI et Al., 1976 a).

Per illustrare tali concetti, dopo una breve esposizione sulla tecnica della separazione a scambio ionico, illustreremo alcuni casi pratici di elementi soggetti ad interferenze da parte della matrice e delle particolari separazioni adottate per superare tali inconvenienti.

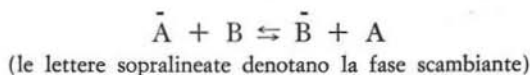
### **Il processo dello scambio ionico**

I fenomeni di scambio ionico sono stati osservati sino dalla prima metà del XIX secolo, ma il loro significato pratico non è stato immediatamente notato; si è quindi dovuto attendere sino alla prima metà del XX secolo per giungere ad una approfondita conoscenza degli scambiatori di ioni, sia sintetici che naturali. A quell'epoca erano stati trovati o sintetizzati un certo numero di minerali relativamente puri come zeoliti ed argille, che mostravano caratteristiche di scambio ionico. Tali scambiatori venivano, e vengono, comunemente usati per il trattamento delle acque. Purtroppo il loro uso è limitato agli ambienti praticamente neutri in quanto sono instabili in soluzioni acide od alcaline. Per conseguenza tali allumino-silicati sono di scarso interesse nelle separazioni analitiche degli ioni metallici. Nel 1935, ADAMS e HOLMES posero le basi per un enorme sviluppo nel campo dello scambio ionico, concependo un prodotto sintetico di scambio basato su resine fenolformaldeidiche insolubili. Essi partirono dal presupposto che gli ossidrili fenolici non interessati nella condensazione del fenolo con la formaldeide avrebbero dovuto avere la capacità di ionizzarsi, favorendo così la possibilità di uno scambio di cationi.

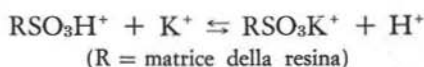
In questi ultimi anni sono state prodotte ed utilizzate resine non fenoliche capaci sia di scambio cationico che anionico, che hanno come matrice polistirolo a legami incrociati (cross-linked) e mostrano una stabilità superiore a quella delle resine derivate dal fenolo. Tali resine vengono prodotte per polimerizzazione sotto

forma di minuscole sfere aventi differenti granulometriche. Il loro formato ed il loro differente cross-linking possono giocare un ruolo importante nelle varie separazioni.

Il processo dello scambio ionico consiste nello scambio che avviene tra uno ione attivo della resina ed uno ione, avente la medesima carica, della soluzione. Se una resina contenente A ioni scambiabili viene posta a contatto con una soluzione contenente B ioni scambiabili, si può raffigurare l'equilibrio:



Un esempio pratico di tale situazione è lo scambio di uno ione idrogeno di una resina fortemente acida (es. Dowex 50) con uno ione potassio:



Lo scambio ionico è un processo reversibile per cui, come nel caso illustrato, lo ione idrogeno (ossia l'acido) può sostituire il potassio che era stato fissato dalla resina: si ha una eluzione.

Un importantissimo parametro è costituito dalla selettività della resina. La selettività dipende dalla carica dello ione che deve essere adsorbito, dal suo formato e dalla sua polarizzabilità; da parte della resina bisogna invece considerare la natura chimica del suo gruppo funzionale (acido, ammonico, anionico ecc.) e il suo cross-linking. In generale, perchè lo scambio ionico sia efficace, occorre che l'affinità dello ione per la resina sia notevolmente più grande di quella dello ione che si trova già assorbito.

Per una buona descrizione degli equilibri a scambio ionico è importante definire il cosiddetto coefficiente di distribuzione. Esso è definito come il rapporto tra la quantità di metallo fissato da un grammo di resina asciutta e la quantità di metallo rimasta in un ml di soluzione dopo aver raggiunto l'equilibrio. Il coefficiente di distribuzione è di enorme importanza pratica; esso viene determinato sperimentalmente in tal modo: una quantità nota di elemento, disciolta in una quantità nota di solvente, viene agitata insieme ad una quantità nota di resina. Dopo filtrazione, l'elemento viene analizzato nelle acque di lavaggio con il metodo ritenuto più opportuno. Conoscendo il coefficiente (Kd) di distribuzione è possibile prevedere dopo quanto eluente, avente una certa concentrazione, inizierà a scendere dalla colonna un certo elemento; a tal scopo è indispensabile conoscere la quantità di resina asciutta impiegata per l'allestimento della colonna. Ad es. se il Kd del mercurio è 4700 in HNO<sub>3</sub> 0,1 N, 121 in HNO<sub>3</sub> 0,5 N e 5,9 in HNO<sub>3</sub> 5 N, e se immaginiamo di aver allestito una colonna con 10 g di resina secca, dedurremo che, a causa della relazione:

$$V = Kd \cdot g$$

dove: V = Volume di eluente in ml;  
 Kd = Coefficiente di distribuzione;  
 g = Quantità di resina asciutta;

con  $\text{HNO}_3$  0,1 N il mercurio eluirà con 47000 ml, con  $\text{HNO}_3$  0,5 N eluirà dopo 1210 ml e con  $\text{HNO}_3$  5 N dopo 59 ml: ossia mentre con le prime due concentrazioni non esiste praticamente eluizione, con l'acido 5 N il mercurio esce dalla colonna.

Sfruttando opportunamente tali coefficienti è possibile condurre una separazione tra due ioni aventi un opportuno Kd.

Per rimanere allo stesso esempio, noteremo come passando  $\text{HNO}_3$  0,5 N non si abbia eluizione di mercurio, ma si avrà ovviamente eluizione di quegli elementi che in tale acido hanno un Kd sufficientemente basso, come argento (35) o tallio (41), mentre il mercurio potrà essere comodamente eluito in seguito (STRELOW, 1961).

### Esempi di determinazioni di elementi soggetti ad interferenze

#### *Determinazione colorimetrica di tracce di Nb, Y e Zr*

La determinazione di queste tracce, molto importante per la caratterizzazione dei basalti (PEARCE e CANN, 1973; FLOYD e WINCHESTER, 1975) viene condotta mediante metodi colorimetrici, dato che con altre tecniche (come l'assorbimento atomico) non si raggiungono le sensibilità volute.

I metodi colorimetrici adottati, si basano sullo sviluppo di una colorazione viola tra lo zirconio e l'arancio di xilenolo (CHENG, 1963) e di analoghe colorazioni tra il niobio e il piridilazoresorcinolo (PAR) (WOOD e JONES, 1968; GIBALO, 1971) e tra l'yttrio e l'arsenazo III (RYABCHIKOV e RYABUKHIN, 1970).

Lo zirconio subisce le interferenze del ferro, titanio e niobio; mentre elementi che hanno le medesime reazioni del niobio con il PAR sono: sempre il ferro, titanio e lo zirconio.

Da parte sua l'yttrio subisce le interferenze di tutto il gruppo delle terre rare e del calcio.

Appare quindi evidente la necessità di separare tali elementi dai loro interferenti. Tale procedura è stata applicata nei nostri laboratori per una caratterizzazione delle prasiniti (da un punto di vista geochimico) dell'unità Voltri-Rossiglione (Gruppo di Voltri) (MAZZUCOTELLI et Al., 1976 b).

Lo schema adottato per la separazione è il seguente: il campione di roccia viene fuso in crogiolo di nichel, con perossido di sodio e ripreso con una soluzione 0,6 M HCl - 0,15%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La soluzione così ottenuta, viene fatta passare attraverso una colonna di vetro del diametro di circa due centimetri e mezzo, e riempita fino ad una altezza di circa 18 cm, con resina cationica di tipo Dowex 50×8, avente forma acida forte ed una granulometria compresa tra i 200 e i 400 mesh. Il niobio, che forma un anione del tipo  $(\text{NbO}_2(\text{O}_2)_2)^-$ , non viene ritenuto dalla resina ed è

completamente eluito assieme al fosforo, che a sua volta è presente sotto forma di ione  $\text{PO}_4^{3-}$ . Questi due elementi (poichè anche il fosforo viene impiegato nella suddetta caratterizzazione) vengono determinati colorimetricamente con PAR e con il metodo al bleu di molibdeno. Successivamente viene fatta passare, attraverso una colonna, una soluzione di  $\text{HCl}$  3 M - 20 % EtOH (alcol etilico) con la quale vengono eluiti ferro e titanio ed il resto della matrice silicatica (Ca, Mg, Na, K, Al, Sr etc.). In tale frazione può essere determinato il titanio con il tradizionale metodo al TIRON. A questo punto sono rimasti in colonna zirconio, yttrio e le terre rare. Dopo un lavaggio con  $\text{H}_2\text{O}$  fino a scomparsa della reazione acida, lo zirconio viene eluito (assieme all'eventuale scandio) con 100 ml di acido ossalico 0,1 M. L'yttrio e le terre rare necessitano di una separazione più raffinata, che non può essere condotta sulla colonna usata per le operazioni descritte. Allo scopo il gruppo Y+REE viene completamente eluito con  $\text{HCl}$  6 M, concentrato e ripreso con una soluzione di acido DL-2-idrossibutirrico (DL-2-HBA). La nuova soluzione viene adsorbita su microcolonne (diametro 7 mm e altezza 60 mm) di resina Dowex 50×4 (quindi con diverso cross-linking) avente forma ammoniacale e granulometria uguale alla precedente. Per mezzo di tre successive soluzioni con DL-2-HBA a diversa molarità, si opera la separazione tra: terre rare pesanti, yttrio e terre rare leggere. La determinazione di yttrio viene condotta, come accennato, con arsenazo III. Per maggiori dettagli sulla separazione e per una completa bibliografia vedere il lavoro di MAZZUCOTELLI et Al. (1976 c).

#### *Determinazione in assorbimento atomico del bario*

L'assorbimento atomico del bario è sottoposto a numerose interazioni da parte degli elementi della matrice, che agiscono sul bario, innalzandone od abbassandone l'assorbimento, o interferiscono direttamente tra di loro trasferendo sul bario la risultante complessa di tali interazioni. Tali interferenze sono presenti sia nel sistema di campionamento a fiamma (protossido di azoto-acetilene) sia senza fiamma (del tipo fornace di grafite di L'Vov) (FRACHE e MAZZUCOTELLI, 1976; CIONI et Al., 1976 a, b).

Nella fiamma, quantità crescenti di calcio e metalli alcalini, esaltano enormemente il meccanismo di assorbimento atomico del bario, mentre l'alluminio, avendo una forte influenza depressiva su tali metalli, non consente di poter prevedere l'entità di tale incremento. Nel sistema « flameless » si ha un comportamento analogo al precedente, con la differenza che l'influenza del calcio, a seconda che la soluzione in cui è disciolto il bario sia nitrica o cloridrica, può essere fortemente depressiva o fortemente esaltante. La separazione del bario da tutti questi elementi si pone quindi come l'unico rimedio per effettuare una corretta determinazione. Tale separazione viene condotta nel seguente modo: dopo un attacco acido combinato con  $\text{HF} - \text{HClO}_4 - \text{HCl}$ , la soluzione (0,6 M in  $\text{HCl}$ ) viene fatta passare attraverso una colonna di resina Dowex 50×8 analoga a quella descritta nel paragrafo precedente. Anche la separazione viene condotta in modo analogo: il bario si trova infatti nella

frazione che contiene l'yttrio e le terre rare, che non hanno alcuna influenza (almeno nelle loro usuali concentrazioni a livello di poche ppm) sull'assorbimento atomico del bario. Anche lo zirconio non presenta interferenze sul Ba, per cui la precedente separazione risulta molto abbreviata: dopo l'eliminazione della matrice con HCl 3 M - 20 % EtOH, vengono direttamente eluiti gli ioni rimasti in colonna con HCl 6 M e viene eseguita la determinazione del bario.

#### *Determinazione delle terre rare per analisi in attivazione neutronica*

La complessità della matrice delle rocce e dei minerali limita l'utilizzazione dell'analisi in attivazione neutronica nella sua forma strumentale qualora siano necessarie una grande sensibilità ed una grande precisione. È particolarmente difficile evitare le interferenze dirette di isotopi aventi radiazioni gamma della stessa energia o di energie molto vicine. La determinazione delle REE nelle rocce è disturbata da elementi troppo abbondanti (ferro) o anche da elementi relativamente poco abbondanti (scandio) ma di forte sezione efficace. Per evitare tali disturbi, certi autori (JORON, 1974) irradiano la polvere del campione entro navicelle di cadmio. Il cadmio ha infatti la proprietà di assorbire i neutroni termici. In effetti, la sua sezione efficace di cattura è molto elevata. È dunque utile l'uso di contenitori di tale materiale, per sopprimere la parte termica del flusso neutronico del reattore. Purtroppo nel dosaggio dei lantanidi, che hanno sezioni efficaci di cattura dei neutroni termici elevate, la perdita di sensibilità dovuta all'irradiazione sotto cadmio è molto elevata. Inoltre i lantanidi producono uno spettro gamma molto complesso con diverse energie simili tra loro.

Abbiamo citato in precedenza (Zr, Y e Nb colorimetrici) come durante l'eluzione con HCl 3 M - 20 % EtOH vada via la matrice (tra cui il ferro) e come lo scandio venga eluito assieme allo zirconio con acido ossalico 0,1 M. Per cui basterà raccogliere le terre rare e sottoporle ad irradiazione nella loro forma di soluzione acida (MELONI et Al., 1976). Oppure, per evitare il pericolo di interazioni tra i lantanidi si potranno dividere in due gruppi (REE pesanti - REE leggere) come abbiamo citato nella separazione dell'yttrio con DL-2-HBA.

#### *Determinazione di 19 ioni di elementi maggiori, minori e tracce*

La determinazione sequenziale di un numero elevato di ioni di interesse comune, oppure di elementi in tracce, è un argomento a cui sono interessati diversi autori (STRELOW et Al., 1974; MAZZUCOTELLI et Al., 1976 a; FRACHE et Al., 1976).

In uno degli schemi messi a punto nei nostri laboratori è possibile la separazione fino a 19 ioni tra elementi maggiori, minori e tracce. Gli elementi che vengono separati su due diverse colonne (una cationica con Dowex 50×8, fortemente acida, ed una anionica Dowex 1×8, forma Cl<sup>-</sup>) sono: Mn, Cu, Co, Zr, Fe, Nb, Zn, P, Li, V, Na, K, Ti, Mg, Ni, Ca, Sr, Al, Ba.

Tutti questi elementi sono separati mediante soluzioni di HCl a diversa molarità, in frazioni contenenti o lo ione singolo o un massimo di due ioni sicuramente non interferenti.



Un'ampia trattazione della separazione occuperebbe una quantità eccessiva di spazio, per cui rimandiamo al lavoro già citato in bibliografia.

### Conclusioni

Riteniamo che la separazione mediante scambio ionico, oltre che a costituire un valido rimedio per il superamento di molte difficoltà analitiche, possa rivelarsi molto utile anche in caso di « routine ». Un opportuno coordinamento delle varie fasi consente di esaurire un numero anche elevato di determinazioni. I risultati ottenuti dovrebbero fornire garanzie abbastanza elevate in quanto ottenuti in condizioni « ideali », ossia senza i disturbi arrecati da matrici complesse e fastidiose come quelle silicatiche.

### BIBLIOGRAFIA

- AHRENS L.H., EDGE R.A., BROOKS R.R. (1963) - *Investigations on the development of a scheme of silicate analysis based principally on spectrographic and ion-exchange techniques*. Anal. Chim. Acta, 28, 551-574.
- CHENG K.L. (1963) - *Determination of zirconium and hafnium with xylenol orange and methylthymol blue*. Anal. Chim. Acta, 28, 41-43.
- CIONI R., MAZZUCOTELLI A., OTTONELLO G. (1976 a) - *Matrix effects in the flameless atomic absorption determination of trace amounts of barium in silicates*. Anal. Chim. Acta, 82, 415-420.
- CIONI R., MAZZUCOTELLI A., OTTONELLO G. (1976 b) - *Interference effects in the determination of barium in silicates by flame atomic-absorption spectrophotometry*. Analyst, 101, 956-960.
- MAZZUCOTELLI A., FRACHE R., DADONE A., BAFFI F. (1976 a) - *Ion-exchange separation and atomic-absorption determination of fifteen major, minor and trace elements in silicates*. Talanta, 23, 879-882.
- MAZZUCOTELLI A., MESSIGA B., PICCARDO G.B. (1976 b) - *Caratteristiche petrografiche e geochemiche delle prasinitis dell'unità Voltri-Rossiglione (Gruppo di Voltri)*. Ofioliti, 2, 255-278.
- MAZZUCOTELLI A., FRACHE R., DADONE A., BAFFI F. (1976 c) - *A scheme for the ion-exchange separation and determination of elements used for geochemical characterizations: analysis of trace amounts of chromium, phosphorus, niobium, titanium, zirconium and yttrium*. Ofioliti, 3, 417-430.
- FLOYD P.A., WINCHESTER J.A. (1975) - *Magma type and tectonic setting discrimination using immobile elements*. Earth Planet. Sci. Lett., 27, 211-218.
- FRACHE R., MAZZUCOTELLI A. (1976) - *Determinations of trace amounts of barium in silicate rocks and minerals by ion-exchange chromatography and atomic-absorption spectrophotometry*. Talanta, 23, 389-391.
- FRACHE R., MAZZUCOTELLI A., DADONE A., BAFFI F. (1976) - *Analisi di elementi maggiori, minori ed in tracce nei silicati mediante separazione per scambio ionico e spettrofotometria di assorbimento atomico*. Atti Conv. Metodologie Analitiche Avanzate, Roma.
- GIBALO I.M. (1971) - *Analytical chemistry of niobium and tantalum*. Israel Program for Scientific Translation.

- JORON J.L. (1974) - *Contribution à l'analyse des éléments en traces dans les roches et les minéraux par activation neutronique. Application à la caractérisation d'objets archéologiques*. These, 3<sup>e</sup> cycle, Université de Paris-Sud, centre d'Orsay.
- MAYNES A.D. (1965) - *A procedure for silicate rock analysis based on ion-exchange and complex ion formation*. Anal. Chim. Acta, 32, 211.
- MELONI S., ODDONE M., CIONI R., FRACHE R., MAZZUCOTELLI A., OTTONELLO G. (1976) - *Methods of ion-exchange separation of trace amounts of REE in neutron activation analysis*. (Lavoro in preparazione).
- NAKAMURA N. (1974) - *Determinations of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites*. Geochim. Cosmochim. Acta, 38, 757-775.
- PEARCE J.A., CANN J.R. (1973) - *Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses*. Earth Planet. Sci. Lett., 19, 290-300.
- RYABCHIKOV D.J., RYABUKHIN V.A. (1970) - *Analytical chemistry of yttrium and lanthanide elements*. Israel Program for Scientific Translation.
- STRELOW F.W.E. (1961) - *Some equilibrium distribution coefficient values for cations in nitric, sulphuric and hydrochloric acid using AG sulphonated polystyrene resins*. J. S. Afr. Chem. Inst., 14, 51-57.
- STRELOW F.W.E., LIEBENBERG C.J., VICTOR A.H. (1974) - *Accurate determination of ten major and minor elements in silicate rocks based on separation by cation exchange chromatography on a single column*. Anal. Chem., 46, 1409.
- WOOD D.F., JONES J.T. (1968) - *Spectrophotometric determination of niobium in zirconium, titanium and other metals with 4-(2-pyridylazo) resorcinol*. Analyst, 93, 131-141.