

ELIO MATTEUCCI*

CONFRONTO TRA LE EFFICIENZE DI DIVERSI PROCEDIMENTI DI CALIBRAZIONE DIRETTA, NELL'ANALISI SPETTROGRAFICA DI MASSA CON SORGENTE A SCINTILLA DI ROCCE**

RIASSUNTO. — La calibrazione delle lastre, utilizzate per l'analisi spettrografica di massa con sorgente a scintilla di rocce, pone alcuni problemi al fine di ottenere una serie multi-elementare di risultati dotati di affidabilità geochimica. Tra di essi, alcuni sono preminenti e sono relativi:

- 1) al modo di misurare le linee;
- 2) alla scelta dell'elemento cui riferire la curva di calibrazione;
- 3) alla funzione della misura della linea da adottarsi per il tracciamento dei diagrammi $f(H_p) / \log E$.

Sono stati istituiti confronti tra i diversi modi di operare ai fini di risolvere, con i migliori risultati, ognuno dei tre problemi, nel caso di lastre ottenute con particolari accorgimenti metodologici, quali il metodo dell'alternanza degli spettri del campione e dello standard esterno e la limitazione dell'ampiezza del campo di esposizioni di ogni lastra. Si è concluso che sono preferibili:

- 1) misure delle linee e del fondo che abbiano origine dal « fondo bianco »;
- 2) curve di calibrazione secondo il metodo di CHURCHILL « proprie » di ogni elemento;
- 3) diagrammazione secondo $f(H_p) = \log (I_p - I_f)$.

Al fine di confermare l'opportunità di calibrare ogni linea secondo la « curva propria », sono state esaminate le « curve preliminari » relative: α) alla stessa coppia di isotopi su diverse lastre appartenenti sia ad uguale che a diversa partita; β) a coppie diverse di isotopi sia sulla stessa che su differenti lastre. Le conclusioni di tale indagine confermano l'assunto.

Connesse al tracciamento di « curve proprie » per ogni elemento, vi sono però difficoltà intrinseche del metodo di CHURCHILL, nella sua versione d'uso in spettrografia di massa con sorgente a scintilla, quali:

- A) validità del metodo solo per coppie di isotopi il cui rapporto di abbondanza sia compreso, al limite, tra 1,2 ÷ 1,5 e 3;
- B) impossibilità di realizzazione per gli elementi naturalmente o praticamente monoisotopici.

Lo studio comparativo è stato spinto oltre, al fine di superare le limitazioni di cui soffre il metodo. A ciò sono stati sperimentati, con buoni risultati, alcuni accorgimenti per il tracciamento delle « curve preliminari » relative ad elementi monoisotopici: a) si è adottato il confronto tra linee dello stesso isotopo relative agli spettri delle due rocce; b) si è praticato il confronto tra linee vicine di isotopi appartenenti ad elementi diversi, in ciascuna delle due rocce.

Infine, sia per utilizzare le curve preliminari di cui sopra, sia per tradurre in curve di calibrazione quelle relative a coppie di isotopi dello stesso elemento ed aventi rapporto delle abbondanze elevato, si è ammesso, per ora empiricamente, di poter assegnare, nel calcolo della intensità ionica a mezzo della funzione $\log 10 a^x$, un valore arbitrario ad a , tale che il tratto lineare della curva di calibrazione risulti formare un angolo di 45° con l'asse delle ascisse.

* Istituto di Giacimenti minerali e Geologia applicata del Politecnico di Torino.

** La ricerca è stata finanziata dal C.N.R. nell'ambito del contributo assegnato all'autore (n. 70.02230.05).

ABSTRACT. — Calibration of plates used in s.s.m.s. of rocks analysis gives some problems to gain a multielement series of results endowed with geochemical reliability. The main of those are connected with:

- 1) the lines measure criteria;
- 2) the choice of reference element for the calibration curve;
- 3) the line weight function to choice for the plotting of $f(H_p)$ versus $\log E$ diagrams.

Comparisons between the results obtained by several direct calibration processes are operated to resolve for the best the proposed three problems. The used plates were exposed with some metodological devices: a) sample and external standard alternating exposure technique; b) amplitude limitation of exposition range of the plates.

The experience indicates to prefer:

- 1) lines and background weights from the « white background »;
- 2) calibration curves (obtained by CHURCHILL method) « proper » for each element;
- 3) plotting of $f(H_p)$ as $\log (I_p - I_f)$.

To confirm the necessity to calibrate each line in conformity of the « proper curve », the « preliminary curves » referred to: α) the same couple of isotopes on several plates coming out from the same and from different batches; β) different isotopes couples on the same and different plates; are compared. The conclusion of this experiences confirm the thesis.

The CHURCHILL method (s.s.m.s. application) for « proper curves » of each element plotting makes some difficulty:

- A) ability of the method is restricted to isotopes couples wich abundance ratio is included between $1.2 \div 1.5$ and 3;
- B) the method is not applicable for « naturally » or « pratically » monoisotopic elements.

The comparison research is overgone to bypass the method's limitations. Several devices for plotting of « preliminary curves » of monoisotopic elements are introduced with good results:

- a) comparison between lines of the same isotope coming from spectra of two different rocks;
- b) comparison between neighbouring lines of isotopes of different elements for each of two rocks.

Ending in reference to point A, a and b , is stated, empirically, to give an arbitrary value to a computing the ionic intensity by means of the $\log 10 a^x$ function. This arbitrary value is opportunely selected to make the linear stroke of the calibration curve, plotting a 45° angle versus x' axis.

RÉSUMÉ. — Le calibrage des plaques employées dans l'analyse de roches par spectrographie de masse à étincelle pose certains problèmes dans le but d'obtenir une serie multiélémentaire de resultats doués de fidélité geochimique. Quelques-uns de ces problèmes sont prééminents et se rapportent:

- 1) à la façon de mesurer les raies;
- 2) au choix de l'élément auquel rapporter la courbe de calibrage;
- 3) à la fonction de la mesure de la raie qu'il faut employer pour tracer les diagrammes $f(H_p) / \log E$.

Des comparaisons ont été établies entre différents procédé, dans le but del résoudre, avec les meilleurs résultats, chacun de ces trois problèmes, das le cas de plaques obtenues: avec la méthode des expositions alternées de l'échantillon et de l'étalon externe; et par la limitation de l'amplitude du champs d'exposition de chacune des plaques. On a conclu qu'il vaut mieux se servir de:

- 1) mesures des raies et du fond qui aient son origine a partir du « fond blanc »;
- 2) courbes de calibrage suivant la méthode de CHURCHILL « propres » de chaque élément;
- 3) diagrammes où $f(H_p) = \log (I_p - I_f)$.

Dans le but de confirmer la convenance de calibrer chaque raie selon la « courbe propre » on a examiné les « courbes préliminaires » se rapportant: α) à la même couple d'isotopes sur plusieurs plaques appartenent soit au même lot, soit à différent lots; β) à différentes couples d'isotopes soit sur la même soit sur différentes plaques. Les conclusion de cette recherche prouvent la thèse.

Le tracement de « courbes propres » pour chaque élément entraîne des difficultes liées à la méthode de CHURCHILL dans son application à la spectrographie de masse à étincelle, c'est-à-dire:

- A) que cette méthode est valable seulement pour couples d'isotopes, dont le rapport d'abondance est compris entre $1,2 \div 1,5$ et 3;
- B) que le tracement est impossible pour les éléments qui sont « naturellement » ou « pratiquement » monoisotopiques.

L'étude comparative est poursuivie, dans le but de franchir les limites de la méthode. On a expérimenté, avec de bons résultats, certains choix pour tracer les « courbes préliminaires » relatives aux éléments monoisotopiques, en comparant: *a*) les raies du même isotope relatives aux spectres des deux roches; *b*) des raies voisines d'isotopes qui appartiennent à différents éléments, dans chacune des deux roches.

Enfin, soit pour utiliser les courbes préliminaires ci-dessus, soit pour réussir à tracer les courbes de calibrage même dans les cas où les rapports d'abondance sont élevés, on a attribué empiriquement, dans le calcul de l'intensité ionique par la fonction $\log 10 a^n$, une valeur arbitraire à *a*, telle que la partie rectiligne de la courbe de calibrage ait une pente de 45° .

Premessa

Le determinazioni di elementi in traccia nelle rocce, per poter essere utilizzate a scopi geochimici, debbono essere caratterizzate da limiti di errore esigui. L'esecuzione delle analisi spettrografiche di massa con sorgente a scintilla richiede allora particolari accorgimenti metodologici onde unire alla esaustività, propria del metodo, la indispensabile accuratezza dei risultati relativi a tutti gli elementi determinati.

La nostra esperienza ci ha portato a riconoscere che, per conseguire i suddetti requisiti, si impongono essenzialmente tre condizioni tra quelle singolarmente evidenziate dalla letteratura: 1) confronto diretto, sulla medesima lastra, tra spettri di uguale esposizione del campione e dello standard esterno (FRANZEN e SCHUY, 1967); 2) limitata estensione del campo di esposizioni su ogni lastra (NICHOLLS, 1967); 3) procedimento adeguato per la calibrazione delle lastre.

Teniamo a sottolineare che l'esperienza di cui sopra si riferisce ad analisi di rocce, mentre nessuna esperienza abbiamo di analisi di metalli e pertanto non ci impegnamo circa la possibilità di estendere quanto scritto a tale campo.

Prescindiamo dall'esame delle due prime condizioni, che abbiamo evidenziate solo per trarne tutte le conseguenze che vincolano la scelta del procedimento per la realizzazione della terza.

Abbiamo constatato che, per quanto la calibrazione, nell'economia dell'analisi spettrografica di massa con sorgente a scintilla, sia riconosciuta come la principale responsabile della qualità del risultato analitico, la letteratura è lacunosa, nel senso che alcuni importanti dettagli dei modi di procedere alla calibrazione diretta delle lastre sono lasciati in ombra, il loro esame non sempre è completo ed, in particolare, non viene affrontato il tema del confronto tra le efficienze di procedimenti diversi, ai fini dei risultati analitici.

Col presente studio intendiamo ovviare ai lamentati inconvenienti e pertanto ci occuperemo di esaminare quale sia il modo più adeguato di procedere alla calibrazione di lastre che soddisfino alle due prime condizioni indicate sopra,

quando, in un'analisi esaustiva, si voglia ottenere una serie multielementare di risultati di affidabilità geochimica (1).

Calibrazione

La calibrazione propriamente detta è l'operazione che permette di correlare l'annerimento di una linea della lastra fotografica al numero di ioni che lo hanno generato; per eseguirla ci si serve di diversi « metodi di calibrazione ». Il termine tuttavia viene esteso a tutto il procedimento inteso ad ottenere un valido allineamento tra i punti relativi alle linee spettrali di un isotopo (corrispondenti ad esposizioni diverse) nel diagramma $f(H_p)/\log E$ (2). Indicheremo tale estensione come « procedimento di calibrazione ».

I metodi di calibrazione vengono distinti in diretti ed indiretti. Questi ultimi attribuiscono alla curva di calibrazione una funzione matematica, che ne definisce la forma indipendentemente dai parametri deducibili dalla lastra sottoposta a calibrazione; si prestano bene al trattamento automatico.

I metodi diretti utilizzano invece curve di calibrazione (dette correntemente curve caratteristiche) dedotte dai parametri forniti dalla lastra studiata. Essi pongono due problemi: quello del tracciamento della curva e quello della utilizzazione di questa e dei valori calibrati da essa desunti.

Tracciamento delle curve di calibrazione

MATTAUCH e EWALD (1943) hanno proposto di diagrammare, in funzione delle abbondanze isotopiche ed a parità di esposizione, l'intensità delle linee di tutti gli isotopi di un elemento multisotopico.

L'applicabilità del metodo è limitata dal basso numero di elementi utili, e dal fatto che tutti gli isotopi dovrebbero essere privi di interferenze; ciò si verifica però solo quando l'elemento è costituente principale del campione. Nella analisi di rocce non è applicabile perchè, dei pochi elementi ad alto numero di isotopi esistenti, molti sono presenti a livello di infratracce. A maggior ragione non è utilizzabile nel caso delle lastre che soddisfino alla seconda condizione metodologica indicata nelle premesse, poichè, in un campo ristretto di esposizioni, è eccezionale che almeno uno degli spettri contenga, con intensità utili, le linee di tutti gli isotopi di uno degli elementi in questione.

Il metodo delle due linee, proposto da CHURCHILL (1944) per la spettrografia ottica, ha trovato applicazione in spettrografia di massa con sorgente a scintilla sostituendo ai confronti molteplici di due linee, aventi costante rapporto di inten-

(1) Per « multielementare » si intende una serie di determinazioni relativa ad almeno 30 elementi. Ad essa si riconosce « affidabilità geochimica » quando almeno il 70-80 % dei risultati sia affetto da errori minori del 20 %.

(2) Con H_p viene indicata l'altezza del picco rappresentante una linea e con E l'esposizione misurata.

sità ed appartenenti ad uno stesso elemento, quelli delle linee di due isotopi di questo.

Il tracciamento della curva può avere versioni diverse, delle quali non entriamo nei particolari; avvertiamo solo che nel presente studio abbiamo preferito seguire quella proposta da DESJARDINS et al. (1966).

Il metodo delle due linee trova limiti all'applicabilità, nel rapporto di abbondanza dei due isotopi considerati. Ai fini delle conclusioni, che abbiamo tratte dal presente studio e che esporremo più avanti, è interessante rilevare che esso non è applicabile ad elementi i cui isotopi abbiano rapporti di abbondanza inferiori ad $1,2 \div 1,5$ o superiori a 3; l'osservare che non sono utilizzabili gli elementi monoisotopici sarebbe banale se tra questi non dovesse essere annoverata anche una dozzina di bi- o plurisotopici che dispongono di un solo isotopo libero da interferenze ⁽³⁾. Questa circostanza si verifica puntualmente nell'analisi delle rocce.

Solo eccezionalmente la seconda delle condizioni metodologiche da noi imposte può determinare maggiori limitazioni all'applicabilità del metodo di CHURCHILL.

La misura della linea

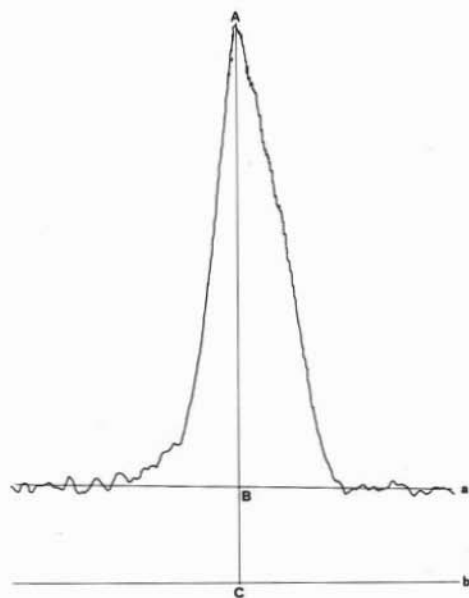


Fig. 1. — Densitogramma di una linea. I segmenti AB e AC rappresentano la misura della linea con origine rispettivamente dal « fondo di linea » (a) e dal « fondo nullo » (b); BC è riferito alla misura del fondo.

Il tracciamento della curva di calibrazione presuppone la misura — a mezzo di un densitometro — delle linee di due isotopi e del relativo fondo, estesa a tutte le esposizioni della lastra. Se la lettura viene fatta in termini di densità ottica della linea sulla lastra, si dispone di valori che, a meno di un fattore di calibrazione, sono direttamente correlati alla trasmissione dello spettrografo, intendendo con tale termine la quantità di ioni, relativi ad un singolo isotopo, che, in funzione dell'esposizione misurata, cadono su di una ristretta area della lastra (linea).

La misura della linea può venire condotta in due modi diversi a seconda di come vengono considerati i rapporti di interdipendenza tra linea e fondo (SCHUY e FRANZEN, 1967). Se si ammette che il fondo, nell'area della linea, sia dovuto a ioni estranei al raggio ionico indivi-

(3) In questi casi parleremo di elementi « praticamente » monoisotopici.

duale che ha generato la linea, si usa « tagliarlo » come illustrato in fig. 1, dove il segmento AB rappresenta la misura cercata.

Ma tale ammissione ed il relativo modo di operare non sono corretti poichè, quanto meno, gli ioni che hanno generato il fondo hanno contribuito all'annerimento della linea alterando la sensibilità della lastra nella corrispondente area. Se si tiene conto di ciò, la misura della linea è illustrata dal segmento AC di fig. 1, ma si dovrà apportare una correzione per il fondo. Questa, per avere significato, dovrà essere operata sulla trasmissione — cioè sul risultato della calibrazione — anzichè sulla densità ottica. Si può però opinare che la caduta, nell'area della linea, degli ioni estranei al raggio ionico individuale è avvenuta contemporaneamente a quella degli ioni propri della linea e progressivamente con l'esposizione. Stando così le cose, il contributo alla desensibilizzazione della lastra, da parte degli ioni estranei, rappresenterebbe in ogni istante una frazione trascurabile di quello imputabile agli ioni propri. In quest'ultimo caso dovrebbe essere esclusa ogni correzione della misura della linea per il fondo.

L'ammissione della prima ipotesi conduce a costruire le curve in base a misure errate della linea ed induce, nel risultato analitico, un errore sistematico più o meno sensibile. Questo si risente in particolare per linee corrispondenti a masse piccole o medie dello spettro, mentre per quelle relative a masse alte, è tanto meno grave quanto più alta è la massa.

Il modo di ottenere la misura della linea, conseguente alla seconda ipotesi, richiederebbe di calibrare prima di aver costruito la curva di calibrazione.

Il tracciamento della curva di calibrazione *deve* pertanto essere basato sulle misure coerenti con la terza ipotesi, cioè su quelle che hanno l'origine sul « fondo nullo ». Come tale si può assumere la posizione del pennino o del galvanometro del densitometro corrispondente ad una delimitata area della lastra che abbia fondo estremamente chiaro o che sia stata privata dello strato sensibile, oppure ad una posizione esterna alla lastra.

Nelle misure che sono servite al presente studio abbiamo preferita quest'ultima soluzione, dopo aver accertato che l'introduzione del vetro della lastra, privo di strato sensibile, non apporta alcuna modificazione ottica allo strumento. La ragione di questa scelta è che essa offre, rispetto alle altre, il vantaggio di assicurare alla misura un'origine costante per tutte le lastre.

Procedimento di calibrazione

Ai fini della sua utilizzazione, la curva di calibrazione, nel prosieguo, sarà denominata: 1) « di lastra », quando tutte le linee analitiche della lastra verranno calibrate rispetto ad una sola curva; 2) « propria », quando le linee dell'elemento considerato verranno calibrate rispetto alla curva tracciata in base ai parametri forniti dalle stesse linee della medesima lastra; 3) « appropriata », quando il risultato analitico che ne deriva è dotato di buona accuratezza.

In letteratura non è espresso esplicitamente se la calibrazione debba avere luogo

secondo una « curva di lastra » nel senso ora definito o con riferimento a « curve proprie ». Dato che però i contrastanti pareri riguardano la possibilità di utilizzare una curva per tutta una partita di lastre, anzichè per una sola lastra, riteniamo generalizzata la prima alternativa. Si badi che ciò giustificherebbe l'esistenza di metodi indiretti.

Il procedimento di calibrazione diretta, se eseguito manualmente, consiste: 1) nel diagrammare le misure delle linee in funzione dei logaritmi delle rispettive esposizioni misurate ⁽⁴⁾; 2) nel congiungere i punti allineati con una retta di inclinazione costante per tutte le masse; 3) nel leggere l'intercetta (esposizione condizionata) dell'allineamento con una parallela all'asse delle ascisse, di ordinata costante per tutte le masse considerate (e perciò condizionante).

I procedimenti si differenziano sostanzialmente per la $f(H_P)$ utilizzata. Essenzialmente questa può essere: 1) la misura della linea non calibrata (H_P) (NICHOLLS, 1967); il logaritmo della misura calibrata ($\log I_P$) (DESJARDINS et al., 1966); 3) il logaritmo della differenza tra le misure calibrate della linea e del fondo ($\log (I_P - I_F)$) (KENNICOT, 1972); 4) il logaritmo del prodotto tra la differenza di cui in 3) e la larghezza, a metà altezza, del picco della densità ionica ($\log (I_P - I_F) \cdot W$) (OWENS e GIARDINO, 1963); 5) il logaritmo dell'area integrata dopo calibrazione per bande ($\log \sum_0^n I_{Pi}$); il logaritmo dell'area integrata dopo calibrazione per bande e deduzione del fondo calibrato ($\log \sum_0^n (I_P - I_F)_i$) (OWENS e GIARDINO, 1963) ⁽⁵⁾.

Si noti che i procedimenti 4) e 6), oltre a correggere la misura della linea per il fondo, operano anche la correzione per la larghezza della linea e che il procedimento 5) apporta solo quest'ultima correzione.

Efficienza della calibrazione

I diversi procedimenti di calibrazione possono essere giudicati in base a tre criteri cui debbono rispondere contemporaneamente per poter essere dichiarati efficienti ai fini dei risultati analitici. Debbono cioè: 1) riuscire ad allineare molti dei punti corrispondenti nel diagramma $f(H_P)/\log E$; 2) fornire esposizioni condizionate di tutti gli isotopi di uno stesso elemento tali che i loro rapporti si approssimino il più possibile ai rapporti inversi delle relative abbondanze e comunque gli scostamenti relativi non superino il 10 %; 3) provvedere esposizioni condizionate degli isotopi dello standard interno (E_s) e di quelli degli elementi analizzati (E_x) i cui rapporti (E_s/E_x) siano validi ai fini dell'accuratezza del risultato analitico.

I criteri 1) e 2), oltre a dare sicurezza all'operatore, sono intesi a ridurre la dispersione dei risultati; il 3) ha la funzione di migliorarne l'accuratezza.

⁽⁴⁾ Il diagramma che se ne ottiene viene indicato, in questo scritto, con: $f(H_P)/\log E$.

⁽⁵⁾ Con I_P e con I_F vengono indicati rispettivamente il risultato della calibrazione della misura della linea e del fondo.

Dai risultati di analisi multielementari di rocce standard, rintracciabili in letteratura, a vero dire poche, sono state calcolate le tabelle di affidabilità raccolte in tabella 1. Si può osservare che, salvo per le analisi di TAYLOR e GORTON (1977) che però sono dotate di bassa esaustività e limitate ad elementi ad alta massa, cioè ad una zona « facile » dello spettro, i risultati di buona accuratezza sono relativamente pochi e che percentuali, in qualche caso, elevate di risultati sono dotati di errori relativi superiori al 50 %.

TABELLA 1
Affidabilità di analisi multielementari pubblicate

CAMPI DI ACCURATEZZA (o)	AFFIDABILITA' (%)					
	W-1		G-1	BCR-1		
	TAYLOR (1965)	NICHOLLS et al. (1967)	TAYLOR (1965)	TAYLOR e GORTON (*) (1977)		MORRISON e KASHUBA (1969)
- 10÷+10%	41,17	48,57	29,41	(a) 95,45	(b) 82,61	25,93
▼ 20÷+20%	64,70	71,43	44,12	95,45	100,00	57,70
- 30÷+30%	73,53	91,43	70,59	100,00		68,52
- 40÷+40%	73,53	94,28	76,47			77,78
- 50÷+50%	76,47	97,14	79,41			90,74
elementi presenti (oo)	74	74	68	75	75	75
esausti- vità (%)	41,89	47,3	50,00	29,33	30,67	80,0

(o) Rispetto al valore certificato da FLANAGAN, 1976.

(oo) Rilevata da FLANAGAN, 1976.

(*) Nello stesso lavoro sono pubblicate due serie di risultati, l'una (a) contiene le medie di sette determinazioni eseguite da cinque analisti dello stesso laboratorio tra il 1973 ed il 1976; l'altra (b) i risultati ottenuti, nello stesso laboratorio, alla fine del 1976.

Non sempre, nei relativi lavori, è indicato il procedimento seguito per la calibrazione e perciò non siamo in grado di dedurre quale influenza questo abbia sulla affidabilità complessiva dell'analisi multielementare.

Abbiamo pertanto ritenuto interessante indagare questo rapporto soffermandoci sull'analisi di come i singoli procedimenti, precedentemente illustrati, rispondano ad ognuno dei tre criteri che ne caratterizzano la validità. L'indagine non ha potuto essere estesa a molti elementi, ma ne abbiamo scelti alcuni distribuiti in tutte le zone dello spettro.

Parte sperimentale

La prima parte della ricerca è stata condotta sulla scorta dei dati ricavabili da una sola lastra, ottenuta nelle condizioni strumentali normali del nostro lavoro di

TABELLA 2

Condizioni normali di lavoro in « routine » nel laboratorio dell'autore

S P E T T R O G R A F O	E L E T T R O D I
AEI MS 702	ROCCIA/GRAFITE = 75/25
Fenditura d'ingresso: 0,005"	Campione: JB-I
Vuoto { $\begin{matrix} \text{sorgen. } 2,5-8 \times 10^{-8} \text{ Torr} \\ \text{analiz. } 2-3,5 \times 10^{-8} \text{ Torr} \end{matrix}$	Standard esterno: AGV-I
Tensione ESA: 2000 V	Grafite RWA RINGSORFF
Corrente magnete: 300mA	Standards interni:
Tensione di scintilla: 30Z	^{47}Ti e ^{49}Ti
Tensioni di accelerazione:	Dimensioni: 20x2x2 mm
AGV-I 19400 V; JB-I 19650 V	Stampo: RINGSORFF secondo
Focalizzazione:	Seitel e Eichhoff
AGV-I 850; JB-I 800	
D E N S I T O M E T R O	L A S T R E
JOICE MARK III	ILFORD Q 2
Apertura: I6	Thin glass 2"x10"
Fenditura: 20	Trattamento:
Cuneo: D 568	-in agitatore termostatico
densità ottica I = I05 mm	-a scorrimento della lastra
Rapporto asta: I/300	alternativo continuo
Obiettivo: Vickers IO/0,25	-temperatura: 18°C
Controllo differenziale: 3	-sviluppatore: MK9 per 3'
Oscillazione pennino: 3	-bagno d'arresto: KODAK SB-5
Fondo bianco: fuori lastra	-fissatore: HYPAM I/4 per 2'

TABELLA 3

Masse considerate nella prima parte della ricerca

P O L I S O T O P I C I	M O N O I S O T O P I C I	
	NATURALMENTE	PRATICAMENTE
^{47}Ti ^{63}Cu ^{86}Sr ^{143}Nd	^{45}Sc	^{42}Ca
^{49}Ti ^{65}Cu ^{90}Zr ^{144}Nd	^{59}Co	^{51}V
^{58}Ni ^{68}Ga ^{91}Zr ^{146}Nd	^{133}Cs	^{51}Cr
^{60}Ni ^{71}Ga ^{137}Ba ^{151}Eu		^{85}Rb
^{62}Ni ^{84}Sr ^{138}Ba ^{153}Eu		

« routine ». Queste sono schematizzate nella tabella 2 e rispondono ai primi due requisiti di cui nella premessa e più precisamente:

- 1) gli otto spettri della roccia standard USGS-AGV-1 sono stati depositi alternativamente con altrettanti di corrispondenti esposizioni della roccia standard GSJ-JB-1;

2) le esposizioni sono state limitate alle seguenti (esprese in nC): 100; 56; 32; 18; 10; 1,8; 1,0; 0,56.

Sono state prese in esame le linee relative alle masse indicate in tabella 3, dove queste sono distinte in poliisotopiche, «naturalmente» monoisotopiche e «praticamente» monoisotopiche, con riferimento al diverso procedimento seguito per la calibrazione di ciascun gruppo.

Di ogni linea è stato tracciato il densitogramma per tutte le esposizioni utili e su di esso è stata pure tracciata la linea di «fondo bianco». Sono state misurate le intensità delle linee, sia con origine delle misure sulla linea di «fondo bianco» (AC in fig. 1) sia su quella del «fondo di linea» (AB in fig. 1). Per ciascuna linea è stato anche misurato il fondo (BC in fig. 1). Le misure in millimetri sono state trasformate in densità ottiche e come tali, limitatamente a quelle relative al «fondo bianco», sono state portate nei diagrammi delle «curve preliminari» di CHURCHILL. In un primo tempo si è costruita la sola «curva di calibrazione» relativa al titanio ($r = 1,4065$); successivamente si è esteso il tracciamento alle «curve proprie» di tutti gli elementi considerati.

In una prima serie di confronti, la curva caratteristica del titanio è stata assunta come «curva di lastra» ed è servita a calibrare sia le misure delle linee di tutte le masse, sia quelle dei relativi fondi.

In una seconda serie, per la calibrazione delle misure relative alle linee degli elementi poliisotopici ed a quelle dei relativi fondi, è stata utilizzata la «curva propria».

Tutti i valori, calibrati e non, sono serviti per tracciare i diagrammi $f(H_p)/\log E$ secondo i «procedimenti di calibrazione» già citati ed a dedurne i valori di «esposizione condizionata» di tutte le masse sopra indicate e relative ad ognuna delle due rocce.

Va rilevato che i procedimenti che apportano la correzione per la larghezza della linea, integrando per bande dopo calibrazione (cioè quelli corrispondenti a 5) e 6) di pag. 7), se condotti manualmente, sono eccessivamente laboriosi e quindi inadatti per lavori di «routine». Pertanto sono stati presi in considerazione solo in pochi casi e successivamente abbandonati, anche in considerazione del fatto che non se ne è tratto sostanziale vantaggio rispetto all'adozione dei rimanenti procedimenti.

I valori di «esposizione condizionata» sono stati utilizzati per calcolare sia i rapporti tra «esposizioni condizionate» di isotopi dello stesso elemento, che i tenori della roccia considerata come campione.

Conseguite, sulla scorta delle esperienze su riportate, le prime conclusioni, che saranno espone in seguito e dopo averle confermate applicandole ad alcune lastre, si è passati alla seconda fase della ricerca. Questa richiedeva il tracciamento di «curve preliminari». Per condurla ci si è avvalsi di tutte le lastre disponibili relative a livelli di esposizioni limitate diversi, ed a confronti tra diverse rocce standard (G-2/GSP-1; BR/AGV-1; BR/W-1; AGV-1/JB-1; BR/JB-1). Ciò è stato fatto allo scopo di disporre di molti dati per un'analisi del comportamento dei

diversi elementi, delle diverse lastre e delle diverse partite di lastre nei confronti delle curve preliminari.

Nei casi di elementi poliisotopici si sono diagrammate le misure delle linee di un isotopo in funzione di quelle dell'altro o degli altri. Nel caso invece di elementi monoisotopici si sono diagrammate le misure delle loro linee, relative allo spettro della roccia considerata come campione, in funzione di quelle, di corrispondente esposizione, riferentesi allo spettro della roccia considerata come standard esterno. Sempre per gli elementi monoisotopici si è pure usato l'artificio di diagrammare separatamente per ciascuno dei due spettri, le misure delle linee dell'elemento monoisotopico in funzione di quelle di uguale esposizione di un altro elemento avente linee vicine alle precedenti.

È stata quindi considerata una terza serie di confronti riguardanti la calibrazione degli elementi « naturalmente » o « praticamente » monoisotopici secondo le « curve proprie » di calibrazione desunte dalle curve preliminari, ottenute come qui sopra descritto.

Risultati e relative considerazioni

I risultati dell'indagine riguardano i tre criteri relativi all'efficienza dei « procedimenti di calibrazione ».

Linearizzazione

La capacità di allineare i punti nei diagrammi $f(H_P)/\log E$ da parte dei singoli procedimenti è illustrata comparativamente ed esemplificativamente nelle figg. 2, 3 e 4. Nella prima si rileva inequivocabilmente il vantaggio di misurare la linea rispetto al fondo bianco anziché rispetto al fondo di linea, già quando la calibrazione non viene praticata (fig. 2a) o viene praticata nel modo più semplice, cioè assumendo $f(H_P) = \log I_P$ (fig. 2b).

Il confronto tra le due parti di fig. 2, permette inoltre di osservare che la calibrazione (anche perchè usa la scala logaritmica) porta a diagrammi meno coricati sull'orizzonte, pure se la loro inclinazione, che è compresa nel campo angolare tra 65° e 45° , non è ideale ⁽⁶⁾ salvo che in rari casi.

La fig. 3 mette in evidenza, per la stessa massa nella stessa roccia, che calibrando secondo la « curva di lastra » si conseguono risultati meno pregevoli di quelli ottenuti utilizzando la « curva propria ». In quest'ultimo caso i punti alti non risultano allineati, ma ciò non invalida il giudizio, in considerazione del fatto che tali punti corrispondono, nella lastra, a linee meno sensibili. Il confronto tra i due diagrammi di fig. 4, tracciati per $f(H_P) = \log (I_P - I_F) \cdot W$, permette di constatare che l'osservazione è generalmente valida anche al variare della massa e della roccia. La stessa constatazione vale per $f(H_P) = \log I_P$ e per $f(H_P) = \log (I_P - I_F)$.

⁽⁶⁾ L'inclinazione ideale del diagramma $f(H_P)/\log E$ è 45° ed in pratica si nota che tanto più è verificata questa posizione, tanto più accurati sono i risultati analitici corrispondenti.

Nella fig. 3 si nota anche che, ai fini della linearizzazione, le diverse $f(H_P)$ sono solo limitatamente preferibili l'una all'altra, quando si calibri con la « curva propria », mentre la differenziazione dei risultati si accentua quando ci si riferisce alla « curva della lastra ».

Vi è ancora un dettaglio importante da sottolineare a proposito della linearizzazione: è quello che si può notare nella fig. 4. Gli allineamenti relativi a masse di elementi diversi non sempre sono paralleli; e ciò comunque si calibri. Questo

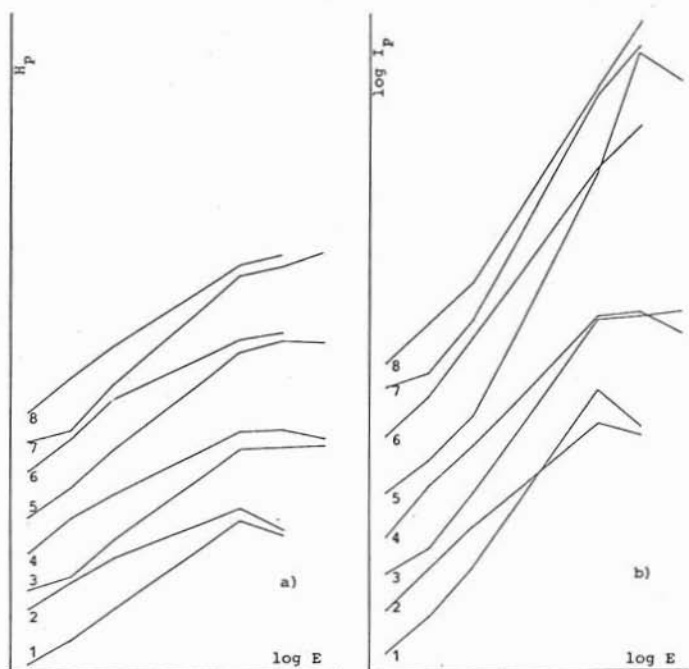


Fig. 2. — Confronto tra le linearizzazioni ottenute nei casi d: a) $f(H_P) = H_P$; b) $f(H_P) = \log I_P$, riferendo le misure delle linee al « fondo di linea » (1, 2, 3, 4) o al « fondo bianco » (5, 6, 7, 8). Le spezzate si riferiscono al T_i e rispettivamente: all'isotopo 47 nelle rocce AGV-1 (1 e 5) e JB-1 (2 e 6) ed all'isotopo 49 nelle rocce AGV-1 (3 e 7) e JB-1 (4 e 8).

fatto induce perplessità nell'operatore ed è fattore di incertezza del procedimento. Lo stesso rilievo si può, sia pur più raramente, fare per allineamenti che si riferiscono alla stessa massa, nelle due diverse rocce, e talora pure a masse di isotopi dello stesso elemento, nella stessa roccia.

Rapporti tra esposizioni condizionate di isotopi

È già stato scritto che, ai fini di limitare la dispersione dei risultati, i rapporti tra esposizioni condizionate relative ad isotopi di uno stesso elemento debbono corrispondere il più possibile ai rapporti inversi di abbondanza degli stessi isotopi.

I risultati delle nostre esperienze ci permettono di affermare che, se si eccettua il procedimento che utilizza direttamente la misura della linea, prescindendo dalla sua calibrazione ($f(H_P) = H_P$), tutti gli altri posseggono il requisito in questione.

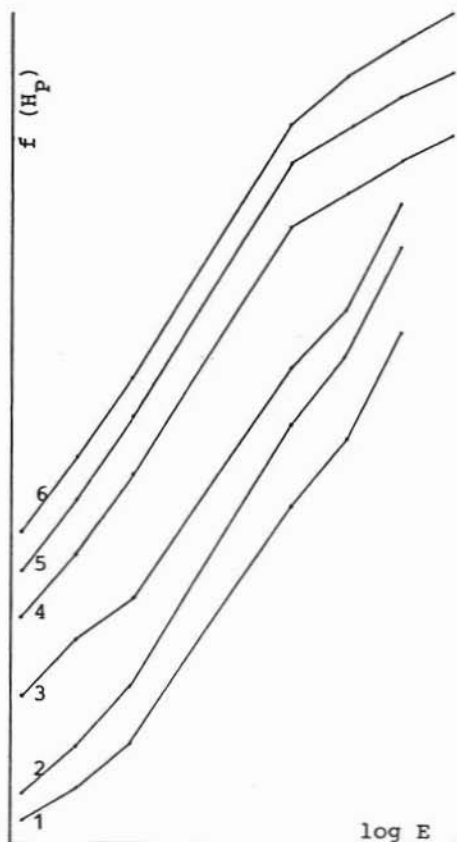


Fig. 3. — Confronto tra le linearizzazioni ottenute per la stessa linea, calibrando con «curva di lastra» (1, 2, 3) e con «curva propria» (4, 5, 6) per $f(H_p)$ rispettivamente uguale a $\log I_p$ (1 e 4), a $\log (I_p - I_f)$ (2 e 5) ed a $\log (I_p - I_f) \cdot W$ (3 e 6). La linea considerata è relativa alla massa ^{63}Cu , nella roccia JB-1.

lo standard interno e del campione. Il possesso di tale requisito si giudica agevolmente dai risultati analitici, quando standard esterno e campione siano costituiti da rocce standard, come è appunto nelle nostre esperienze.

Il confronto dei diversi « procedimenti di calibrazione » a questi fini ha portato a risultati, in parte almeno, sorprendenti. Dal loro esame comparativo si evidenzia anzitutto che in generale sono dotati di migliore accuratezza quelli derivanti da calibrazione secondo « curve proprie ». In secondo luogo i procedimenti che realizzano la correzione per la larghezza della linea non forniscono risultati preferibili, per accuratezza, a quelli ottenibili senza tale correzione. Infine le migliori prestazioni complessive sono assicurate dal « procedimento di calibrazione » che assume $f(H_p) = \log (I_p - I_f)$.

Le prime conclusioni del confronto ci indicano dunque come « procedimento

Non è possibile indicare quale funzione conduca a meglio soddisfare la condizione, poichè gli scostamenti variano da elemento ad elemento e, per uno stesso elemento, da procedimento a procedimento, in modo del tutto casuale; tuttavia sono sempre contenuti entro il 10%.

Quanto sopra scritto è valido solo quando gli allineamenti relativi a due isotopi siano paralleli e consentano una interpretazione univoca. In caso contrario gli scostamenti possono essere molto elevati e pertanto gli allineamenti non utilizzabili.

Rapporti tra esposizioni condizionate di elementi diversi

Il requisito che, in definitiva, è decisivo per un giudizio sull'efficienza di un « procedimento di calibrazione » è quello per effetto del quale le esposizioni condizionate degli isotopi dello standard interno stanno a quelle degli isotopi di ognuno degli elementi determinabili sulla lastra in un rapporto tale che, tenuto conto delle abbondanze isotopiche in giuoco e del coefficiente di sensitività relativa degli elementi, corrisponda entro limiti più stretti possibili al rapporto inverso tra le rispettive concentrazioni del-

di calibrazione» diretta preferibile, tra quelli proposti in letteratura, quello che utilizza:

- 1) misure delle linee e del fondo che abbiano origine dal « fondo bianco »;
- 2) curve di calibrazione secondo il metodo di CHURCHILL « proprie » di ogni elemento;
- 3) diagrammazione secondo $f(H_P) = \log(I_P - I_F)$.

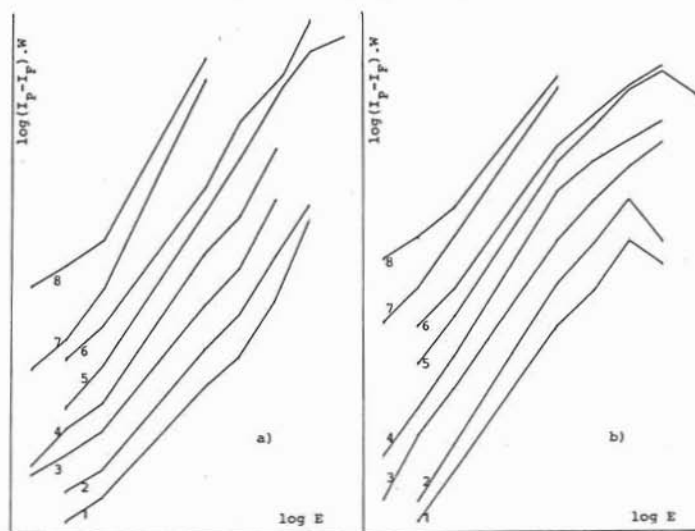


Fig. 4. — Linearizzazioni relative a masse diverse ed a rocce diverse, nel caso di calibrazione secondo: a) la « curva di lastra », b) la « curva propria ». Le spezzate si riferiscono alle masse ^{60}Cu (1 e 2), ^{60}Cu (3 e 4), ^{134}Ba (5 e 6), ^{135}Ba (7 e 8) rispettivamente nelle rocce: AGV-1 (1, 3, 6, 8) e JB-1 (2, 4, 5, 7).

Studio delle curve preliminari

Nella pratica, l'esecuzione della calibrazione, secondo un procedimento che utilizzi le conclusioni testè tratte, incontra alcune difficoltà e limitazioni per il tracciamento della « curva propria ».

Tale tracciamento, secondo il metodo di CHURCHILL e secondo quanto indicato in letteratura per applicarlo alla spettrometria di massa con sorgente a scintilla, si sviluppa attraverso alcune operazioni, sulla prima delle quali — il tracciamento della curva preliminare — abbiamo appuntata la nostra attenzione. Questa operazione consiste nel diagrammare, per ogni esposizione, le misure delle linee di uno degli isotopi dell'elemento considerato in funzione di quelle di un altro. Evidentemente è questa l'operazione che impedisce di utilizzare il metodo delle due linee per gli elementi « naturalmente » o « praticamente » monoisotopici.

Osservazioni sulle curve preliminari tradizionali

Lo studio delle curve preliminari dei diversi elementi, tracciate a partire dai dati delle lastre rispondenti alle prime due condizioni metodologiche illustrate in premessa, ci ha condotto ad alcune osservazioni.

- 1) Le curve tracciate secondo coppie corrispondenti di isotopi delle due rocce giacciono su di una medesima curva preliminare.
- 2) Lo stesso elemento, in lastre diverse della stessa partita, dà luogo a curve preliminari sufficientemente diverse (fig. 5 a e b) perchè se ne risentano gli effetti sulla calibrazione. Se le lastre appartengono a partite diverse (fig. 5 c) il fascio di curve preliminari non è di molto più ampio di quanto lo sia nell'ambito di una stessa partita. Ciò naturalmente vuol dire che se in lastre della stessa partita può verificarsi che le curve preliminari siano uguali, ciò vale anche tra partite diverse, ma *si tratta sempre di un fatto casuale*.

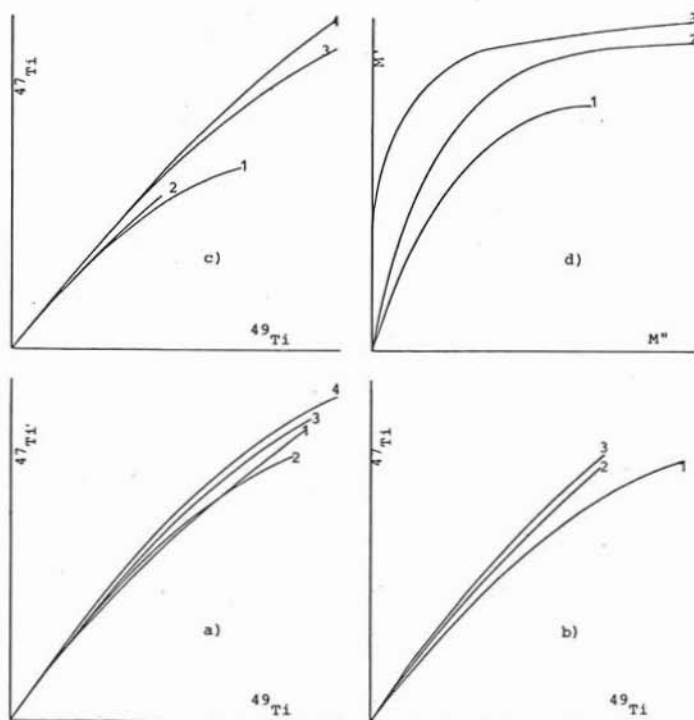


Fig. 5. — Curve preliminari relative alla coppia $^{47}\text{Ti}/^{49}\text{Ti}$ (a, b, c) ed a tre coppie di isotopi del Ca (d). Le curve si riferiscono a lastre diverse appartenenti rispettivamente: a) alla partita Q 0178 [lastre: 1) 15/77, 2) 16/77, 3) 25/77, 4) 24/77] e b) alla partita Q 0230 [lastre: 1) 41/77, 2) 39/77, 3) 40/77] oppure c) a lastre di partite diverse: 1) Q 0230, 2) S 5511, 3) S 5598, 4) Q 0178. In d) alle tre curve, relative alla stessa lastra, corrispondono rispettivamente i rapporti di abbondanza isotopica: 1) $^{42}\text{Ca}/^{48}\text{Ca} = 4,41$; 2) $^{44}\text{Ca}/^{48}\text{Ca} = 4,06$; 3) $^{46}\text{Ca}/^{48}\text{Ca} = 14,21$.

- 3) Un elemento corrisponde sulla stessa lastra a curve preliminari diverse per le diverse coppie di isotopi e, quando i rapporti di abbondanza isotopica siano notevolmente differenti, le curve preliminari costituiscono un fascio molto ampio (fig. 5 d).
- 4) Elementi diversi sulla stessa lastra conducono a curve preliminari diverse (fig 6 a e b); talora alcune delle curve sono raccolte, per gruppi, in fasci più o meno

ristretti, ma sempre sufficientemente larghi perchè si risentano gli effetti delle diversità sul risultato analitico.

Si noti ad ogni modo che su lastre diverse, della stessa partita, tali fasci sono frequentemente costituiti dalle curve preliminari relative agli stessi elementi (caso, ad esempio, di Cu e Zn nelle figg. 6 a e 6 b) pur non corrispondendo tra di loro le relative curve, nè l'ampiezza del fascio.

Le osservazioni sopra riferite rappresentano una spiegazione ed una conferma al fatto che, calibrando a mezzo di « curve proprie », si ottengono migliori risultati analitici che operando con « curve di lastra ».

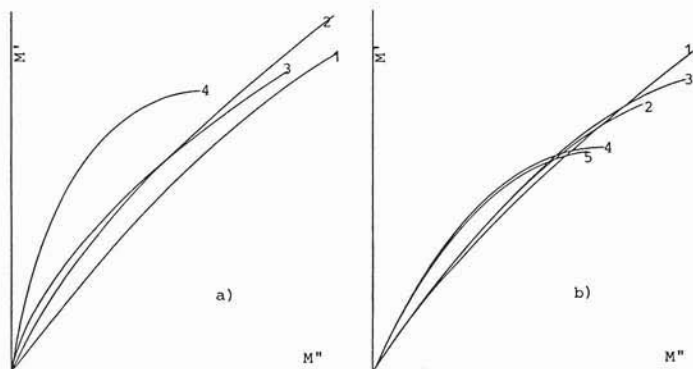


Fig. 6. — Curve preliminari relative a due lastre diverse della stessa partita. Le coppie di masse M'/M'' corrispondono a: a) $^{47}\text{Ti}/^{40}\text{Ti}$ (1), $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ (2), $^{64}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$ (3), $^{69}\text{Ga}/^{71}\text{Ga}$ (4); b) $^{47}\text{Ti}/^{40}\text{Ti}$ (1), $^{137}\text{Ba}/^{138}\text{Ba}$ (2), $^{90}\text{Zr}/^{91}\text{Zr}$ (3), $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ (4), $^{64}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$ (5).

Difficoltà e proposte per superarle

Tra le curve preliminari, quelle relative a coppie di isotopi le cui abbondanze sono in rapporti maggiori di 3 non possono essere utilizzate perchè le « curve proprie » che ne risultano non sono mai « appropriate », se costruite secondo il corrispondente rapporto di abbondanza. È tuttavia possibile rimediare a questa limitazione, di cui soffre il metodo delle due linee, con un accorgimento empirico il quale ci ha permesso di costruire anche in questi casi « curve appropriate ». L'accorgimento consiste nel costruire la curva di calibrazione assegnando ad a , nella funzione $\log 10 a^n$ (7), un valore diverso (talora grandemente diverso) da quello del rapporto di abbondanza isotopica che gli competerebbe. Stiamo studiando quale sia il criterio utile a definire, con maggiore precisione, il valore di a . Per il momento abbiamo ottenuto discreti risultati attribuendo ad a un valore tale che il tratto lineare della curva di calibrazione abbia una pendenza di circa 45° .

(7) La funzione $\log 10 a^n$ (n è il numero d'ordine della lettura di densità ottica d_n fatta sulla curva preliminare) rappresenta, nel diagramma della curva di calibrazione, la intensità ionica, detta anche intensità vera (DESJARDINS et al., 1966).

Questo accorgimento ci ha permesso anche di risolvere, con promettenti risultati, il problema degli elementi « monoisotopici », quando la curva preliminare venga tracciata secondo una delle due considerazioni qui di seguito indicate.

Poichè il rapporto tra le concentrazioni di un elemento in due rocce non varia al variare dell'esposizione, quando gli elettrodi siano sufficientemente uniformi, è possibile tracciare la curva preliminare diagrammando, l'una in funzione dell'altra, per ogni valore nominale di esposizione, la misura della linea relativa ad un isotopo in una delle rocce e quella che si riferisce allo stesso isotopo nell'altra roccia.

Applicando tale considerazione al pratico tracciamento delle curve preliminari di elementi monoisotopici, abbiamo potuto constatare che i punti non sempre risultano altrettanto poco dispersi, quanto nel

caso normale. Ciò si spiega con l'osservare che gli spettri reali delle due rocce confrontate possono essere affetti da errori diversi della misura dell'esposizione, nonchè da errori di campionamento da parte della scintilla.

Le curve preliminari che si ottengono per i diversi elementi sulla stessa lastra (fig. 7) sono opìù disperse di quelle degli elementi biisotopici (si confronti la fig. 6 con la fig. 7), ma da esse derivano « curve di calibrazione appropriate » quando il valore di a attribuito, nel calcolo della intensità ionica, porta a pendenze di circa 45° .

Considerando poi che, in ogni roccia, il rapporto di concentrazione di due isotopi appartenenti ad elementi diversi non varia al variare dell'esposizione, è

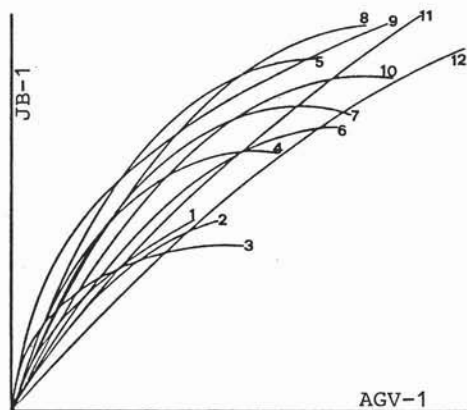


Fig. 7. — Curve preliminari di elementi « naturalmente » o « praticamente » monoisotopici riferentesi ad un'unica lastra, ottenute confrontando le misure delle linee relative ad AGV-1 con quelle corrispondenti e di uguale esposizione relative a JB-1. Le curve si riferiscono alle masse: 1) ^{71}Ga , 2) ^{69}Zn , 3) ^{66}Zn , 4) ^{63}Cu , 5) ^{45}Sc , 6) ^{59}Co , 7) ^{51}V , 8) ^{55}Mn , 9) ^{85}Rb , 10) ^{88}Sr , 11) ^{42}Ca , 12) ^{69}Ga .

stato anche possibile risolvere la difficoltà relativa alla calibrazione di elementi monoisotopici diagrammando, per ogni esposizione, la misura della linea relativa ad una massa monoisotopica in funzione di quella di una massa vicina, ma appartenente ad un diverso elemento. Ovviamente si ottengono in questo modo, per ogni coppia di masse due curve preliminari e conseguentemente due curve di calibrazione: l'una relativa allo standard esterno, l'altra al campione (fig. 8). Ambedue queste curve di calibrazione sono da considerarsi « proprie » del relativo elemento monoisotopico e comunque esse risultano, dalle nostre esperienze, « appropriate ». È anche opportuno notare che, poichè le linee di ogni coppia diagrammata appartengono allo stesso spettro, i punti non risultano dispersi più di quanto lo siano quelli relativi alle curve preliminari degli elementi poliisotopici.

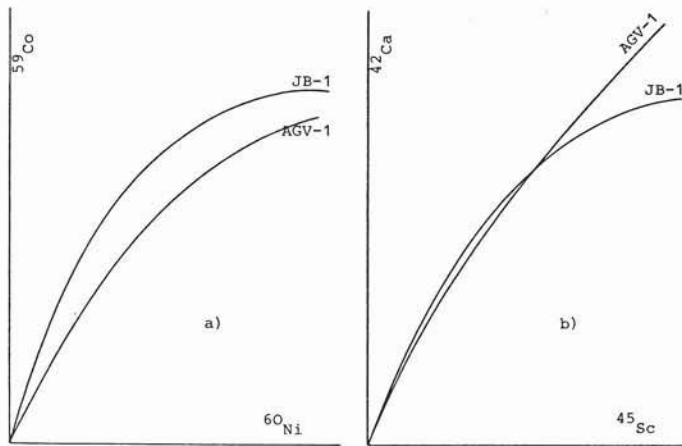


Fig. 8. — Curve preliminari di elementi « naturalmente » monoisotopici: a) ^{59}Co , b) ^{45}Sc , ottenute confrontando per ogni roccia le misure delle loro linee con quelle di uguale esposizione relative rispettivamente alle masse: a) ^{60}Ni , b) ^{42}Ca .

Conclusioni

La ricerca, pur non avendoci per il momento portato a riconoscere un « procedimento di calibrazione » atto ad assicurare una serie multielementare di risultati di affidabilità geochimica, è stata ugualmente significativa, avendo fornito preziosi suggerimenti per progredire verso lo scopo prefisso.

Lo studio comparativo dei procedimenti di calibrazione ci ha condotto:

- 1) a riconoscere che il procedimento più adeguato, al fine di ottenere che l'accuratezza dei risultati analitici sia estesa ad un elevato numero di elementi, è quello che considera $f(H_p) = \log(I_p - I_f)$, che misura le linee a partire dal « fondo bianco » e si serve di « curve proprie »;
- 2) a spiegare la ragione della necessità di usare « curve proprie » per la calibrazione;
- 3) a risolvere, con un accorgimento che, per ora almeno, è empirico, le limitazioni che al procedimento si opporrebbero sia nel caso di rapporti delle abbondanze isotopiche superiori a 3, che in quello di elementi monoisotopici;
- 4) a comprovare che sono altrettanto valide le curve preliminari costruite diagrammando le misure di linee appartenenti a coppie di isotopi dello stesso elemento, quanto quelle che si riferiscono a confronti sia tra le concentrazioni di un elemento monoisotopico nelle due rocce confrontate, sia a quelle relative a due isotopi eteroelementari in ognuna delle due rocce.

BIBLIOGRAFIA

- CHURCHILL J. R. (1944) - *Techniques of quantitative spectrographic analysis*. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 16, 653.
- DESJARDINS M., STEFANI R., BOURGUILLOT R. et CORNU A. (1966) - *Essai d'analyses absolues par spectrométrie de masse à étincelle*, in: MEAD W. L., *Advances in mass spectrometry*. Vol. 3, The Institute of Petroleum, London, 131-142.
- FLANAGAN F. J. (1976) - *1972 compilation of data on USGS standards*. U.S. Geol. Survey Prof. Paper, 840, 131-183.
- FRANZEN J. and SCHUY K. D. (1967) - *Advances in precision of mass spectroscopic spark-source analysis of conducting materials*. Z. Anal. Chem., 225, 295-323.
- KENNICOT P. R. (1972) - *Interpretation of mass spectrograph plates*, in AHEARN A. J., *Trace analysis by mass spectrometry*. Academic press, New York, 179-211.
- MATTAUCH J. und EWALD H. (1943) - *Über eine neue Methode zur Messung relativer Häufigkeiten von Isotopen. Die Isotopenverteilung und das Atomgewicht von Hafnium*. Die Naturwissenschaften, 41/42, 487-490.
- MORRISON G. H., KASHUBA A. T. (1969) - *Multielement analysis of basaltic rock using spark source mass spectrometry*. Anal. Chem., 41, 1842-1846.
- NICHOLLS G. D., GRAHAM A. L., WILLIAMS E. and WOOD M. (1967) - *Precision and accuracy in trace element analysis of geological materials using solid source spark mass spectrometry*. Anal. Chem., 39, 584-590.
- OWENS E. B. and GIARDINO N. A. (1963) - *Quantitative mass spectrometry of solids*. Anal. Chem., 35, 1172-1178.
- SCHUY K. D. and FRANZEN J. (1967) - *Assessment of quantitative evaluation methods of photographic spectra in mass spectroscopic spark-source analysis*. Z. Anal. Chem., 225, 260-294.
- TAYLOR S. R. (1965) - *Geochemical analysis by spark source mass spectrometry*. Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 1243-1262.
- TAYLOR S. R., GORTON M. P. (1977) - *Geochemical application of spark source mass spectrometry - III. Element sensitivity, precision and accuracy*. Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 1375-1380.