

DETERMINAZIONE DI 61 ELEMENTI IN CAMPIONI SILICATICI PER VIA SPETTROGRAFICA DI MASSA CON SORGENTE A SCINTILLA

ELIO MATTEUCCI, GAETANA RESTIVO

Istituto di Giacimenti Minerari e Geologia Applicata del Politecnico,
c.so Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino

RIASSUNTO. — Viene presentato un procedimento per l'esecuzione rapida di analisi multielementari di campioni silicatici per via spettrografica di massa con sorgente a scintilla.

Lo studio rappresenta un riesame del procedimento originario di interpretazione visuale delle lastre, il quale permette di eliminare i lunghi tempi necessari a prolungate esposizioni, alla scansione densitometrica degli spettri ed alla diagrammazione dei valori di annerimento.

Alcuni accorgimenti permettono di definire con sicurezza le esposizioni estreme da usarsi nel calcolo.

La più importante caratteristica del procedimento consiste però nel modo di utilizzazione dei coefficienti di sensitività relativa: questi, ottenuti grazie ai tenori certificati di uno o più geostandards internazionali, vengono elaborati in modo da renderli congruenti con la polvere elettroica del campione analizzato e con i dati della lastra da questa ottenuta.

Il procedimento proposto permette, per ora, di determinare con soddisfacente attendibilità i tenori di 61 elementi compresi tra il fosforo e l'uranio. Ne è un esempio di applicazione, l'analisi del geostandard BCR-1, i cui tenori pubblicati risultano dalla media dei dati desunti da 5 lastre.

I tempi di realizzazione di tale analisi, lavorando in routine, sono poco maggiori di un'ora per elemento.

I 61 tenori determinati nell'analisi di cui sopra hanno contemplato l'elaborazione di circa 2400 determinazioni primarie e sono attendibili per il 50 % con un fattore 1,3 rispetto ai tenori di riferimento, per il 69 % con un fattore 1,5 e per il 95 % con un fattore 2,0 %.

Due tabelle di attendibilità dimostrano la validità del proposto modo di utilizzazione dei coefficienti di sensitività.

ABSTRACT. — Quick multielement analysis of silicate samples by means of spark source mass spectrography is described in the paper together with a re-examination of original process of visual plates interpretation. This new methodology allows to avoid long exposure times, spectrum densitometric scanning and plotting of the blackening values.

Some adjustments allow certain determination of the extreme range exposure to be used in the calculation.

The most important feature of this new methodology lies in the scheme of employment of relative sensitivity coefficients: these, provided by certified values of one or more international « geostandards », are processed to be compatible with the electroic powder of the analysed sample and with the obtained plate data.

The methodology gives at the present to determine releable values for sixty-one elements in the range P to U.

Analysis of the geostandard sample BCR-1 illustrates this methodology: values of the data average of five plates are reported and discussed.

Routine time of this analysis is about one hour for element. Sixty-one values determined by means of this analysis have required the processing of three thousand and four hundred primary determinations. The reliability versus the reference standards is 50 %, 60 % and 95 % respectively for 1.3, 1.5 and 2.0 factors.

Two efficiency tables are showed in the paper to demonstrate the validity of the proposed scheme of the relative sensitivity coefficient employment.

Premessa

In un precedente lavoro (MATTEUCCI, 1980) uno degli autori ha esposto i risultati di una ricerca sperimentale tendente a definire un procedimento che permettesse di ottenere, per via spettrografica di massa con sorgente a scintilla, una serie di tenori, relativi ad almeno 30 elementi, i cui valori fossero affetti per una elevata percentuale, da errori minori del 20 %. Il procedimento che ne risultava delineato, pur non soddisfacendo pienamente agli scopi prefissi, riusciva tuttavia a rimuovere molti degli ostacoli frapposti all'ottenimento di risultati precisi; tali ostacoli risultavano essere connessi con i procedimenti di calibrazione diretta della lastra e con il modo di determinare le esposizioni condizionate dei singoli isotopi.

Gli autori hanno però dovuto rilevare che,

nella pratica utilizzazione del metodo, i tempi di esecuzione delle analisi sono fortemente limitativi per un lavoro di routine, per cui il procedimento precedentemente proposto trova pratica utilità in quei casi in cui si tratti di ricerche su singoli o pochi campioni. Ma quando il numero di campioni ed il numero di elementi da determinare sia prevalente sulle caratteristiche di precisione dei risultati, cioè queste offrano una maggiore tolleranza, sia preferibile rivolgersi ad un procedimento rapido.

Non si vuole, in questa sede, entrare in un dettagliato esame dei tempi parziali richiesti dalle singole operazioni necessarie all'esecuzione delle analisi, secondo il procedimento pubblicato in precedenza. È qui sufficiente indicare che, ai fini del procedimento rapido che gli autori presentano ora, sono state eliminate sia l'utilizzazione del metodo delle esposizioni alternate di FRANZEN e SCHUY (1967), che tutte le scansioni densitometriche e tutte le diagrammazioni; operazioni queste che impegnano l'operatore per tempi lunghi.

Ne è risultato un procedimento, i cui lineamenti schematici sono: esposizioni ravvicinate atte a ridurre sufficientemente gli errori di lettura; rilievo a vista delle esposizioni corrispondenti alle linee spettrali di minima intensità; adeguamento ad ogni singola lastra dei coefficienti di sensitività relativa.

Si tratta in gran parte di un riesame critico del metodo di interpretazione visuale, usato originariamente in spettrografia di massa con sorgente a scintilla e poi abbandonato a causa degli insoddisfacenti risultati.

Le modifiche qui apportate hanno però eliminato gran parte delle cause di errore, consentendo di conseguire risultati di buona affidabilità globale, e di disporre di un procedimento di routine che consente l'esecuzione rapida di analisi multielementari di campioni silicatici.

Allo stato delle attuali realizzazioni si riescono a determinare 61 elementi, compresi tra il fosforo e l'uranio, da parte di un solo operatore che impieghi una sessantina d'ore dal momento in cui pesa la polvere della roccia passando attraverso a tutta la serie di operazioni necessarie a preparare gli elettrodi, ad esporre cinque lastre a diversi livelli di esposizioni, ad effettuare l'interpretazione ed a calcolare i risultati individuali,

medi, per ogni lastra e medi delle cinque lastre. Si tenga presente che ogni risultato finale fa riferimento in media ad una quarantina di determinazioni individuali.

Limiti dell'originario metodo visuale

Si è scritto sopra che il procedimento rapido qui proposto fa riferimento all'originario metodo visuale. Questo era affetto da alcuni errori concettuali che ne limitavano fortemente le caratteristiche delle prestazioni.

La necessità di contenere in una sola lastra le linee di intensità tendente a zero, per tutti gli isotopi di tutti gli elementi, da quelli a più alti a quelli a più bassi tenori ed abbondanze isotopiche relative, faceva sì che si dovessero distanziare fortemente le esposizioni dei successivi spettri; il rapporto di esposizioni utilizzato era di 1:3 il che vuol dire che, nella scelta visuale dell'esposizione limite, la deviazione relativa probabile, già costituzionalmente, corrispondera ad un fattore di errore 3.

Utilizzando il metodo visuale non si opera nel tratto rettilineo della curva sensitometrica, ma nel suo piede curvilineo, che ne è la regione ad elevata sensibilità. In tale regione, tanto più ci si allontana dall'esposizione corrispondente all'annerimento zero, tanto meno è valida la proporzionalità tra logaritmo dell'esposizione ed intensità di annerimento. Per questa ragione la capacità visiva deve essere spinta a rilevare la linea di intensità la più vicina a zero possibile.

La tecnica di lettura delle lastre utilizzava la capacità dell'occhio di rilevare minimi annerimenti per trasparenza. Ma l'acutezza visiva, in questo modo di esplicitarsi, pur dipendendo sempre dall'annerimento del fondo, è di gran lunga inferiore a quella che lo stesso occhio manifesta quando l'osservazione è fatta per riflessione di luce incidente obliquamente.

Pertanto non sembra eccessivo ammettere che il metodo visuale originario, tra cause strumentali e difetti di condizioni visive, potesse essere affetto da un fattore di incertezza dell'ordine di 10.

Stando così le cose è evidente che veniva meno l'interesse a tener conto, nel calcolo dei tenori, del coefficiente di sensitività relativa di ognuno degli elementi analizzati, ri-

spetto allo standard interno utilizzato. Ciò in quanto gli errori così indotti nel calcolo erano generalmente del tutto assorbiti dagli errori sperimentali.

Il procedimento proposto

I lineamenti del procedimento

Nella rielaborazione che gli autori hanno fatto del metodo visuale si è giunti quindi:

- 1) a ridurre il rapporto di esposizione tra spettri successivi: il fattore attualmente adottato è 1:1,8. Si tende a ridurlo ulteriormente, ma variabilità di sensibilità delle lastre da punto a punto ed errori di campionamento sconsigliano di scendere al di sotto di 1:1,5;
- 2) ad effettuare la lettura degli annerimenti minimi con l'ausilio di una debole lente ed in luce riflessa obliquamente. In questo modo si corre il rischio di un apprezzamento eccessivo, ma con un poco di pratica si riescono a distinguere le linee omogeneamente annerite in tutta la loro estensione, che sono utili, da quelle frammentariamente annerite che si debbono rifiutare.

Con l'adozione dei sopra citati accorgimenti operativi il fattore di incertezza possibile si riduce ad un valore massimo di 4 e diviene efficace e pertanto consigliabile la utilizzazione dei coefficienti di sensibilità relativa.

La più rilevante peculiarità del procedimento riguarda appunto, non solo tale utilizzazione, ma soprattutto il modo di realizzarla.

La determinazione corretta dei coefficienti di sensibilità relativa

I coefficienti di sensibilità relativa vengono dati come costanti nell'ambito di ogni laboratorio, per matrici molto simili, per ogni standard interno e per ogni partita di lastre; nei casi di interpretazione densitometrica, una volta determinati vengono introdotti tal quali nel calcolo dei tenori.

Gli autori si sono però resi conto che questo modo di operare non è corretto, poichè il coefficiente in parola non può rimanere costante quando si modifica la concentrazione dello standard interno e quando, per

fattori estranei a tale modificazione, variano le esposizioni degli isotopi relativi.

Nel lavoro di routine la concentrazione dello standard interno non può risultare assolutamente uguale in tutti i campioni, ma solo approssimativamente uguale. D'altronde fattori fotografici determinano variazioni non controllabili nelle esposizioni dello standard interno, ulteriori rispetto a quelle prodotte dalle modificazioni della sua concentrazione.

Pertanto gli autori ritengono che i coefficienti di sensibilità relativa debbano essere determinati con la maggiore ocularità possibile in relazione alla disponibilità di validi tenori certificati dei geostandard e debbano rappresentare la media dei valori ottenuti per determinazioni replicate. Ma che soprattutto, nel calcolo delle medie, il complesso dei valori derivanti da ogni singola lastra debba essere previamente trattato in modo da renderlo congruente con quello di una delle lastre, i cui parametri di concentrazione dello standard interno e delle esposizioni dei suoi isotopi siano assunti come riferimento. In tal modo le medie saranno anch'esse congruenti con i parametri di riferimento.

* * *

Nell'utilizzazione dei coefficienti in oggetto si dovrà poi provvedere, lastra per lastra del campione analizzato, a rendere congruente, con i parametri della lastra in esame, il complesso dei coefficienti medi di sensibilità relativa (basali), previamente determinati.

Non è il caso di soffermarsi qui ad esporre il modo di procedere a tal fine, poichè si tratta di un semplice, quanto ovvio calcolo. Si ritiene piuttosto di passare a dimostrare l'efficacia dell'adozione del descritto modo di procedere.

Un esempio di applicazione del procedimento proposto

Gli autori hanno applicato il procedimento ad alcuni geostandard internazionali ottenendone soddisfacenti risultati. A titolo di esempio e per motivi di spazio, ci si riferisce qui alla sola analisi del geostandard BCR-1.

Delle condizioni sperimentali si cita solo la composizione della polvere elettrodica: questa è stata ottenuta per miscelazione di grafite per uso spettrografico (50 %) con il

TABELLA 1

Risultati analitici, ottenuti per via spettrografica di massa con sorgente a scintilla, relativi al geostandard BCR-1

ELEM.	TENORE CERTIFICATO (*)	TENORE DETERMINATO (#)	NUMERO DETERM. (\$)	DEVIAZ. PERC. (+)	FATT. (°)
P	1571	2363,411	12	5,01	1,50
S	392	237,884	84	29,61	1,64
K	14113,4	13734,847	6	0	1,02
Ca	49457,24	60779,790	36	20,81	1,22
Sc	33	43,523	30	25,98	1,31
Ti	12750	19357,205	36	46,30	1,51
V	399	530,682	12	0,05	1,33
Cr	17,6	12,640	54	20,57	1,39
Mn	1406	1262,908	12	5,14	1,11
Fe	93719,6	179584,596	18	19,97	1,91
Co	38	44,150	30	29,75	1,16
Ni	15,8	18,768	90	67,61	1,18
Cu	18,4	34,223	60	33,25	1,85
Zn	120	148,287	36	13,97	1,23
Ga	20	32,112	18	28,68	1,60
Ge	1,54	2,834	24	27,85	1,84
As	0,7	0,821	30	0,65	1,17
Se	0,1	0,135	60	21,57	1,35
Br	0,15	0,346	60	27,45	2,30
Rb	44,6	31,532	30	26,52	1,41
Sr	330	517,559	84	39,86	1,56
Y	37,1	29,045	30	19,18	1,27
Zr	190	198,783	90	32,86	1,04
Nb	13,5	21,274	30	44,12	1,57
Mo	1,1	4,231	18	0,09	3,84
Ru	0,001	0,001	36	29,30	1,27
Rh	2.10 ⁻⁴	2.56.10 ⁻⁴	18	29,27	1,27
Pd	0,012	0,010	36	14,54	1,18
Ag	0,036	0,043	36	29,04	1,21
Cd	0,12	0,037	54	30,53	3,20
Sn	2,6	3,050	90	30,36	1,17
Sb	0,69	0,538	36	19,08	1,28
Te	< 1	2,527	36	53,38	-
I	< 1	0,288	18	43,74	-
Cs	0,95	1,438	30	0,56	1,51
Ba	675	1113,195	144	43,08	1,64
La	26	41,818	30	15,22	1,60
Ce	53,9	55,023	30	26,97	1,02
Pr	7	5,945	30	25,55	1,17
Nd	29	50,916	90	25,59	1,75
Sm	6,6	6,035	66	0,44	1,09
Eu	1,94	2,585	60	26,80	1,33
Gd	6,6	6,591	54	32,84	1,00
Tb	1	1,620	18	30,25	1,62
Dy	6,3	9,206	60	12,39	1,46
Ho	1,2	1,105	18	0,35	1,08
Er	3,59	3,692	54	17,70	1,02
Tm	0,6	0,915	18	28,87	1,52
Yb	3,36	4,305	54	8,99	1,28
Lu	0,55	0,686	18	29,91	1,24
Hf	4,7	7,912	54	34,22	1,68
Re	8.10 ⁻⁴	6,01.10 ⁻⁴	30	29,32	1,32
Os	1.10 ⁻⁴	1,02.10 ⁻⁴	18	0	1,02
Ir	4.10 ⁻⁶	< 9,33.10 ⁻⁶	18	57,16	-
Au	9,5.10 ⁻⁴	9,64.10 ⁻⁴	6	0	1,01
Hg	0,0107	0,010	24	0	1,02
Tl	0,3	0,433	12	0	1,44
Pb	17,6	21,267	90	0,72	1,20
Bi	0,05	0,052	6	0	1,04
Th	6	4,541	18	30,47	1,32
U	1,74	1,55	18	24,74	1,12

(°) F.J. FLANAGAN (1976). (≠) Espressi in ppm(p). Risultanti dalla media relativa a cinque lastre. (\$) Complessivo di cinque lastre. (+) Rapporto tra scarto quadratico medio di tutte le determinazioni relative all'elemento e tenore medio. (°) Rapporto tra tenori determinati e tenori certificati o viceversa, quando il secondo è maggiore del primo.

geostandard, previa aggiunta, a questo, di soluzioni diluite di nitrato di Indio e di acido cloroplatinico, aventi funzione di standards interni. Come tali, sono stati utilizzati ambedue gli isotopi dell'Indio e gli isotopi 194, 195, 196 e 198 del Platino.

Ai fini del calcolo, ci si è serviti, secondo la procedura sopra indicata, dei coefficienti di sensitività relativa basali, previamente ottenuti utilizzando essenzialmente il geostandard AGV-1.

I risultati delle determinazioni sono raccolti nella seconda colonna di tabella 1; in questa, per ogni elemento, figurano altresì: il tenore certificato, il numero di determinazioni, la deviazione percentuale ed il fattore di errore. Questi dati consentiranno al lettore di farsi un proprio giudizio del valore dell'analisi. Da parte degli autori si tiene a far rilevare che:

- 1) il numero di elementi contemporaneamente e correntemente determinabili è la fondamentale peculiarità del procedimento; esso corrisponde ad una esaustività del 79,1 % rispetto al numero di elementi cooperativamente determinati nel geostandard (FLANAGAN, 1976);
- 2) i limiti di reperibilità, utili a determinazioni quantitative, interessano le frazioni di ppb(p);
- 3) il numero di determinazioni, per singolo elemento e per singola lastra, è discretamente elevato;
- 4) la deviazione standard percentuale è contenuta, nella maggior parte dei casi, entro il 30 %;
- 5) i maggiori scostamenti dal tenore certificato sono relativi ad elementi i cui valori certificati sono indicati come « ordini di grandezza » sia nel geostandard usato per il calcolo dei coefficienti di sensitività, che in quello analizzato.

Al fine di rendere conto dell'utilità pratica dell'adozione del procedimento di calcolo descritto, i risultati dell'analisi sono stati inoltre calcolati utilizzando i coefficienti di sensitività relativa nel modo tradizionale, cioè senza renderli congruenti con i parametri delle singole lastre in esame. In ambedue i casi si è calcolato il relativo quadro di affidabilità. Nella tabella 2 figurano, alla colonna 2, il quadro di affidabilità relativo

TABELLA 2

Confronto tra le affidabilità dei risultati analitici calcolati con coefficienti di sensitività diretti e di quelli calcolati con coefficienti di sensitività congruenti

FATTORI	PERCENTUALI DEI TENORI CALCOLATI CON COEFFICIENTI DI SENSITIVITA'	
	DIRETTI	CONGRUENTI
1	0	1,72
1,0-1,1	3,45	17,24
1,1-1,2	1,72	15,52
1,2-1,3	3,45	15,52
1,3-1,4	6,90	12,07
1,4-1,5	3,45	6,90
1,5-1,6	8,62	12,07
1,6-1,7	1,72	6,90
1,7-1,8	3,45	1,72
1,8-1,9	3,45	3,45
1,9-2,0	6,90	1,72
2,0-2,5	18,97	1,72
2,5-3,0	13,79	0
3,0-4,0	18,97	3,45
4,0-5,0	3,45	0
> 5	1,72	0

ai risultati calcolati nel modo tradizionale; alla colonna 3, quello relativo ai risultati di tabella 1.

La differenza del valore delle due analisi

risulta evidente. Si consenta agli autori di rilevare che procedendo col calcolo tradizionale ben il 57 % dei risultati sono caratterizzati da un fattore di errore superiore a 2, mentre col calcolo secondo il procedimento proposto i risultati sono distribuiti per il 95 % al di sotto di questo stesso fattore di errore.

Considerazioni conclusive

Gli autori ritengono che la migliore conclusione del lavoro sia costituita dalla constatazione dei risultati contenuti nelle tabelle. Desiderano però esporre le altre considerazioni seguenti allo scopo di rendere conscio il lettore delle possibilità ulteriori che il procedimento presenta:

- 1) possibilità di estensione delle analisi sia ad un maggior numero di elementi quali Li, Be, B, F, Cl, In, W, Pt; che alla matrice carbonatica;
- 2) un miglioramento della qualità delle prestazioni è possibile e dipende soprattutto dalla disponibilità di valori certificati « raccomandati » nei geostandards, disponibilità che permetterà di affinare i coefficienti di sensitività relativa basali; ma è anche legata alla possibilità di ridurre il rapporto di esposizione tra gli spettri successivi.

BIBLIOGRAFIA

FLANAGAN F.J. (1976) - 1972 compilation of data on USGS standards. U.S. Geol. Survey Prof. Paper, 840, 131-183.

FRANZEN J., SCHUY K.D. (1967) - Advances in precision of mass spectroscopic spark source ana-

lysis of conducting materials. Z. Anal. Chem., 225, 295-323.

MATTEUCCI E. (1980) - Confronto tra le efficienze di diversi procedimenti di calibrazione diretta, nell'analisi spettrografica di massa con sorgente a scintilla di rocce. Rend. S.I.M.P., 36 (2), 651-669.