

MARIO DALL'AGLIO, ROBERTO GRAGNANI e DANILO VISIBELLI (*)

DETERMINAZIONE DI PIOMBO, RAME E ZINCO
NEI CAMPIONI DI ALLUVIONI E DI ROCCE. -
CONFRONTO TRA SPETTROGRAFIA OTTICA DI EMISSIONE
E SPETTROFOTOMETRIA AD ASSORBIMENTO ATOMICO

RIASSUNTO. — Nel corso di un rilievo geochimico eseguito dal Laboratorio Geominerario del C.N.E.N., sono state effettuate le determinazioni di Pb, Zn e Cu in circa 250 campioni di alluvioni.

Nel quadro del rilievo menzionato è stata eseguita una complessa ricerca di carattere metodologico al fine di selezionare le tecniche analitiche che meglio rispondono alle esigenze imposte dai rilievi geochimici di questo tipo, sia sotto il profilo della significatività dei dati ottenibili, sia sotto il profilo della velocità di lavoro e della economicità.

In particolare sono state saggiate le possibilità offerte dalla spettrografia ottica per emissione e dall'assorbimento atomico. Per entrambi i metodi sono stati compiuti numerosi saggi al fine di ottenere esaurienti indicazioni sulla precisione ottenibile nelle normali condizioni di lavoro e sulle possibili cause di errore.

In tutti i 250 campioni di alluvioni sono stati determinati il Pb ed il Cu mediante spettrografia di emissione, ed il Pb, il Cu e lo Zn mediante assorbimento atomico.

Lo studio comparato dei risultati ottenuti permette di acquisire informazioni sicure sulla significatività delle determinazioni effettuate mediante le due diverse metodologie e sulla migliore applicabilità di ciascuna di esse nell'ambito degli studi geochimici.

In particolare viene discusso il diverso significato della determinazione del contenuto in Cu totale e lisciviabile in acido, nell'ambito dei rilievi geochimici.

Vengono inoltre forniti dati sul costo delle determinazioni effettuate secondo le due tecniche impiegate.

ABSTRACT. — The Geochemical Group of C.N.E.N. has carried out a geochemical survey based on the determination of Pb, Zn and Cu in some 250 samples of stream sediments collected all over the Monti Peloritani area.

(*) Laboratorio Geominerario del C.N.E.N. - C.S.N. della Casaecia - Roma.

Before and during this survey a complex study has been made in order to select and to improve the most convenient analytical methods for determining these three elements in alluvium and rock samples.

The analytical and organizational studies have been conducted on testing the spectrographic and atomic-absorption methods with respect to specificity, sensitivity, precision on the one hand, and with respect to work speed, simplicity and the cost of analyses on the other hand. Analysis performance was made both by spectrographic and by atomic absorption methods for Cu and Pb determinations, while for Zn determinations it was made only by atomic absorption.

For each considered method, tests were carried out in view to obtain information about the precision, sensitivity, specificity that may be achieved in routine works.

The comparison between the data acquired by means of these two analytical methods has given us a clear account about the best utilization of the determinations of total and acid-extractable Heavy Metals in geochemical surveys.

I. Premessa.

Nel corso di un rilievo geochimico eseguito dal Laboratorio Geominerario del C.N.E.N. per conto dell'Ente Minerario Siciliano, sono state effettuate le determinazioni di Pb, Zn e Cu in circa 250 campioni di alluvioni raccolti nell'area dei Monti Peloritani.

Nel quadro del rilievo menzionato è stata eseguita una ricerca di carattere metodologico ed organizzativo al fine di selezionare ed utilizzare le tecniche analitiche che meglio rispondono alle esigenze imposte dai rilievi geochimici sia sotto il profilo della significatività dei dati ottenibili, sia sotto il profilo della velocità di lavoro e della economicità.

In questa sede si riferisce sui risultati metodologici conseguiti per quanto riguarda la spettrografia ottica di emissione, il metodo per assorbimento atomico ed il confronto tra i due.

II. Criteri di scelta delle metodologie analitiche nell'ambito dei rilievi geochimici. Implicazioni tecniche ed organizzative.

I criteri seguiti nella scelta delle metodologie analitiche da impiegare e la organizzazione del lavoro analitico occupano un posto preminente nella programmazione delle campagne di prospezione geochimica. Infatti la fenomenologia delle aureole di dispersione rinvenute e la correttezza delle decisioni operative che vengono dedotte al termine di cia-

scuna campagna dipendono anche dalle procedure analitiche globali impiegate nell'esame dei campioni naturali.

Circa la valutazione dell'importanza da attribuire al lavoro analitico e la sua incidenza economica relativa, non sussiste un generale accordo tra i ricercatori che operano nel campo. E' difficile infatti effettuare una valutazione oggettiva e completa delle esigenze cui bisogna soddisfare senza incorrere nell'errore di sopravvalutare, o di sottovalutare, l'importanza delle operazioni analitiche nel contesto dei rilievi geochimici.

In effetti sarebbe necessario trovare il giusto compromesso tra le diverse condizioni tecniche ed organizzative che risultano spesso antitetiche tra di loro, quali il basso costo del lavoro analitico, l'alta sensibilità e specificità spesso richiesta ai metodi, la loro facile adattabilità al lavoro di routine ecc.

Pur senza entrare in dettagliate discussioni che esulano dai limiti della presente nota, interessa qui sottolineare i seguenti aspetti:

1) il valore di metodologie particolarmente specifiche e sensibili non è facilmente valutabile a priori dato che non sono ben conosciuti i tenori che si incontreranno realmente nel corso del lavoro, tanto degli elementi da determinare quanto degli elementi interferenti nella determinazione.

2) Il lavoro analitico svolto nell'ambito dei rilievi geochimici riveste un carattere di irreversibilità soprattutto nel caso non sia possibile conservare i campioni raccolti (come ad esempio per i campioni di acque). In altri termini se a rilievo effettuato ci si accorge che i risultati analitici non sono rispondenti allo scopo prefisso, *tutto il lavoro svolto* può risultarne inficiato.

3) Il costo del lavoro analitico dei rilievi geochimici a scala strategica o regionale risulta in sottordine rispetto al lavoro di campagna, perchè il lavoro di campionamento risponde — per una stessa natura — ad una impostazione artigiana, mentre il lavoro analitico può essere organizzato in serie, secondo schemi di produzione industriale.

Le considerazioni svolte sottolineano la opportunità di impiegare, laddove possibile, metodologie sufficientemente specifiche e sensibili.

Per quanto concerne i rilievi geochimici per la ricerca di Pb, Zn e Cu, la determinazione analitica più correntemente impiegata è quella basata sulla reazione di questi elementi con il ditizone.

Alcuni dei metodi al ditizone presentano caratteristiche favorevoli per quanto riguarda la velocità di lavoro e la semplicità dell'attrezzatura analitica. Nel caso sia richiesta la determinazione separata di tutti e tre gli elementi sopra menzionati, i metodi al ditizone risultano eccessivamente lunghi e laboriosi con considerevoli pericoli di inquinamento soprattutto per quanto concerne la determinazione del Pb.

Nello studio geochimico effettuato nell'area dei Monti Peloritani era necessario eseguire la determinazione separata di tutti e tre i metalli sopra menzionati. Per questi motivi è stata da noi studiata l'applicazione ai rilievi geochimici della spettrografia ottica di emissione per Pb, Cu e dell'assorbimento atomico per Cu, Zn e Pb.

L'indagine è stata indirizzata sulle possibilità offerte da questi due metodi nel campo delle determinazioni geochimiche di routine per i seguenti motivi:

a) queste due tecniche presentano caratteristiche di sensibilità e di specificità molto elevate e tali da rispondere alle esigenze dei lavori di prospezione geochimica.

b) Il numero delle manipolazioni necessarie risulta basso e conseguentemente i pericoli di inquinamento sono anch'essi ridotti.

c) Il confronto tra i risultati conseguibili con una tecnica di analisi che porta alla determinazione del contenuto totale degli elementi ricercati (spettrografia ottica) e quelli ottenuti a seguito della solubilizzazione mediante attacco acido (assorbimento atomico) permette di chiarire il significato delle determinazioni della parte estraibile del Pb e del Cu nell'ambito degli studi geochimici applicati e di base.

Un cenno a parte merita il problema organizzativo connesso con l'impiego di mezzi strumentali di una certa complessità e di un costo relativamente elevato laddove sarebbe possibile anche il ricorso a metodologie che richiedono una strumentazione molto più semplice. Oltre alla considerazione preliminare, che cioè nell'ambito degli studi geochimici la specificità e la sensibilità di un metodo rivestono un valore molto elevato che a priori è difficilmente traducibile in termini economici, va espressamente notato che l'onere maggiore connesso con le determinazioni analitiche è costituito dalle spese di personale. L'impiego di mezzi strumentali relativamente complessi può risultare vantaggioso anche sul piano economico, laddove tali mezzi strumentali permettono velocità di lavoro più elevate e quindi un minore impegno di personale.

III. Determinazione del piombo e del rame mediante spettrografia ottica di emissione.

III.1. *L'impiego della spettrografia nei rilievi geochimici.*

La spettrografia di emissione risulta tra i metodi analitici più estesamente impiegati nelle determinazioni, connesse con gli studi geochimici, degli elementi minori ed in tracce. « L'analisi spettrografica occupa un posto preminente tra i metodi rapidi a ragione dei suoi ovvi meriti. Una caratteristica saliente e degna di merito del metodo è la possibilità di eseguire analisi senza alcuna specie di trattamento chimico preliminare del campione. Un gruppo molto vasto di elementi può essere determinato mediante il ricorso alle più semplici procedure spettrografiche. Il metodo risulta assoluto e solo scarsamente dipendente dai minerali o composti nei quali sono contenuti gli elementi da determinare ». Queste osservazioni scritte da Sergeev nel 1941 risultano tuttora valide.

I metodi di analisi spettrografica presentano allo stesso tempo le seguenti caratteristiche positive che trovano raramente riscontro in altri metodi di analisi:

- alta sensibilità
- alta specificità
- limitazione degli inquinamenti
- possibilità di determinare numerosi elementi contemporaneamente.

Nell'ambito degli studi geochimici ciascuna di queste caratteristiche assume un peso determinante solo che si consideri la variabilità della composizione chimica e mineralogica dei campioni, i bassi tenori degli elementi da determinare e la presenza di elementi capaci di interferire.

Nel campo specifico della prospezione geochimica i metodi spettrografici sono stati applicati in maniera predominante e molto estesa nell'URSS (Sergeev 1941), mentre nei restanti paesi gli altri metodi, e soprattutto quelli colorimetrici, sono stati in genere preferiti.

E' opinione diffusa che il ricorso alla spettrografia sia giustificato solo nei rilievi molto estesi che prevedono la determinazione di numerosi elementi in grandi serie di campioni, e laddove sia possibile centralizzare il lavoro analitico in maniera da assicurare un'alta produttività ed un buon ammortamento della costosa strumentazione. Ove in-

vece sia necessaria una programmazione più flessibile e l'esame di serie non molto numerose di campioni e di elementi, gli altri metodi, ed in particolare quelli colorimetrici siano senz'altro da preferire (Hawkes and Webb 1962).

Il nostro parere è che la spettrografia può essere impiegata con buoni risultati tecnici, contenendo il costo delle operazioni analitiche, purchè si abbia cura di scegliere ed adattare le procedure in funzione della effettiva precisione richiesta, e di programmare razionalmente le operazioni di routine. La limitazione più grave all'impiego della spettrografia viene posta dalla difficile esecuzione di analisi in posto data la complessità e delicatezza della strumentazione.

Bisogna altresì tener presente che le analisi dei diversi elementi richiedono spesso condizioni strumentali differenti (diversa lunghezza d'onda o diversa dispersione) e ciò si traduce nella necessità di disporre di diversi strumenti o di un solo strumento versatile. In quest'ultimo caso è da tener presente il tempo necessario per cambiare la geometria dello strumento al fine di ottimizzare il lavoro in funzione della lunghezza d'onda che interessa e della dispersione richiesta in funzione dei particolari programmi di lavoro.

III.2. *Descrizione del metodo.*

La procedura seguita è sostanzialmente quella proposta da Pinta e Ollat (1961). I criteri seguiti nella scelta del metodo e nell'organizzazione del lavoro sono stati ispirati allo snellimento e semplificazione della procedura analitica globale, conservando però le caratteristiche positive di *sensibilità* e *specificità* molto elevate. Così è stato impiegato uno spettrografo ad alta risoluzione (vedere Tabella I); e ciò contrasterebbe con l'ottenimento della elevata velocità di lavoro necessaria nei rilievi geochimici, soprattutto a causa del limitato numero di spettri ottenibile su ogni lastra. Si è ovviato a questo inconveniente limitando la ripresa fotografica a due porzioni limitate del campo spettrale attorno alle righe rispettivamente del rame e del piombo. Ciò ha consentito di utilizzare più volte la lastra traslando la cartella ed effettuare così 28 spettri (4×7) su ogni lastra ($6,5 \times 9$ cm). La fig. 1 riproduce la disposizione dei campioni e degli standard sulla lastra fotografica; le determinazioni spettrografiche del Cu e del Pb sono state effettuate simultaneamente. Le stime dei tenori nei campioni sono state effettuate mediante confronto visuale con tre termini a tenore noto.

TABELLA I.

Condizioni di lavoro in spettrografia.

Spettrografo	Steinheil 2 prismi in quarzo $f = 850/1600$; λ 3040 in asse. Dispersione rec.: 2,6 Å/mm a λ 2833 (Pb) 4,2 Å/mm a λ 3274 (Cu).
Fenditura	10 μ .
Illuminazione	Immagine intermedia. Settore a 5 gradini di ragione 3,16.
Elettrodi	Anodo con cratere di 2×8 mm contenente 27 mg di miscela grafite-campione 1:1. Tappato con apposita pinza, viene portato al rosso incipiente alla fiamma immediatamente prima di eseguire lo spettro. Grafite Ringsdorff RW I extra, diametro 3 mm.
Distanza fra gli elettrodi	3 mm.
Corrente ed esposizione	4 A per 6 secondi, con esposizione; 8,5 A per 110 secondi circa. Al 40° secondo viene chiuso l'otturatore del Pb.
Lastra e sviluppo	Ferrania Normale Orto. 6 minuti in D 19; 1 minuto in SB 5; 15 minuti in F 5; ricette Kodak; 18° C.
Standard	Su matrice naturale (granito), per aggiunta di Cu e Pb. Termini a 10 ppm Cu/50 ppm Pb; 32 ppm Cu/160 ppm Pb; 100 ppm Cu/50 ppm Pb.

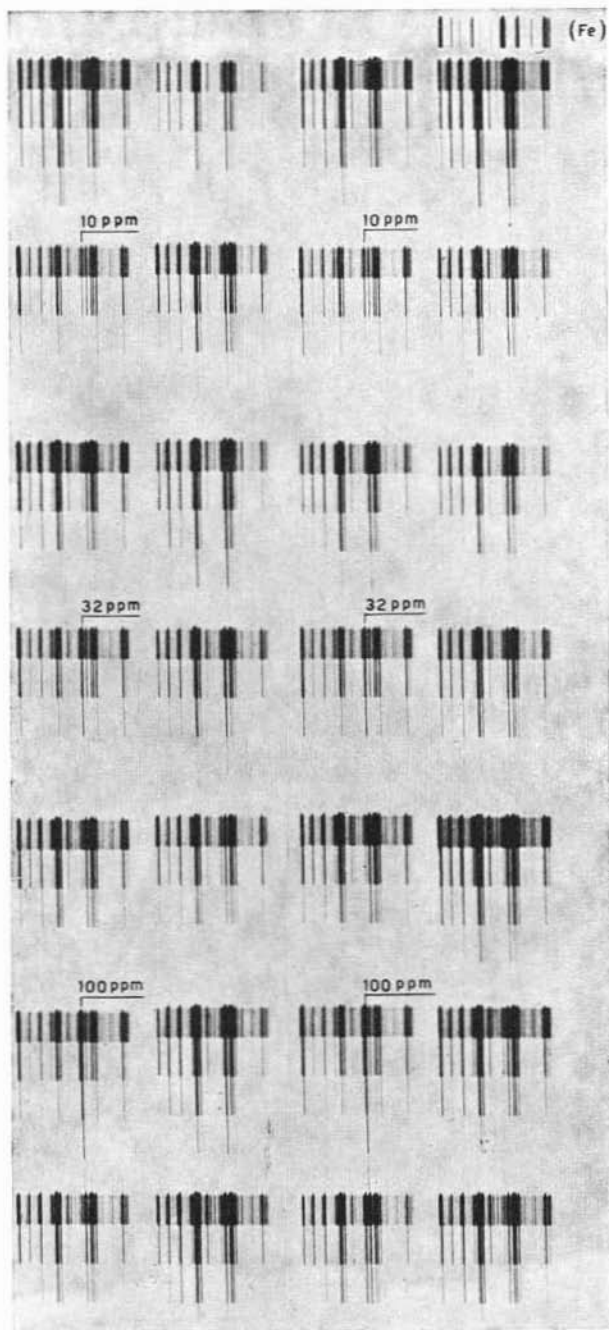


Fig. 1. — Disposizione sulla lastra ($6,5 \times 9$ cm) delle 28 riprese dei campioni e degli standard. L'esempio riportato si riferisce al rame. La disposizione delle riprese per il piombo è del tutto analoga.

E' stato inoltre appositamente costruito un attenuatore a settore rotante con ragione di 3,16. In tal maniera cinque gradini coprono un campo di esposizione di 100:1. Ciò è sufficiente per creare le migliori condizioni di stima visuale dei tenori rinvenuti normalmente nei campioni di alluvioni.

Tanto per il piombo che per il rame sono state costruite le curve di emissione con la tecnica a lastra cadente, al fine di controllare che nelle condizioni di lavoro da noi scelte l'emissione non avesse un andamento troppo irregolare ed al fine di stabilire il tempo di ripresa per ciascuno dei due elementi.

Nella fig. 2 sono riportate le curve di emissione da noi ottenute sul campione G-1 senza aggiunta di Pb e Cu. Le curve di fig. 2 mostrano che il Pb, in accordo con la maggiore volatilità dei suoi composti, presenta una intensità molto elevata nei primi dieci secondi per poi decrescere rapidamente ed estinguersi nel tempo di 30 secondi. Per il rame invece l'emissione resta considerevole sino alla consumazione totale dell'elettrodo (circa 120 secondi). Da sottolineare altresì la continuità della curva di emissione di entrambi gli elementi.

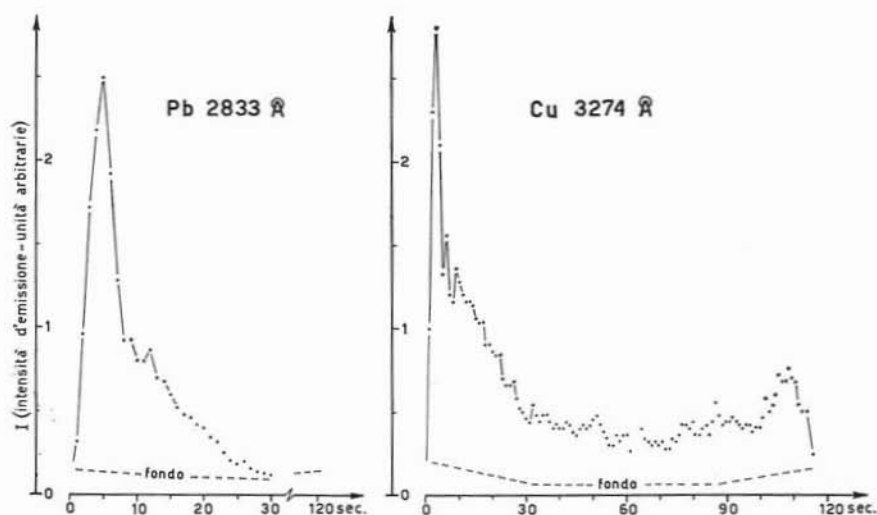


Fig. 2. — Curve di emissione del Pb e del Cu ottenute con lastra cadente a partire da campione G-1. Velocità di caduta della lastra: 1 mm/sec. Immagine della fenditura dello spettrografo sulla lastra: $100 \mu \times 1,8$ mm. Fenditura del fotometro riferita alla lastra: $20 \mu \times 1$ mm.

In base a questi risultati, nel lavoro di routine la ripresa del piombo è stata limitata a 40 secondi, mentre per il rame è stata adottata la ripresa integrale sino a totale consumazione del campione. Per differenziare i tempi di ripresa è stato costruito un apposito otturatore.

III.3. Errori del metodo, fattori di perturbazione.

Sono state effettuate alcune serie di prove ripetute al fine di avere una indicazione dell'errore commesso nel corso delle determinazioni. I risultati conseguiti sono riportati in forma diagrammatica nella fig. 3; nella Tabella II sono riportati i valori della deviazione standard e del coefficiente di variazione. I valori di tali coefficienti risultano leggermente superiori al 20%. Ciò è in buon accordo con gli errori in genere riscontrati seguendo procedure simili a quelle da noi adottate (Pinta e Ollat 1961, Ahrens e Taylor 1962). Se infatti si tiene conto anche dell'errore dovuto alla variazione di composizione dei differenti campioni, l'errore commesso nella determinazione singola dovrebbe aggirarsi su poco più del 30%. Questo valore è confermato dal confronto con i risultati ottenuti sugli stessi campioni mediante assorbimento atomico (vedere cap. V).

TABELLA II.

Analisi mediante spettrografia di emissione.

Deviazioni standard e coefficienti di variazione
per prove ripetute in doppio.

	N	\bar{x} in ppm.	σ dev. stand.	$C = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100$ coeff. var. %
Cu	71	53,6	12,9	24,2
Pb	69	30,1	8,2	27,4

Nel corso del lavoro gli elettrodi sono stati riempiti a volume, il che porta ad una indeterminazione del contenuto inferiore al 10%, trascurabile quindi rispetto all'errore commesso nella determinazione.

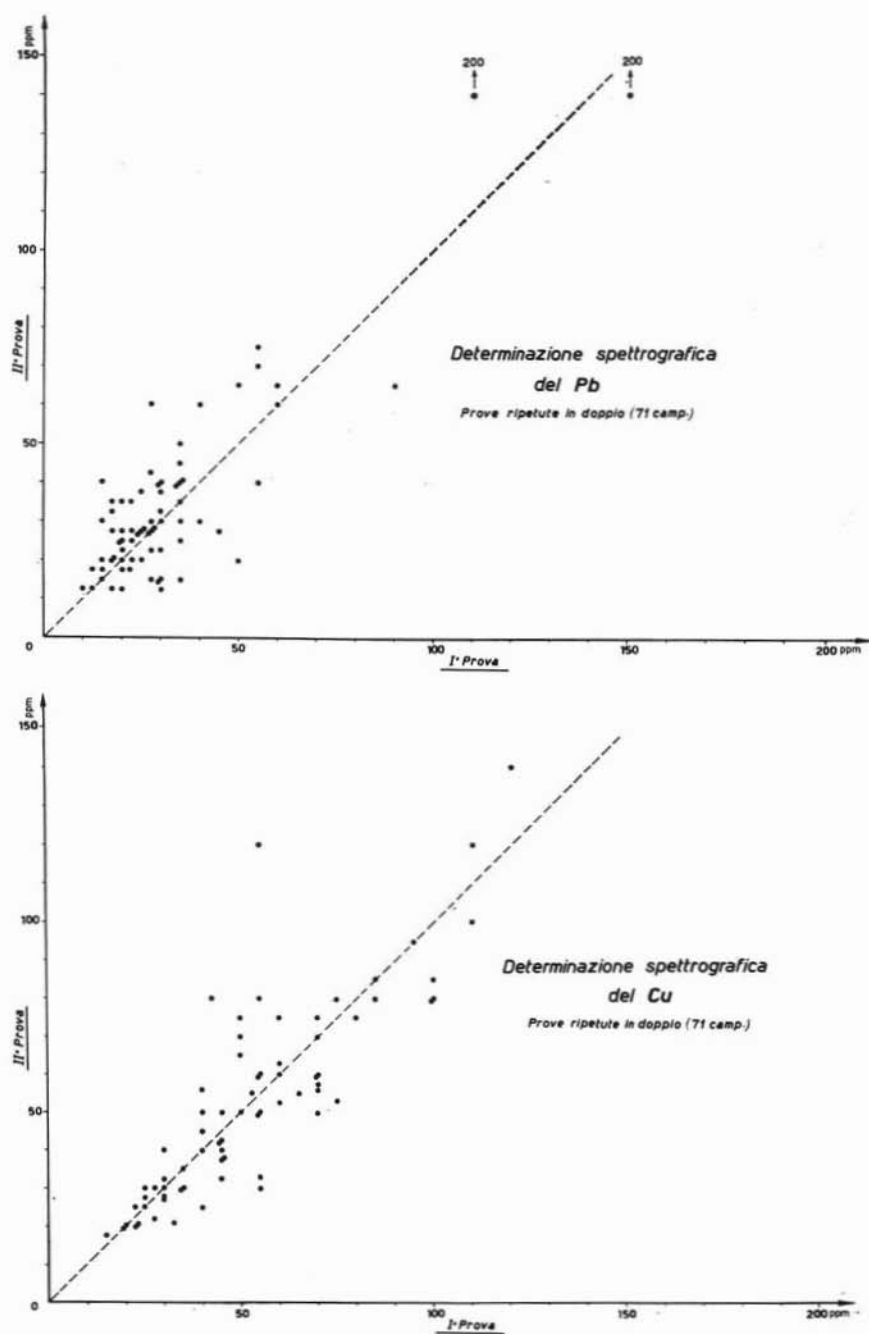


Fig. 3. — Determinazione spettrografica del Pb e del Cu. Relazione tra i tenori riscontrati nella 1^a e nella 2^a analisi.

Nelle condizioni di lavoro da noi adottate, risultano aleatorie le determinazioni di Pb effettuate su campioni con tenori più elevati di 100-150 ppm. Nella fig. 4 è riportata la curva concentrazione-emissione totale; la variabilità delle emissioni corrispondenti a tenori superiori alle 100 ppm risulta infatti molto elevata. Le curve ottenute mediante aggiunte di galena, acetato di piombo e nitrato di piombo indicherebbero persino l'annullamento e l'inversione di segno del gradiente. Ciò potrebbe essere attribuito a fenomeni di autoassorbimento, ma non si dispone di informazioni sufficienti per chiarire il fenomeno in termini quantitativi.

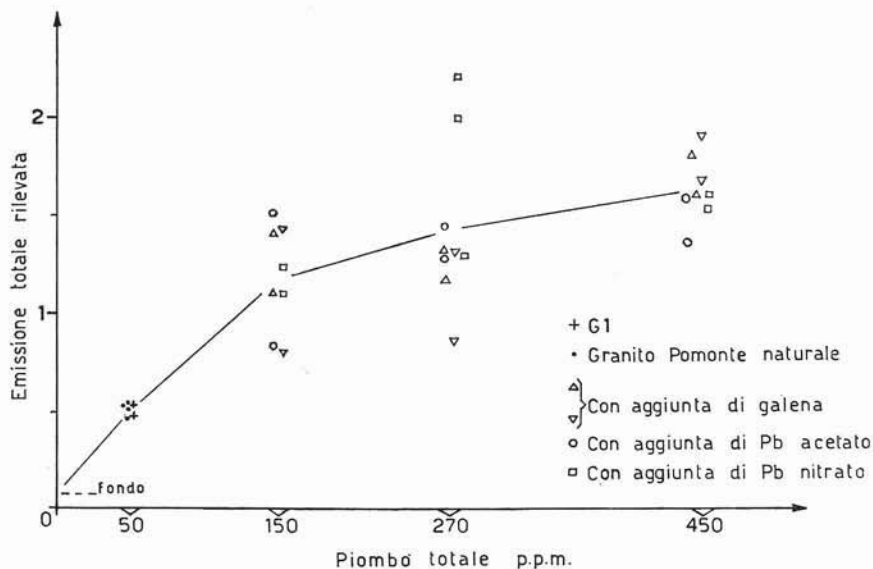


Fig. 4. — Curva di lavoro per l'analisi spettrografica del piombo.

La velocità di lavoro in condizioni di routine è risultata di circa 10 campioni, analizzati per Pb e Cu, per giorno/persona. Da rilevare che il lavoro di preparazione — e cioè macinazione, preparazione della miscela grafite-campione, riempimento degli elettrodi — necessita di un tempo maggiore delle operazioni relative alla vera analisi spettrografica.

IV. Determinazione di zinco, rame e piombo mediante spettrofotometria ad assorbimento atomico.

IV.1. Generalità.

Questo metodo di analisi solo in tempi molto recenti è entrato nel normale impiego dei laboratori geochimici (Billings e Adams 1964, Rigault 1965, Slavin 1965, Billings 1965, etc.).

Le strumentazioni analitiche reperibili in commercio forniscono prestazioni elevate per precisione, sensibilità e specificità anche se queste ultime sono in genere inferiori a quelle ottenibili mediante spettrografia ottica di emissione. La precisione strumentale è buona sia in assoluto e soprattutto in relazione a quella richiesta nell'esecuzione dei rilievi geochimici; essa risulta inoltre migliore di quella ottenibile comunemente mediante spettrografia ottica. L'uso degli spettrofotometri ad assorbimento atomico risulta inoltre semplice e la velocità di lavoro elevata. Queste due ultime caratteristiche rendono il metodo particolarmente adatto ai rilievi geochimici perchè permettono di eseguire grandi serie di analisi contenendo il costo unitario delle operazioni analitiche.

Rispetto alla spettrografia ottica di emissione presenta però due svantaggi che possono compromettere la significatività dei risultati ottenuti:

a) è richiesta la solubilizzazione degli elementi chimici contenuti nel campione da analizzare. E ciò rappresenta un inconveniente sia per quanto riguarda i pericoli di inquinamenti a seguito di queste operazioni preliminari, sia per quel che concerne l'impossibilità di portare in soluzione la totalità dell'elemento presente nel campione.

b) Nell'analisi di campioni con matrice complessa e variabile, come quelli che vengono analizzati nell'ambito degli studi geochimici, si possono verificare interferenze di carattere chimico o fisico nella fiamma che rendono aleatoria la determinazione dell'elemento se non si procede ad una separazione preventiva degli elementi da determinare.

IV.2. Condizioni di lavoro e procedura.

La strumentazione impiegata è il modello 303 della Perkin Elmer munito di registratore. Nella Tabella III sono riportate le condizioni di lavoro adottate quali risultano dal manuale di istruzione della Perkin Elmer.

TABELLA III.

Analisi spettrofotometrica per assorbimento atomico.

Condizioni di lavoro e sensibilità.

	Cu	Zn	Pb
Lunghezza d'onda	3247 Å	2138 Å	2169 Å
Fenditura e larghezza di banda	4 (1 mm; 7 Å)	4 (1 mm; 7 Å)	4 (1 mm; 7 Å)
Lampada a catodo cavo	Serie 803 E	Serie 230 K	Serie 434 J
Corrente	15 mA	15 mA	10 mA
Flusso acetilene	9	9	9
Flusso aria	9	9	9
Sensibilità riscontrata in soluzione di attacco acido di roccia e di alluvione	0,1 - 0,2 mg/l	0,02 - 0,05 mg/l	0,3 - 0,5 mg/l

E' stato effettuato uno studio particolare per la scelta del tipo di attacco più conveniente sia sotto il profilo dell'efficacia che sotto l'aspetto della semplicità e rapidità di esecuzione. Sono stati sperimentati i seguenti attacchi chimici:

HNO₃ 1:2 (b. m.)
 acqua regia diluita 1:2 (b. m.)
 acqua regia (b. m.)
 K₂S₂O₇ (fusione)
 NaOH (fusione).

L'efficacia di tali tipi di solubilizzazione è stata sperimentata sia su campioni di blenda, galena e calcopirite che su campioni di alluvione. A seguito delle prove effettuate è stato adottato per il lavoro di routine l'attacco HNO₃ 1:2 a bagnomaria per 60^m per i seguenti motivi:

— L'acido nitrico porta completamente in soluzione i metalli contenuti nei solfuri e fornisce valori anche sui campioni naturali poco dissimili da quelli ottenibili a seguito di attacchi in genere più efficaci (fusioni).

— L'attacco mediante HNO_3 1:2 si armonizza con il lavoro analitico già in routine presso il gruppo geochimico del CNEN. La determinazione tanto dell'uranio estraibile che dei fosfati nei campioni di rocce ed alluvioni viene effettuata infatti ricorrendo a tale tipo di attacco.

— Con l'impiego di un solo reagente (HNO_3) è più agevole ridurre e controllare gli eventuali inquinamenti provocati nel corso delle operazioni analitiche.

Modo di operare - 5 ÷ 10 grammi del campione di alluvione setacciato a 150 mesh vengono macinati con mulino a palle, interamente in agata, per la durata di 20 minuti. Previa omogeneizzazione, 0,500 g di campione macinato sono posti in provetta di pyrex munita di tappo smerigliato. Vengono poi aggiunti 2,5 cc di HNO_3 1:2. L'attacco viene effettuato a bagnomaria per la durata di 60^m, e vengono quindi aggiunti 10 cc di acqua bidistillata. Ove necessario si centrifuga e la soluzione di attacco viene quindi separata dal corpo di fondo e portata all'analisi.

IV.3. Errori, fattori di perturbazione.

Sono state eseguite alcune serie di analisi ripetute su diverse aliquote degli stessi campioni di alluvioni al fine di avere una valutazione degli errori connessi. Nella fig. 5 i risultati sono riportati in forma diagrammatica e nella Tabella IV sono riportati i valori delle deviazioni standard e dei coefficienti di variazioni relativi a prove ripetute. Tali prove sono state effettuate eseguendo due attacchi distinti dei campioni. I dati riportati mostrano che le determinazioni del rame e dello zinco presentano variazioni estremamente contenute specie se si tiene conto che in tali variazioni sono comprese anche quelle imputabili alla eterogeneità del campione ed alla ripetizione dell'attacco chimico. Per il piombo è riscontrabile una variabilità maggiore.

Determinazione mediante assorbimento atomico di **PIOMBO, RAME, ZINCO**
(Prove ripetute in doppio)

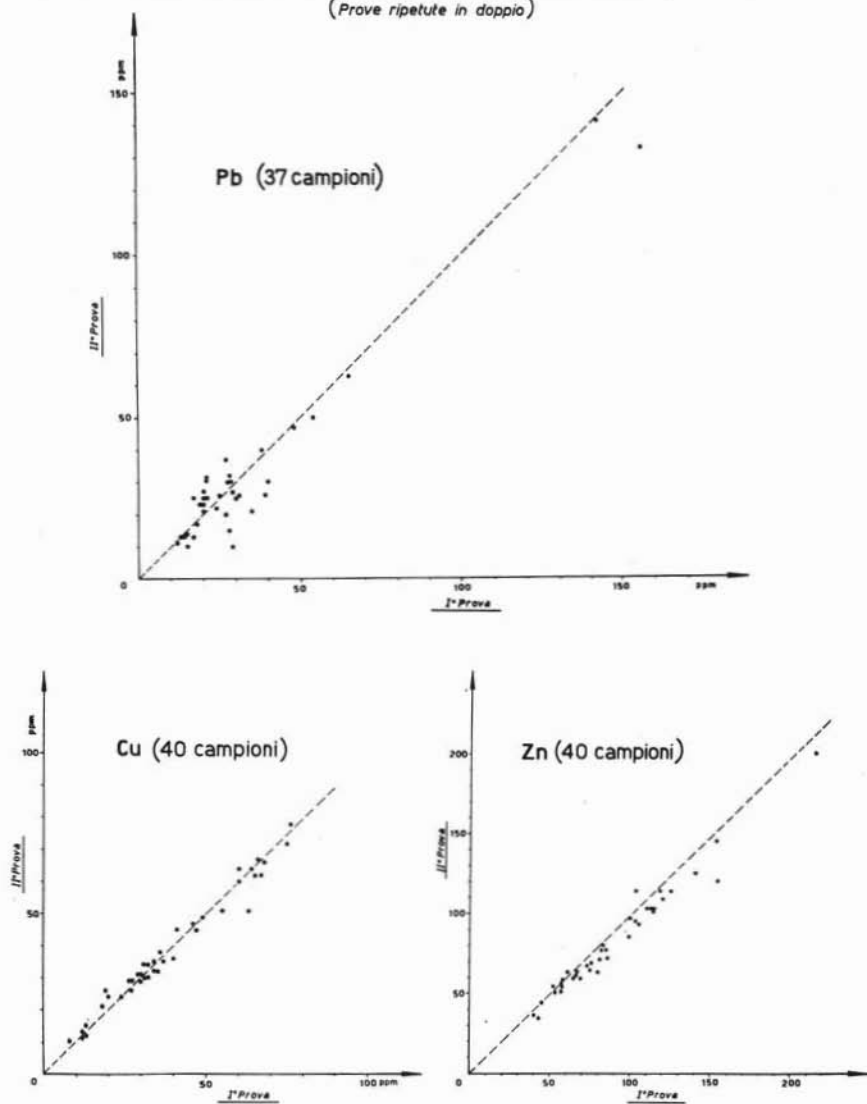


Fig. 5. — Determinazione di Pb, Zn e Cu mediante assorbimento atomico.
Relazione tra i tenori riscontrati nelle due analisi distinte.

TABELLA IV.

*Analisi mediante assorbimento atomico.*Deviazioni standard e coefficienti di variazione
per prove ripetute in doppio.

	N	\bar{x} in ppm.	σ dev. stand.	$C = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100$ coeff. var. %
Cu	40	38,8	2,3	5,8
Pb ⁽¹⁾	38	32,3	5,9	18,2
Zn	40	86,9	7,2	8,3

⁽¹⁾ Analisi eseguite con lampada serie 434 J.

Sono state effettuate inoltre alcune serie di determinazioni col metodo dell'aggiunta. Anche se tale metodo non sostituisce uno studio sui fattori di perturbazione della determinazione, esso costituisce sempre un controllo di sicura efficacia per mettere in luce gli effetti di matrice capaci di variare il coefficiente angolare della relazione lineare estinzione-concentrazione. Riteniamo che l'utilità dei controlli di questo tipo sia indubbia specie se essi vengono effettuati sistematicamente su campioni estratti dall'insieme dei campioni da analizzare.

I risultati ottenuti sono riportati in forma diagrammatica nella fig. 6; i valori numerici di alcuni parametri statistici significativi sono riportati nella Tabella V.

I dati riportati mostrano che la spettrofotometria di assorbimento atomico fornisce risultati di buona qualità sia sotto il profilo della precisione che della sensibilità e specificità per quanto riguarda l'analisi dello zinco e del rame contenuto nei campioni di rocce e di alluvioni anche se sussiste sempre la limitazione esposta in IV.1.a). Al contrario per quanto riguarda la determinazione del Pb nei campioni di rocce e di alluvioni, le interferenze provocate dal calcio nei tenori riscontrabili nelle rocce carbonatiche possono inficiare la significatività dei risultati ottenuti mediante analisi per assorbimento atomico.

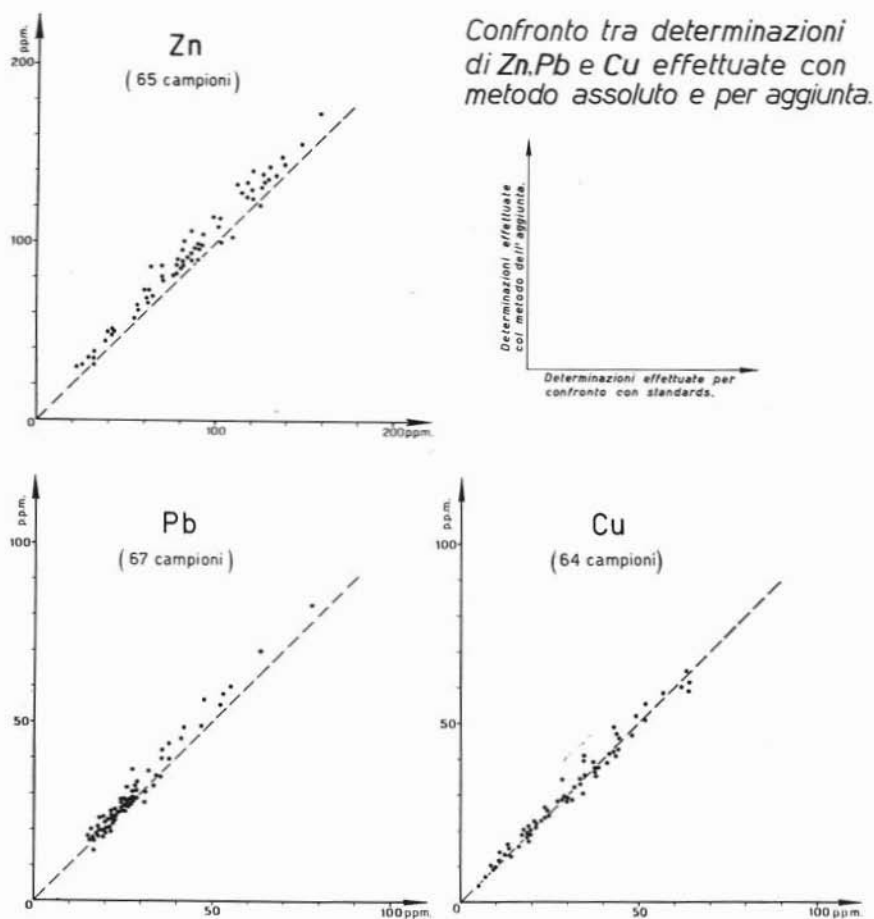


Fig. 6. — Determinazione di Pb, Zn e Cu mediante assorbimento atomico. Confronto tra tenori rilevati su curva di calibrazione e con il metodo dell'aggiunta.

Billings (1965) ha discusso il problema dell'interferenza provocata dal calcio nella determinazione del Pb ed altri elementi minori nei campioni di interesse geologico, giungendo alla conclusione che si tratta di una interferenza del tutto assimilabile a quella provocata da un mezzo opaco (particelle di sali nella fiamma) che si somma all'assor-

bimento provocato dall'eccitazione degli atomi dell'elemento in esame. Il mezzo di compensare l'effetto di questa interferenza starebbe nel determinare l'assorbimento apparente in prossimità della riga impiegata per l'analisi e sottrarre la corrispondente estinzione da quella riscontrata per la riga di risonanza adottata (Billings 1965, Sprague and Slavin 1966).

TABELLA V.

Analisi mediante assorbimento atomico.

Deviazioni standard e coefficienti di variazione
per prove eseguite con il metodo dell'aggiunta
e per confronto con standard.

	N	\bar{x} in ppm.	σ dev. stand.	$C = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100$ coeff. var. %
Cu	65	31,4	2,25	7,16
Pb ^(*)	67	29,4	2,85	9,68
Zn	67	88,7	6,79	7,65

(*) Analisi eseguite con lampada serie 225 Y.

Prove da noi condotte hanno mostrato che la presenza di calcio nella soluzione da analizzare non influisce sul risultato della misura, eseguita con lo strumento in nostro possesso, come una semplice costante additiva sull'estinzione.

In particolare sono state costruite le curve di taratura per il piombo impiegando soluzioni a diverso titolo di calcio (0-0,5-1,5-3%). I risultati ottenuti sono riportati nella fig. 7. Una delle registrazioni originali è riportata in fig. 8. E' osservabile che le curve di taratura risultano notevolmente diverse tra di loro in funzione della concentrazione in calcio.

Da osservare che, secondo la procedura adottata in routine, il campo di lavoro risulta compreso, per la quasi totalità dei campioni, tra 1 e 5 ppm di piombo nella soluzione finale. In queste condizioni,

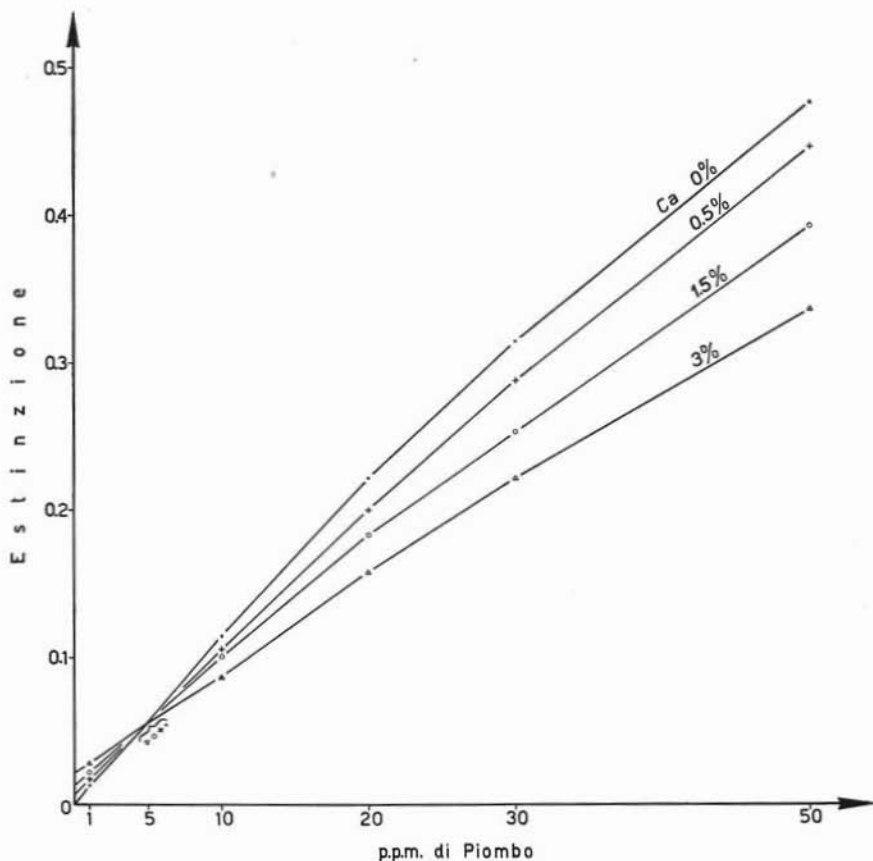


Fig. 7. — Determinazione del Pb mediante assorbimento atomico. Dipendenza delle curve di calibrazione dal tenore in Ca nella soluzione d'analisi.

e tenendo conto che neppure col metodo dell'aggiunta è possibile stabilire se l'origine della curva di taratura corrispondente alla matrice naturale in esame si discosta — e quanto — dall'origine, risulta estremamente laborioso, oltrechè rischioso, risalire dalla determinazione del valore di assorbimento alla concentrazione in piombo. Da sottolineare altresì che l'interferenza del calcio, così come viene rivelata dallo strumento, è risultata dipendente dallo stato e/o dalle caratteristiche della lampada. Nella fig. 9 sono riportate le registrazioni ottenute con

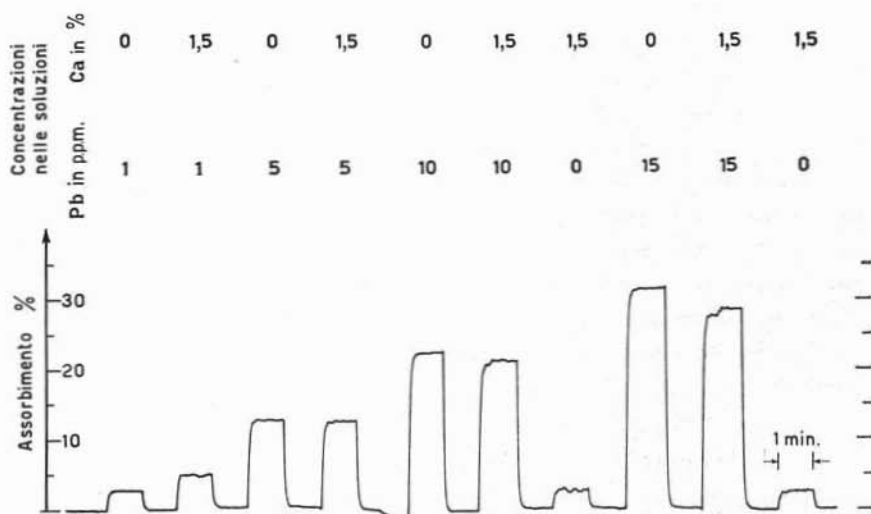


Fig. 8. — Effetto della presenza di calcio sulla determinazione del Pb mediante assorbimento atomico (lampada serie 225 Y).

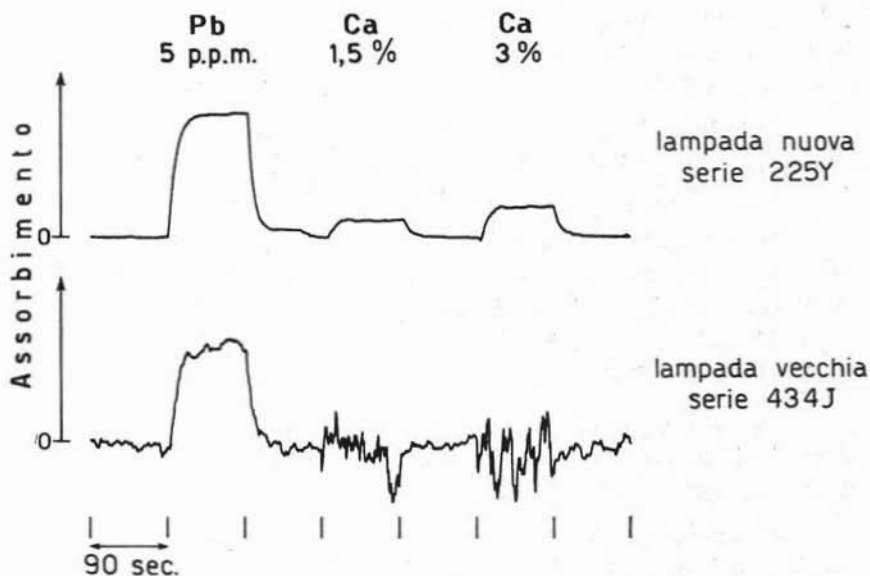


Fig. 9. — Diversa fenomenologia dell'interferenza del calcio sulla determinazione del Pb per assorbimento atomico in funzione della efficienza delle lampade.

impiego di una lampada (serie 434J) che ha funzionato per 150 ÷ 200 ore ed una, di modello diverso (serie 225 Y) che ha funzionato per circa 25 ore. Con la lampada serie 434 J il calcio in soluzione è rivelabile come un forte aumento del disturbo di fondo senza effetto sistematico di tipo additivo sui valori di assorbimento.

La determinazione del piombo in campioni con alto contenuto in calcio mediante spettrofotometria di assorbimento atomico dovrebbe essere effettuata dopo separazione preliminare del Pb. In tale maniera però si incorre in una procedura più lunga e quindi più costosa, e vengono inoltre aumentate le probabilità di inquinare le soluzioni da analizzare. Su tale problema non sono state da noi effettuate ricerche specifiche.

IV.4. *Sensibilità e velocità di lavoro.*

E' invalso l'uso di usare quasi esclusivamente il termine « limite di rivelabilità » per indicare la minima concentrazione rivelabile, quella cioè che produce un valore di assorbimento doppio rispetto all'ampiezza delle fluttuazioni di fondo (Slavin ed altri 1964).

Esula dai fini della presente nota aprire discussioni approfondite sull'argomento; interessa però sottolineare che l'espressione « detection limit » nel caso delle analisi geochimiche risulta essere una grandezza poco comprensiva ed astratta e ciò per i seguenti motivi:

a) Soluzioni ad alto contenuto salino e con composizione non nota provocano variazioni di fondo ben superiori all'assorbimento corrispondente al limite di rivelabilità riportati in letteratura.

b) Nelle analisi di routine concernenti rilievi geochimici, non può essere superato un ragionevole lasso di tempo per la registrazione, ed un volume di soluzione di attacco superiore ai 3-5 cc perchè ciò porterebbe ad un aggravio considerevole, ed in alcuni casi proibitivo, degli oneri relativi al lavoro analitico.

Le sensibilità riportate nella Tabella III corrispondono alle concentrazioni che possono essere *sicuramente* rilevate nelle soluzioni acide di attacco delle rocce ed alluvioni:

a) tenendo conto delle variazioni di concentrazione e di composizione dei sali disciolti nelle soluzioni di attacco;

b) prevedendo un consumo massimo di 3-4 cc. di soluzione di attacco per ogni elemento esaminato.

La velocità di lavoro risulta particolarmente elevata e ciò costituisce una caratteristica altamente positiva del metodo per la sua applicazione ai rilievi geochimici. Partendo dalle soluzioni acide di attacco in una giornata lavorativa è possibile eseguire 40 determinazioni di ciascuno dei tre elementi piombo, rame e zinco.

Se si tiene conto anche della preparazione del campione (macinazione, pesata ed attacco) la velocità di lavoro risulta di circa 20 analisi di Pb, Zn e Cu per giorno-uomo.

V. Confronto tra spettrografia ottica di emissione e spettrofotometria ad assorbimento atomico.

Tutti i 243 campioni di alluvioni sono stati analizzati sia mediante spettrografia ottica di emissione per piombo e rame che mediante spettrofotometria di assorbimento atomico per rame, zinco e piombo.

I confronti tra i risultati conseguiti mediante le due metodologie di analisi sono riportati in forma diagrammatica nella fig. 10 per quanto riguarda il piombo ed il rame. Nella Tabella VI sono riportati invece i valori delle medie, delle deviazioni standard e dei coefficienti di correlazione lineare tra le diverse determinazioni degli elementi presi in esame.

Il risultato inatteso emerso da questi confronti è costituito dalla diversità di comportamento denunciato da questi due elementi nei riguardi della solubilizzazione con HNO_3 1:2.

Il piombo mostra un tenore medio pressochè uguale sia per assorbimento atomico che per spettrografia, mentre il rame denuncia valori di analisi significativamente più bassi per l'assorbimento atomico di quelli risultanti dall'analisi spettrografica. Ciò potrebbe essere imputato al fatto che il piombo si trova contenuto essenzialmente in minerali propri e quindi venire solubilizzato completamente dall'attacco nitrico, mentre il rame sarebbe contenuto in quantità apprezzabili (circa il 30%) anche nei silicati, più difficilmente attaccabili.

Nel caso del piombo non può però essere escluso che interferenze del tipo di quelle studiate per il calcio non abbiano contribuito a fare ritrovare valori più elevati del reale nelle analisi eseguite mediante assorbimento atomico.

*Confronto tra spettrografia ed assorbimento atomico nella determinazione
di
Piombo e Rame*

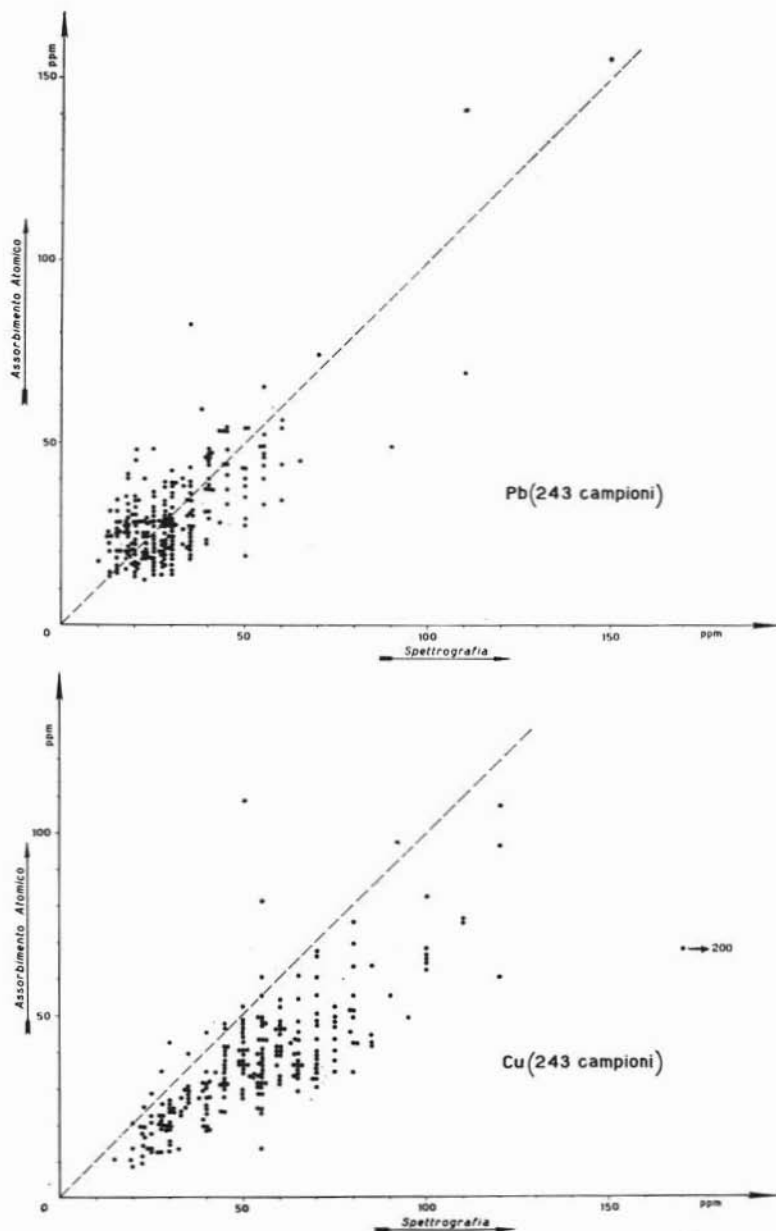


Fig. 10. — Confronto tra determinazioni di Pb e di Cu effettuate per assorbimento atomico e per spettrografia ottica.

TABELLA VI.

Valori delle medie e delle deviazioni standard dei tenori in Cu, Zn e Pb determinati per spettrografia ottica e per assorbimento atomico.

	n° campioni	media (\bar{x}) ppm	dev. stand. (σ) ppm	coeff. var. $\left(\frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\right)$ %
Cu ass. at.	243	36,82	16,34	44
Zn ass. at.	243	90,98	40,72	45
Pb ass. at.	243	30,72	16,23	53
Cu spettr.	243	53,97	22,67	42
Pb spettr.	243	31,09	16,30	52

Valori dei coefficienti di correlazione lineari semplici ($N = 243$).

	Zn ass. at.	Pb ass. at.	Cu spettr.	Pb spettr.
Cu ass. at.	0,469	0,384	0,750	0,264
Zn ass. at.	—	0,404	0,318	0,340
Pb ass. at.	—	—	0,392	0,768
Cu spettr.	—	—	—	0,329

La diversità dei risultati analitici ottenibili per il rame secondo le due metodologie analitiche descritte acquista un diverso significato a seconda del tipo di studio geochimico che deve essere condotto. Nel caso di prospezioni geochimiche l'analisi mediante assorbimento atomico risulta essere la più efficace per l'individuazione e definizione delle aureole di dispersione. Riteniamo che ciò si verifichi per due motivi:

a) l'attacco acido porta in soluzione preferenzialmente i minerali di rame (calcopirite, carbonati etc.) e solo subordinatamente il rame contenuto nei silicati.

b) La precisione ottenibile mediante assorbimento atomico risulta migliore di quella ottenibile per spettrografia ottica di emissione.

Nel caso invece sia necessario eseguire studi geochimici di base sulla distribuzione del rame nelle rocce o nei minerali, il metodo spettrografico è preferibile perchè capace di rivelare la totalità del rame contenuto nel campione.

VI. Conclusioni.

Sono state condotte ricerche metodologiche ed organizzative al fine di selezionare le metodologie analitiche più adatte per l'impiego nell'ambito dei rilievi geochimici per Pb, Zn e Cu.

In particolare l'indagine è stata indirizzata sullo studio delle possibilità pratiche offerte dalla spettrografia ottica di emissione e dalla spettrofotometria ad assorbimento atomico.

Circa 250 campioni di alluvioni raccolti nell'area dei Monti Peloritani sono stati analizzati tanto mediante spettrografia ottica, con stima visuale, quanto mediante spettrofotometria ad assorbimento atomico per piombo, zinco e rame.

Sono state eseguite prove ripetute al fine di acquisire informazioni sulla precisione dei metodi e determinazioni col metodo dell'aggiunta per quanto riguarda l'assorbimento atomico al fine di mettere in luce eventuali interferenze nelle determinazioni da parte di altri elementi. E' stata inoltre discussa l'interferenza prodotta dal calcio sulla determinazione del piombo mediante assorbimento atomico.

Sono stati infine rilevati i tempi necessari all'esecuzione delle analisi secondo le due metodologie impiegate.

Le decisioni operative che possono essere tratte a conclusione del lavoro svolto sono sintetizzabili nei seguenti punti:

1) La determinazione del rame e dello zinco mediante la strumentazione ad assorbimento atomico in dotazione al Gruppo Geochimico del C.N.E.N. (Perkin Elmer Mod. 303 munito di registratore) soddisfa appieno le esigenze imposte dai rilievi geochimici sia per quanto concerne la velocità di lavoro e quindi il costo, sia per quanto riguarda la precisione, la sensibilità e la specificità.

2) La spettrografia ottica di emissione può essere vantaggiosamente impiegata nelle analisi di Cu e Pb condotte nell'ambito dei rilievi geochimici contenendo il costo in limiti accettabili purchè si abbia cura di programmare ed organizzare il lavoro di routine alla luce delle *reali* esigenze di precisione richiesta.

3) La determinazione del piombo mediante assorbimento atomico in campioni di terreni carbonatici fornisce risultati errati, né è ravvisabile un sistema semplice e sicuro per eliminare l'interferenza del calcio.

4) Per quanto riguarda il Cu, la determinazione mediante assorbimento atomico fornisce risultati più facilmente interpretabili per l'individuazione delle aureole di dispersione geochimica sia perché l'attacco acido che precede la determinazione vera e propria porta in soluzione preferenzialmente i minerali di rame e solo in parte il rame contenuto nei silicati, sia per la maggiore precisione. La necessità di determinare la totalità del rame contenuto nei campioni può essere soddisfatta invece dalla spettrografia ottica di emissione.

Gli autori ringraziano il prof. Franco Tonani per il contributo che ha voluto apportare alla realizzazione dello studio qui presentato tanto sotto il profilo di osservazioni critiche nel corso del suo svolgimento, quanto per aver fornito al C.N.E.N. una specifica relazione sugli aspetti tecnici ed organizzativi connessi con la determinazione di Pb, Zn e Cu nei campioni di alluvioni.

BIBLIOGRAFIA

- AHRENS L. H., TAYLOR S. R. (1962) - *Spectrochemical Analysis*. Addison-Wesley, London.
- BILLINGS G. K., ADAMS J. A. S. (1964) - *The Analysis of Geological Materials by Atomic Absorption Spectrometry*. Atomic Absorption Newsletter, no. 23, 1.
- BILLINGS G. K. (1965) - *The Analysis of Geological Materials by Atomic Absorption Spectrometry. II Accuracy Tests*. Atomic Absorption Newsletter, Vol. 4, 312.
- BILLINGS G. K. (1965) - *Light Scattering in Trace-Element Analysis by Atomic Absorption*. Atomic Absorption Newsletter, Vol. 4, 357.
- HAWKES H. E., WEBB J. S. (1962) - *Geochemistry in Mineral Exploration*. Harper & Row, New York.
- PERKIN-ELMER (1966) - *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry*. Perkin-Elmer, May 1966.
- PINTA M., OLLAT C. (1961) - *Recherchés physico-chimiques des éléments-traces dans les sols tropicaux*. I. Etude de quelques sols du Dahomey. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 25, 14.
- RIGAULT G. (1965) - *Applicazioni della spettrofotometria ad assorbimento atomico a ricerche di carattere geochimico*. *Periodico di Mineralogia*, No. 1, 117.

- SERGEEV E. A. (1941) - *Geochemical Method of Prospecting for Ore Deposits*. From Materials of the Soviet Union Geological Institute, Geophysics, fascicle 9-10, pp. 3-55. Translated by V.P. Sokoloff and H.E. Hawkes; in Selected Russian Papers on Geochemical Prospecting for Ore . U.S.G.S. LC-RT 168, Febr. 1950.
- SLAVIN W., SPRAGUE S., MANNING D.C. (1964) - *Detection Limits in Analytical Atomic Absorption Spectrophotometry*. Atomic Absorption Newsletter, no. 18.
- SLAVIN W. (1965) - *The Application of Atomic Absorption Spectroscopy to Geochemical Prospecting and Mining*. Atomic Absorption Newsletter, Vol. 4, 243.
- SPRAGUE S., SLAVIN W. (1966) - *A Simple Method for the Determination of Lead in Blood*. Atomic Absorption Newsletter, Vol. 5, 9.
- TONANI F. (1966) - *Determinazione di rame, zinco e piombo nelle alluvioni*. (non pubblicato).