

ELIO MATTEUCCI *

ANALISI PER VIA SPETTROGRAFICA DI MASSA CON SORGENTE A SCINTILLA: PROBLEMI STRUMENTALI ED APPLICATIVI **

RIASSUNTO. — È descritto schematicamente il processo analitico cui sono sottoposti i campioni geologici non conduttori nelle determinazioni spettrografiche di massa con sorgente a scintilla. Nel discutere le cause di errore connesse con alcune delle principali fasi di tale processo, vengono riferite alcune osservazioni inedite dell'autore. In particolare risalto sono posti i problemi relativi alla preparazione del materiale elettrodico ed al suo frazionamento da parte della scintilla, alla scelta dello standard interno, alla misura della esposizione, ai rapporti tra matrice ed effetti della distribuzione delle energie degli ioni sul profilo delle linee analitiche. Sono illustrati i tipi di interferenze ed un procedimento di correzione dell'intensità delle linee in relazione alle loro variazioni di forma e larghezza. Si svolgono considerazioni sulla riproducibilità e sulla giustezza delle determinazioni, nonché sulla esaustività del metodo. A conclusione si propone di utilizzare il parametro « affidabilità » per valutare la qualità complessiva dei risultati ottenuti con un determinato processo analitico.

ABSTRACT. — The analytical process to which non-conducting geological samples are put during spark source mass spectrographic determinations is schematically described. The error sources connected to some of the main stages of this process are discussed and any unpublished observations of the author are related. Are emphasized too the problems connected to the electrochemical material preparation and the subsampling of it done by the spark, to the internal standard selection, to the exposition measurement, to the relations between matrix and effects of the ions' energy distribution on the analytical lines profile. The kinds of interferences and a method to correct the lines intensity in relation to their shape and width variability are illustrated. Considerations are done about the precision and accuracy of the determinations and also on the exhaustivity of the methodology.

The paper ended with the proposal to use the parameter « reliability » to value the total quality of the results coming out from a definite analytical process.

Introduzione

Ritengo necessario, per una migliore intelligenza del testo, fornire anzitutto una sintetica, quanto generale descrizione del procedimento analitico cui sono assoggettati i campioni di rocce o minerali non conduttori, nelle determinazioni spettrografiche di massa con sorgente a scintilla. Tale procedimento non differisce da quello adottato per campioni conduttori, se non nella preparazione degli elettrodi.

* Istituto di Giacimenti minerali e Geologia applicata del Politecnico di Torino - Corso Duca degli Abruzzi, 24 - Torino. ** Lavoro eseguito nell'ambito del P. F. Geodinamica del C.N.R. Pubbl. n. 286.

Ma questa parte assume, come si vedrà, importanza primaria ai fini della qualità dei risultati.

La figura 1 rappresenta schematicamente, nelle sue parti, l'apparecchio usato, cioè lo spettrografo di massa a doppia focalizzazione secondo MATTAUCH-HERZOG (1934); ad essa rinvio il lettore perchè possa più agevolmente seguire la descrizione di cui sopra.

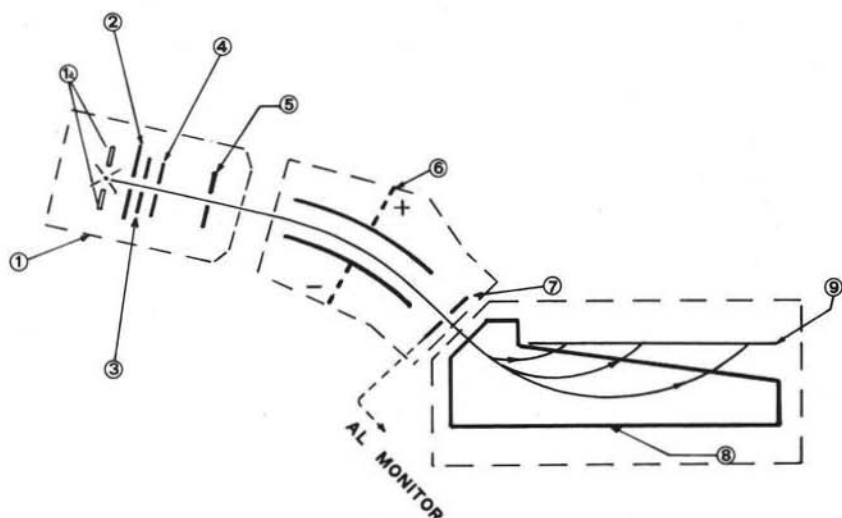


Fig. 1. — Rappresentazione schematica dello spettrografo di massa con sorgente a scintilla ed a doppia focalizzazione MS 702 della AEI: 1) sorgente degli ioni; 1 a) elettrodi; 2) fenditura n. 1 (accelerante); 3) fenditura n. 2 (terra); 4) fenditura n. 3 (limitatrice del fascio); 5) complesso di deviazione del raggio; 6) analizzatore elettrostatico; 7) collettore del monitor; 8) analizzatore magnetico; 9) lastra fotografica.

La polvere del campione viene miscelata con polvere conduttrice ad elevata purezza, operando in modo da uniformizzare nel migliore dei modi la miscela. Da questa, per compressione in idonei stampi, si ottengono dei bastoncini da utilizzare come elettrodi. Questi vengono posti nella camera della sorgente di ioni, dove regna un vuoto iniziale dell'ordine di 10^{-6} Pa (¹). Tra gli elettrodi viene applicata una tensione di 25 kV sotto forma di corrente pulsante a frequenza radio.

Si produce un plasma i cui ioni costituenti sono dotati di energia iniziale ampiamente dispersa (500-1500 eV, secondo il potenziale applicato agli elettrodi). La maggior parte degli elementi presenta distribuzioni dell'energia simili tra loro (WOOLSTON e HONIG, 1964 a) con tendenza a variazioni tanto maggiori quanto più volatili sono gli elementi. Gli ioni del plasma vengono accelerati da un campo di circa 20 kV verso l'analizzatore magnetico formando così, attraverso una serie

(¹) 10^{-6} Pa = ca. 10^{-8} Torr. Pa = Pascal (unità di misura della pressione nel sistema internazionale di recente adozione anche in Italia).

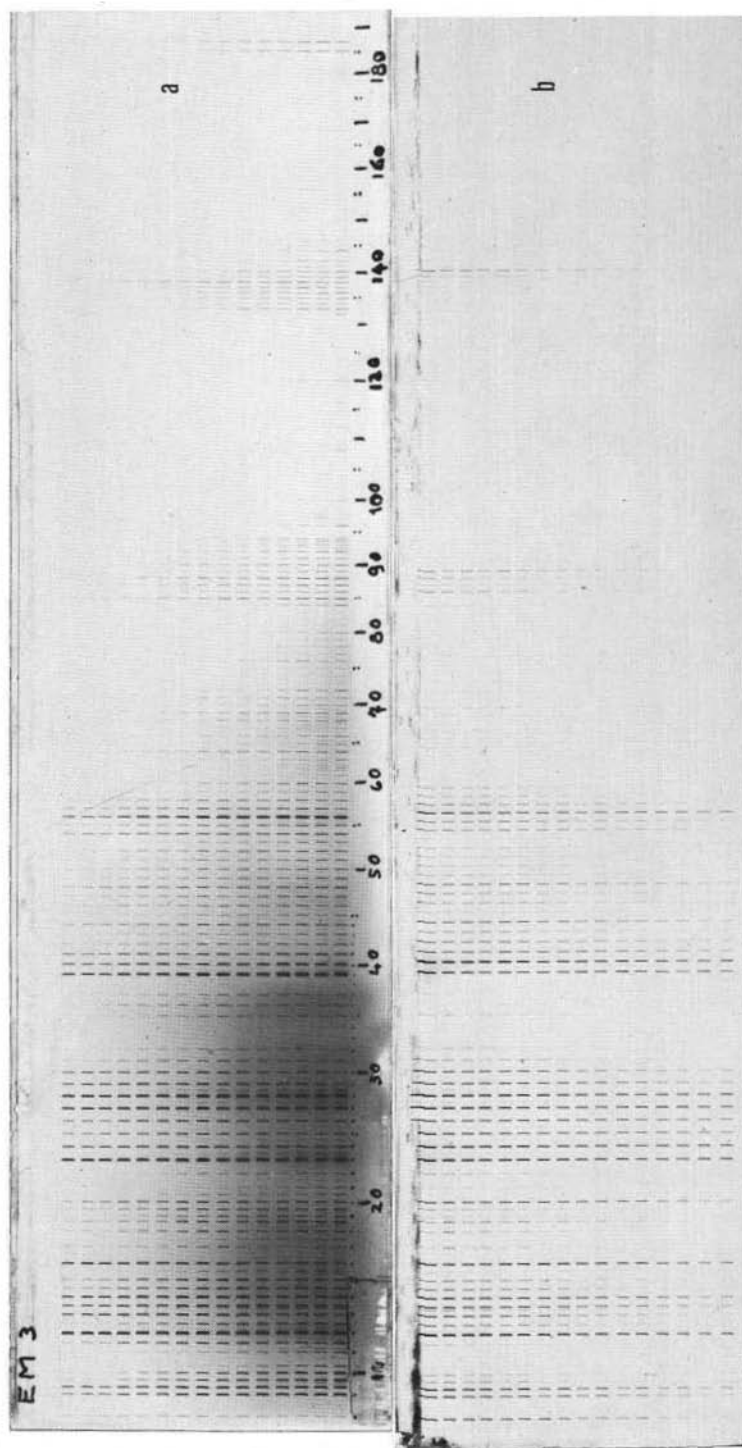


Fig. 2. — Aspetto di due lastre fotografiche esposte con tecniche diverse: *a*) serie di esposizioni da 1000 nC a 1 nC relative al solo campione; la grande macchia nera è dovuta all'alta concentrazione di grafite+alluminio+silicio (ca. 85 % in peso); *b*) serie di esposizioni da 1 nC a 10^{-4} nC riferibili alternativamente al campione ed allo standard esterno (procedimento di FRANZEN e SCHUY, 1967).

di fenditure, un fascio ionico. Poichè dispersioni superiori ai 600 eV impedirebbero la focalizzazione dei fasci ionici individuali ⁽²⁾ sulla lastra fotografica, occorre selezionare gli ioni entro un ristretto campo di dispersione di energie, prima che essi entrino nell'analizzatore magnetico. A ciò provvede l'analizzatore elettrostatico interposto tra il campo elettrico accelerante e l'analizzatore magnetico. L'ottica di MATTAUCH-HERZOG realizza così la doppia focalizzazione di tutti i fasci ionici individuali sul piano focale, compensando le aberrazioni del primo ordine, ma non quelle del secondo; le immagini ioniche della fenditura, sulla lastra fotografica risultano perciò allargate non trascurabilmente rispetto alle corrispondenti immagini gaussiane (STEFANI, 1966).

Ogni rapporto massa/carica è rappresentato, sulla lastra fotografica, da una linea spettrale. L'insieme delle linee corrispondenti a tutte le masse presenti in un campione è raggruppato in uno spettro orizzontale di determinata esposizione. Gli spettri che si succedono (generalmente 16) dall'alto in basso corrispondono ad esposizioni gradualmente variabili. La lastra assume quindi, dopo sviluppo, l'aspetto illustrato dalla figura 2. Viene interpretata ricavando, dalle densità ottiche delle linee isotopiche, lette a mezzo di un microdensitometro, e dai relativi valori di esposizione, quelli delle esposizioni condizionate, cioè delle esposizioni riferite ad un prefissato valore di densità, costante per tutte le linee.

Le cause di errore

Molteplici sono le cause di errore, alcune connesse con l'elettrodo, altre con lo strumento, infine con la lettura e con l'interpretazione della lastra.

L'ELETTRODO E LE CAUSE DI ERRORE AD ESSO CONNESSE

UNIFORMITÀ ⁽³⁾ E FRAZIONAMENTO

Viene frequentemente portata a vanto dell'analisi spettrografica di massa con sorgente a scintilla, l'esiguità del consumo di materiale elettrodico. Secondo le determinazioni di chi scrive, si tratta di circa 2 µg/nC riferiti ad elettrodi di sezione circa 1 mm². Le esposizioni massime utilizzate per singola esposizione sono di 1000 nC corrispondenti ad un consumo di circa 2 mg; sull'intera lastra vengono depositi dai 1500 ai 2300 nC, per ottenere i quali si bruciano da 3 a 5 mg.

La scintilla opera quindi un vero e proprio frazionamento del campione in un campo di pesi in cui la statistica del prelievo può facilmente cadere nel dominio poissoniano, almeno per alcuni dei componenti mineralogici fondamentali della roccia. Vi cade comunque sempre per gli accessori e per gli accidentali,

(2) Ogni fascio ionico individuale è costituito dagli ioni di un solo isotopo.

(3) Accogliendo la critica al termine « omogeneità » avanzata da INGAMILLS e SWITZER (1973) preferiamo usare la parola « uniformità » per indicare l'« omogeneità statistica » tra piccolissimi volumi del materiale elettrodico.

i quali, come è noto, sono frequentemente portatori di concentrazioni discretamente elevate di elementi che, rispetto alla roccia, sono a livello di tracce.

Al fine di ridurre a valori accettabili l'errore di frazionamento, si impone dunque una uniformità del materiale elettrodico, spinta a livelli inferiori ai 0,1 mg.

NICHOLLS et al. (1967) fondono ripetutamente il campione di roccia ed ottengono, grazie ad un'opportuna miscela fondente-standard interno, un vetro realmente omogeneo in cui la distribuzione degli elementi in traccia è uniforme. Meno sicuro è che vi sia altrettanta uniformità nel prodotto della successiva mescolazione del vetro con la grafite.

La tecnica della fusione, nonostante i suoi apparenti vantaggi, non viene però accettata generalmente dagli AA., a causa della possibilità di contaminazioni a livello di ppm (TAYLOR, 1971) da parte del fondente e del contenitore di platino.

Tecniche di preparazione meccanica in recipienti di agata sono state sperimentate con successo.

Secondo MORRISON e ROTHEMBERG (1972), dal campione originario, passante agli 80 mesh, viene prelevata un'aliquota di dimensioni tali da assicurare tollerabili errori di frazionamento: questa viene macinata finché passa integralmente ai 400 mesh.

L'ulteriore frazionamento, dell'ordine del grammo, dà luogo ad errori di frazionamento ancora accettabili. La miscelazione con grafite drogata avviene prima in un mescolatore meccanico e poi, per una durata ottimale di sei ore, in un micro-mulino.

L'influenza positiva della progressiva riduzione delle dimensioni dei granuli è dimostrata dal miglioramento della precisione relativa alle determinazioni della « costante dell'elemento $\bar{K}_x$ » ⁽⁴⁾.

Tuttavia dimensioni dei granuli dell'ordine di quelle citate sopra, di fronte all'esiguità del frazionamento operato dalla scintilla, possono essere insufficienti ad assicurare una distribuzione costante di tutti gli elementi nel fascio ionico. In campioni di pirrotina con tenori in Pt dell'ordine delle 100 ppb, sotto forma di granuli di sperrilite, MASTRANGELO et al. (1978) hanno calcolato che per avere errori di frazionamento da parte della scintilla inferiori al 10 % occorre ridurre i granuli della polvere del minerale ad 1 μ m.

Le difficoltà per ottenere un materiale elettrodico uniforme sono accentuate dalla necessità di rendere conduttrici le polveri dei materiali non conduttori, per miscelazione di queste con polveri conduttrici di purezza spettrografica.

Le sostanze più utilizzate a questo scopo sono l'argento, l'oro e la grafite; ma l'uso più generalizzato riguarda la grafite che viene correntemente introdotta

⁽⁴⁾ La « costante dell'elemento $\bar{K}_x$ » è la media, relativa alla linea analitica x , dei valori di K_x , determinati per la serie di esposizioni della lastra. K_x è una costante proporzionale alla concentrazione del corrispondente elemento nel fascio ionico ed alla sensibilità della lastra (MORRISON e ROTHEMBERG, 1972).

in proporzione del 50 % in peso; talora viene preventivamente drogata con lo standard interno ed eventualmente con altri elementi che potranno fungere da aggiunta standard.

La grafite, durante le prime fasi della mescolazione con la polvere del campione, tende ad agglomerarsi in scaglie che solo in parte si disgregano col procedere dell'operazione e che contengono il campione in proporzioni diverse dal valore medio o, al limite, non lo contengono affatto. MORRISON e ROTHEMBERG (1972) riescono ad uniformizzare anche la grafite perchè il loro procedimento di preparazione del materiale elettrodico prevede una vera e propria macinazione meccanica protratta per sei ore.

Nel laboratorio in cui opera chi scrive, la mescolazione avviene a mano in mortaio d'agata e con un piccolo pestello a testa semisferica. In tali condizioni non è possibile conseguire buone uniformità col 50 % di grafite, ma si è riscontrato che ciò diviene possibile diminuendone la percentuale fino al 25 %. La grafite si distribuisce allora in modo uniforme avvolgendo, sotto forma di sottile strato, i granuli del campione, mentre la sua minor concentrazione non produce indesiderabili effetti ai fini dell'utilizzazione degli elettrodi.

Alle esposizioni superiori a 10 nC, l'uniformità conseguibile nei modi sopra illustrati è sufficiente a rendere tollerabili gli errori del frazionamento operati dalla scintilla. Ma per le piccole esposizioni — segnatamente nel caso di determinazione dei maggiori — tali errori assumerebbero dimensioni inaccettabili.

A ciò si ovvia con l'inserimento, sul percorso del fascio ionico, di un congegno elettronico, chiamato « ion beam chopper ». Questo dispositivo è capace di modulare impulsivamente il fascio ionico e di lasciarne arrivare all'analizzatore elettrostatico soltanto successive frazioni graduate. Prolungando i tempi di esposizione, aumenta il consumo di materiale elettrodico ed, in ultima analisi, migliora la casualità del prelievo da parte della scintilla, in quanto le parti efficaci del fascio ionico rappresentano frazioni di plasma prodotte in tempi intervallati.

LO STANDARD INTERNO

Problemi non indifferenti pone anche la scelta dello standard interno che può essere fatta secondo due diverse tecniche: quella dello standard interno naturale (N.I.S.) ⁽⁵⁾ e quella dello standard interno aggiunto (A.I.S.) ⁽⁶⁾. Nel primo caso, l'elemento standard è uno degli elementi presenti nel materiale analizzato e la cui concentrazione è sicuramente nota; nel secondo viene introdotto un elemento sicuramente assente dal campione o presente a livello di poche ppb. In ambedue i casi è necessario che la stessa tecnica prescelta possa essere adottata sia per il campione analizzato che per lo standard esterno.

⁽⁵⁾ N.I.S. è l'abbreviazione di « natural internal standard ».

⁽⁶⁾ A.I.S. è l'abbreviazione di « added internal standard ».

Standard interno naturale

Alla prima tecnica sono state rivolte critiche basate essenzialmente su problemi di fondo fotografico (TAYLOR, 1965). Ma la necessità di minimizzare sia gli effetti della variabile sensibilità della lastra da zona a zona, sia quelli delle variazioni della larghezza delle linee lungo lo spettro, a mezzo di molteplici standard interni ognuno per un limitato campo di masse (MORRISON e ROTHEMBERG, 1972), induce a superare tali critiche, ricorrendo eventualmente ad opportune tecniche di esposizione.

Secondo l'esperienza di chi scrive, i criteri che debbono guidare nella scelta dell'elemento del campione da utilizzarsi come N.I.S. pongono severi vincoli. I principali vengono qui sotto elencati:

- 1) l'elemento deve possedere almeno un isotopo di bassa abbondanza;
- 2) il numero di massa M di detto isotopo deve essere nel campo dei numeri di massa degli elementi da determinare;
- 3) debbono essere utilizzate solo linee corrispondenti ad ioni semplici monocarichi M^+ ;
- 4) l'isotopo prescelto non deve soffrire di interferenze complessivamente superiori all'1 %;
- 5) il prodotto dell'abbondanza dell'isotopo assunto per la concentrazione dell'elemento deve essere compatibile con il campo di esposizioni predisposte;
- 6) l'elemento non può essere contenuto nè nel campione da analizzare nè nello standard esterno sotto forma di minerale granulare accidentale ad elevata concentrazione di esso;
- 7) è preferibile che nel campione da analizzare e nello standard esterno, l'elemento sia presente come vicariante degli elementi da determinarsi (TAYLOR, 1971).

I vincoli citati, nella loro applicazione alle rocce silicatiche, limitano la scelta a pochi elementi di bassa concentrazione ed i cui tenori siano preventivamente determinabili con sicurezza.

Gli elementi di matrice propriamente detti non soddisfano, in generale, alle condizioni citate. La loro utilizzazione come standard interni è tuttavia ammessa da alcuni AA., quando siano rigidamente verificate alcune condizioni strumentali di complessa realizzazione; per cui il metodo, che pure sarebbe di generale applicabilità, risulta meno semplice di altri (ANDREANI et al., 1971).

Standard interno aggiunto

Per quanto riguarda la seconda tecnica citata (A.I.S.) TAYLOR (1965, 1971) ha elencato una serie di undici requisiti che debbono essere posseduti dall'elemento aggiunto. In pratica questi portano a limitare la scelta, nel caso delle rocce, a tre elementi: In, Lu, Re; le abbondanze naturali di questi sono talmente esigue da rendere sicuramente superflue le relative correzioni, quando le aggiunte siano dell'ordine rispettivamente delle 20 ppm, 50 ppm, 2 ppm.

Le interferenze con questi elementi, da parte di ioni di tipo MO^+ ed MC^+ , coinvolgono sempre elementi di abbondanze estremamente limitate, ma tuttavia

possono essere cumulativamente sensibili e pertanto debbono venir corrette. I valori delle correzioni sono basati su misure di densità delle linee degli isotopi disturbanti e sono ottenuti da queste a mezzo di fattori determinabili sperimentalmente.

L'introduzione dell'elemento usato come A.I.S. rappresenta un'altra delle gravi difficoltà di preparazione del materiale elettrodico a causa della disuniformità di distribuzione che ne può conseguire. Per superarle, sono state proposte diverse tecniche che possono distinguersi essenzialmente in due gruppi. Un primo gruppo considera di aggiungere lo standard interno in forma solida alla polvere del campione od a quella della grafite; l'uniformità che ne consegue non è però sufficiente. L'altro gruppo effettua le aggiunte in forma di soluzione ed ottiene migliori risultati. Evito di soffermarmi sulla descrizione di queste tecniche, poichè temo che possa risultare tediosa per il lettore; in merito rinvio ai lavori di NICHOLLS et al. (1967) e di JAWORSKI et al. (1974).

CAUSE STRUMENTALI DI ERRORE

LA MISURA DELL'ESPOSIZIONE

La modalità di produzione del plasma fa sì che la corrente ionica istantanea vari in modo irregolare; pertanto non è possibile utilizzare direttamente la misura di quest'ultima per quantizzare l'esposizione (?). Il valore di tale esposizione si ottiene invece integrando la corrente ionica istantanea per tutto il tempo dell'esposizione di uno spettro, a mezzo di un sistema collettore-monitor-integratore. La misura integrata che se ne ottiene non è accurata. In spettri ripetuti nelle stesse condizioni, sulla stessa lastra e corrispondenti ognuno ad una corrente ionica integrata di 100 nC, non è stato raro osservare variazioni di densità, da spettro a spettro, mediamente superiori al 15 %. L'esperienza di TAYLOR (1971) è in buon accordo con questi nostri valori, ma ne evidenzia di notevolmente superiori.

Prescindendo dalle cause strumentali, il difetto di accuratezza di queste misure è, in parte almeno, imputabile alle variazioni geometriche che intervengono sia tra gli elettrodi, che tra la posizione della scintilla e quella della fenditura primaria; tali variazioni geometriche conducono all'allontanamento dei fronti di scintillazione causato dalle progressive combustioni degli elettrodi, ma soprattutto alla difficoltà di mantenere un costante posizionamento della scintilla rispetto alla fenditura primaria, quando frequentemente viene aggiustata la distanza degli elettrodi. Le esperienze istituite in proposito nel nostro laboratorio hanno infatti dimostrato che:

- 1) le brevi esposizioni, che non necessitano di aggiustamenti della distanza degli elettrodi, se ripetute, danno luogo a spettri le cui variazioni di densità tra spettri contigui sono di relativamente piccola entità; tali variazioni sono però progres-

(?) Per la stessa ragione, la misura dell'esposizione non si può fare in unità di tempo, ma viene fatta in quantità totale di cariche elettriche che entrano nell'analizzatore elettrostatico, quantità che si misura in nanocoulomb (nC).

sivamente crescenti al crescere della differenza tra i numeri d'ordine di esposizione;

- 2) le variazioni di densità di cui sopra crescono al crescere della grandezza dell'esposizione;
- 3) variazioni di notevole entità si riscontrano quando si modifica volutamente, da una esposizione all'altra, la distanza degli elettrodi dalla fenditura primaria o la posizione della scintilla rispetto all'asse ottico dell'apparecchio.

Il difetto di accuratezza nella misura integrata della corrente ionica ha portato TAYLOR (1971) a concludere che, ad evitarne gli effetti nocivi sulla determinazione degli elementi in traccia, è opportuno che i valori di intensità della linea analitica e della linea dello standard interno, sul cui rapporto è basata la determinazione, appartengano allo stesso spettro, onde assicurarne un'uguale esposizione.

Nel laboratorio in cui lavora chi scrive, sulla base delle esperienze precedentemente citate, si limitano gli aggiustamenti delle posizioni degli elettrodi, quando necessario, a piccoli, contemporanei e simmetrici spostamenti lungo l'asse degli elettrodi, eseguiti durante l'interruzione del raggio ionico, tra un'esposizione e la successiva. Un apposito sistema di tacche di riferimento permette di evitare che, durante questi piccoli spostamenti assiali, venga modificata la posizione della scintilla rispetto all'asse ottico dell'apparecchio.

BANDA PASSANTE ED EFFETTO MATRICE

La sorgente a scintilla in *rf* produce ioni dotati di energie iniziali distribuite secondo curve diverse per i diversi elementi, su ampiezze notevolmente maggiori di 600 eV e variabili con la tensione di alimentazione della scintilla (WOOLSTON, e HONIG, 1964 a). D'altra parte nello spettrografo di massa a doppia focalizzazione, considerazioni pratiche fanno sì che la trasmissione sia limitata agli ioni la cui energia cade entro la banda passante dello strumento, che è di circa 600 eV.

Il centro di tale banda può essere spostato regolando il potenziale di accelerazione quando il potenziale dell'analizzatore elettrostatico è fisso. Pertanto solo parte del plasma giunge all'analizzatore magnetico; nella parte di percorso che precede quest'ultimo si opera quindi una scelta, diversa per i diversi elementi, e dipendente, per ognuno di essi, sia dalla forma della sua curva di distribuzione dell'energia, che dalla posizione di questa rispetto alla banda passante. D'altronde la distribuzione energetica degli ioni che entrano nell'analizzatore magnetico è correlata ai profili delle immagini ioniche sulla lastra fotografica e questi si deformano al variare della tensione di accelerazione (STEFANI, 1969).

L'influenza della matrice sulla posizione delle curve di distribuzione dell'energia non è certa. In due diverse matrici, l'una costituita di silicio, l'altra di alluminio col 10 % di silicio, WOOLSTON e HONIG (1964 b) hanno riscontrato uno spostamento di 200 eV tra le curve di distribuzione delle energie relative al silicio. Essi osservano però che tale spostamento sta quasi entro i limiti dell'errore sperimentale. D'altronde è assodato, dalla pratica analitica del nostro laboratorio che, per ottenere corretti profili delle linee, occorre determinare per ogni roccia il valore di

potenziale di accelerazione appropriato e che tale valore varia da roccia a roccia entro limiti di qualche decina di volts per un massimo osservato di 100 V. Non si possono invocare errori sperimentali poichè vi si oppone la ripetibilità di determinazioni fatte sia a distanza di tempo, che in tempi ravvicinati.

Aggiungo che i confronti tra campione e standard esterno, se vengono istituiti utilizzando un unico valore di potenziale di accelerazione, non danno luogo a risultati analitici altrettanto attendibili quanto quelli ottenuti applicando valori di potenziale di accelerazione diversi ed appropriati.

L'esperienza analitica di cui sopra rappresenta quindi un'evidenza dell'esistere di un limitato effetto matrice sulla posizione delle curve di distribuzione dell'energia degli ioni.

Tra le cause strumentali di errore, non si può dimenticare di considerare quella relativa al sistema di rivelazione, quando questo è costituito dalla lastra fotografica. Questa, nello spettrografo di massa con sorgente a scintilla, è la parte dello strumento alla quale sono unanimemente riconosciuti gravi difetti circa l'omogeneità di risposta dello strato sensibile.

Si ammette generalmente che tali difetti, che si fanno risalire alla gelatina dell'emulsione sensibile, siano causa dei più gravi errori analitici della metodologia. Tuttavia, almeno per quanto interessa l'Analisi dei minerali e delle rocce, la lastra fotografica è insostituibile per i pregi di cui è dotata, cioè la capacità di prolungate integrazioni, insieme alla possibilità che offre di rivelare tutti gli elementi contemporaneamente presenti nel fascio ionico.

Suggerite e studiate da HONIG et al. (1967), si producono oggi lastre prive di gelatina, che sembra diano buoni risultati. La loro utilizzazione è ancora limitata a causa sia dei proibitivi valori commerciali, che di alcune difficoltà di trattamento e dei limiti ristretti di scadenza.

Ragioni di spazio sconsigliano però ad affrontare in questa sede la discussione relativa agli errori fotografici e mi limiterò, oltre ai pochi cenni fatti, a discutere più avanti del modo di utilizzare la lastra fotografica per ridurre le conseguenze dei loro difetti.

L'INTERPRETAZIONE DELLA LASTRA E LE RELATIVE CAUSE DI ERRORE

LA LETTURA DELLA LASTRA FOTOGRAFICA

A causa dell'incapacità dell'ottica di MATTAUCH-HERZOG a compensare, sul piano focale, le aberrazioni del secondo ordine e data la distribuzione delle energie iniziali degli ioni, le linee spettrali presentano intensità variabili lungo la sezione trasversale (fig. 3). Ne risulta un profilo densitografico assimilabile, per le linee non saturate, ad un triangolo, raramente isoscele, al cui vertice corrisponde la massima intensità della linea e che presenta un piede più o meno esteso a seconda della corrispondente massa ionica (figg. 3 e 4).

D'altra parte la relazione tra il numero di ioni che originano una sottilissima area impressionata della lastra, a profilo rettangolare, e la relativa esposizione non

è lineare, ma si esprime attraverso la curva sensitometrica della lastra. Pertanto l'intensità di annerimento di una tale area non rappresenta il numero di ioni che l'ha generata, cioè l'«intensità vera», se non dopo essere stata opportunamente calibrata.

Il modo consueto di leggere le «intensità vere», relative alle linee reali di una lastra, consiste nel misurarne, a mezzo di un microdensitometro, la massima densità ottica, corrispondente all'incirca al centro di ogni linea, e nel tradurre — confrontandoli con un'appropriata curva di calibrazione — in «intensità vere» i valori letti.

La trasformazione di queste nelle esposizioni condizionate, corrispondenti alle concentrazioni dei singoli elementi nel campione, si esegue graficamente e non presenta problemi.

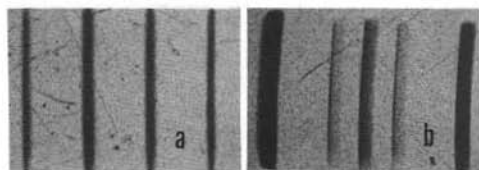


Fig. 3. — Microfotografie di linee spettrali (ingrandimento 35 x): a) linee nel campo delle alte masse: da destra a sinistra $^{139}\text{Ba}^+$, ^{137}Ba , ^{138}Ba , $^{140}\text{La}^+$; la distribuzione dell'annerimento è quasi simmetrica (si noti la ristretta ombra verso le basse masse); b) linee nel campo delle basse masse: da destra a sinistra $^{30}\text{Si}^{2+}$, $^{46}\text{Ti}^{3+}$, $^{31}\text{P}^{2+}$, $^{47}\text{Ti}^{3+}$, $^{16}\text{O}^+$; le linee del Si e dell'O sono saturate; le altre, non saturate, mostrano la netta asimmetria di distribuzione degli annerimenti (si noti l'estesa ombra verso le basse masse).

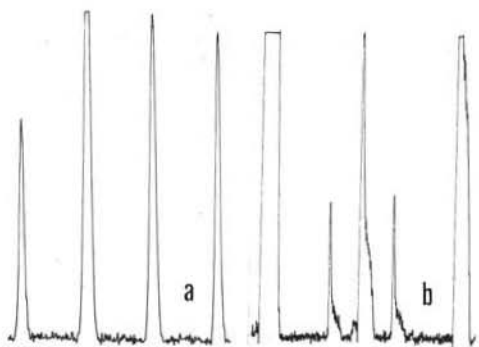


Fig. 4. — Profili densitografici di linee spettrali (le linee sono le stesse e nello stesso ordine di fig. 3: a) il profilo è quasi simmetrico anche se, in qualche caso, compare un piccolo piede; b) il profilo delle linee non saturate mostra un evidente piede dalla parte delle basse masse).

La lettura delle «intensità vere» condotta nel modo abituale, costituisce fonte di gravi errori, poichè gli ioni che hanno generato le linee non si sono distribuiti con la stessa densità in tutta l'area sottesa dal profilo. Per correggere tali gravi errori, secondo il procedimento che fornisce i più attendibili risultati, è necessario: 1) misurare per ogni linea la densità ottica delle singole posizioni trasversalmente contigue; 2) calibrare ognuna di esse in «intensità vere» e 3) integrare tra di loro i singoli risultati. Va da sé che la precisione della lettura dipende *in primis* dalla larghezza delle strette strisce di linea di cui si misura la densità ottica e che pertanto occorre servirsi di un dispositivo automatico capace di eseguire con rapidità le tre fasi della lettura di cui sopra.

Diversi elaboratori analogici, atti a queste funzioni, sono stati proposti (PELLET e ROQUET, 1969). In essi la curva di calibrazione è programmata introducendo le pendenze dei singoli segmenti di spezzata in cui viene decomposta. Le densità

ottiche, rilevate dal microdensitometro nelle successive strisce di linea, entrano nell'elaboratore sotto forma di adeguati segnali elettrici. I parametri della precisione di lettura di questi dispositivi automatici sono apparentemente due: 1) il numero di tratti in cui può essere scomposta la curva di calibrazione, in relazione al numero di canali disponibili e 2) la frequenza di campionamento da parte del microdensitometro. Deve essere inteso che a maggiore numero di tratti ed a maggiore frequenza di campionamento corrisponde maggiore precisione. DEL CORSO (1972) osserva però che la pendenza di ogni tratto di spezzata viene ottenuta come somma delle pendenze dei tratti precedenti; quindi gli errori e le derivate si sommano progressivamente, rendendo illusoria la migliore approssimazione « grafica » ottenibile con l'aumentare del numero di tratti.

Il « Mass spectrometry analog computer IET 710602 », in funzione nel laboratorio in cui lavora chi scrive, sulla base dell'osservazione sopra riferita, è stato costruito con un ridotto numero di canali. È però in grado, grazie ad alcuni accorgimenti relativi sia ai modi di calcolo che ai circuiti, di fornire un errore relativo costante su tutta la serie di risultati finali. In particolare si avvale: 1) di un « formatore di funzione » che è capace di impedire che le derivate si sommino e di rendere indipendente, dalle precedenti, la pendenza di ogni tratto della spezzata; 2) di circuiti integrati di tipo termostattizzato, che consentono derivate estremamente basse e conseguenti buone ripetibilità delle misure.

Ovviamente vi è un terzo parametro della precisione della lettura delle « intensità vere »: la validità della curva di calibrazione. Su questo parametro non mi soffermo per ragioni di spazio. È superfluo far notare che esso ha la stessa rilevanza sia che si tratti di lettura eseguita per via grafica o per via strumentale.

LA COSTANTE DI SENSITIVITÀ RELATIVA

L'elevata energia della scintilla è sufficiente a disintegrare il reticolo cristallino ed a far prevalere nel plasma prodotto, le proprietà atomiche su quelle molecolari. L'effetto matrice si può pertanto considerare molto esiguo.

Il plasma è costituito essenzialmente da ioni semplici monocarichi positivi. Tuttavia vi sono presenti, in percentuali non sempre trascurabili e comunque variabili da elemento ad elemento, ioni a carica multipla (p. es.: $^{134}\text{Ba}^{2+}$, $^{135}\text{Ba}^{2+}$), poliatomici (p. es.: $^{12}\text{C}_2^+$, $^{12}\text{C}_3^+$) e complessi (p. es.: $^{12}\text{C}_n^{11}\text{B}_m^+$, $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$, $^{139}\text{La}^{12}\text{C}^+$, $^{40}\text{Ca}^{27}\text{Al}^{12}\text{C}_{2n}^+$) nonché negativi. Ne consegue che, pur avendosi localmente vaporizzazione totale sulle superfici elettrodiche affacciate, la composizione di quella parte di plasma che è costituita dei soli ioni semplici monocarichi positivi — gli unici ad avere utilità analitica — è diversa da quella dell'elettrodo e che pertanto si determina già all'origine, nella sorgente di ioni, al momento della produzione del plasma, una diversa sensitività per i diversi elementi.

Il tenore di un elemento X , se lo standard interno è indicato con S , si calcola, in ppm atomiche (ppma) servendosi della formula:

$$C_x = C_s \frac{A_s E_s}{A_x E_x} \frac{1}{R} \quad (I)$$

in cui C sono le concentrazioni in ppma, A l'abbondanza isotopica dell'isotopo considerato, E l'esposizione condizionata della corrispondente linea ed R il coefficiente di sensibilità relativa dell'elemento X rispetto allo standard interno S .

La formula (I) viene applicata nel caso in cui la lastra sia utilizzata per le sole esposizioni del campione, essendo già noti i valori di R per ognuno degli elementi da determinare.

Il valore di R di un elemento rappresenta il rapporto tra tenore determinato per via spettrografica di massa (quando si ponga $R = 1$) e relativo tenore vero. Per la sua determinazione ci si serve generalmente di una roccia standard e, come «tenore vero», si utilizza la relativa certificazione. Esso è valido per le analisi riferite allo stesso standard e condotte su lastre della stessa partita, con la serie di attrezzature e di operazioni strumentali che hanno caratterizzato la determinazione di R . Valori di R determinati per lo stesso elemento, nello stesso campione, ma in laboratori diversi, non sono però confrontabili anche se riferiti allo stesso standard interno. Essi differiscono di un fattore talora di qualche unità.

Confronti vengono frequentemente istituiti dagli AA. tra i valori di R , da essi determinati, e quelli calcolabili in base ad alcune formule implicanti vari parametri elementari (FARRAR, 1972). Per gli elementi delle terre rare ROALDSET (1970) trova buona correlazione tra i valori di R , quelli della massa isotopica e quelli del potenziale di prima ionizzazione degli elementi. TAYLOR e GORTON (1977) analogamente dimostrano, per una estesa serie di elementi, che i valori di R sono strettamente correlati al peso atomico, al punto di ebollizione ed al potenziale di prima ionizzazione.

JAWORSKI e MORRISON (1974) osservano che i parametri elementari influenzano essenzialmente la sensibilità relativa alla sorgente (anzi direi relativa alla produzione del plasma), ma che nella parte successiva del processo strumentale altri fattori intervengono a modificarne il valore. Gli AA. citati tuttavia dimostrano che l'effetto di questi ultimi appare limitato perfino in relazione a matrici molto differenti. Ciò semplifica il lavoro analitico perchè i valori medi di R una volta determinati possono essere utilizzati per l'interpretazione quantitativa di tutte le lastre della stessa partita, nonchè per tutte le rocce.

L'esperienza di chi scrive, in accordo con HONIG (1966), indica però che la sensibilità della lastra fotografica è notevolmente variabile e che da lastra a lastra della stessa partita si hanno più importanti differenze di sensibilità che da punto a punto della stessa lastra. Ciò implica sensibili variazioni di R da lastra a lastra.

Per tener conto di questo stato di fatto FRANZEN e SCHUY (1967) hanno proposto un procedimento analitico che si risolve completamente all'interno di ogni lastra e consiste nell'alternare le successive esposizioni del campione a quelle dello standard esterno. L'esecuzione del lavoro analitico è meno agevole che col precedente pro-

cedimento e richiede più tempo. I fattori fotografici differenziali però sia relativi alla sensibilità delle lastre che al trattamento, sono ridotti al minimo ed il valore R di ogni elemento è determinato sulla stessa lastra su cui viene effettuata l'analisi.

Poichè il tenore del campione si determina con riferimento allo stesso standard interno usato per la determinazione di R , dall'espressione (I) applicata sia alla roccia standard, che agisce da standard esterno, sia al campione, si ricava la formula (II) utilizzata per il calcolo del tenore in ppma, quando si segue il procedimento di FRANZEN e SCHUY:

$$C_{X_K} = \frac{C_{S_K} \cdot E_{S_K} \cdot E_{X_H}}{C_{S_H} \cdot E_{S_H} \cdot E_{X_K}} C_{X_H} \quad (II)$$

dove i simboli C, E, S, X hanno lo stesso significato precedentemente indicato ed H e K indicano rispettivamente lo standard esterno ed il campione.

INTERFERENZE

La composizione del plasma, oltre ad essere causa del determinarsi delle diverse sensibilità degli elementi, lo è anche di numerose quanto fastidiose interferenze.

In linea teorica tutti gli isotopi di un elemento sono utilizzabili a fini analitici per via spettrografica di massa con sorgente a scintilla, in quanto le concentrazioni delle particelle elementari monocariche, che da essi derivano, sono correlabili alle abbondanze dei corrispondenti elementi nel campione, a mezzo del coefficiente di sensibilità. In pratica, nell'analisi multielementare di un campione geologico, ciò si verifica in ben pochi casi. Interferenze di diversa natura intervengono a limitare la rappresentatività di numerose particelle elementari ed il loro studio assume quindi importanza fondamentale al fine di limitarne le conseguenze analitiche negative.

In ordine all'origine delle particelle interferenti si possono distinguere essenzialmente i seguenti gruppi di modalità di formazione: 1) isotopi di uguale massa e di diverso numero atomico — le cui linee spettrali coincidono — danno luogo a particelle monocariche direttamente ad opera della scintilla; 2) minime percentuali di reticolo spaziale, estremamente limitate in dimensione sfuggono alla disintegrazione completa e vengono soltanto frammentate. Se ne hanno esempi nei casi di campioni ricchi di plagioclasti (TAYLOR e GORTON, 1977) di cui si formano frammenti del tipo $^{40}\text{Ca}^{27}\text{Al}^{16}\text{O}$ che si uniscono successivamente a gruppi C_{2n} dando luogo a masse elevate. Non si può escludere che alla stessa modalità si possano riferire le particelle complesse derivanti dalla grafite ne parte di quelle di tipo MO^+ ; 3) particelle semplici o complesse di uguale o differente massa e carica si associano nell'ambiente della sorgente (per esempio per urto efficace). A questo meccanismo è presumibile siano dovute ad esempio, oltre alle particelle di tipo M_2^+ , MC_n^+ ed MO_n^+ , anche quelle di tipo $^{12}\text{C}_n$ $^{11}\text{B}_m^+$ o $^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}^+$ che ho riscontrato rispettivamente nell'analisi di tormalina (MATTEUCCI, 1967) od in quella di fluoriti ricche

di barite; 4) urti tra due o più particelle del plasma possono dar luogo a transfer di cariche con formazione di particelle policariche. Si noti che ciò non esclude che queste ultime possono anche venir formate direttamente dalla scintilla. Particolarmente sensibile è nell'analisi di rocce silicatiche la formazione di particelle a doppia carica, per esempio del Ba, del La, del Ce (nonchè di altre Terre rare, quando la loro concentrazione sia sufficientemente elevata) le cui masse pari interferiscono con le linee di elementi interessanti quali Cu, Zn, Ga, Ge. Transfer di carica si hanno anche tra particelle del plasma e metalli della sorgente i quali passano nel plasma alterando le concentrazioni di alcuni elementi. Particolarmente grave è il forte arricchimento in Ta^+ subito dal raggio ionico per urto con il tantalio della fenditura primaria; questo elemento pertanto risulta non determinabile.

Premesso che una linea analitica può subire contemporaneamente interferenze da più specie di particelle cariche, è ovvio che la nocività analitica dell'interferenza dipende dal rapporto tra la concentrazione globale delle particelle interferenti e quella dell'isotopo utilizzato per la determinazione, tenuto conto dei relativi coefficienti di sensitività.

La concentrazione di una specie interferente è identificabile con quella che essa ha nell'elettrodo solo nel caso del primo gruppo di modalità di formazione. Nel secondo la produzione di specie interferenti ha carattere di sporadicità (TAYLOR e GORTON, 1977); la relativa concentrazione non è elevata, ma è variabile e pertanto la gravità dell'interferenza è dovuta all'impossibilità di correggerla. Le linee spettrali che subiscono l'azione interferente delle particelle di questo tipo non sono perciò utilizzabili quando la concentrazione del corrispondente elemento da determinare è di poche ppm. Le particelle della serie C_n^+ rendono inutilizzabili anche linee spettrali corrispondenti a concentrazioni più elevate. A questo proposito è bene rilevare che l'utilizzazione di basse percentuali di grafite, nella confezione del materiale elettrodico, come si pratica nel nostro laboratorio, rende meno temibili non solo le interferenze da parte di particelle della serie C_n^+ , ma anche di quelle di tutte le serie in cui entra il carbonio.

La concentrazione delle particelle interferenti, dovute al terzo gruppo di modalità, corrisponde ad un'esigua frazione di quella dell'isotopo dell'elemento presente a livello di traccia, il quale è responsabile della loro formazione; ma dipende anche dalla concentrazione dell'altro componente. Tuttavia è quantificabile, per condizioni operative costanti. La sua azione si risente solo a molto bassi livelli di abbondanza degli elementi da determinare. Così ad esempio l'importanza dell'interferenza di particelle di tipo MO^+ , MO_2^+ , MC_2^+ , MC_3^+ da parte del Ba e delle Terre rare leggere sulle Terre rare pesanti, che cresce al crescere del rapporto La/Yb, nel caso di alti valori di questo può richiedere correzioni di parecchie decine per cento (TAYLOR e GORTON, 1977).

Particelle alla cui costituzione partecipino, col carbonio, elementi a difetto di massa positivo non preoccupano, poichè lo strumento ne risolve le linee rispetto a quelle dell'elemento di corrispondente massa. Il disturbo che esse possono arre-

care riguarda solo il caso di assenza della linea dell'elemento da determinare (MATTEUCCI, 1967).

Infine particolare attenzione richiedono le interferenze dovute a particelle relative al quarto gruppo se possiedono carica doppia. La loro concentrazione varia da elemento a elemento e può corrispondere anche ad alcuni decimi di quella dell'elemento costituente; secondo l'esperienza del nostro laboratorio, non è costante per uno stesso elettrodo, pur nelle stesse condizioni. Tuttavia, quando l'elemento interferente possiede isotopi di numero di massa dispari, la correzione è sempre determinabile nell'ambito di ogni esposizione, poichè le particelle a doppia carica, corrispondenti a tali isotopi, danno luogo a linee libere da sovrapposizioni ed interposte tra le linee degli elementi da determinare.

Riproducibilità delle determinazioni, giustezza dei risultati analitici, esaustività ed affidabilità del metodo

Nella trattazione precedente, abbiamo messi in evidenza alcuni dei più importanti fattori che possono influire sull'errore analitico nelle determinazioni spettrografiche di massa con sorgente a scintilla. Gli effetti della loro influenza sono tuttavia selettivi, nel senso che alcuni di essi limitano maggiormente la riproducibilità delle determinazioni ripetute, altri la giustezza del risultato. Tra le prime figurano essenzialmente l'uniformità dell'elettrodo in relazione al frazionamento operato dalla scintilla, la misura dell'esposizione e l'uniformità della sensibilità della lastra fotografica.

Fattori della giustezza sono invece lo standard esterno, lo standard interno, la produzione del plasma, le interferenze, il potenziale di accelerazione, ma soprattutto gli effetti della risposta fotografica.

RIPRODUCIBILITÀ

Il criterio di valutazione della riproducibilità non è univoco in letteratura. Il riferimento alla determinazione dei rapporti isotopici (TAYLOR e GORTON, 1977) tiene conto soltanto di uno dei fattori che l'influenzano, quello fotografico, poichè in tali determinazioni tutti gli altri fattori di variabilità (compresa la variazione di sensibilità da lastra a lastra), influenzano le diverse linee isotopiche in ugual misura, rendendo il loro rapporto indipendente da essi. Quanto alla sensibilità della lastra, le sue variazioni da punto a punto hanno carattere di continuità; e sono esigue nell'ambito delle piccole estensioni di spettro interessate dalle linee degli isotopi di uno stesso elemento.

Se le esposizioni utilizzate sono almeno dell'ordine di 1 nC, i valori della deviazione standard relativa sono contenuti nel campo del 5 %. Per esposizioni minori (dell'ordine dei 0,01 nC), la deviazione standard relativa aumenta raggiungendo il 20 %. CORNU (1968), per spiegare tale aumento ipotizza un campionamento, da parte della scintilla, talmente selettivo da interessare i livelli di dispersione isotopica.

Per i motivi citati sopra, il riferimento alla riproducibilità delle determinazioni dei rapporti isotopici non sembra poter essere idoneo a rappresentare l'attuale riproducibilità delle determinazioni analitiche quantitative elementari.

Queste ultime, che sono specifiche per il metodo, richiedono l'utilizzazione di rapporti tra intensità (o tra esposizioni condizionate) relative a linee di elementi diversi, le quali occupano posizioni dello spettro anche distanti e pertanto caratterizzate da sensibilità della lastra diversa. Inoltre le intensità, e quindi maggiormente i loro rapporti, sono influenzati dal frazionamento operato dalla scintilla.

Più adeguato del precedente, è pertanto il criterio di riferire la ripetibilità del metodo a quella delle determinazioni del coefficiente di sensitività relativa (JAWORSKI e MORRISON, 1974; NICHOLLS et al., 1967), poichè queste ultime, influenzate dagli stessi fattori di variabilità che intervengono nei risultati delle analisi elementari, ne rappresentano meglio la riproducibilità. Determinazioni triplicate dei coefficienti di sensitività relativa di dieci elementi della roccia standard W-1 sono affette da deviazioni standard relative varianti tra 5,1 e 24 % con un valore medio del 12 % (JAWORSKI e MORRISON, 1974).

Per valutare la ripetibilità delle determinazioni analitiche bisogna però tener presente la possibilità che l'influenza dei fattori di variabilità intervenga in senso convergente due volte, cioè una volta nello standard esterno ed una nella roccia esaminata. Complessivamente dunque la riproducibilità reale delle determinazioni analitiche elementari per via spettrografica di massa non si può, in generale, considerare delle migliori.

Affinamenti delle diverse fasi possono far ammettere la possibilità di miglioramenti di dettaglio, ma si può considerare che, al momento, la ripetibilità reale di procedimenti di routine può essere posta ad un livello medio della deviazione standard relativa del 15 % con punte del 25 %.

ESAUSTIVITÀ E GIUSTEZZA

Una delle capacità più importanti riconosciute al metodo spettrografico di massa con sorgente a scintilla è quella di poter determinare tutti gli elementi presenti nel campione, con il solo vincolo imposto dal limite di reperibilità ⁽⁸⁾. Questa apprezzata qualità viene indicata come esaustività del metodo.

Poichè al concetto di determinazione analitica è associato quello di giustezza del risultato, non si può prescindere dai rapporti tra questa e l'esaustività del metodo. Premesso che non esiste in letteratura un sufficiente numero di dati atti a permettere uno studio statistico della giustezza dei risultati analitici e che pertanto si è costretti per il momento a confondere la giustezza con gli scostamenti percentuali dai valori certificati o comunque conosciuti per altra via, si pone il quesito se sia conveniente riferire la giustezza del metodo al complesso degli elementi determinati, oppure sia preferibile attribuirla ai singoli elementi.

⁽⁸⁾ Il limite di reperibilità si aggira sulle 10^{-3} ppma, ma si tratta di reperibilità qualitativa o semiquantitativa. Il limite di determinabilità quantitativa è generalmente più alto di un fattore 10.

In quest'ultima alternativa, che stimo la più corretta, è opportuno disporre anche di un parametro che faccia riferimento alla percentuale di elementi, le cui determinazioni corrispondono a valori di giustezza non inferiori ad un determinato limite. L'eshaustività d'altronde non è adatta a questo scopo perchè è quantificabile soltanto rispetto al numero di elementi presenti nel campione. Ritengo pertanto preferibile definire il citato parametro come « affidabilità del metodo ». Si tratta ovviamente di una quantificazione approssimata ed empirica, sufficiente però a valutare praticamente la qualità complessiva di un insieme di risultati individuali, ottenuti con un determinato procedimento analitico spettrografico di massa.

Per i risultati ottenuti da alcuni AA. nell'analisi di rocce standard e con riferimento ai valori stimati da FLANAGAN (1976), nella tabella che segue sono indicate le affidabilità corrispondenti a valori di giustezza compresi tra 10 e 50 %.

Dalla tabella si rileva che il metodo presenta affidabilità variabile col procedimento analitico seguito e che, anche utilizzato con procedimenti di routine, è in grado di fornire un'elevata percentuale di determinazioni di buona giustezza.

TABELLA 1

Affidabilità ed exhaustività relative ad alcuni procedimenti spettrografici di massa ed ai risultati con essi ottenuti

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

(*) 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.

(°) Rilevati da FLANAGAN, 1976.

BIBLIOGRAFIA

- ANDREANI A.M., BLANCHARD B., BRUN J.C., MERMOUD J.P., PELLET J., STEFANI R. (1971) - *Trace analysis with the matrix as internal standard* in: QUAYLE A., *Advances in mass spectrometry*. Vol. 5, The Institute Petroleum, London, 534-538.
- CORNU A. (1968) - *Spark source mass spectrometry - General review* in: KENDRICK E., *Advances in mass spectrometry*. Vol 4, The Institute of Petroleum, London, 401-418.
- DEL CORSO D. (1972) - *Electronic circuit for linearizing the transfer function of a photographic plate used in mass-spectrometry*. Alta Frequenza, 41, 435-438.

- FARRAR H. (1972) - *Relating the mass spectrum to the solid sample composition in: AHEARN A.J., Trace analysis by mass spectrometry.* Academic Press, New York, 239-295.
- 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 analysis of conducting materials.* Z. Anal. Chem., 225, 295-323.
- HONIG R.E. (1966) - *Analysis of solids by mass spectrometry in: MEAD W.L., Advances in mass spectrometry.* Vol. 3, The Institute of Petroleum, London, 101-129.
- HONIG R.E., WOOLSTON J.R., KRAMER D.A. (1967) - *Gelatin-free ion-sensitive plates for mass spectrography.* Rev. Sci. Instrum., 38, 1703-1707.
- INGAMELLS C.O., SWITZER P. (1973) - *A proposed sampling constant for use in geochemical analysis.* Talanta, 20, 547-568.
- JAWORSKI J.F., BURDO R.A., MORRISON G.H. (1974) - *Internal standard addition method for preparation of homogeneous powder mixes.* Anal. Chem., 46, 805-806.
- JAWORSKI J.F., MORRISON G.H. (1974) - *Sensitivity calibration in spark source mass spectrometry.* Anal. Chem., 46, 2080-2084.
- MASTRANGELO F., MATTEUCCI E., RESTIVO G. (1978) - *A contribution to the geochemistry of the Ivrea-Verbano nickel deposits by spark source mass spectrometry.* Mem. Sci. Geol., 23, 205-212.
- MATTAUCH J., HERZOG R. (1934) - *Über einen neuen Massenspektrographen.* Z. Phys., 89, 786-791.
- MATTEUCCI E. (1967) - *Interferenze da parte di ioni (C_nB_m)⁺ nella ricerca degli elementi in tracce per via spettrografica di massa con sorgente a scintilla.* La Metall. It., 8, 674-678.
- MORRISON G.H., KASHUBA A.T. (1969) - *Multielement analysis of basaltic rock using spark source mass spectrometry.* Anal. Chem., 41, 1842-1846.
- MORRISON G.H., ROTHENBERG A.M. (1972) - *Homogenization of nonconducting samples for spark source mass spectrometric analysis.* Anal. Chem., 44, 515-520.
- NICHOLLS G.D., GRAHAM A.L., WILLIAMS E., WOOD M. (1967) - *Precision and accuracy in trace element analysis of geological materials using solid source spark mass spectrography.* Anal. Chem., 39, 584-590.
- PELLET J., RUQUET D. (1969) - *Exploitation automatique des données spectrales sur plaques photographiques à l'aide d'un sélecteur à 400 canaux.* Revue du GAMS, 5, 3-7.
- ROALDSET E. (1970) - *Relative sensitivity of rare earth elements in spark-source mass spectrometry.* Talanta, 17, 593-598.
- STEFANI R. (1966) - *Aberrations et largeur de raies dans un spectromètre de masse à étincelles.* Revue de GAMS, 2, 144-148.
- STEFANI R. (1969) - *Détermination mathématique des profils de raies en spectrographie de masse à étincelles.* Revue de GAMS, 5, 162-166.
- TAYLOR S.R. (1965) - *Geochemical analysis by spark source mass spectrography.* Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 1243-1261.
- TAYLOR S.R. (1971) - *Geochemical application of spark source mass spectrography - II. Photoplate data processing.* Geochim. Cosmochim. Acta, 35, 1187-1196.
- TAYLOR S.R., GORTON M.P. (1977) - *Geochemical application of spark source mass spectrography - III. Element sensitivity, precision and accuracy.* Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 1375-1380.
- WOOLSTON J.R., HONIG R.E. (1964 a) - *Energy distribution of ions formed in the RF spark source.* Rev. Sci. Instr., 35, 69-74.
- WOOLSTON J.R., HONIG R.E. (1964 b) - *Energy distribution of ions formed in the RF spark source - II. Individual species.* Twelfth annual conference on mass spectrometry, Montreal, paper 57.