

AMBROGIO MAZZUCOTELLI *

CROMATOGRAFIA LIQUIDA AD ALTA PRESSIONE SU MICRORESINE A SCAMBIO IONICO DI TRACCE DI ZIRCONIO NELLE ROCCE SILICATICHE

RIASSUNTO. — Viene descritta la separazione di tracce di zirconio in presenza di una matrice rocciosa silicatica e la sua successiva determinazione mediante colorimetria con arancio di xilenolo. A differenza di quanto descritto in precedenti lavori, la quantità di zirconio viene eluita con acido solforico, che presenta una particolare affinità per tale elemento, invece che con acido ossalico il quale inibisce la colorimetria.

Tutte le reazioni e le varie fasi considerate nel processo, devono essere istantanee e non devono necessitare di evaporazioni ed altre operazioni che sarebbe impossibile inserire nel sistema cromatografico. La sensibilità della determinazione viene incrementata aspirando il campione direttamente in colonna con una delle due pompe usate per l'eluizione invece che per iniezione.

La sensibilità ottenuta è sufficiente per determinare la maggior parte degli standards internazionali.

ABSTRACT. — An ion-exchange separation with subsequent colorimetric determination by xylenol-orange of trace amounts of zirconium in a silicate matrix is described. Zirconium is eluted by sulphuric acid which has a strong affinity with cited element instead of oxalic acid which inhibits the complex formation between zirconium and xylenol orange. Because a HPLC system is used all the chemical reactions and various steps of the entire procedure must occur in a very short time to be inserted in the HPLC circuit.

The sensitivity of the determination is enhanced by loading the sample solution directly into the chromatographic column by means of one of the two pumps used for the elution programs instead of by injection.

Obtained sensitivity allows to determine the most part of international standard rocks and minerals.

Introduzione

La determinazione dello zirconio costituisce una tappa fondamentale nella caratterizzazione di rocce ofiolitiche, poichè tale metallo fa parte di quella gamma di elementi costituenti i diagrammi di classificazione di PEARCE e CANN (1973). I dati relativi al contenuto in zirconio dei vari campioni di standards internazionali sono stati ottenuti con tecniche diverse quali: la fluorescenza a raggi X, l'attivazione neutronica e la spettrografia di emissione. Tuttavia, la mancanza di dati ottenuti con tecniche avvalendosi di strumenti meno complessi e più facilmente reperibili

* Istituto di Petrografia dell'Università, Palazzo delle Scienze, Corso Europa, 16100 Genova.

ci hanno indotto a ricercare una tecnica più accessibile e nello stesso tempo molto sensibile in modo da fornire valori molto precisi relativi all'elemento in questione. In un nostro precedente lavoro (MAZZUCOTELLI et al., 1976; MAZZUCOTELLI et al., 1978 b) abbiamo descritto una determinazione colorimetrica dello zirconio dopo averlo separato dal resto della matrice, in modo da fornire un'analisi il meno possibile influenzata da fattori esterni dovuti alle influenze che gli elementi, componenti la matrice silicatica, esercitano sugli elementi presenti in quantitativi a livello di tracce. La determinazione descritta è, a nostro avviso, valida ma forse ancora un po' elaborata, per cui riesce scarsamente accessibile ad un analista relativamente inesperto; abbiamo pensato, quindi, di rendere più semplice questa determinazione, conservando i criteri generali ma rendendola più veloce e riproducibile, facendo uso di un nuovo apparato: il cromatografo liquido ad alte pressioni.

Questo strumento, non è il caso di parlare di nuova tecnica, è in effetti la traduzione automatica di una serie di operazioni di laboratorio, quali la separazione cromatografica e la rivelazione dei componenti separati. Fasi che richiedono concentrazioni e diluizioni le quali aumentano il rischio di errore.

La cromatografia liquida, essenzialmente applicata all'analisi organica, è stata di recente introdotta anche nel campo dell'analisi di elementi in tracce, facendo uso in modo particolare, di separazioni a scambio ionico e di rivelazioni radiometriche e colorimetriche (MAZZUCOTELLI et al., 1978 a).

In particolare le rivelazioni colorimetriche sono state adottate da diversi autori, secondo un metodo di colorazione «in-stream», mediante il quale, i vari componenti separati nella colonna cromatografica sono messi a contatto, all'uscita di detta colonna, con il flusso di reattivo colorante in una apposita cella a «T» dando così origine al complesso colorato che viene automaticamente analizzato dal rivelatore spettrofotometrico alla lunghezza d'onda desiderata, senza effettuare concentrazioni e diluizioni di volume e trasferimenti da un recipiente all'altro (STORY e FRITZ, 1974; MAZZUCOTELLI et al., 1979).

Principio del metodo

Come descritto in precedenti lavori (MAZZUCOTELLI et al., 1976; MAZZUCOTELLI et al., 1978) la determinazione dello zirconio per via colorimetrica risente dell'influenza di numerosi elementi presenti nelle rocce i quali formano, con i reagenti normalmente usati per la colorazione, complessi colorati analoghi a quelli formati dallo zirconio. Per evitare questo si è fatto ricorso alla separazione mediante cromatografia a scambio ionico. Nella procedura descritta nei citati lavori, lo zirconio veniva eluito mediante acido ossalico, come consigliato da alcuni autori (CULKIN e RILEY, 1965). L'ambiente organico per la presenza di acido ossalico non è però favorevole alla determinazione spettrofotometrica in quanto essa inibisce la formazione del complesso colorato (ELINSON e PETROV, 1969).

Allo scopo, veniva eseguita una distruzione della fase organica mediante acido perclorico il quale era successivamente dosato in modo da fornire la giusta concen-

trazione per lo sviluppo della colorazione desiderata (MAZZUCOTELLI et al., 1978; CULKIN e RILEY, 1965).

Tutte queste fasi, non erano ovviamente inseribili in un sistema automatizzato come il cromatografo liquido, il quale necessita di componenti che una volta separati possono essere determinati direttamente senza ulteriori complicazioni operative. Abbiamo allora pensato di adottare l'eluizione con acido solforico (che viene indicato come eluente preferenziale per lo zirconio rispetto a quasi tutti gli elementi presenti in una matrice silicatica (STRELOW et al., 1965). Inoltre l'acido solforico alla moderata concentrazione usata per l'eluizione, consente la determinazione colorimetrica con arancio di xilenolo, che è il reagente da noi usato per il dosaggio dello zirconio (STRELOW et al., 1974).

Comunque il campione di roccia, solubilizzato con perossido di sodio e acido cloridrico, è estremamente ridotto: a causa dell'elevatissima sensibilità dovuta al particolare tipo di spettrofotometro usato come rivelatore (celle da 10 microlitri e possibilità di avere un fondo scala a 0,01 U.A.) la sensibilità del metodo calcolata arbitrariamente come un picco avente un'area di 100 mm² (quindi al di sopra di ogni limite minimo) è di 20 ng di Zr; il che corrisponde per un ipotetico campione alla concentrazione di 1 ppm Zr, a 20 mg di polvere pesata. Poichè i campioni esaminati sono di solito molto più concentrati in Zr si noti come il metodo consente un'accuratissima determinazione di tale elemento.

Dopo la dissoluzione il campione viene introdotto in colonna mediante un particolare sistema: invece di usare il « loop » dell'iniettore dell'apparecchio, come nella maggior parte dei casi, a causa della ridotta capacità (20 microlitri), la soluzione del campione viene direttamente aspirata in colonna mediante la pompa del cromatografo che di solito serve per l'eluizione vera e propria.

Mediante un particolare programma del computer che presiede alle operazioni cromatografiche è possibile aspirare la quantità esatta di soluzione.

Quando i metalli presenti nella soluzione del campione sono stati tutti trasferiti in colonna, il citato programma, provvede ad eluire la matrice (e con essa la maggior parte degli elementi interferenti) mediante una eluizione con acido cloridrico ed alcool etilico (FRACHE e MAZZUCOTELLI, 1976; MAZZUCOTELLI et al., 1978). Successivamente viene eluito lo zirconio presente, con acido solforico; contemporaneamente, viene messa in azione una pompa esterna all'apparecchio che ha il compito di fornire il flusso di colorante (arancio di xilenolo) necessario alla formazione del complesso che viene diretto in uno speciale raccordo a « T » in cui incontra la soluzione del campione, uscente dalla colonna, e contenente lo zirconio. Il complesso colorato formatosi, mediante i tubicini di teflon di raccordo, passa istantaneamente nelle microcelle del rivelatore spettrofotometrico che, alla lunghezza d'onda di 540 nm, ne misura il valore di assorbanza che viene registrato su carta; il picco risultante corrisponde alla curva di eluizione dello zirconio e la sua area è direttamente proporzionale alla concentrazione di questo elemento nel campione. Il calcolo di tale concentrazione viene eseguito mediante il passaggio di soluzioni standard attraverso l'intera procedura.

Apparecchiatura

L'unità base è costituita da un cromatografo liquido Varian Mod. 5000 LC, dotato di sistema pompante capace di prelevare soluzioni da tre recipienti diversi e con un sistema di microcomputer dotato di videodisplay con cui è possibile coordinare e programmare le varie fasi dell'intero ciclo, agendo sui diversi parametri (pressione, flusso, eluente).

La colonna usata è in acciaio, lunga 50 mm e larga 6 mm, fornita dalla Shandon Southern, e riempita con Nucleosil 5SA; tale fase prende il posto della classica resina Dowex 50×8 e consiste in un insieme di microsfele di silice su cui sono stati fissati i gruppi sulfonici (la granulometria di queste sfere è molto costante e si aggira su diametri di circa 5 micron).

In uscita la colonna è collegata con una cella di plastica della capacità di circa 10 microlitri in cui converge anche una pompa digitale Constametric IIG della LDC (Laboratory Data Control) che ha il compito di fornire il flusso di colorante. Come rivelatore spettrofotometrico è stato usato uno strumento Laboratory Data Control Mod. Spectromonitor UV II avente celle della capacità di 10 microlitri, gamma di valori fondo scala da 1,28 a 0,01 A.U. e capacità di selezione di lunghezza d'onda da 190 a 800 nm.

La registrazione e l'elaborazione dell'area dei picchi è stata effettuata mediante un registratore potenziometrico a carta Kipp e Zonen Mod. BD5 ed una unità integratrice LDC Mod. 304/40.

Modo di operare

Dissoluzione del campione

Pesare accuratamente una quantità di campione che, in relazione al suo contenuto in zirconio può variare dai 50 ai 100 mg, finemente polverizzato (150 mesh) in un crogiolo di nichel di adeguate dimensioni, preventivamente lavato e risciacquato con HCl caldo ed acqua distillata.

Aggiungere in totale una quantità dieci volte superiore di perossido di sodio, suddivisa come segue: metà viene miscelata intimamente alla polvere di campione mentre l'altra metà viene usata per ricoprire tale miscela di un sottilissimo strato. Porre il crogiolo nel foro di una piastra di amianto, onde evitare riscaldamento eccessivo delle pareti del crogiolo che darebbero luogo a fenomeni di risalita e calcinazione, e scaldare su Teclu fino ad ottenerne una massa fusa liquida di colore nero. Lasciar raffreddare a temperatura ambiente, indi aggiungere, direttamente entro il crogiolo, circa 25 ml di acqua ed attendere la cessazione dello sviluppo della massa gassosa. A cessazione avvenuta, trasferire la massa scura, colloidale, di idrossidi in un pallone tarato da 50 ml. Aggiungere nel crogiolo di nichel, circa 2,5 ml di HCl concentrato, scaldando leggermente: a questo punto la pelliola nera rimasta deve sparire e la soluzione ottenuta, deve essere travasata rapidamente, onde limitare al minimo la quantità di nichel che passa in soluzione,

nel pallone da 50 ml dove si trova la soluzione precedente composta da idrossidi. Scaldare su piastra riscaldante fino a completa dissoluzione e ad ottenimento di una soluzione limpida di colore giallastro. Portare a volume, in modo da ottenere una soluzione 0,6 M in acido cloridrico.

Programma di eluizione

Programmare il computer dell'apparecchio come indicato di seguito:

<i>Time</i>	<i>Code</i>	<i>Value</i>	L'unità base del cromatografo ha una pompa che può aspirare, alternativamente, da tre diversi recipienti (reservoirs = RSVR) in cui vengono posti inizialmente: A - Soluzione del campione B - Acqua C - HCl 3 M - 20 % EtOH
.0	Flow	5.0	
.0	%	100	
.0	RSVR	A	
8.9	Flow	5.0	
9.0	Flow	1.0	
13.0	Flow	1.0	
13.1	RSVR	B	
13.1	Flow	5.0	
13.2	RSVR	A	
15.0	Flow	5.0	
15.1	RSVR	C	
15.1	Flow	1.0	
30.0	Flow	1.0	
30.1	RSVR	A	
30.1	Flow	5.0	
32.0	Flow	5.0	
32.1	Flow	1.0	
40.0	Flow	1.0	

La partenza del programma avviene ad un flusso di 5 ml al minuto con la pompa che aspira dal recipiente A (dove è posto il campione) per 9 minuti, e ad un flusso di 1 ml al minuto per 4 minuti: ciò significa che in 13 minuti verranno aspirati 49 ml della soluzione campione pari al 98 % dell'intera soluzione di roccia o minerale, di cui si terrà ovviamente conto in sede di calcolo.

Dopo aver aspirato il campione, automaticamente l'apparecchio passerà ad aspirare acqua distillata dal recipiente B; a questo punto, tramite

apposito tasto, si potrà fermare il programma in modo da togliere il recipiente contenente i residui della soluzione campione sostituendola con un recipiente d'acqua (nel frattempo la pompa continuerà ad aspirare acqua dall'ultimo recipiente indicato, ovvero B, senza avanzare nel programma che rimane fermo al minuto 13,1). Ripartendo con il programma di eluizione la pompa ritornerà quasi subito ad aspirare sempre acqua ma questa volta dal recipiente A, mentre il recipiente B potrà essere riempito senza alcuna fermata, dato che è escluso, con la soluzione di acido solforico 0,8 N precedentemente preparata. A questo punto il contenuto dei recipienti non verrà più variato. L'eluizione con acqua non provoca alcun spostamento in colonna dove, dopo questa fase, tutti i cationi, tranne quelli a bassissimo tempo di ritenzione, sono fissati alla resina.

Dal minuto 15,1 al minuto 30 il programma farà passare 15 ml di soluzione 3 M di acido cloridrico contenente il 20 % di etanolo che si trova nel recipiente C; tale volume strapperà dalla resina gli elementi componenti la matrice silicatica tra cui il ferro che con la sua colorazione gialla potrà servire egregiamente da monitor della separazione cromatografica.

A questo punto, un istante prima che l'apparecchio riprenda a pompare da A acqua distillata per lavare l'acido rimasto, dovrà essere inserita la pompa esterna che fornisce la soluzione di arancio di xilenolo allo 0,05 %; il flusso del colorante è tenuto considerevolmente elevato (circa 2,5 ml/min) in modo da ridurre al minimo il rumore di fondo dovuto ad anomalie del flusso; ovviamente in tutto questo tempo il rivelatore spettrofotometrico sarà stato acceso alla lunghezza d'onda di 540 nm. Dopo due minuti con flusso di 5 ml di passaggio d'acqua, il programma costringerà l'apparecchio a rifornirsi di B per far passare la soluzione di acido solforico che eluirà lo zirconio formando, nella cella a «T», il complesso colorato, la cui assorbenza verrà registrata e calcolata automaticamente.

Analogamente a quanto fatto per l'eluizione, potrà essere impostato un programma che facendo passare acido cloridrico più concentrato, potrà rigenerare e lavare la colonna che sarà pronta per un giro analitico successivo. I calcoli si basano sull'area dei picchi relativi allo zirconio e sono eseguiti per confronto con soluzioni standard di sali di zirconio disciolti e fatti correre attraverso l'intera procedura indicata dalla presente esposizione.

Risultati e conclusioni

Abbiamo pensato di analizzare i campioni G-2 (granito), GSP-1 (granodiorite) e AGV-1 (andesite) dell'U.S. Geological Survey e UB-N (serpentine), FK-N (feldspato) e GS-N (granito) dell'Association Nationale de la Recherche Technique, in modo da poterli confrontare oltre che con i valori della letteratura (FLANAGAN, 1976; GOVINDARAJU e DE LA ROCHE, 1977) con quelli ottenuti colorimetricamente dopo separazione a scambio ionico in precedenza (MAZZUCOTELLI et al., 1978 a). I valori sono riportati in tab. 1 e mostrano oltre che ad un'ottima deviazione standard una considerevole vicinanza a quelli ottenuti con l'analoga procedura.

TABELLA 1
*Comparazione di valori di Zr
su standards internazionali*

	$\bar{x}$	s	A	B	
G-2	285	12	250-400	290	22
GSP-1	530	18	323-685	515	31
AGV-1	210	10	186-315	210	21
UB-N	100	9	8-100	90	12
FK-N	14	2	-	15	4.7
GS-N	250	8	-	245	17

A = ranges letteratura; B = valori MAZZUCOTELLI et alii (1978).

I vantaggi relativi alla separazione ed alla determinazione colorimetrica sono stati discussi in altra sede (MAZZUCOTELLI et al., 1978 a).

Con il presente lavoro, riteniamo di aver migliorato tecnologicamente l'intera procedura sia da un punto di vista strumentale riducendo la manualità pressochè a zero e quindi riducendo gli errori ad essa collegati.

Notevoli vantaggi sono derivati pure dall'enorme incremento nella sensibilità del metodo, dovuto al particolare tipo di spettrofotometro che viene usato come rivelatore; ma in particolare ci preme sottolineare come sia stata ridotta la quan-

tà di campione occorrente per una determinazione così complicata che attualmente è possibile eseguire in tempi ridottissimi, circa 40 minuti, e che è possibile, finalmente considerare veramente di routine.

Ringraziamenti. — L'autore desidera ringraziare l'Ing. PINTUS della Varian Italiana ed il Dr. KEUBLER dell'Italscientifica per il gentile prestito degli apparecchi per la cromatografia liquida. Inoltre desidera esprimere il proprio sentito ringraziamento al Prof. MARIO GALLI, Direttore dell'Istituto di Petrografia, per il cortese interessamento.

BIBLIOGRAFIA

- CULKIN F., RILEY J. P. (1965) - *The determination of trace amounts of zirconium, hafnium, thorium and cerium in silicate rocks*. Anal. Chim. Acta, 82, 415-420.
- ELINSON S. V., PETROV K. I. (1969) - *Analytical chemistry of zirconium and hafnium*. Ann. Arbor, London.
- FLANAGAN F. J. (1976) - *Description and analyses of eight new USGS rock standards*. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 840.
- FRACHE R., MAZZUCOTELLI A. (1976) - *Determination of trace amounts of barium in silicate rocks and minerals by ion-exchange chromatography and atomic absorption spectrophotometry*. Talanta, 23, 389-391.
- GOVINDARAJU K., DE LA ROCHE (1977) - *Rapport 1966-1976 sur les éléments en traces dans trois standards géochimiques du CRPG: basalte BR et granites GA et GH*. Geostandard Newsl., 1, 67-100.
- MAZZUCOTELLI A., FRACHE R., DADONE A., BAFFI F. (1976) - *A scheme for the ion-exchange separation and determination of elements used for geochemical characterizations: analysis of trace amounts of chromium, phosphorus, niobium, titanium, zirconium and yttrium*. Ofioliti, 3, 417-430.
- MAZZUCOTELLI A., BOY M., CELLERINO G. P., FRACHE R., OTTONELLO G. (1978) - *Applicazione di una nuova tecnica analitica (high performance liquid chromatography) alla determinazione degli elementi in tracce nelle rocce e nei minerali*. Ofioliti, 3, 41-48.
- MAZZUCOTELLI A., FRACHE R., DADONE A., BAFFI F. (1978) - *Determination of trace amounts of zirconium in silicates by cation exchange chromatography and spectrophotometry with xylenol orange*. Talanta, 24, 690-692.
- MAZZUCOTELLI A., FRACHE R., OTTONELLO G., KEUBLER M. (1979) - *High performance liquid chromatography of lanthanides*. Anal. Letters (in press).
- PEARCE J. A., CANN J. R. (1973) - *Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analysis*. Earth Planet. Sci. Lett., 19, 290.
- STORY J. N., FRITZ J. S. (1974) - *Forced-flow chromatography of the lanthanides with continuous in-stream detection*. Talanta, 21, 892-894.
- STRELOW F. W. E., RETHMEYER R., BOTHMA J. C. (1965) - *Ion exchange selectivity scales for cations in nitric acid and sulfuric acid media with a sulfonated polystyrene resin*. Anal. Chem., 37, 106-110.
- STRELOW F. W. E., LIEBENBERG C. J., VICTOR A. H. (1974) - *Accurate determination of ten major and minor elements in silicate rocks based on separation by cation exchange chromatography on a single column*. Anal. Chem., 46, 1409-1414.