

AMBROGIO MAZZUCOTELLI \*

## DETERMINAZIONE DI TRACCE DI TERRE RARE PESANTI NEI SILICATI MEDIANTE CROMATOGRAFIA A SCAMBIO IONICO E SPETTROSCOPIA IN ASSORBIMENTO ATOMICO CON ATOMIZZAZIONE ELETTROTHERMICA DEL CAMPIONE

**RIASSUNTO.** — Vengono studiate le interferenze dovute alla matrice silicatica nella determinazione in assorbimento atomico di europio, itterbio, olmio, disprosio e tulio. La determinazione analitica è stata condotta mediante atomizzazione elettrotermica del campione usando una fornace di grafite. Stabilita l'influenza che hanno gli elementi maggiori e taluni minori sulla determinazione si è pensato di separare il gruppo delle terre rare mediante una separazione cromatografica su colonna di resine a scambio ionico. Le sensibilità ottenute sono ampiamente sufficienti per una buona determinazione di tali elementi nei campioni di rocce e minerali usati come standards di riferimento internazionali.

**ABSTRACT.** — The interferences due to the silicate matrix (major, minor and some trace elements) have been studied in order to obtain the best analytical conditions for a determination of europium, ytterbium, holmium, dysprosium and thulium by atomic absorption spectrophotometry by electrothermal atomization of the sample.

It is necessary to separate the REE group from the silicate matrix by a chromatographic procedure based on the ion-exchange of a strongly acidic sulphonate resin to overcome the interference of the elements present in the whole rock. Obtained sensitivities are widely sufficient for a good determination of the above cited elements in the most part of the international standard rocks and minerals.

### Introduzione

L'importanza della determinazione del contenuto in terre rare dei campioni geologici è troppo nota ai geochimici perchè venga fatta una trattazione in questa sede. I mezzi ovvero le tecniche analitiche usati per determinare questo importante gruppo di elementi non sono poi molti: attualmente vengono eseguite analisi quasi esclusivamente con metodi radiometrici in attivazione neutronica nelle versioni strumentale e radiochimica. Esiste anche un notevole numero di dati eseguiti in spettrometria di massa. Si tratta, in ogni caso, di tecniche analitiche molto costose per eseguire le quali occorre disporre di impianti notevolmente elaborati e di non facile reperibilità. Non bisogna dimenticare inoltre che occorre una notevole esperienza per poter eseguire queste determinazioni con un minimo di attendibilità. Infine ricordiamo come l'uso di materiali radioattivi ponga notevoli problemi per

---

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

lo smaltimento delle scorie e per un minimo di profilassi del personale addetto alle operazioni analitiche.

Riteniamo quindi di grande importanza cercare di sviluppare tecniche analitiche che oltre ad essere eseguite su strumenti più comuni nei laboratori geochimici, permettano di disporre di un metodo alternativo di analisi, in modo da definire correttamente i dati ottenuti con le tecniche sopracitate.

I primi lavori concernenti una trattazione degli spettri atomici degli elementi del gruppo delle terre rare (REE) sono dovuti a FASSEL et al. (1962), JAWOROWSKI et al. (1967), HINGLE et al. (1969), MOSSOTTI e FASSEL (1962) e a CAMUS e MASSOUDI (1972).

Questi autori hanno studiato in particolare, come abbiamo detto sopra, lo spettro emesso dai lantanidi in fiamme del tipo di quelle usate nella spettrofotometria di assorbimento atomico.

Alcuni di loro (HINGLE et al., 1969) hanno addirittura ottenuto dati interessanti circa l'emissione in una fiamma a protossido d'azoto di ittrio, scandio e tutti i lantanidi. Tuttavia i valori ottenuti dall'emissione di soluzioni idroalcoliche dei vari elementi, non erano da prendere in considerazione per un'eventuale applicazione di tale metodologia alla determinazione delle REE nelle rocce comunemente analizzate nei nostri laboratori. Le analisi di REE descritte da VAN LOON et al. (1971) costituiscono probabilmente il primo serio tentativo di determinare gli elementi delle terre rare per spettroscopia di assorbimento atomico. Non solo, ma gli autori descrivono addirittura un'applicazione analitica a campioni geologici. Purtroppo la loro analisi di ittrio, europio, terbio, disprosio, olmio, erbio, tulio, itterbio e lutezio è relativa a minerali di terre rare per i quali, data l'elevata concentrazione (le terre rare sono presenti come maggiori!) è possibile la determinazione delle REE con il sistema di atomizzazione a fiamma.

VAN LOON et al. (1971) comparano i loro risultati ottenuti in assorbimento atomico con altri dati ottenuti, sugli stessi campioni, mediante fluorescenza a raggi X; nel lavoro citato non compare alcun dato relativo al contenuto di campioni standards. Gli autori, in ogni caso, fanno notare l'effetto interferente positivo dovuto alla presenza di ferro, manganese, titanio, sodio, potassio, calcio, magnesio ed all'elevata quantità delle altre terre rare (rispetto ovviamente alla singola analizzata).

Inoltre viene posto in evidenza l'effetto depressivo dovuto all'alluminio e ad elevate quantità di zirconio.

Anche OOGHE e VERBEEK (1974) descrivono una determinazione per spettrofotometria di assorbimento atomico con campionamento in fiamma, relativa però a minerali ricchi di terre rare come bastnasite, monazite e gadolinite. In ogni caso, anche in questo lavoro, vengono poste in evidenza le interferenze dovute agli elementi della matrice; interferenze che vengono inibite adottando il metodo delle addizioni standards.

Infine anche il lavoro pubblicato da ISHIZUKA e SUNAHARA (1973) descrive la determinazione in fiamma di disprosio e terbio in ossidi di terre rare.

L'unico lavoro che concerne la determinazione dei lantanidi in rocce silicatiche

è dovuto a SEN GUPTA (1976) che descrive la sensibilità di un metodo in assorbimento atomico a fiamma protossido di azoto-acetilene su soluzioni etanoliche dei perclorati dei metalli; SEN GUPTA (1977) fornisce anche i dati relativi ai contenuti in terre rare di molti standards internazionali.

Riteniamo comunque che il metodo di concentrazione adottato per superare gli inconvenienti dovuti alle interferenze della matrice possa essere fonte di numerosi errori analitici; in ogni caso la sensibilità del metodo descritto è appena sufficiente a determinare l'ordine di grandezza delle terre rare presenti nei campioni di rocce silicatiche che hanno alle volte, contenuti inferiori alla parte per milione. Per ottenere risultati strumentalmente validi sarebbe necessario attaccare una quantità così elevata di campione, tale da proporre seri inconvenienti a livello di concentrazione salina.

Pertanto, giudicando sulla base dei risultati espressi dai vari autori e dalla nostra esperienza personale, riteniamo che la determinazione degli elementi delle terre rare per spettroscopia di assorbimento atomico con il sistema di campionamento a fiamma possa essere possibile soltanto quando debbano essere analizzati campioni ad elevato contenuto in REE; dove per «elevato» contenuto si intende qualche unità di percentuale.

Considerando che normalmente i valori delle sensibilità ottenuti nelle determinazioni effettuate con il campionamento a fiamma possono essere moltiplicate per un fattore di circa «cento» qualora l'atomizzazione venga effettuata con il campionamento in fornace di grafite, riteniamo che tale sistema sia l'unico a offrire caratteristiche di sensibilità adatte alla determinazione di quantità dell'ordine dei nanogrammi come nel caso dei campioni di rocce silicatiche che costituiscono la maggior parte dei campioni investigati nelle nostre ricerche geochimiche.

La letteratura in materia è abbastanza scarsa: GROBENSKI (1978) ha sottolineato la buona sensibilità delle determinazioni relative a itterbio, europio, tulio e samario in AAS usando tubi di grafite pirolitica. Comunque in tale lavoro sono state avanzate unicamente ipotesi circa il meccanismo di atomizzazione delle terre rare nel tubo di grafite ed i risultati rispecchiano solamente la buona riproducibilità e sensibilità del metodo.

Non è stato effettuato alcun studio circa le interferenze dovute ad elementi estranei e non è stato fornito alcun valore circa il contenuto in terre rare dei campioni di rocce e minerali usati come standards internazionali. DIETRICH e BORZIM (1977) e DIETRICH et al. (1977) hanno effettuato un interessante studio circa le interferenze sulla determinazione di tracce di REE ma le matrici da loro studiate erano costituite essenzialmente da ossidi di terre rare, aventi rapporti metallo interferente/metallo analizzato, di circa 30.000 e maggiori.

Per quanto esposto, abbiamo ritenuto molto importante intraprendere un accurato studio dei fenomeni di interferenza derivati dalla presenza di una matrice silicatica; i risultati di tali studi, descritti in precedenti lavori (MAZZUCOTELLI e FRACHE, 1979; MAZZUCOTELLI et al., 1979) hanno posto in evidenza come gli elementi «maggiori» esercitino notevoli influenze sull'assorbimento atomico delle terre rare

considerate mentre le mutue interferenze tra elementi appartenenti al gruppo dei lantanidi possano essere ritenute trascurabili, per lo meno nei rapporti considerati che sono stati portati anche a valori più elevati di quelli normalmente considerati nelle rocce silicatiche abitualmente studiate. Daremo di seguito, comunque, un dettagliato riassunto delle interferenze presenti durante un'atomizzazione elettrotermica di un campione contenente gli elementi nei rapporti di una roccia silicatica. La presenza di tali interferenze che alterano i valori analitici anche durante la determinazione con il metodo delle addizioni standards di solito valido qualora esistano effetti di matrice, ed il fatto che esistono, anche se non provate in questo caso, effetti interagenti dovuti alla mutua interferenza di coppie di tali elementi (CIONI et al., 1976 a, b), ci hanno indotto a preferire una completa eliminazione degli elementi costituenti la matrice mediante una separazione per cromatografia a scambio ionico impiegando una procedura ormai di routine nei nostri laboratori, e descritta in precedenti lavori (FRACHE e MAZZUCOTELLI, 1975; MAZZUCOTELLI et al., 1978).

Lo scopo di tale separazione è quindi quello di presentare il gruppo delle terre rare libero dalle interferenze del restante 99 e più per cento, onde consentire un'efficace determinazione mediante la tecnica di atomizzazione del campione per via elettrotermica e successiva misura dell'assorbimento atomico.

### Interferenze

Le interferenze in oggetto, sono state studiate mediante aggiunte successive di soluzioni a concentrazione crescente, ad una quantità della terra rara presa in considerazione per l'analisi, tale da dare una risposta strumentale abbastanza elevata in modo da poter riconoscere eventuali effetti positivi o negativi esercitati sull'assorbimento.

Lo studio è stato raggruppato come segue: una prima fase ha preso in considerazione gli elementi maggiori (Na, K, Fe, Al, Ca e Mg), una seconda gli elementi minori che rimangono assieme alle terre rare anche dopo una separazione cromatografica (Bario, Stronzio, Yttrio e Scandio) ed una terza considerando le mutue interferenze tra le terre rare. Non si è presa in considerazione la silice, quantunque il metodo di fusione adottato per la dissoluzione del campione la conservi in soluzione, per la difficoltà a introdurre in esame soluzioni contenenti solamente silicio e non altri sali (es. sodici) che sono normalmente impiegati per la costruzione di campioni standards. Anche il nichel, che viene messo in soluzione dai crogioli usati, non è stato analizzato, poichè, come per la silice, la successiva separazione a scambio ionico lo escluderà dalla determinazione.

#### *Interferenze sull'Europio*

La concentrazione della soluzione usata per lo studio delle interferenze sull'europio era di 0,6 ppm di Eu, mentre la quantità assoluta di metallo impiegata nelle determinazioni era di 15 ng Eu.

Il magnesio presenta interferenze pressochè nulle mentre elementi come calcio,

alluminio, ferro e gli alcali presentano forti influenze positive sull'assorbanza. Da notare che l'incremento dovuto agli alcali, probabilmente dovuto ad effetti antionizzanti come forse per il Ca, sparisce se viene effettuato un riscaldamento del campione nello stadio di ASH, a circa 1500° C. Tale riscaldamento provoca, evidentemente, la volatilizzazione di elementi come sodio e potassio revocandone gli effetti sull'europio.

Se, come abbiamo detto, l'effetto del calcio può essere ritenuto antionizzante, come dimostrato in precedenti lavori (CIONI et al., 1976 a e b) gli effetti dovuti a ferro ed alluminio sono più interessanti; innanzitutto si tratta di elementi che normalmente non interferiscono in assorbimento atomico ma che in questo caso alterano enormemente il normale valore dell'assorbanza. Mentre per l'alluminio abbiamo riscontrato un assorbimento alla lunghezza d'onda di 459,5 nm (riga analitica di Eu) confermato dall'esistenza di una banda A10 (MAVRODINEANU e BOITEUX, 1965) per il ferro, pur notando un segnale, non siamo stati altrettanto fortunati circa la letteratura. Tuttavia il fatto che l'assorbanza di due soluzioni singole di Al ed Eu (alla riga 459,5 nm) non sia pari all'assorbanza dovuta alla somma delle due, ci può far pensare alla formazione di composti intermedi tra Al e REE. Per quello che riguarda gli elementi minori come bario e stronzio e gli elementi come scandio e ittrio abbiamo registrato il fatto che non esiste praticamente alcun tipo di interferenza. Anche per quanto riguarda le terre rare nelle loro mutue interferenze possiamo dire che le minime deviazioni registrate possono consentire la determinazione dell'europio direttamente sul gruppo separato, comprendente l'intero gruppo dei lantanidi. La sensibilità ottenuta per la rivelazione di europio, è stata di circa 2 pg di Eu.

### *Interferenze sull'itterbio*

Per questo elemento, stabilita una volta per tutte l'eliminazione delle interferenze dovute agli alcali in sede strumentale mediante ashing a 1500° C, notiamo come alluminio, ferro, calcio e magnesio abbiano forti influenze depressive. Ciò è spiegabile, a nostro avviso, solamente con un'accurata indagine dei composti intermedi che si formano a contatto con la grafite del forno, in quanto, a livello spettrale, non vi è alcun grosso motivo per spiegare tale effetto negativo. Per quanto riguarda bario e stronzio notiamo che si hanno interferenze depressive soltanto quando vengono presi in considerazione rapporti di concentrazione dell'ordine di  $10^4$  che sono abbastanza poco consueti nel caso dei nostri campioni geologici i quali presentano valori massimi dell'ordine del migliaio. Anche per le mutue interferenze tra terre rare abbiamo ottenuto i medesimi risultati. L'itterbio, alla lunghezza d'onda di 398,8 nm, non subisce interferenze da parte delle altre terre rare se non con rapporti dell'ordine del centinaio che non è affatto comune nelle rocce normalmente analizzate che hanno rapporti massimi dell'ordine della decina. La sensibilità ottenuta per l'analisi dell'itterbio è comunque clamorosa: una quantità assoluta di 2 pg di Yb ha dato l'assorbimento pari al 5 % con scarsissimo rumore di fondo.

### *Interferenze sull'Olmio*

L'olmio, a differenza di itterbio ed europio, deve essere atomizzato ad una temperatura molto più elevata in quanto mostra tendenza alla formazione di carburi che ne riducono in tal modo la sensibilità (GROBENSKY, 1978). Un enorme miglioramento riguardo a questo fenomeno, si dovrebbe avere dall'uso di tubi di grafite pirolitica o rivestiti di tantalio; tuttavia siamo riusciti, mediante un accurato programma di atomizzazione, a rendere il processo di formazione di carburi, abbastanza riproducibile da poter condurre lo studio delle interferenze senza dover prendere in considerazione variabili estranee alla meccanica delle interazioni. L'elemento più interferente nel caso dell'olmio è rappresentato dal calcio anche se in misura molto ridotta rispetto alle altre due terre rare considerate; gli altri elementi maggiori interferiscono come il calcio, in modo positivo ma in misura nettamente inferiore. Dei restanti, pressochè nulle le interferenze dovute a bario, stronzio, ittrio ed a quasi tutte le altre terre rare tranne il lantanio ed il cerio a partire da rapporti relativamente elevati.

La sensibilità ottenuta pur con la formazione di carburi è stata di 3 pg di Ho.

### *Interferenze del Tulio*

Anche il tulio è stato determinato come l'olmio, a circa 2800° C, e ne presenta le stesse caratteristiche in quanto alla formazione dei carburi. Anche per esso è stata ottenuta una buona sensibilità pari a circa 3 pg di Tm. L'andamento delle interferenze alla lunghezza d'onda di 371,8 nm, è simile a quello dell'eupio con forti influenze dovute ad alluminio e ferro ad elevatissime concentrazioni, e scarsa influenza degli elementi minori e delle altre terre rare.

### *Interferenze del Disprosio*

Il disprosio, oltre che ad essere stato determinato a temperatura elevata come olmio e tulio, presenta una tendenza a formare carburi ancora più elevata dei due citati elementi. Di conseguenza pur essendo probabilmente molto più sensibile degli altri due ha presentato una sensibilità di circa 5 pg Dy. Tuttavia la grande quantità di carburi formata, pur contenuta in una buona riproducibilità, non ci ha permesso di ottenere risultati dotati di una stabilità buona come negli altri casi.

L'andamento delle interferenze è molto simile a quello dell'olmio con grandi interferenze da parte del calcio tra gli elementi maggiori e del lantanio tra gli elementi in tracce, ma solo per rapporti piuttosto elevati.

## **Considerazioni generali sulle interferenze**

Considerando che attaccando 0,5 grammi di una roccia qualsiasi contenente 1 ppm di una qualsiasi terra rara, portarla ad un volume finale di 100 ml e prelevarne 25 microlitri per la determinazione si prende praticamente in esame una quantità assoluta di 125 pg, possiamo notare come le sensibilità ottenute per gli elementi citati siano abbondantemente sufficienti per una agevole determinazione.

Non solo, ma i limiti dei valori considerati sono da ritenersi abbastanza elevati, per cui è ragionevole supporre che la determinazione può essere comodamente effettuata anche per concentrazioni molto più basse di quella considerata nell'esempio di 1 ppm.

Dell'intero gruppo delle terre rare, solamente europio, itterbio, olmio, tulio e disprosio sono state prese in considerazione poichè uniche ad avere limiti di rivelabilità che già in fiamma facevano presagire una loro buona determinazione applicata ai campioni geologici.

Circa gli element interferenti, possiamo notare come i maggiori esercitino quasi tutti interferenza che, come nel caso degli elementi alcalini, possono essere parzialmente superate in sede di riscaldamento pre-atomizzazione.

Per quanto riguarda invece le interazioni di calcio e alluminio diremmo che l'unica possibilità di effettuare un'analisi corretta risiede nella separazione cromatografica per scambio ionico dato che anche il metodo delle addizioni standard ha fornito valori errati del contenuto in terre rare. Abbiamo visto che elementi minori come stronzio e bario, che come accennato vengono eluiti assieme alle REE, non esercitano grandi influenze almeno per quanto concerne le normali concentrazioni di tali elementi.

Per quanto riguarda invece le mutue interazioni tra terre rare, notiamo come l'unico elemento esente in modo pressochè totale da interferenze sia l'europio mentre gli altri lantanidi presi in considerazione subiscono le interferenze specialmente del lantanio anche se in rapporti leggermente superiori a quelli che si riscontrano nella quasi totalità dei campioni di rocce silicatiche. In ogni caso è ovvio che bisognerà fare molta attenzione al tipo di campione che si dovrà analizzare anche se tali inconvenienti possono essere ovviati addizionando ad ogni campione su cui si debba determinare tulio, olmio, disprosio od itterbio, una leggera quantità in eccesso di lantanio in modo da unificare tali interferenze. In ogni caso, considerando anche la tendenza a formare carburi, degli elementi di questo gruppo, possiamo affermare che gli elementi che si determinano sicuramente con estrema accuratezza e facilità sono nell'ordine, europio ed itterbio; seguono in questa graduatoria l'olmio ed il tulio ed infine per ultimo il disprosio.

### Apparecchiatura

Per le misure delle interferenze e per le analisi vere e proprie, è stato fatto uso di uno spettrofotometro in assorbimento atomico Perkin Elmer 603, collegato ad un registratore Kipp e Zonen BD5. Per l'atomizzazione elettrotermica del campione è stata impiegata una fornace tipo Perkin Elmer HGA-70. Il programma usato nelle varie determinazioni è stato il seguente: 40 sec. a 90° C con rampa tipo 3 e 30 sec. a 105° C con rampa 3 per il DRY, 10 sec. a 1500° C con rampa 3 per l'Ash e 10 sec. a 2800° C con arresto del flusso di gas inerte per tutti gli elementi tranne europio ed itterbio per cui l'atomizzazione è stata condotta a 2600° C.

Le lunghezze d'onda adottate erano: 459,4 nm per l'europio, 421,2 nm per il disprosio, 410,4 nm per l'olmio, 371,8 nm per il tulio e 398,8 nm per l'itterbio (WELTZ, 1976).

### **Modo di procedere**

#### *Dissoluzione del campione*

Pesare accuratamente 0,3 grammi di campione finemente polverizzato (120 mesh) in un crogiolo di nichel, preventivamente lavato con HCl caldo e diluito con acqua distillata. Aggiungere circa 1,5 grammi di perossido di sodio e miscelare intimamente con la polvere del campione. Aggiungere altri 1,5 grammi di perossido di sodio in modo da coprire di un sottilissimo strato la miscela precedentemente ottenuta. Porre il crogiolo nel foro di una piastra di amianto e scaldare su Teclu fino ad ottenere una massa fusa liquida, di colore nero. Lasciar raffreddare a temperatura ambiente. Aggiungere, direttamente nel crogiolo, circa 50 ml di acqua ed attendere la cessazione dello sviluppo della massa gassosa, indi trasferire il liquido e la massa colloidale di idrossidi in un becker da 150 ml.

Prendere il crogiolo di nickel ed aggiungervi direttamente 5 ml di acido cloridrico concentrato; a questo punto occorre travasare immediatamente e con molta cautela la soluzione ottenuta, nel becker in cui si trovano gli idrossidi precedentemente ottenuti. Tale operazione deve essere eseguita rapidamente in modo da ridurre al minimo la quantità di nichel che può entrare in soluzione, in modo da contenere la concentrazione ionica della soluzione. Dopo aver travasato l'acido nel becker, scaldare sino ad ottenere una soluzione limpida di colore giallastro. Portare a volume, direttamente in becker, in modo da avere una soluzione circa 0,6 M in acido cloridrico.

#### *Separazione del gruppo REE*

La soluzione così ottenuta viene interamente travasata in una colonna di vetro riempita con resina Dowex a scambio ionico, forma acida forte, come descritto in precedenti lavori (MAZZUCOTELLI e FRACHE, 1975; MAZZUCOTELLI et al., 1978). Come indicato in tali lavori, la matrice viene eluita con circa 300 ml di HCl 3 M al 20 % di alcool etilico e le terre rare (assieme a bario, stronzio, ittrio e scandio) con 300 ml di HCl 6 M. L'eluizione finale viene raccolta in un becker di teflon onde rendere più facile la concentrazione che deve essere spinta fino ad ottenere un volume finale inferiore ai 100 ml di soluzione. A questo punto il campione può essere addizionato di un ml di soluzione a 1000 ppm di La per determinare quegli elementi che risentono delle interferenze di quantità relativamente basse di altre terre rare. Dopodichè si porta a volume finale di 100 ml in matraccio tarato.

#### *Lettura del campione*

La determinazione a questo punto è abbastanza banale: selezionata la lunghezza d'onda relativa all'elemento in esame e il relativo programma, basterà leggerne i valori, variando, eventualmente, il volume prelevato da sottoporre alla atomizza-

zione, in modo da far ricadere il campione nei ranges delle varie curve di lavoro. Per la costruzione di queste si è partiti da soluzioni di concentrazioni pari a 0,4 ppm in metallo per tutti gli elementi presi in considerazione; le atomizzazioni sono state condotte su quantitativi assoluti di volume pari a 10, 25, 50 o 100 microlitri.

### Risultati e conclusioni

I risultati ottenuti sui campioni NIMROC distribuiti dal South African Bureau of Standards sono molto ben inseriti nei ranges dei valori riportati in letteratura; le deviazioni standard molto buone per l'eurobio sono via via scadenti per gli altri elementi (fig. 1).

TABELLA 1  
*Valori in AAS-flameless di Eu, Yb, Ho, Tm, Dy*

|       | Eu       |            | Yb       |          | Ho      |           | Tm      |           | Dy      |           |
|-------|----------|------------|----------|----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
|       | a        | b          | a        | b        | a       | b         | a       | b         | a       | b         |
| NIM-G | 0.5±0.2  | 0.31-2.2   | 15±1     | 6.8-16   | 5±3     | 3-5       | 2±1     | 1.6-2.5   | 20±5    | 15.4-17.2 |
| NIM-S | 0.4±0.15 | 0.24-0.45  | 0.1±0.05 | 0.06-2   | -       | 0.04-0.1  | -       | 0.01-0.03 | 0.4±0.2 | 0.3-0.6   |
| NIM-L | 1.2±0.5  | 0.75-2.1   | 2.5±0.3  | 2.2-9.7  | 0.9±0.5 | 0.42-0.9  | 0.8±0.5 | 0.23-0.9  | 2±1     | 1.9-3.7   |
| NIM-N | 0.4±0.1  | 0.3-0.69   | 0.6±0.2  | 0.42-2.4 | -       | 0.1-0.3   | -       | 0.1       | 1±0.6   | 0.7-1.9   |
| NIM-P | 0.25±0.5 | 0.12-0.29  | 0.6±0.2  | 0.42-1.8 | -       | 0.06-0.09 | -       | 0.042     | -       | 0.48-1.21 |
| NIM-D | 0.1±0.05 | 0.003-0.11 | 0.1±0.05 | 0.02-1.5 | -       | 0.004     | -       | 0.002     | -       | 0.02      |

*a* = valori ottenuti; *b* = valori letteratura (STEELE et al., 1978).

Riteniamo comunque che la tecnica descritta sia valida soprattutto pensando al fatto che mediante l'impiego di navicelle diverse dalla grafite, tali valori possono senz'altro migliorare, in quanto riteniamo che gran parte della variabilità sia dovuta alla già citata tendenza a formare carburi. In ogni caso si tratta di dati relativi ad elementi fino ad oggi determinati unicamente con apparati dispendiosi e scarsamente reperibili come l'attivazione neutronica o la spettrometria di massa.

L'affinamento ed il miglioramento di una determinazione di alcune terre rare mediante una apparecchiatura di largo impiego come lo spettrofotometro in assorbimento atomico, costituisce, a nostro parere, un fatto largamente positivo e degno di essere portato avanti dai ricercatori del settore.

Altri commenti sulla presente trattazione sono da noi stati anticipati nel capitolo delle interferenze, per cui concludiamo esprimendo nuovamente il parere favorevole sulla presente metodologia.

*Ringraziamenti.* — L'autore desidera ringraziare la PERKIN ELMER ITALIANA per il gentile prestito dello spettrofotometro Mod. 603. Desidera ringraziare inoltre il Dr. STRELOW ed il Dr. BEYERS (National Chemical Research Laboratory, Pretoria, South Africa e South African Bureau of Standards) per la fornitura dei campioni. Un sentito ringraziamento vada pure al Prof. MARIO GALLI ed a tutti i colleghi dell'Istituto di Petrografia dell'Università di Genova per la collaborazione e l'aiuto morale dimostrato.

## BIBLIOGRAFIA

- CAMUS P., MASMOUDI K. (1973) - *Spectre d'absorption de Dy I dans la région 2478-4100 Å*. Spectrochim. Acta, 28 B, 79-84.
- CIONI R., MAZZUCOTELLI A., OTTONELLO G. (1976) - *Interference effects in the determination of barium in silicates by flame atomic absorption spectrophotometry*. Analyst, 101, 956-960.
- CIONI R., MAZZUCOTELLI A., OTTONELLO G. (1976) - *Matrix effects in the flameless atomic absorption determination of barium in silicates*. Anal. Chim. Acta, 83, 415-420.
- DITTRICH K., BORZYM K. (1977) - *Bestimmung von spuren seltener erden in anderen seltenen erden durch atomabsorption mit elektromischer atomisierung und durch emissionspektrographie mit dem gleichstromdauert*. Anal. Chim. Acta, 94, 83-90.
- DITTRICH K., JOHN E., ROHDE I. (1977) - *Untersuchungen zur bestimmung seltenen erden durch atomabsorption mit elektrotermischer atomisierung*. Anal. Chim. Acta, 94, 75-81.
- FASSEL V. A., CURRY R. H., KNISELY R. N. (1962) - *Flame spectra of the rare earth elements*. Spectrochim. Acta, 18, 1127-1153.
- GROBENSKY Z. (1978) - *Application of furnace AAS for the determination of the rare earths and the study of related phenomena*. Perkin Elmer (Preliminary copy).
- HINGLE D. N., KIRKBRIGHT G. F., WEST T. S. (1969) - *The atomic emission spectroscopy of the rare earth elements in a separated nitrous oxide-acetylene flame*. Analyst, 94, 871-878.
- ISHIZUKA T., SUNAHARA H. (1973) - *Determination of terbium and dysprosium by atomic absorption spectrometry*. Anal. Chim. Acta, 42, 343-349.
- JAWOROWSKY R. J., WEBERLING R. P., BRACCO D. J. (1967) - *Atomic absorption studies on rare earth and refractory metals*. Anal. Chim. Acta, 37, 284-294.
- MAZZUCOTELLI A., FRACHE R. (1975) - *Determination of trace amounts of barium in silicate rocks and minerals by ion-exchange chromatography and atomic absorption spectroscopy*. Talanta, 23, 389-391.
- MAZZUCOTELLI A., FRACHE R. (1979) - *Flameless atomic absorption behaviour of europium trace amounts in a silicate matrix*. Analyst (in stampa).
- MAZZUCOTELLI A., FRACHE R., DADONE A., BAFFI F. (1979) - *Interference effects in the atomic absorption spectrophotometry of trace amounts of dysprosium, ytterbium, holmium and thulium*. Talanta (in stampa).
- MAZZUCOTELLI A., FRACHE R., DADONE A., BAFFI F. (1978) - *Spectrophotometric determination of trace amounts of yttrium in silicates after cation-exchange separation with DL-2-hydroxybutyric acid*. Anal. Chim. Acta, 99, 365-369.
- MAVRODINEANU R., BOITEUX H. (1965) - *Flame spectroscopy*. John Wiley and Sons.
- MOSSOTTI V. G., FASSEL V. A. (1964) - *The atomic absorption spectre of the lanthanide elements*. Spectrochim. Acta, 20, 1117-1127.
- OOGHE W., VERBEEK F. (1974) - *Atomic absorption spectrometry of the lanthanides in minerals and ores*. Anal. Chim. Acta, 75, 87-95.
- SEN GUPTA J. G. (1976) - *Determination of lanthanides and yttrium in rocks and minerals by atomic absorption and flame emission spectrometry*. Talanta, 23, 343-348.
- SEN GUPTA J. G. (1977) - *Determination of traces of rare-earth elements, yttrium and thorium in several international geological reference samples and comparison with other published data*. Geostandards Newsl., 1, 149-156.
- STEELE T. W., WILSON A., GOUDVIS R., ELLIS P. J., RADFORD A. J. (1978) - *Trace element data (1966-1977) for the six «NIMROC» reference samples*. Geostandards Newsl., 2, 71-106.
- VAN LOON J. C., GALBRAITH J. H., AARDEN H. M. (1971) - *The determination of yttrium, europium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium and lutetium in minerals by atomic absorption spectrophotometry*. Analyst, 96, 47-50.
- WELTZ B. (1976) - *Spettroscopia di assorbimento atomico*. Etas Libri, Milano.