

AMBROGIO MAZZUCOTELLI*, RICCARDO VANNUCCI**

DETERMINAZIONE DI TRACCE DI CERIO NEI SILICATI PER CANDOLUMINESCENZA SU MATRICE CaO-CaSO_4 DOPO SEPARAZIONE PER CROMATOGRAFIA A SCAMBIO IONICO

RIASSUNTO. — La candoluminescenza è un particolare tipo di luminescenza prodotto dall'interazione tra particelle solide contenenti tracce di un elemento attivatore e una fiamma all'idrogeno. La determinazione del cerio mediante tale tecnica è influenzata dalla presenza di forti quantità di ferro e alluminio, per cui è stata effettuata una separazione cromatografica su resine a scambio ionico. Il campione, assorbito in soluzione 0,5 M di HCl, è stato eluito con soluzioni relativamente concentrate dello stesso acido in alcool e acqua. Pochi microlitri di tale soluzione sono stati depositati su di un letto di matrice inorganica formata da ossido e solfato emiidrato di calcio. L'effetto di luminescenza è stato registrato alla lunghezza d'onda di 560,0 nm. La sensibilità di tale determinazione è risultata inferiore ai 100 pg di Ce.

ABSTRACT. — Condoluminescence is a particular type of luminescence that occurs when certain inorganic solids containing trace amounts of activating ions are placed at the outer edge of a flame of hydrogen burning in air. The commonly silicate rock concentrations of iron and aluminium seriously interfere with cerium when this element is analyzed by the cited technique. An ion-exchange separation was performed to overcome these interactions. The sample solution, sorbed in 0,5 M hydrochloric acid medium, was eluted with alcoholic and aqueous relatively concentrated solutions of the same acid. Few microliters of REE containing solutions were injected on to the centre of the matrix surface (calcium oxide and sulphate). Candoluminescence effect was recorded at a wavelength of 560,0 nm. The sensitivity of the determination was computed of 100 pg of Ce.

Introduzione

La candoluminescenza è un particolare tipo di luminescenza che viene generata dall'interazione di taluni composti inorganici contenenti tracce di un dato elemento come attivatore, con una fiamma del tipo aria-idrogeno. Ad esempio, una matrice di ossido di calcio contenente tracce di bismuto come attivatore emette una caratteristica radiazione blu. Tale spettro di emissione è caratteristico dell'elemento attivatore. L'intensità della radiazione emessa dipende sia dalla concentrazione dell'elemento attivatore sia dal tipo di matrice interessata all'interazione; in generale sono abbastanza poche le specie ioniche che danno un'intensa luminescenza in una determinata matrice. R. BELCHER ed i suoi collaboratori dell'Università di Birmingham, a cui sono dovuti attualmente gli unici studi sull'applicazione della

* Istituto di Petrografia dell'Univ. di Genova. ** Istituto di Geologia dell'Univ. di Urbino.

candoluminescenza per scopi analitici, riportano gli accoppiamenti attivatore-matrice utilizzabili per una buona determinazione. Essi hanno trovato che elementi come: bismuto, praseodimio, terbio, manganese, piombo, arsenico, antimonio, cromo, indio, gallio, cerio, europio, erbio e samario accoppiati a matrici come ossidi e solfati di calcio, fluoruro di calcio, fosfato di stronzio e tungstato di calcio forniscono un effetto di candoluminescenza anche se presenti in quantità dell'ordine dei dieci picogrammi (BELCHER et al., 1978).

L'energia occorrente per indurre il fenomeno della luminescenza ha origine dalla ricombinazione di radicali presenti nella fiamma (probabilmente si tratta di atomi di idrogeno) sulla superficie della matrice inorganica ciò spiega il fatto che tale fenomeno è presente soltanto quando vengono impiegate fiamme aria-idrogeno (GAYDON, 1974). L'emissione risultante è molto simile a quelle originate in altre combinazioni matrice-attivatore da raggi X, raggi di elettroni e raggi UV (D'SILVA e FASSEL, 1973).

Prima della serie di ricerche recentemente avviate dall'équipe diretta da R. BELCHER erano note soltanto due applicazioni analitiche della candoluminescenza. Nel 1913 DONAU ha determinato tracce di bismuto e manganese aggiungendo la soluzione in esame a un letto di carbonato di calcio su un filo di platino, inserendo poi il tutto in una fiamma all'idrogeno. NEUNHOEFFER (1951) ha riportato i caratteristici colori di emissione di ittrio, lantanio, cerio, praseodimio, neodimio, samario, disprosio e tulio. Tale autore ha usato un sistema di coprecipitazione per incorporare la soluzione dell'attivatore nella matrice.

Per la determinazione strumentale dell'effetto di candoluminescenza, è possibile impiegare, in linea di massima, ogni spettrofotometro accessorizzato per l'analisi in emissione di fiamma o per l'assorbimento atomico.

Per le nostre prove è stato comunque predisposto un apparato più complesso per cercare di rendere il più efficiente possibile ogni parte addetta all'emissione. I punti critici da controllare per ottenere il massimo di sensibilità e di riproducibilità dalle varie misure, sono i seguenti:

a) inserimento della matrice nella fiamma. Così descritta da BELCHER et al. (1975), il letto di matrice inorganica viene preparato e depositato nella cavità di una vite di Allen. L'inserimento di tale vite, su cui è stato successivamente depositato l'elemento attivatore da analizzare, viene eseguito per mezzo di un congegno relativamente semplice. L'importanza che assume la posizione di questo portacampione è ovvia: poichè la superficie della matrice con sopra il deposito di attivatore è l'elemento direttamente proporzionale alla quantità di luce emessa per luminescenza, ne consegue che ogni cambio di superficie o della sua posizione rispetto al percorso ottico del sistema, può provocare notevoli variazioni nella risposta strumentale. Non solo: poichè l'intensità della radiazione emessa è anche funzione della temperatura e della particolare composizione della fiamma, è molto importante introdurre in modo riproducibile, la vite di Allen contenente la coppia analitica matrice-attivatore nella stessa zona della fiamma.

b) Introduzione del campione da analizzare sulla matrice. Poichè, come abbiamo già accennato, soltanto lo strato superficiale della matrice è interessato alla produzione di luminescenza, l'impiego di tecniche di coprecipitazione, pur dando origine a buoni risultati, rappresenta uno spreco di campione ed una notevole complicazione analitica per le manipolazioni necessarie (BELCHER et al., 1978). La semplice deposizione mediante una microsiringa ed un aggiustamento della goccia di attivatore mediante un semplice tappo di gomma (BELCHER et al., 1975) sono senz'altro da preferirsi, in quanto altrettanto esatti e senz'altro più rapidi.

È da tener presente, inoltre, che il formato delle particelle e l'umidità contenuta dalle sostanze inorganiche usate come matrici sono molto importanti per la riproducibilità dell'emissione. Inoltre molte matrici sono insufficientemente rigide e non appena introdotte nella fiamma possono staccarsi dalla cavità che le ospita; per questo motivo BELCHER et al. (1975) consigliano di aggiungere al CaO, che è la matrice più usata, una piccola quantità di solfato di calcio emidrato che ha la funzione di rendere plastico il letto di matrice. In generale la successione di operazioni per una determinazione di candoluminescenza, è la seguente: 1) preparazione della matrice; 2) applicazione dello strato superficiale del campione; 3) introduzione del portacampioni nella fiamma; 4) registrazione della luminescenza indotta.

Naturalmente in sede di calcolo, bisogna tener conto che la matrice fornisce un certo valore del fondo spettrale che deve essere sottratto dal valore misurato quando viene introdotto l'attivatore. Normalmente il picco di emissione dovuto alla candoluminescenza appare dopo alcuni secondi, talvolta anche dopo un minuto (BELCHER et al., 1975). In certi casi è addirittura necessario riscaldare il sistema matrice-campione per diversi secondi, indi raffreddare e successivamente, dopo un ulteriore riscaldamento sarà possibile registrare un effetto di candoluminescenza. Tale trattamento, in ogni caso sembra favorire quasi sempre l'emissione, anche nei casi più favorevoli, e si ritiene che sia dovuto al fatto che è necessaria una certa quantità preliminare di energia per consentire agli atomi di elemento attivatore di entrare nella cella cristallina della matrice. Nel caso in cui non si ha emissione iniziale vuol dire che la matrice è troppo calda perchè venga stimolata la candoluminescenza; perchè ciò avvenga bisogna, come già detto, raffreddare e reintrodurre il sistema portacampione nella fiamma (BELCHER et al., 1978).

Per quanto riguarda la determinazione del cerio, ricordiamo come sia stato citato in precedenza il lavoro di NEUNHOEFFER (1951); tale autore si è limitato a riportare i colori dovuti alla luminescenza indotta di ittrio ed alcune terre rare. Soltanto recentemente (BELCHER et al., 1976, 1977 a, 1977 b, 1978) sono stati compiuti studi dettagliati sulla candoluminescenza di terbio, praseodimio, europio e cerio. In particolare BELCHER, NASSER e TOWNSEND (1977) hanno compiuto studi sui vari parametri atti a favorire la candoluminescenza di microquantità di europio e cerio; mentre BELCHER, NASSER, POLO-DIEZ e TOWNSEND (1977) descrivono un'applicazione di tale tecnica per la determinazione del cerio nelle rocce silicatiche.

Principio del metodo

Innanzitutto è bene ricordare come il cerio sia uno degli elementi più difficilmente determinabili, perlomeno con i metodi analitici più diffusi e meno dispendiosi; soltanto tecniche molto sofisticate ma enormemente dispendiose e non facilmente reperibili come l'attivazione neutronica e la spettrometria di massa hanno finora fornito risultati di tale elemento, a livello di tracce nelle rocce e nei minerali (FLANAGAN, 1976; GOVINDARAJU e DE LA ROCHE, 1977; STEELE et al., 1978). Pertanto appare di grande importanza la corretta messa a punto di un metodo interessante e suscettibile di sviluppi come l'emissione per candoluminescenza.

Il letto di matrice è stato preparato nella cavità di una vite di Allen (cavità esagonale profonda 2 mm ed avente diagonale massima di 5 mm); allo scopo si è fatto uso di una miscela di CaO-CaSO_4 - 4:1. Il campione contenente il cerio da determinare è stato iniettato sulla superficie di tale matrice nella quantità di un microlitro circa. Dopo inserimento della vite nella fiamma aria-idrogeno (con miscela selezionata all'istante in modo da ottenere il massimo di emissione) per circa 20 sec., essa viene ritratta e fatta raffreddare; successivamente viene inserita e viene registrato il cambio di intensità della radiazione emessa alla lunghezza d'onda di 560,0 nm. Al campione contenente il cerio è stato addizionato acido solforico che ha funzioni di co-attivatore ed ha l'effetto di aumentare il valore dell'emissione (BELCHER et al., 1977 a). Come abbiamo già accennato i lavori preliminari di messa a punto su soluzioni acquose sono stati compiuti da BELCHER e collaboratori (1977 a) che hanno anche investigato circa alcuni effetti di interferenza dovuti alla presenza di altri eventuali ioni inorganici.

Tali autori hanno studiato sperimentalmente, mediante aggiunte dell'elemento supposto interferente, direttamente alla soluzione di cerio usata come standard. Tra gli elementi considerati notiamo come, tra quelli che sono normalmente presenti in grandi quantità nei più comuni campioni geologici, siano stati presi in considerazione il potassio, l'alluminio ed il ferro. Ovviamente silicio e calcio, facendo parte in diversa misura della matrice, non sono stati presi in considerazione. Tra questi elementi il potassio è tollerato fino ad un quantitativo cento volte superiore al di sopra del quale fornisce una interferenza positiva. Alluminio e ferro sono tollerati invece sino a quantitativi di poche unità superiori e danno luogo ad interferenze negative. Il magnesio è tra quelli che interferisce di meno mentre tra gli elementi sicuramente presenti in una roccia in rapporti notevolmente superiori a dieci rispetto al cerio, notiamo come abbiano notevole influenza il rame, il nichel, lo stronzio ed il cromo.

Particolare importante è rappresentato dal fatto che le terre rare vengono tollerate in rapporti sufficientemente elevati; considerando il fatto che, normalmente, il rapporto cerio : singole terre rare è quasi sempre favorevole al primo, possiamo notare come la determinazione in candoluminescenza consenta di determinare le terre rare una in presenza dell'altra.

Nonostante lo studio sperimentale consentisse di prevedere il tipo di influenza

esercitato dalla matrice silicatica e da taluni elementi minori sulla determinazione del cerio, BELCHER et al. (1977 b) hanno notato come, per alcuni standards internazionali (granito GA, diabase W-1 e granito GH) i risultati ottenuti mediante una determinazione condotta direttamente su una soluzione iniziale di tali campioni, fornisca valori perfettamente compresi nei ranges riportati in letteratura. BELCHER et al. (1977 b) attribuiscono tale effetto al fatto di aver condotto una dissoluzione del campione mediante metaborato di litio e successiva stabilizzazione con EDTA (BEA BARREDO e POLO-DIEZ, 1976).

Poichè nei nostri laboratori sono stati effettuati più volte degli esperimenti per indagare sulle interferenze tra gli atomi dei vari metalli in una fiamma (CIONI et al., 1976) od in ambiente privo di gas combustibili (CIONI et al., 1976 b), abbiamo preso in considerazione, come dimostrato nei citati lavori, anche se per il bario e con analisi in assorbimento atomico, come non esistano soltanto interferenze dovute ai singoli metalli presi in considerazione, ma la presenza di diversi metalli interferenti dia luogo ad una interazione risultante, la quale non è necessariamente la somma algebrica delle interferenze valutate singolarmente. Ad ogni modo, anche ammettendo tale fatto, si può pensare ad un bilanciamento casuale di tali interferenze dovuto alla particolare composizione dei campioni. Per verificare tale asserzione abbiamo ripetuto le prove indicate da BELCHER et al. (1977 b) ed abbiamo ottenuto per i medesimi standards, valori confrontabili a quelli ottenuti dai citati autori; mentre invece, per un diverso gruppo di standards (gli standards geochimici sudafricani NIMROC), abbiamo ottenuto valori notevolmente discordanti da quelli riportati in letteratura e con deviazioni non riportabili a nessuna legge matematica.

Per ovviare a tale inconveniente, analogamente a quanto fatto in precedenza per gli altri tipi di interferenze abbiamo pensato di separare per quanto possibile gli elementi interferenti. Poichè, come accennato in precedenza, non esistono interferenze apprezzabili tra le terre rare, abbiamo ritenuto perfettamente sufficiente separare il gruppo dei lantanidi dal resto della matrice silicatica. Tale separazione è stata condotta su resine cationiche a scambio ionico (Dowex 50X8) impiegando come eluenti soluzioni di acido cloridrico in alcool od acqua; la separazione, descritta preliminarmente per la determinazione del bario (MAZZUCOTELLI e FRACHE, 1976) è già stata presa in considerazione per la separazione del gruppo delle terre rare allo scopo di analizzare l'ittrio (MAZZUCOTELLI et al., 1978). I risultati, leggermente più bassi per gli standards analizzati anche da BELCHER et al. (1977 b) hanno fornito anche per i NIMROC dei valori accettabili, compresi nei ranges riportati in letteratura.

Apparecchiatura

Allo scopo di effettuare le analisi in candoluminescenza nel modo più riproducibile possibile è stato assemblato uno strumento composto dalle seguenti parti:

- 1) uno stand di eccitazione di uno spettrografo «Optica B5» è stato impiegato per porre la vite contenente la matrice ed il campione, con il piano della testa

rivolto verso il percorso ottico dello spettrometro che ne riceve le radiazioni emesse. Lo stand impiegato ha la possibilità di variare, mediante appositi comandi, le posizioni di due assi portaelettrodi su uno dei quali (il superiore) è stato fissato un cilindretto che porta la vite di Allen in posizione orizzontale; la posizione di tale vite è regolata in modo da porre la testa, contenente il letto di matrice inorganica, sulla fiamma di un bruciatore a consumo totale, del tipo HETCO - Jarrel Ash, montato sul portaelettrodo inferiore dello stand di eccitazione. I due portaelettrodi sono capaci di movimenti ortogonali, indipendenti tra di loro, per assumere la miglior posizione descritta in modo da ottenere il miglior responso dalla misura (BELCHER et al., 1978). Il bruciatore è alimentato da idrogeno e aria i cui flussi sono regolati dalla testata regolatrice usata come accessorio per l'analisi in emissione di fiamma dello spettrofotometro «Optica CF-4».

- 2) La radiazione emessa dallo stand di eccitazione, viene analizzata mediante uno spettrometro Mac Pherson Mod. 235 con reticolo ad alta risoluzione, in grado di selezionare lunghezze d'onda differenti tra di loro di pochi angstrom. Lo spettrometro, che ha un percorso ottico a «V», è privo di lenti e di specchi e possiede la possibilità di regolare le fenditure di entrata e uscita. Un motore collegato al monocromatore permette di ottenere 12 velocità di scansione, nei due sensi, da 0,5 A/min. a 2000 A/min.
- 3) La rivelazione dei segnali emessi e selezionati dal monocromatore è stata effettuata mediante un tubo fotomoltiplicatore del tipo a scintillazione modello EMI 9514 B alimentato a circa 1500 Volts per mezzo di un alimentatore stabilizzato tipo IE-P27 D.
- 4) Il segnale viene elaborato e registrato per mezzo di un micro-microamperometro della Keithley Inst., Mod. 410, collegato ad un registratore a carta della Kipp e Zonen Mod. BD 5, capace di fondo scala di microampère.

Modo di operare

Preparazione della matrice

L'ossido di calcio componente la matrice può essere preparato a partire dal carbonato di calcio, scaldato per una notte a 800° C in un forno a muffola, e quindi calcinato per circa un'ora sopra una lampada Mecker. Con la polvere di ossido, raffreddata a temperatura ambiente, è possibile formare una miscela in rapporto 4:1 con solfato di calcio. Tale miscela viene addizionata ad una quantità 6 volte maggiore di acqua distillata ed agitata in una beuta. Successivamente la polvere viene filtrata su Buchner; ancora umida viene depositata nella cavità esagonale di una serie di viti di Allen aventi come dimensioni standards: 2 mm di profondità e 5 mm di lunghezza la massima diagonale.

La matrice viene compressa con una chiave di Allen nel modo più riproducibile possibile. Le viti contenenti la matrice, vengono fatte essiccare a 110° C per circa un

quarto d'ora e quindi, dopo raffreddamento, conservate in essiccatore dopo aver raso, con una lametta da barba, la quantità eccedente sulla testa della vite.

Dissoluzione del campione

Pesare accuratamente 0,3 g di campione finemente polverizzato (120 mesh) in un crogiolo di nickel, preventivamente lavato con HCl caldo e diluito. Aggiungere altri 1,5 grammi di perossido di sodio in modo da coprire di un sottilissimo strato la miscela ottenuta in precedenza. Porre il crogiolo nel foro di una piastra di amianto e scaldare su Teclu fino ad ottenere una massa fusa liquida, di color 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 nera di idrati, in un becher mediante un sottilissimo getto d'acqua.

Prendere il crogiolo di nickel ed aggiungervi direttamente 5 ml di acido cloridrico concentrato; si noterà come la pellicola nera aderente alle pareti del crogiolo si solubilizzi istantaneamente; a questo punto travasare immediatamente con cautela nel becher in cui si erano, precedentemente, trasferiti gli idrati. Tale operazione deve essere eseguita abbastanza rapidamente in modo da ridurre al massimo la quantità di nichel che entra in soluzione (da notare che in ogni caso essa non è fonte di errore).

Dopo aver travasato l'acido nel becher, scaldare sino ad ottenere una soluzione limpida di colore giallo. Portare a volume (direttamente in becher) di circa 100 ml, in modo da avere una soluzione circa 0,6 N in HCl.

Separazione del gruppo REE

La soluzione così ottenuta viene interamente travasata in una colonna di vetro riempita con resina a scambio ionico, forma acida del tipo Dowex 50×8 come descritto in precedenti lavori (MAZZUCOTELLI e FRACHE, 1975; MAZZUCOTELLI et al., 1978). Dopo il passaggio del campione ad un flusso costante di circa 3 ml al minuto, tutti gli ioni metallici presenti nel campione in esame sono da ritenersi fissati alla resina. Con il passaggio di 350 ml di acido cloridrico 3 M con il 20 % di alcool etilico si fa quindi eluire la matrice (ovvero gli elementi maggiori e la maggior parte dei minori, tra cui tutti quelli interferenti).

A questo punto in colonna sono rimasti elementi come bario, zirconio, scandio, ittrio, uranio, torio e il gruppo dei lantanidi. Poichè questi elementi estranei al gruppo delle terre rare non interferiscono come attivatori per lo sviluppo della candeluminescenza è possibile eluire direttamente tutti i rimanenti ioni, rigenerando nello stesso tempo la colonna che, dopo un semplice lavaggio con acqua distillata fino a scomparsa della reazione acida, è da ritenersi completamente rigenerata e quindi pronta per una successiva separazione cromatografica. L'eluizione in questione viene condotta con 300 ml di acido cloridrico 6 M.

Il volume di soluzione, raccolto in un becher di teflon, viene concentrato fino ad un volume di circa 150 ml. Indi viene travasato in un pallone da 250 ml, addi-

zionato con 20 ml di acido solforico, che ha funzione di co-attivatore, e portato a volume. La presenza di bario nei quantitativi comunemente trovati nei campioni di rocce e minerali, non provoca una quantità di precipitato di solfato di bario tale da interferire con l'omogeneità della soluzione.

Lettura della luminescenza

Porre uno (eventualmente due o cinque) microlitri di soluzione precedentemente ottenuta al centro della matrice, preparata in precedenza, con una micropipetta tipo Eppendorf. Piazzare la vite nella fiamma (miscelata in modo da ottenere la massima risposta possibile con una soluzione a alto contenuto in cerio) all'incirca 30 mm dall'altezza del bruciatore e circa 5 mm dall'interno del cono della fiamma.

Lasciare nella fiamma per circa 15 secondi indi togliere la vite e lasciare raffreddare. Dopo circa 60 secondi, reintrodurre il portacampioni nel cono della fiamma e registrare quindi la risposta a 500,0 nm misurando la massima intensità di candeluminescenza dopo alcuni secondi.

Calcolo della concentrazione

Preparare una soluzione standard a 10 ppm in Ce e, per diluizione di questa, una a 1 ppm in Ce; le soluzioni vengono preparate a partire da nitrato di cerio. Usando questi standards, preparare una serie di campioni, in matracci tarati da 10 ml, allo scopo di costruire una curva di lavoro. Quindi pipettare rispettivamente 20, 40, 60, 80 e 100 microlitri della soluzione al ppm di Ce, aggiungere 2 ml di acido solforico concentrato e portare a volume.

Si otterranno in tal modo una serie di soluzioni con concentrazioni varianti dalle 20 alle 100 ppb di Ce. Registrare la condoluminescenza di tali campioni come descritto per la soluzione in esame e costruire la curva di lavoro su cui verrà letta la concentrazione del campione incognito, nel solito modo. È importante, e ovvio, ricordare che dalle varie letture dei campioni contenenti cerio bisognerà detrarre il valore del fondo spettrale attribuito alla matrice.

Risultati e conclusioni

I risultati ottenuti sui campioni di standards internazionali GA e GH (Tab. 1) (graniti) dell'Association Internationale de la Recherche Technique di Nancy (Francia) presentano una buona aderenza con i valori della letteratura ma sono ancora più vicini a quelli ottenuti da BELCHER et al. (1977) con un metodo a candeluminescenza. Ciò dimostra, a nostro avviso, come la tecnica in oggetto presenti caratteristiche di riproducibilità, nonché di sensibilità veramente interessanti. La concentrazione espressa dai campioni analizzati nei nostri laboratori, è leggermente inferiore ma senz'altro in termini accettabili e perfettamente spiegabili con considerazioni di omogeneità del campione; piuttosto ci preme far osservare come la deviazione standard sia senz'altro ridotta rispetto ai valori di BELCHER che sono

stati ottenuti sulla soluzione iniziale di roccia e quindi senza subire nessun processo di separazione della matrice.

In tabella 2 abbiamo riportato i valori di un gruppo di standards geochimici sudafricani; anche in questo caso, pur facendo riferimento unicamente a valori

TABELLA 1
Contenuti in Ce di standards francesi e americani

	A	B	C
GA	70 ¹	75±5%	60±2%
GH	50 ¹	41±5%	35±2%
W1	23 ²	18±5%	18±2%

A = valori letteratura (¹ GOVINDARAJU, DE LA ROCHE, 1977; ² FLANAGAN, 1976); B = valori BELCHER (1977 b); C = valori ottenuti.

TABELLA 2
Contenuti in Ce dei NIMROC sudafricani

	A	B
NIM-N	3.6 - 24	10 ± 3
NIM-G	145 - 224	190 ± 5
NIM-L	179 - 316	210 ± 5
NIM-S	8.2 - 23	16 ± 2
NIM-P	3.6 - 92	5 ± 3
NIM-D	2.5 - 30	5 ± 3

A = valori letteratura; B = valori ottenuti.
A = ranges letteratura; B = valori MAZZUCO-TELLI et alii (1978).

ottenuti con tecniche strumentali di diversa natura, notiamo come le concentrazioni ottenute siano ampiamente entro i ranges riportati dalla letteratura. Per concludere vorremmo far osservare come i valori del cerio ottenuti per emissione di candoluminescenza siano stati ottenuti su apparecchiature aventi carattere sperimentale e che un miglioramento tecnologico delle quali non possa far altro che apportare un notevole miglioramento dei dati. Specialmente la parte di puntamento del campione può, a nostro avviso, essere notevolmente migliorata se non altro sotto l'aspetto della rapidità e della maneggevolezza. Infine vogliamo notare come a nostro avviso sia di notevole importanza incrementare gli studi e le ricerche sperimentali su tecniche alternative alla attivazione neutronica che rimane, per la maggior parte dei laboratori, una meta al di fuori di ogni portata, soprattutto economica; non solo, ma specialmente nel caso di elementi difficilmente analizzabili, riteniamo essenziale sviluppare un confronto di tecniche che possono fornire dati ad elevate sensibilità, in modo da caratterizzare efficacemente i campioni analizzati e da attribuire un significato realmente accettabile ai valori degli elementi in tracce che troppo spesso vengono usati con valori ottenuti con tecniche assolutamente al di fuori della portata analitica ed esprimenti dati di scarso significato assoluto.

BIBLIOGRAFIA

- BEA BARREDO F., POLO-DIEZ L. (1976) - *Optimization of silicate rock decomposition for determination of major elements by atomic absorption spectrophotometry*. Talanta, 23, 859-861.
BELCHER R., RANJITKAR K. P., TOWNSHEND A. (1975) - *Determination of nanogram amounts of candoluminescence emission following application to the surface of a calcium oxide based matrix*. Analyst, 100, 415-421.

- BELCHER R., RANJITKAR K.P., TOWNSHEND A. (1976) - *Determinations of nanogram amounts of praseodymium and terbium by means of candoluminescence emission*. Analyst, 101, 666-671.
- BELCHER R., NASSER T.A.K., TOWNSHEND A. (1977 a) - *Determination of nanogram amounts of europium and cerium by means of candoluminescence emission in the presence of a co-activator*. Analyst, 102, 382-390.
- BELCHER R., NASSER T.A.K., POLO-DIEZ L., TOWNSHEND A. (1977 b) - *Determination of trace amounts of cerium in silicate rocks based on its candoluminescence in a calcium oxide based matrix*. Analyst, 102, 391-393.
- BELCHER R., NASSER T.A.K., SHAHIDULLAH M., TOWNSHEND A. (1978) - *Candoluminescence spectrophotometry: a flame technique for trace metal analysis*. International Lab., 1, 45-50.
- 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, 82, 415-420.
- D'SILVA A.P., FASSEL V. (1973) - *X-ray excited optical fluorescence of trace rare earths in yttrium phosphate and yttrium vanadate hosts*. Anal. Chem., 45, 542-547.
- FLANAGAN F.J. (1976) - *Description and analyses of eight new USGS rock standards*. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 840.
- GAYDON A.G. (1974) - *The spectroscopy of flames*. Chapman and Hall, London.
- GOVINDARAJU K., DE LA ROCHE H. (1977) - *Rapport (1966-1976) sur les éléments en traces dans trois standards géochimiques du CRPG: basalte BR, granites GA et GH*. Geostandards Newsl., 1, 67-100.
- MAZZUCOTELLI A., FRACHE R. (1975) - *Determination of trace amounts of barium in silicate rocks and minerals by ion-exchange chromatography and atomic absorption spectrophotometry*. Talanta, 23, 389-391.
- MAZZUCOTELLI A., FRACHE R., DADONE A., BAFFI F., CESCONE P. (1978) - *Spectrophotometric determination of trace amounts of yttrium in silicates after catio-exchange separation with DL-2-hydroxybutiric acid*. Anal. Chim. Acta, 99, 365-369.
- NEUNHOEFFER O. (1951) - *Eine einfache und empfindliche nachweisreaktion für seltene erden*. Z. Anal. Chem., 132, 91-96.
- 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.