

AMBROGIO MAZZUCOTELLI*, RICCARDO VANNUCCI**

LUMINESCENZA INDOTTA DA UNA FIAMMA ALL'IDROGENO DI TRACCE DI PRASEODIMIO NEI SILICATI

RIASSUNTO. — Vengono proseguiti gli studi relativi alla determinazione di elementi delle terre rare mediante le tecniche di emissione di candoluminescenza, consistente in un particolare tipo di luminescenza prodotto dall'interazione di una matrice inorganica, contenente come attivatore l'elemento che si vuole determinare, ed una fiamma all'idrogeno. Data la particolare complessità del fenomeno per un elemento come il praseodimio, è stato effettuato uno studio completo sugli effetti di interferenze dovuti alla presenza di numerosi elementi estranei alla determinazione e presenti nella matrice silicatica in quantità preponderante rispetto alle terre rare che si devono analizzare. Assodato l'effetto disturbatore di tale matrice, si è concluso che per una buona determinazione del praseodimio nelle rocce, mediante la tecnica descritta, è necessario separare la matrice; tale operazione (come indicato in precedenti lavori) è stata eseguita mediante cromatografia a scambio ionico. La sensibilità ottenuta è tale da consentire la determinazione di tale elemento, nella maggior parte delle rocce adoperate come standards internazionali.

ABSTRACT. — Studies related to determination of rare earth elements by candoluminescence emission are pursued. Candoluminescence 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. Because the emission of praseodimium is relatively difficult to explain, it was performed a complete study related to the interference effects due to the presence of elements of silicate matrix. The interfering effect of such a matrix is outlined and it is concluded that a ion-exchange chromatography separation is necessary. The sensitivity is high enough to allow a good determination of praseodimium in the most part of international rock and mineral samples.

Introduzione

La particolare radiazione che viene emessa da molti elementi, tra cui molti lantanidi, qualora vengano fatti interagire con una particolare matrice inorganica ed una fiamma all'idrogeno, costituisce argomento del particolare fenomeno chiamato « candoluminescenza ». Tale tipo di emissione è stato studiato nelle sue possibili applicazioni analitiche da R. BELCHER e collaboratori (1975, 1976, 1977, 1978) e da noi ripreso per quanto riguarda la determinazione del cerio (MAZZUCOTELLI e VANNUCCI, 1979).

Tutto quanto riportato in questo precedente lavoro è valido (apparecchiatura, modo di preparare il campione) per quanto esposto di seguito.

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

Principio del metodo

Viene studiata l'emissione per candoluminescenza alla lunghezza d'onda di 610 nm di soluzioni molto diluite di praseodimio.

Prima di procedere vorremmo ricordare come tale elemento sia pressochè impossibile da determinarsi con i metodi più comuni come l'assorbimento atomico: la sensibilità più elevata che si trova in letteratura è di circa 25 ppm Pr (WELTZ, 1974) il che implica che per una buona determinazione con tale tecnica si deve disporre di un campione di roccia alla concentrazione iniziale di almeno un migliaio di ppm. I dati degli standards esistenti in letteratura, ottenuti prevalentemente mediante spettrometria di massa e qualche valore per attivazione neutronica, sono inoltre molto scarsi (FLANAGAN, 1976; GOVINDARAJU e DE LA ROCHE, 1977; STEELE et al., 1978) tanto che la maggior parte dei campioni usati come riferimento ha un solo valore della concentrazione in Praseodimio riportato in tabella.

Pertanto riteniamo che qualsiasi sviluppo relativo ad una tecnica in grado di incrementare questa casistica sia degno di considerazione. La candoluminescenza del praseodimio è stata studiata in via teorica di messa a punto da BELCHER et al. (1976). Tali autori dopo aver ottimizzato i parametri relativi alla composizione della fiamma, alla posizione della vite contenente la matrice nella fiamma stessa, hanno intrapreso uno studio di interferenze relative alla presenza, contemporaneamente al praseodimio, di alcuni elementi appartenenti al gruppo delle terre rare e di alcuni elementi riconosciuti universalmente come attivatori, come manganese e bismuto. Essi hanno riscontrato interferenze positive per elementi come lantanio, europio, scandio e bismuto ed interferenze negative per gli altri lantanidi considerati: è importante sottolineare, però, come i rapporti tra gli elementi interferenti ed il praseodimio fossero considerevolmente elevati; la qual cosa è abbastanza difficile nel caso venga ad essere preso in considerazione il trend composizionale (in REE) di una roccia silicatica come quelle abitualmente studiate nei nostri laboratori. A rapporti più bassi e più vicini alla nostra realtà le interferenze erano risultate trascurabili. Tuttavia, visto che nel lavoro considerato questo non era stato fatto e che in lavori successivi (BELCHER et al., 1977) invece era stato notato e preso in considerazione, abbiamo pensato di estendere l'indagine sulle interferenze alla maggior parte degli elementi che fanno parte della matrice silicatica della gamma dei campioni geologici più comunemente studiati.

Interferenze

Allo scopo di studiare le interferenze degli elementi maggiori, minori e di alcune tracce, sono stati preparati una serie di campioni a concentrazione di praseodimio (0,5 ppm Pr) tale da consentire una lettura del tipo «centro scala» in modo da poter valutare accuratamente tutte le possibili deviazioni, sia positive che negative, che dovessero aver luogo dopo l'aggiunta di quantità crescenti di elementi di cui si volevano studiare le interazioni. La soluzione di praseodimio è stata ottenuta

da ossido ultrapuro, sciolto in acido cloridrico concentrato e diluito in modo da ottenere una soluzione 0,5 M di HCl. Il valore di ogni soluzione addizionata o no all'interferenza è stato decurtato dal valore di emissione espresso dalla propria matrice, valutato in precedenza. Le varie letture, riportate su un diagramma quantità (espressa in nanogrammi) e lettura (espressa in pico-ampère) sono riportate in fig. 1.

Innanzitutto è da notare come solamente il ferro, il magnesio e l'alluminio interferiscano già a rapporti bassissimi, per cui si rende necessaria una separazione.

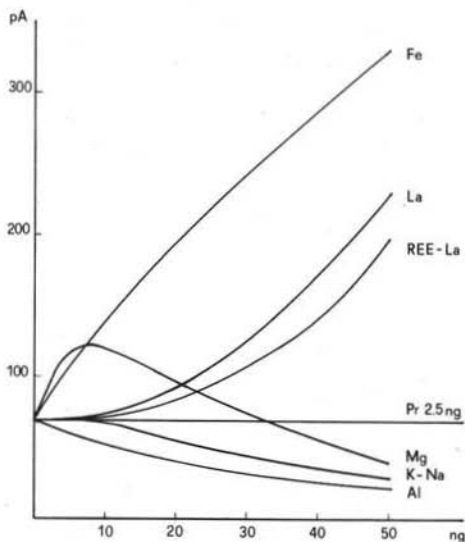


Fig. 1. — Interferenze di elementi estranei sulla candoluminescenza di una quantità costante di praseodimio.

da poter essere comodamente inserite in una routine analitica. La valutazione, quindi, degli effetti di emissione per candoluminescenza delle varie terre rare alla lunghezza d'onda caratteristica del praseodimio era di capitale importanza circa le previsioni di un'applicazione analitica di tale tecnica.

Come si vede dal diagramma, sia il lantanio (valutato a parte poichè la sua concentrazione è sovente molto più elevata di ogni altro appartenente al gruppo dei lantanidi) che le altre REE hanno una notevole emissione a 610 nm; tuttavia tale effetto si fa sentire per rapporti considerevolmente più elevati di quelli che vengono normalmente riscontrati nella pratica analitica di rocce silicatiche come quelle studiate nei nostri istituti.

Come accennato e come riportato sul diagramma è possibile vedere come l'esistenza di interferenze da parte della matrice rocciosa sia un fatto incontrovertibile e, da prove eseguite con il metodo delle addizioni standard, superabile solamente con l'eliminazione del complesso di elementi che la compongono.

Dato il particolare meccanismo di questo tipo di emissione luminosa, è molto più complicato fornire una spiegazione attendibile circa il meccanismo di tali inter-

Gli alcali presentano una interferenza a carattere depressivo anche se non molto evidente che però va via via diminuendo con il passare del tempo di esposizione della matrice nella fiamma. Abbiamo investigato, in modo particolare, gli effetti derivati da addizioni di lantanio e da una miscela delle altre terre rare per due importanti motivi: principalmente per il fatto che una eventuale separazione, per cromatografia a scambio ionico, consentirebbe di separare la matrice formata da elementi come ferro, alluminio, alcali, magnesio ed altri elementi minori, tra cui attivatori come manganese e bismuto, ma non consentirebbe una separazione individuale delle terre rare che verrebbero quindi eluite come gruppo. Secondariamente prendendo in considerazione separazioni non molto complesse, tali cioè

ferenze che non, per lo stesso elemento, in altre tecniche spettrochimiche come ad esempio l'assorbimento atomico con fiamma o senza fiamma.

A puro titolo di ipotesi, facendo notare però che uno studio sull'argomento è in via di esecuzione, possiamo avanzare l'ipotesi che nel caso di interferenze nega-

tive gli atomi dell'elemento interferente impediscano l'ingresso degli atomi dell'elemento che deve essere analizzato, il quale, ricordiamo, ha funzioni di attivatore, nel reticolo cristallino della matrice, mediante la formazione di composti intermedi refrattari o addirittura, sostituendosi all'elemento stesso nella cella cristallina presa in considerazione.

Nel caso di interferenze a carattere positivo, stabilito che gli elementi in questione non sono attivatori essi stessi (ad es. il lantanio), si può pensare ad una funzione di co-attivatori come nel caso dello ione solforico nella determinazione del cerio. Ad ogni modo è importante notare che dopo la separazione effettuata per cromatografia a scambio ionico su

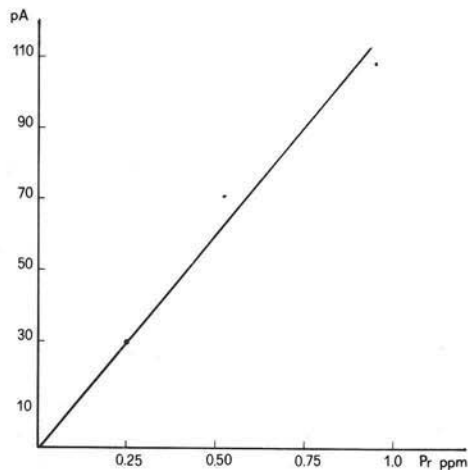


Fig. 2. — Curva di lavoro di soluzioni standard di praseodimio.

quantità note di praseodimio in presenza di matrice, secondo metodi già collaudati (MAZZUCOTELLI et al., 1978; FRACHE e MAZZUCOTELLI, 1975). I dati ottenuti hanno consentito la costruzione di una curva di lavoro (fig. 2) molto buona.

Conclusioni

Ripetendo quanto già esposto in occasione della presentazione del lavoro sul cerio, a parte i risultati incoraggianti ottenuti in questa occasione, riteniamo di fondamentale importanza lo sviluppo di tecniche analitiche facilmente reperibili e facilmente realizzabili con attrezzature esistenti in tutti i laboratori per l'analisi di elementi « difficili » come quelli appartenenti al gruppo delle terre rare; inoltre ci sembra importante lo sviluppo di nuove metodologie per poter disporre di tecniche alternative che consentano di porre nella giusta luce, mediante confronti incrociati, i dati ottenuti con tecniche dispendiose e scarsamente reperibili come l'attivazione neutronica, soprattutto quando esse si esprimono a livelli di sensibilità tali da costringere ad un vero e proprio atto di fede gli analisti che non possono disporre di metodi di confronto. Pertanto, anche se i lavori preliminari sono ancora lontani dall'ottenimento dell'optimum (soprattutto come nel presente caso in cui si è dovuto adoperare uno strumento di fabbricazione artigianale) riteniamo che ogni sviluppo in tale senso debba essere incoraggiato.

BIBLIOGRAFIA

- BELCHER R., RANJITKAR K. P., TOWNSHEND A. (1975) - *Determination of nanogram amounts of bismuth by means 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 nanograms amounts of praseodimium and terbium by means of candoluminescence emission.* Analyst, 101, 666-671.
- BELCHER R., NASSER T. A. K., TOWNSHEND A. (1977) - *Determinations of nanogram amounts of europium and cerium by means of candoluminescences emission in the presence of a co-activator.* Analyst, 102, 382-390.
- BELCHER R., NASSER T. A. K., POLO-DIEZ L., TOWNSHEND A. (1977) - *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.
- FLANAGAN F. J. (1976) - *Descriptions and analysis of eight new USGS rock standards.* U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, n. 840.
- FRACHE R., MAZZUCOTELLI A. (1975) - *Determination of trace amounts of barium in silicate rocks and minerals by ion-exchange chromatography and atomic absorption spectroprotometry.* Talanta, 23, 389-391.
- 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., DADONE A., BAFFI F., CESCO P. (1978) - *Spectrophotometric determination of trace amounts of yttrium in silicates after cation-exchange separation with DL-2-hydroxybutiric acid.* Anal. Chim. Acta, 99, 365-369.
- MAZZUCOTELLI A., VANNUCCI R. (1979) - *Determinazione di tracce di cerio nei silicati per candoluminescenza su matrice CaO-CaSO₄ dopo separazione per cromatografia a scambio ionico.* Rend. Soc. It. Min. Petrol., n. 35.
- 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.* Geostandard Newsl., 2, 7-106.
- WELTZ B. (1974) - *Spettroscopia di assorbimento atomico.* ETAS-libri, Milano.