

Analisi di elementi maggiori, minori e tracce in rocce e minerali mediante spettrometria sequenziale con Plasma ad Accoppiamento Induttivo

GIULIO OTTONELLO, ALDO PESCIA, RICCARDO PETRINI

Istituto di Geocronologia e Geochimica Isotopica del C.N.R., Via Cardinale Maffi 36, 56100 Pisa

RIASSUNTO. — Vengono presentate le metodologie di analisi mediante spettrometria sequenziale con Plasma ad Accoppiamento Induttivo, in atto presso l'Istituto di Geocronologia e Geochimica Isotopica di Pisa per analisi di routine di rocce e minerali. Le metodologie descritte vengono applicate alla determinazione di Si, Al, Mg, Ca, Fe, Li, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y.

Parole chiave: spettroscopia, plasma, rocce silicatiche, elementi maggiori, elementi in traccia.

MAJOR AND TRACE ELEMENTS ANALYSES IN SILICATE ROCKS AND MINERALS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA SPECTROSCOPY

ABSTRACT. — We present some experimental procedures for major and trace element (including the REE Group) analysis of silicate rocks by sequential Inductively Coupled Plasma spectrometry. The analyzed elements are Si, Al, Mg, Ca, Fe, Li, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y.

Key words: spectroscopy, plasma, silicate rocks, major elements, trace elements.

Introduzione

La spettrometria di emissione con plasma ad accoppiamento induttivo (ICP) (FASSEL et al., 1974; GREENFIELD et al., 1975, 1976; SCOTT et al., 1974; WENDT et al., 1965) sta acquistando un posto di tutto rilievo tra le metodologie analitiche applicate alla geochimica. Presso il nostro Istituto è operativo da circa due anni uno spettrometro sequenziale ICP. Si ritiene opportuno portare a conoscenza della comunità scientifica le metodologie routinarie messe a punto in questo lasso di tempo per l'analisi di rocce e minerali. Un rapporto più dettagliato sulle metodologie sviluppate e sulle problematiche analitiche ad esse connesse è disponibile per gli interessati.

Strumentazione

PLASMA ICP 35000 ARL

Generatore ad alta frequenza

Frequenza di funzionamento: 27,12 MHz
Potenza massima: 2,5 KW
Stabilizzazione automatica di potenza
Raffreddamento ad aria

Monocromatore

Temperatura di lavoro: 32 °C
Reticolo di diffrazione:
 incisione 1200 tr/mm
 dispersione reciproca 0,8 nm/mm
 angolo orient. pref. 300 nm
 gamma spettrale 175-880 nm (I ord.)
 largh. fenditure primaria e secondaria 20 nm

Basso valore di corrente nera
Lampada di fatica

Stativo ICP

Nebulizzatore: pneumatico Meinhard conc. A
Camera di nebulizzazione volume 90 ml
Torcia (Durr) 3 circuiti concentrici in quarzo

Calcolatore

Digital PDP 11 03/L

Solubilizzazione dei campioni

Vengono adottate tre differenti procedure di solubilizzazione dei campioni in funzione dei diversi analiti.

Elementi maggiori (Si, Mg, Al, Ca, Fe)

Viene adottata la procedura prescritta da WALSH et al. (1980) per l'analisi su un ICP simultaneo: pesare accuratamente in crogiuolo di platino 300-500 mg di campione finemente polverizzato (200 mesh); aggiungere 1,5 g circa di LiBO₂ e portare a fusione su bunsen per 30 minuti; lasciare raffreddare. Preparare in un becker di teflon

una soluzione contenente 165 ml di H_2O e 10 ml di HNO_3 (65 %). Immergere il crogiuolo nella soluzione agitando immediatamente con l'ausilio di un agitatore magnetico. La digestione del vetro di fusione richiede circa un'ora e mezza. Travasare quantitativamente la soluzione in un matraccio tarato da 250 ml portando a volume con H_2O . Travasare in bottiglia di polietilene e conservare in frigorifero. La soluzione ottenuta è stabile per diverse settimane. Al momento dell'analisi prelevare 10 ml di soluzione e diluire 1:10 con H_2O . Analizzare immediatamente.

Elementi minori e tracce

(Li, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba)

Pesare accuratamente 400-500 mg di campione finemente polverizzato in crogiuolo di PTF. Aggiungere 3 ml di $HClO_4$ (70 %) e 15 ml di HF (50 %). Portare a secchezza su bagno a sabbia. Ripetere la procedura una volta. Riprendere con 20 ml di HCl 6N. Scaldare gentilmente fino ad ottenimento di una soluzione limpida. Portare a volume in matraccio tarato da 100 ml.

Terre Rare

(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y)

Pesare accuratamente in crogiuolo di PTF circa 500 mg di campione finemente polverizzato. Aggiungere 5 ml di HNO_3 (36 %) e 20 ml di HF (50 %). Portare a secchezza su bagno a sabbia. Aggiungere 5 ml di HCl 12 N e portare a secchezza. Aggiungere 30 ml di HCl 1,3 N e scaldare fino a completa dissoluzione del campione. Lasciare raffreddare e trasferire quantitativamente in matraccio tarato da 50 ml portando a volume con HCl 1,3 N. Trasferire quantitativamente la soluzione con una colonna cromatografica in borosilicato (del diametro interno di 1 cm) riempita con resina Dowex 50W X8 (prelevata con HCl 6,6 N ed H_2O fino a scomparsa di reazione acida) fino ad una altezza di 24 cm. Quando la soluzione di attacco è passata in colonna, eluire la matrice con 140 cc di HCl 2 N. Recuperare la frazione con le terre rare procedendo ad una ulteriore eluizione con 110 ml di HCl 6,6 N (BENEDETTI et al., 1977). Evaporare l'eluato fino a circa 10 cc e trasferire quantitativa-

mente in matraccio tarato da 25 cc portando a volume con HCl 6,2 N.

Analisi

L'analisi delle varie soluzioni viene fatta mediante calibrazioni delle intensità degli analiti su soluzioni titolate di riferimento. Il numero delle soluzioni di calibrazione è dettato dal compromesso fra i tempi di derivazione strumentale e la precisione ottenibile dall'incremento dei punti di riferimento. Una calibrazione con tre soluzioni di riferimento è adottata generalmente per l'analisi di terre rare ed elementi minori e tracce, mentre per l'analisi di elementi maggiori si adotta una calibrazione con 7 soluzioni di riferimento che consente la costruzione di polinomi di calibrazione di II grado necessari per gli analiti Ca ed Mg. La deviazione standard ridotta sulla calibrazione è sempre inferiore al 2 % e normalmente su valori dell'1 % (0,5 % per gli elementi maggiori).

L'intensità dei fotopicchi è dedotta dal massimo derivato per ricostruzione Gaussiana su scansione nell'intorno dei valori di emissione teorici. Vengono operate inoltre sia correzioni di interferenza fuori picco

TABELLA 1

Condizioni analitiche — Analytical conditions

Analita	Lunghezza onda (Å)	Limite inf. ppm	tempo integr. (sec)	Correzione interferenza	
				si picco	fuori picco
Si	2881,58	,1	1		
Al	3082,15	,15	1		
Mg	2795,53	,0005	1		
Ca	3933,66	,00025	1		
Fe	2599,4	,01	1		
Li	6707,80	,019	1		X
Sc	3813,84	,005	1		X
V	2908,82		1		X
Cr	2677,16	,015	1		X
Co	2286,16	,0125	1	Fe	X
Ni	2316,04	,02	2		X
Cu	3247,54	,01	2,5		X
Zn	2138,56	,005	1	Ni	X
Sr	4215,52	,0001	,5		X
Ba	4554,03	,002	1		
La	4066,72	,0067	1		X
Ce	4186,60	,035	1	Nd	X
Pr	4179,39	,041	1	Ce	X
Nd	4061,09	,064	1		X
Sm	3738,20	,0377	1	Pr	X
Eu	3819,67	,0018	1		X
Gd	3422,47	,0093	1		X
Tb	3509,17	,015	1	Ho, Sm	X
Dy	3531,71	,0067	1		X
Ho	3456,90	,0038	1		X
Er	3682,65	,012	2		X
Tm	3131,28	,0035	2	Tb	X
Yb	3288,37	,0012	1		
Lu	2615,42	,00067	2		
Y	3710,30	,0023	1		X

TABELLA 2

Analisi spettrometriche con plasma ad accoppiamento induttivo: elementi in traccia
I.C.P. analyses: trace elements

camp.	Li	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Ba
AGV-1	9.0±0.4 14	11.5±0.1 12	126.7±2.7 125	9.1±1.9 12	17	14.1±2.9 17	56.2±1.9 63	105.7±0.3 84	604 ±10 660	1175 ±14 1200
BCR-1	12.6±0.8 13	31.9±0.9 34	429.3±8.2 410	9.6±1.1 16	48.1±1.5 37	10.0±2.1 13	10.5±1.6 19	148.0±1.4 120	308.3±15.5 330	664.7±13.5 680
GSP-1	23.5±6.3 34	5.7±0.1 8	52.0±1.5 49	10.5±1.4 13	7	7.7±0.7 9	31.7±1.8 35	121.2±0.9 98	219 ± 8.8 230	1278 ±51 1300
G-2	26.3±6.1 37	2.0 4	33.3±1.6 34	9.1±1.5 9	6	4.75 6	7.4±1 11	100.5±0.1 85	424.3±29.7 480	1793 ±119 1850
GA	67.6±12.4 90	6.6±0.3 7	36.9±0.3 38	7.9±0.1 12	5	7.6±3.7 7	22.0±1.9 80	87.9±1.0 310	263 ±18.8 781	781 ±47.5 850
GH	33.8±3.2 45						9.5±0.2 14	78.3±2.1 85	8.2± 0.5 10	18.3± 0.7 22
BR	16.5±7.6 13	20.9±1.0 26	238.9±8.6 240	382.3±12.0 380	73.0±5.3 50	278.1±15.4 260	70.8±8.6 72	186.0±3.2 150	1143 ±64 1320	964 ±62 1050
JB-1	10.4±1.7 12.1	26.8±0.7 27	218.6±4.5 210	414.3±18.9 400	33.2±2.1 39	139 ±9.7 135	49.7±2.6 56	98.7±2.7 84	402.1±14.5 440	484 ±23.8 490
J -1	58.3±8.3 94	5.8±1.9 6.5	20.8±0.5 24	88.3±2 53	6.4	7.6±1.8 8	2.26 4	50.4±1.5 40	164.5±6.8 185	443.6±21.7 460
NIM-G	11.1±2.4 12	1.1 2	0.00 2	9.8±0.3 12	4	4.39 8	9.3±0.8 12	64.5±1.4 50	9.6±0.9 10	133.8±13.7 120
DRN	35.1±9.9 45	26.1±0.9 22	221.8±2 220	35.9±0.9 45	32.6±2 35	12 ±3.1 22	42.3±5.6 52	155.9±4.5 150	355.4±32.2 400	371.2±30.5 380

TABELLA 3

Analisi spettrometriche con plasma ad accoppiamento induttivo: Terre Rare
I.C.P. analyses: Rare Earths

camp.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Y
AGV-1	50.58±0.55 36	63.8 71	10.24±2.21 7	27.89±1.29 37	5.35±0.29 5.9	1.55±0.05 1.6	4.89±0.05 5.5		3.03±0.13 3.5	0.91±0.28 0.6	1.2±0.9 1.2	1.56±0.02 0.3	2.22±0.02 0.3	21.72±0.28 19
BCR-1	26.57±0.15 53	30.4±3.02 53	8.39±1.9 26	25.4 26	6.52±0.36 6.5	2.08±0.37 2.0	6.78±0.20 6.6		4.40±0.23 7	1.38±0.08 1.2	2.8±0.2 3.5	3.29±0.05 3.4	0.57±0.07 0.5	40.36±0.1 40
GISP-1	153.40±2.44 195	394.4±1.5 360	46.37±0.64 50	182.15±0.10 190	19.53±0.17 25	2.15±0.12 2.4	11.86±0.39 15		4.84±0.30 5.7	1.07±0.14 1.3	1.3±0.3 1.9	1.33±0.03 1.9	0.43±0.01 0.2	26.16±0.19 28
G-2	88.32±5.66 92	172.2 160	15.51±0.62 19	54.00±2.81 58	9.43±0.14 7.2	1.27±0.07 1.4	4.57±0.10 5		2.18±0.30 2.3	0.51±0.11 0.4	0.7±0.1 1.3	0.49±0.26 1.9	0.32±0.01 0.2	10.16±0.22 29
GA	38.54±0.05 38	67.7±6.28 70	9.10±0.42 25	26.96±0.36 25	5.14±0.18 10	1.01±0.31 1.4	4.02±0.54 5		3.19±0.13 3		1.8±0.1 2.0	2.14±0.24 2.0	0.64±0.22 2.0	23.08±0.17 21
GH	20.72±0.36 25	30.4±0.76 50	8.06±0.21 25	22.74±0.72 25	8.88±0.83 10	0.26±0.05 1.0	8.62±0.10 10	2.13±0.09 7	12.31±0.16 6	2.40±0.16 7	7.0±0.1 8	7.60±0.08 8	1.72±0.04 0.30	82.81±0.86 70
BR	80.95±0.75 80	159.2±2.06 150	19.80±0.42 60	71.81±0.93 12	11.48±0.45 12	3.58± 3.7	10.12±0.2 10	0.96±0.01 7	6.49±0.76 6	1.30±0.03 1.3	1.5±0.7 2.0	1.82±0.02 2.0	0.30 0.3	32.70±0.06 30
JB-1	36.34±1.00 67	62.1±2.27 67	7.77±0.42 21	25.13±1.25 21	5.57±1.22 4.8	1.42±0.01 1.5	5.43±0.04 5		3.87±0.07 4	0.94±0.08 2.3	2.9±0.2 2.4	2.11±0.07 2.4	0.35±0.01 0.3	25.26±0.3 26
JG-1	21.07±0.27 43	30.1±1.16 43	6.33±0.98 20	18.53±0.83 16	4.16±0.83 4.6	0.73 0.7	3.95±0.04 3		3.29±0.02 3	0.84±0.02 3	1.2±0.1 1.5	1.56±0.39 1.5	0.31±0.01 0.2	19.78±0.24 31
NIM-6	106.38±2.06 105	207.6±5.22 200	20.25±0.39 20	76.47±0.52 70	13.87±2.7 16	0.50±1.43 11	14.73±1.43 11		17.67±0.2 16	5.27±2.08 3	10.8±0.2 10	13.67±1.45 14	2.13±0.26 2	141.20±0.8 145

(continuum di emissione) che correzioni di interferenza su picco. In quest'ultimo caso la correzione è operata sottraendo il segnale fittizio dell'interferente al segnale dell'analita mediante una equazione di interferenza precedentemente costruita durante la messa a punto della metodologia analitica.

In tabella 1 sono riassunte le condizioni di analisi. La lunghezza d'onda dei fotopicchi è espressa in Å. Il limite inferiore di concentrazione determinabile rappresenta il 5 % del segnale equivalente di background. Tale li-

mite comporta una deviazione standard sulla determinazione compresa tra 5 e 10 % ed è ottenibile in base alla relazione:

$$\text{Limite inferiore} = 0,05 \cdot I_B \cdot \frac{C_H - C_B}{I_H - I_B}$$

con: C_H , C_B = valore della soluzione di alta concentrazione in ppm e concentrazione del « bianco » di riferimento; I_H , I_B = intensità di conteggio registrate sul fotopicco per le due soluzioni.

TABELLA 4

Analisi spettrometriche con plasma ad accoppiamento induttivo: elementi maggiori —
I.C.P. analyses: major elements

Campione	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
GH	75,90±2,83 75,75	.02±.09 .03	.68±.06 .69	12,39±.34 12,51	1,30±.05 1,35
JB-1	53,24±.67 52,60	7,54±.05 7,76	8,95±.51 9,35	14,21±.18 14,62	8,87±.08 9,01
AGV-1	58,66±1,6 59,61	1,43 1,52	4,65±.24 4,94	16,34±.35 17,18	6,54±.01 6,78
BR	38,58±1,0 38,59	12,84±.17 13,25	13,16±.37 13,87	9,75±.06 10,25	—
GSP-1	68,18±3,2 67,32	.94±.02 .97	1,93±.14 2,03	14,70±.09 15,28	4,24±.13 4,30
UBI	39,59±3,7 39,93	34,94±2 35,4	1,17±.08 1,18	2,88±.11 2,97	8,34±.53 8,45
MICA Mg	39,82±1,2 38,42	20,84±.49 20,46	.02±.002 .08	15,54±.2 15,25	9,73±.38 9,49
MICA Fe	35,39±.18 34,55	4,58±.06 4,57	.39±.01 .43	19,68±.49 19,58	27,24±.03 25,76
GA	69,34±1,6 69,96	.86±.03 .75	2,31±.18 1,96	14,61±.38 15,40	2,86±.28 2,77
NIM3	76,65±3,5 72,40	.03±.003 .06	.733±.03 .78	11,72±.4 12,08	1,96±.01 2,04
JG-1	72,64±3,4 72,36	.71±.02 .76	2,06±.15 2,17	13,76±.33 14,20	2,06±.09 2,16
DR1	53,45±1,4 52,83	4,13±.11 4,47	6,68±.28 7,09	17,03±.02 17,56	9,55±.27 9,69
BCR-1	54,48±1,6 54,53	3,34±.11 3,48	6,67±.29 6,97	13,25±.06 13,72	13,40±.03 13,41
POC-1	42,24±3,4 42,10	43,47±2 43,50	.54±.02 .55	.74±.01 .73	8,35±.51 8,72
DTN	37,46±2,2 36,52	.042±.005 .040	.054±.001 .040	55,72±2,3 59,21	.58±.041 .66
NIMC	52,32±3,6 52,40	.24±.012 .28	2,99±.13 3,22	13,26±.57 13,64	10,56±1,9 10,00
NIMN	53,98±4,9 52,64	7,47±.7 7,50	11,39±.9 11,50	16,58±.71 16,50	9,14±.76 8,90
NIMP	51,34±2,2 51,10	25,01±1 25,33	2,46±.07 2,66	3,98±.03 4,18	12,22±.6 12,79
NIMP2	51,34±2,2 51,10	24,85±.74 25,33	2,50±.11 2,66	4,04±.05 4,18	12,43±.42 12,79
NIMS	65,18±5,6 63,63	.44±.03 .46	.66±.05 .68	16,97±.72 17,34	1,40±.02 1,40
NIMD	39,30±2,6 38,96	42,76±2,7 43,51	.26±.01 .38	— —	17,62±.83 16,96

Si noti che il limite di misura eccede di molto in concentrazione il limite di rilevanza al quale peraltro è legato dall'esistenza della relazione:

$$\text{Limite di rilevanza} = (2\sigma) I_B \cdot \frac{C_H - C_B}{I_H - I_B}$$

Risultati

Nelle tabelle 2, 3, 4, vengono riportati i risultati di analisi duplicate su alcuni standards internazionali di rocce e minerali. Viene data inoltre la deviazione standard sulle misure (limite di confidenza 95 %) e, per confronto, il valore di riferimento (ABBEY, 1980). Ancorchè suscettibili di ulteriore miglioramento mediante nuove tecniche di nebulizzazione del campione (OTTONELLO et al., 1985; SOBEL, 1983) i risultati sono abbastanza soddisfacenti per elementi minori, tracce e terre rare.

L'analisi degli elementi maggiori mediante ICP sequenziale presenta ancora qualche problema legato alle procedure di nebulizzazione. I risultati delle analisi, sebbene riproducibili, non consentono in genere precisioni, sui valori standard, migliori del 5 %. Tale incertezza è ancora troppo elevata per l'utilizzazione geochimica del dato.

BIBLIOGRAFIA

- ABBEY S. (1980) - *Studies in standard samples for use in general analysis of silicate rocks and minerals*. Geostandard Newsletter, 4 (2), 163-190.
- BENEDETTI A., CIONI R., MAZZUCOTELLI G., OTTONELLO G. (1977) - *Determination of several trace elements in some international standard rocks samples by instrumental and radiochemical neutron activation*. Ofioliti, 2 (1), 19-28.
- FASSEL V.A., KNISELEY R.N. (1974) - *Inductively coupled plasmas*. Anal. Chem., 46, 1155A-1164A.
- GREENFIELD S., McGEACHIN H.McD., SMITH P.B. (1975) - *Plasma emission sources in analytical spectroscopy II*. Talanta, 22, 553-562.
- GREENFIELD S., McGEACHIN H.McD., SMITH P.B. (1976) - *Plasma emission sources in analytical spectroscopy III*. Talanta, 23, 1-14.
- OTTONELLO G., PESCIA A., PETRINI R. (1985) - *Analisi di routine di elementi maggiori, minori e tracce in rocce silatiche mediante spettroscopia con Plasma ad Accoppiamento Induttivo*. Ist. Geocr. e Geoch. Isot., CNR, Pisa, Rapporto Interno.
- SCOTT R.H., FASSEL V.A., KNISELEY R.N., NIXON D.E. (1974) - *Inductively coupled plasma-optical emission analytical spectrometry. A compact facility for trace analysis of solutions*. Anal. Chem., 46, 75.
- SOBEL C.B. (1983) - *Sample introduction in ICP. A comparative study*. Pacific Conference, Pasadena, California.
- WALSH J.N., HOWIE R.H. (1980) - *An evaluation of the performance of an inductively coupled plasma source spectrometer for the determination of major and trace constituents of silicate rocks and minerals*. Mineral. Mag., 43, 967-974.
- WENDT R.H., FASSEL V.A. (1965) - *Induction coupled plasma spectrometric excitation source*. Anal. Chem., 37, 920.