



Applicazioni di tecniche analitiche  
in spettrometria di massa  
a plasma indotto (ICP-MS)  
per la determinazione  
delle concentrazioni di elementi minori,  
tracce ed ultratracce in campioni di rocce

*D. Salvagio Manta, S. Tamburino, M. Sprovieri*







## INDICE

1.	<b><u>INTRODUZIONE</u></b> .....	pag. 4
2.	<b><u>SPETTROMETRO DI MASSA CON SORGENTE AL PLASMA (ICP-MS)</u></b> .....	pag. 7
2.1.	<i>Generazione del Plasma</i> .....	pag. 7
2.2.	<i>Introduzione e ionizzazione del campione</i> .....	pag. 10
2.3.	<i>Trasporto degli ioni dal plasma allo spettrometro di massa</i> .....	pag. 15
2.3.1	<i>Interfaccia</i> .....	pag. 13
2.3.2	<i>Lenti e specchi ionici</i> .....	pag. 16
2.4.	<i>Spettrometro di massa</i> .....	pag. 20
3.	<b><u>PROBLEMATICHE DELLE INTERFERENZE IN ICP-MS</u></b> .....	pag. 22
3.1.	<i>Interferenze spettroscopiche</i> .....	pag. 22
3.1.1	<i>Interferenze isobariche isotopo-isotopo</i> .....	pag. 22
3.1.2	<i>Interferenze isobariche poliatomiche</i> .....	pag. 23
3.1.3	<i>Ossidi refrattari</i> .....	pag. 26
3.1.4	<i>Ioni con doppia carica</i> .....	pag. 27
3.2.	<i>Interferenze non spettroscopiche</i> .....	pag. 27
4.	<b><u>PROCEDURE DI PREPARAZIONE DELLE ROCCE VULCANICHE</u></b> .....	pag. 30
4.1.	<i>Forno a microonde</i> .....	pag. 30
4.2.	<i>Reagenti utilizzati per l'attacco acido</i> .....	pag. 32
4.3.	<i>Procedura di digestione acida</i> .....	pag. 34



5.	<b><u>PROCEDURE PER LA CONDUZIONE DI ANALISI IN ICP-MS</u></b> .....	pag. 37
5.1.	<b>Accensione del Varian ICP-MS</b> .....	pag. 37
5.2.	<b>Tuning dello strumento</b> .....	pag. 37
5.2.1	<b>Resolution &amp; Trim e Mass calibration</b> .....	pag. 39
5.2.2	<b>Detector Setup e Detector Calibration</b> .....	pag. 42
5.2.3	<b>Plasma alignment</b> .....	pag. 43
5.3.	<b>Metodologia analitica messa a punto per la determinazione di tracce ed ultratracce in rocce vulcaniche</b> .....	pag. 44
5.3.1	<b>Retta di calibrazione</b> .....	pag. 45
5.3.2	<b>Parametri operativi di ottimizzazione</b> .....	pag. 45
5.3.3	<b>Modalità di scansione</b> .....	pag. 49
5.3.4	<b>Isotopi scelti per l'analisi degli elementi</b> .....	pag. 51
6.	<b><u>CONTROLLO DI QUALITA' DELLE ANALISI</u></b> .....	pag. 52
6.1.	<b>Controllo della calibrazione</b> .....	pag. 53
6.2.	<b>Ripetibilità</b> .....	pag. 53
6.3.	<b>Accuratezza del metodo</b> .....	pag. 55
7.	<b><u>APPLICABILITA' E COSTI DELLA METODOLOGIA ANALITICA</u></b> .....	pag. 57
8.	<b><u>Bibliografia</u></b> .....	pag. 59

## 1. INTRODUZIONE

La classificazione delle rocce ignee si basa su indagini geologico-strutturali (definizione del tipo di giacitura all'interno dei complessi geologici di appartenenza, descrizione dell'aspetto macroscopico, definizione delle caratteristiche fisiche) e su analisi chimiche e mineralogiche effettuate sull'intero campione o su parti selezionate di esso (vetri, pomici, specifici minerali).

L'analisi mineralogica quantitativa, che risulta essenziale nella classificazione delle rocce plutoniche, è invece di difficile utilizzo per le rocce vulcaniche, che presentano generalmente, un basso grado di cristallizzazione. Essa comunque da sola, non è mai esaustiva; esistono per esempio alcuni minerali (miscele isomorfe complesse, come per esempio l'olivina e i plagioclasti) che variano la loro composizione chimica al variare delle condizioni chimico-fisiche di cristallizzazione e delle caratteristiche del magma da cui hanno origine.

Per la classificazione geochemica delle rocce vulcaniche, risulta dunque necessario avere a disposizione un'analisi chimica completa di tutti gli elementi: maggiori (Si, Al, Fe, Na, K, Ca, Ti, Mg, P e Mn; espressi in % peso dei loro ossidi), minori ed in traccia (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, La, Hf, Ta, Pb, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb, Lu, Th e U; espressi in parti per milione e parti per bilione).

Sugli elementi maggiori si basano i più importanti diagrammi classificativi delle rocce vulcaniche, quali: **T.A.S.** (total alkali-silica, *Le Bas et al., 1986*), **SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O** (*Peccerillo et Taylor, 1976*), **R1-R2** (*De La Roche et al., 1980*), **D.I.-ne** normativa (*Armentis et al., 1983*). Inoltre, le concentrazioni di tali elementi costituiscono il dataset su cui è possibile applicare la **norma CIPW**: l'elaborazione matematica



per la determinazione della composizione “mineralogica convenzionale” di una roccia.

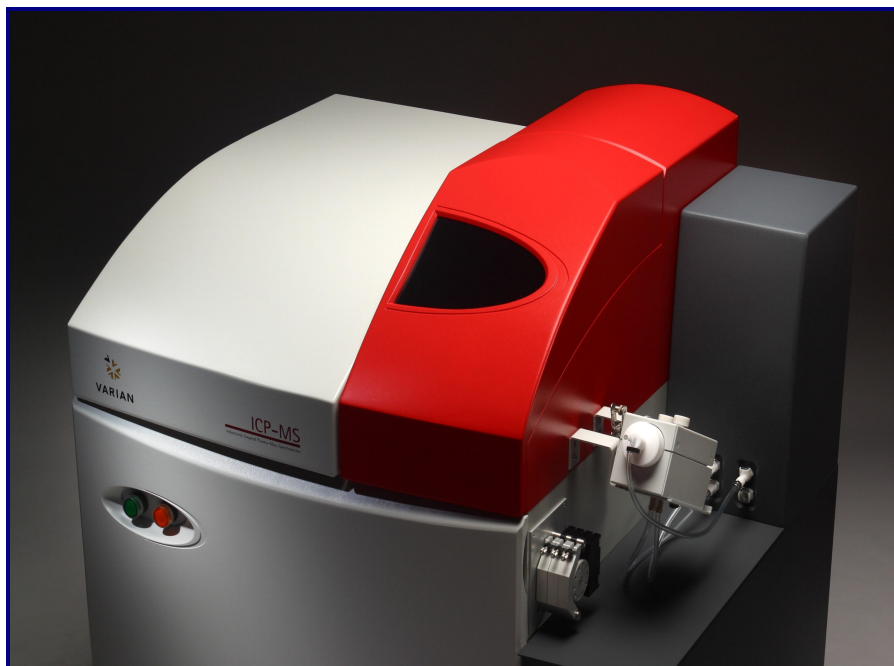
Dalle concentrazioni degli elementi minori (<0.1%) ed in tracce (<1ppm), è invece possibile individuare la sorgente magmatica (composizione e grado di differenziazione del magma), le caratteristiche fisico-chimiche (Temperatura e Pressione) del processo di cristallizzazione, e la serie comagmatica di appartenenza di una roccia.

Per la determinazione del contenuto degli elementi maggiori e minori, già da tempo, si utilizzano con successo varie tecniche analitiche: diffrattometria a raggi X (*XRF*), spettrometria ad emissione atomica (*ICP-AES*), assorbimento atomico (*AA*), spettrometria a dispersione di lunghezza d'onda (*WDS*); mentre, per l'analisi degli elementi in tracce sono necessarie metodiche di maggiore precisione e con più bassi limiti di determinazione (*DL*).

In questo lavoro saranno descritte alcune procedure di preparazione ed analisi messe a punto dagli stessi autori per la determinazione di elementi minori ed in tracce in campioni di rocce vulcaniche, avvalendosi della tecnica di spettrometria di massa a plasma indotto (*ICP-MS*). In particolare saranno riportati e commentati i risultati ottenuti in termini di riproducibilità, precisione ed accuratezza delle analisi condotte su due *References Standards Material* (RSM) di differente composizione mineralogica e chimica:

- **BCR-2** Basalto *USGS* (1996 Columbia River Portland, Oregon, USA)
- **JR 1** Ossidiana riolitica *GSJ* (1982 Wada Toge, Hokkaido, Japan)

Tutti i dati relativi alle concentrazioni degli elementi di interesse sono stati ottenuti dalle analisi effettuate con un Varian ICP-MS (Fig. 1).



**Fig. 1** Varian ICP-MS.

## **2. SPETTROMETO DI MASSA CON SORGENTE AL PLASMA (ICP-MS)**

La spettrometria di massa nasce negli anni '80 per lo studio delle terre rare (lantanidi). Ad oggi il suo campo di applicazione si è esteso all'analisi di numerosi elementi chimici in differenti tipologie di matrici: acque dolci, acque di mare, rocce, sedimenti, foraminiferi, fluidi organici, ecc. Questa comprovata versatilità ha permesso l'applicazione della spettrometria di massa in numerose discipline scientifiche (scienze ambientali, geologia, idrologia, biologia, chimica, scienze dei materiali, archeologia, agricoltura, scienze dell'alimentazione, medicina, farmacologia), soddisfacendo l'esigenza di avere a disposizione una tecnica capace di fornire dati precisi e riproducibili sulle concentrazioni di elementi presenti nei campioni in tracce ed ultratracce, sotto diverse forme chimiche o mineralogiche.

### **2.1 Generazione del Plasma**

In fisica e chimica, con il termine “**plasma**” si definisce un gas ionizzato, costituito da atomi e da una significativa quantità di elettroni e ioni, tale da conferire al plasma caratteristiche di reattività ai campi elettrici ed elettromagnetici (Goldston and Rutherford, 1995). Esso viene considerato come il “quarto stato” della materia, distinguendosi per le sue proprietà specifiche dal solido, dal liquido e dal gas.

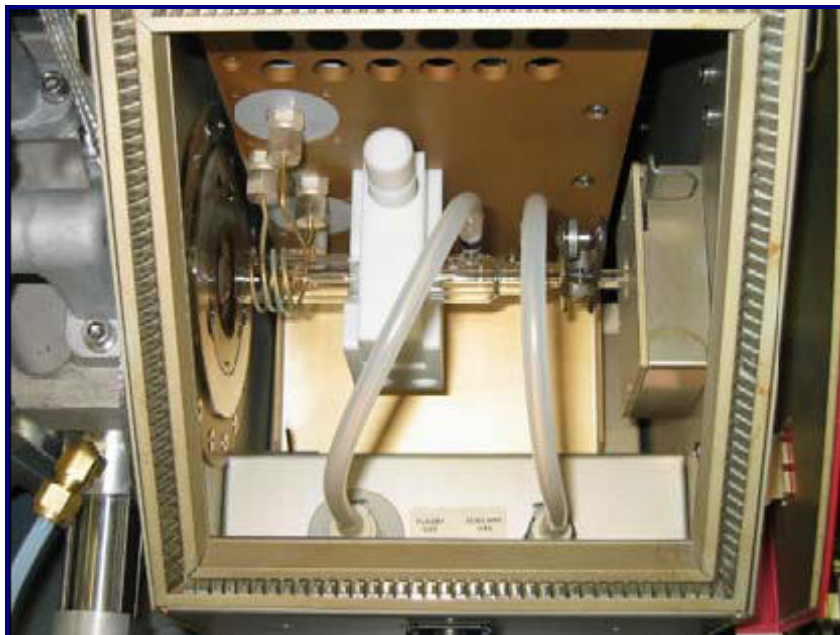
In esso le particelle cariche si muovono sotto l'azione di forze a lungo raggio che si vengono continuamente a creare, e che tendono a mantenere il plasma complessivamente neutro. Questa è una caratteristica che differenzia il plasma dai gas ordinari, nei quali i



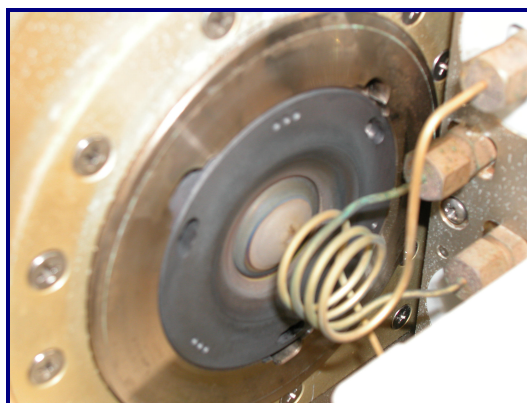
moti delle particelle sono dovuti a forze che si estendono al massimo per qualche primo vicino.

Nell' ICP-MS il plasma è generato in un tubo di quarzo di circa 10 cm, detto torcia (Fig. 2), attraversato da tre flussi di gas, generalmente argon, a pressione atmosferica: 1) Ar plasma, 2) Ar auxiliary e 3) Ar nebulisation (Fig. 4). Il primo, che attraversa il tubo più esterno della torcia con una velocità di 17-19 L/min, assolve alla funzione di raffreddamento delle pareti della torcia; il secondo, che affluisce all'interno del tubo intermedio della torcia con una velocità di 1.2-1.9 L/min mantiene a giusta distanza il plasma dalla punta dell'iniettore, evitando una sua fusione; il terzo trasporta il campione dal nebulizzatore al plasma attraverso il tubo più interno della torcia (tubo iniettore).

L'accensione di una scarica elettrica nella torcia dà inizio ad un processo di ionizzazione degli atomi del gas, con conseguente formazione di elettroni e di ioni  $\text{Ar}^+$ . Tale processo di ionizzazione si estende grazie ad un campo elettromagnetico (40 MHz) creato da un generatore RF (*coil*) (Fig. 3), che accelerando le particelle cariche, aumenta il numero di collisioni tra le specie chimiche presenti, con conseguente produzione di energia (Greenfield, 1987). Inoltre, il campo elettromagnetico generato dal *coil*, ha la funzione di confinare lo stesso dentro una delineata regione di spazio interna alla torcia.



**Fig. 2** Settore del Varian ICP-MS in cui si genera il plasma.



**Fig. 3** Generatore RF (*coil*).

Nelle zone di induzione del plasma (quelle più vicine al generatore RF) la temperatura raggiunge i 10000°K, mentre nella zona centrale, scaldata per conduzione e irradiazione, la temperatura varia dai 5000 ai 7500°K spostandosi dalla punta dell'iniettore verso la fine della torcia (Fig. 4). Questa divisione tra la zona di induzione (ad alta densità di particelle cariche) e quella

contenente il campione, è una delle ragioni per cui le interferenze chimiche e fisiche in ICP sono dimezzate rispetto a quelle che si incontrano in altre sorgenti spettrochimiche (Jarvis et al., 1992).

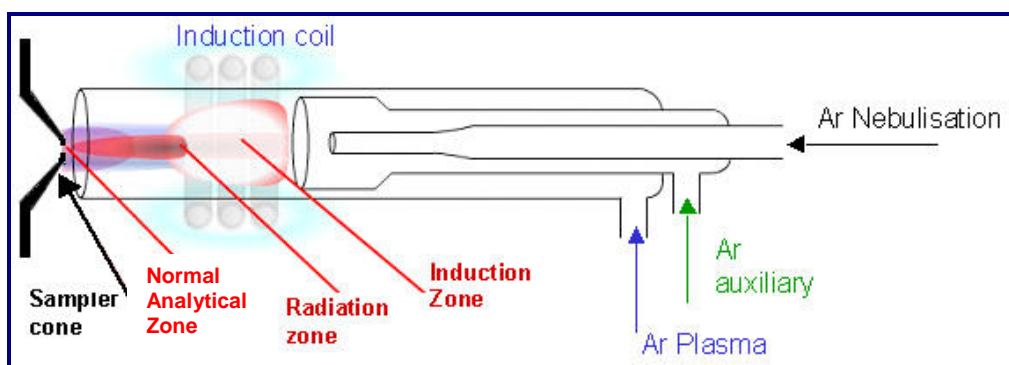


Fig. 4 Schema illustrativo della generazione del plasma nella torcia.

## 2.2 Introduzione e ionizzazione del campione

Per condurre analisi in ICP-MS è necessario che il campione introdotto nel tubo iniettore della torcia sia sottoforma di gas, di vapore, di aerosol fine o di particelle fini. Qualsiasi metodo di introduzione venga scelto (*laser ablation* di campioni solidi, nebulizzazione di soluzioni, generazione di idruri o di ossidi volatili con l'ausilio di specifici kit di reazione), lo scopo ultimo è sempre quello di produrre ioni che potranno essere analizzati dallo spettrometro di massa.

Per condurre le nostre analisi, si è scelto di mineralizzare i campioni di roccia per mezzo di una digestione acida (vedi cap. 4). Le soluzioni ottenute sono state introdotte nel Varian ICP-MS con l'ausilio di una pompa peristaltica (Fig. 5), e ridotte in aerosol da un nebulizzatore di tipo concentrico (Fig. 6).

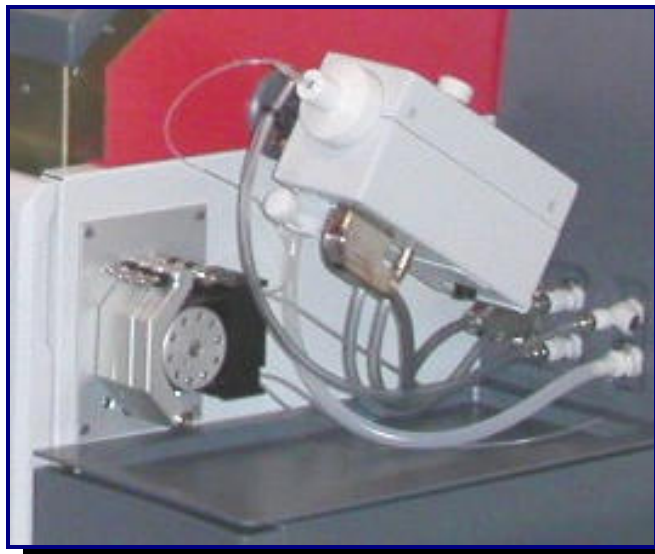


Fig. 5 Sistema di introduzione del campione del Varian ICP-MS.



Fig. 6 Nebulizzatore concentrico inserito nella *spray chamber*.

Visto il piccolissimo diametro del nebulizzatore, le soluzioni-campioni sono state filtrate prima di essere analizzate. Inoltre, per evitare la formazione di precipitati dovuta all'evaporazione e al raffreddamento del campione durante la nebulizzazione, le soluzioni sono state diluite affinché la loro percentuale di solidi disciolti (TDS%) fosse  $<0,2\%$ .

Dal campione nebulizzato, vengono rimosse le gocce con diametro maggiore di  $810\ \mu\text{m}$  con l'ausilio di una *spray chamber* (Fig. 7), dentro la quale tali gocce non riuscendo a rimanere in

sospensione nel flusso, colpiscono le pareti e vengono drenate via attraverso tubi di spurgo collegati alla pompa peristaltica.

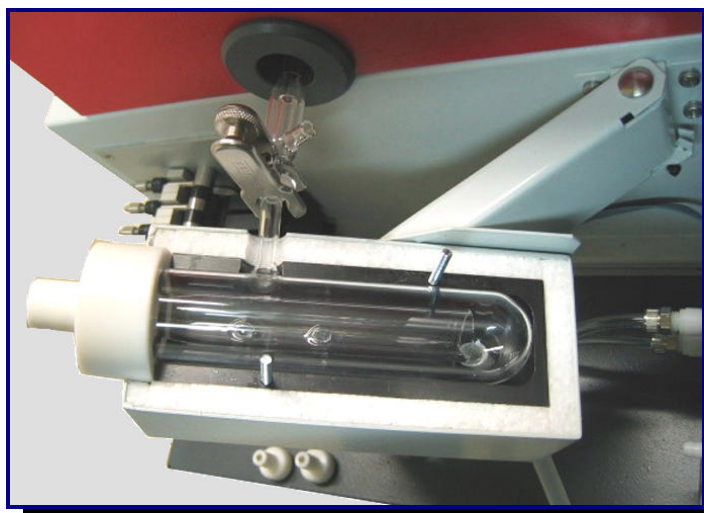


Fig. 7 Spray chamber del Varian ICP-MS.

Alla fine, solo 1% del campione inizialmente introdotto arriverà al plasma, trasportato dal *nebuliser gas flow* (circa 1 L/min) sottoforma di aerosol fine; e ivi volatilizzato, dissociato, atomizzato ed ionizzato (Fig. 8).

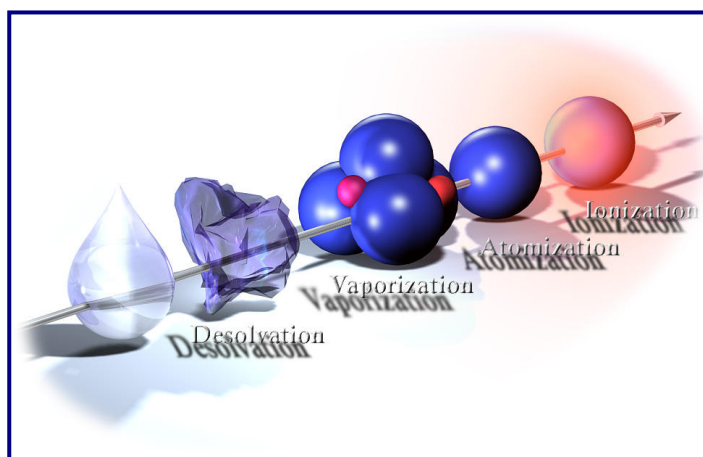


Fig. 8 Processo di ionizzazione del campione nel plasma.

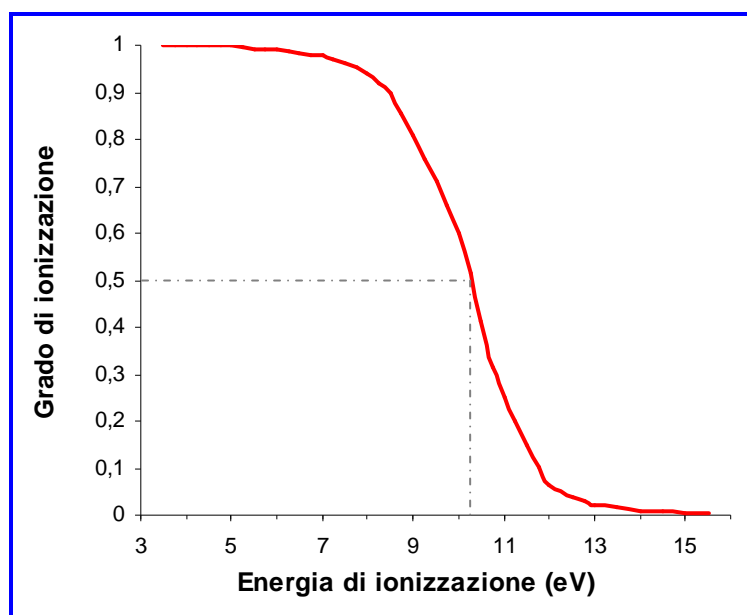
Il grado di ionizzazione del campione dipende dall'energia di ionizzazione degli elementi che lo compongono. In un ambiente come il plasma, caratterizzato da una temperatura media di 7500 K e da un'alta densità di elettroni ( $n_e = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ), tale energia di ionizzazione appare piuttosto stabile lungo tutta la tabella periodica (Tab. 1). Alcuni elementi particolarmente ionizzabili come gli alcalini e le terre rare possono dare facilmente origine a ioni con doppia carica positiva (Tab. 2); mentre i gas nobili, gli alogeni e i non metalli, avendo un'alta energia di ionizzazione (superiore a 10 eV), mostrano un grado di ionizzazione inferiore al 50% (Fig. 9).

100 % - 90 %		80 % - 50 %				50 % - 30 %				< 10 %							
H														He			
Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Tab. 1 Grado di ionizzazione % degli elementi nel plasma (modificato da Houk, 1986).

Energia di ionizzazione (eV)	M <sup>+</sup>	M <sup>2+</sup>
< 7	Li, Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, In, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Tl, Ra, Ac, Th, U	
7-8	Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Mo, Tc, Ru, Rh, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Re, Pb, Bi	
8-9	B, Si, Pd, Cd, Os, Ir, Pt, Po	
9-10	Be, Zn, As, Se, Te, Au	
10-11	P, S, I, Hg, Rn	Ba, Ce, Pr, Nd, Ra
11-12	C, Br	Ca, Sr, La, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er
12-13	Xe	Sc, Y, Gd, Tm, Yb, Th, U, Ac
13-14	H, O, Cl, Kr	Ti, Zr, Lu
14-15	N	V, Nb, Hf
15-16	Ar	Mg, Mn, Ge, Pb
> 16	He, F, Ne	tutti gli altri elementi

**Tab. 2** Energia di ionizzazione degli elementi relativa alla prima (M<sup>+</sup>) e alla seconda (M<sup>2+</sup>) ionizzazione (Gray, 1989a).



**Fig. 9** Grado di ionizzazione degli elementi (M<sup>+</sup>) nel plasma vs energia di ionizzazione (modificato da Gray, 1989a).

## 2.3 Trasporto degli ioni dal plasma allo spettrometro di massa

### 2.3.1 Interfaccia

Il plasma è una sorgente in grado di fornire una vasta popolazione di ioni dagli elementi presenti anche solo come tracce nei campioni. Tuttavia, per garantire un'alta sensibilità dell'ICP-MS occorre un'interfaccia adeguata al trasferimento degli ioni dal plasma all'analizzatore (*mass analyser*), senza che avvengano significanti distorsioni delle loro abbondanze relative. I principali ostacoli incontrati nel realizzare un'interfaccia efficiente sono stati legati all'elevata temperatura e alla pressione atmosferica che caratterizzano il plasma utilizzato come sorgente negli ICP-MS.

L'interfaccia montata nel Varian ICP-MS prevede che il plasma, una volta fuoriuscito dalla torcia, passi attraverso l'orifizio (di circa 1 mm di diametro) di un cono di nichel (*sampling cone*) raffreddato (Fig. 10 A), arrivando ad un sistema di vuoto prodotto meccanicamente. Qui si forma un flusso che viaggia a velocità supersonica, la cui porzione centrale raggiunge un altro orifizio, quello dello *skimmer*. (Fig. 10 B), in soli pochi microsecondi (Fig. 11).

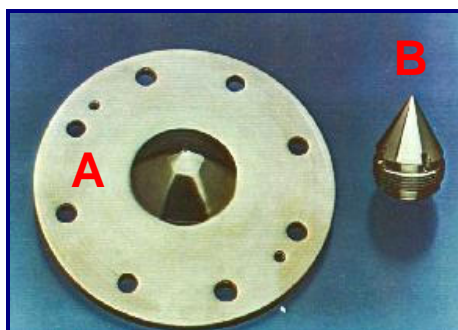
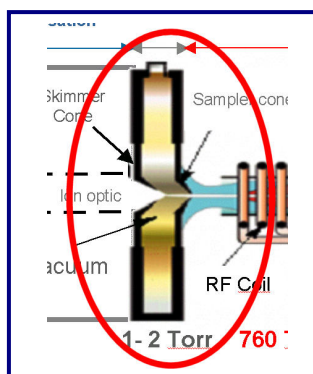


Fig. 10 Interfaccia dell'ICP-MS: *Sampling cone* (A) *Skimmer* (B).





**Fig. 11** Schema del trasferimento di ioni dal plasma alle lenti ioniche (*ion optic*) attraverso l'interfaccia.

In questo viaggio dal plasma allo *skimmer*, la popolazione di ioni formati nel plasma resta sostanzialmente inalterata in natura ed abbondanza relativa, visto la mancanza di collisioni tra ioni ed elettroni e la breve durata del processo di estrazione ( $3 \mu\text{s}$ ) (Douglas and Franch, 1988).

Per mantenere efficiente l'interfaccia del nostro ICP-MS, periodicamente viene rimossa la patina di ossidi (*boundary layer*) che viene a formarsi sulla superficie del cono e dello *skimmer* per effetto del raffreddamento del plasma che viene a contatto con queste parti metalliche. Inoltre, vengono introdotte soluzioni aventi i) acidità  $< 1\%$ , per diminuire l'usura del metallo (Ni) di cui sono costruiti i coni, e ii) TSD%  $< 0,2\%$ , per evitare la formazione di precipitati in corrispondenza degli orifizi.

### 2.3.2 Lenti e specchi ionici

Per ottenere un buon rapporto segnale/rumore è necessario che dal fascio di ioni uscenti dallo *skimmer*, siano selezionati e convogliati al *mass analyser* solo gli ioni positivi. Questa funzione è assolta dalle tre lenti ioniche (*extration lens*), da un *corner* e da uno

specchio ionico (*ion mirror*), ai quali sono applicati adeguati potenziali (V).

La sensibilità dell'ICP-MS è legata alla capacità delle *extration lens* (1, 2 e 3) di focalizzare il fascio di ioni, che a sua volta dipende dalla curvatura delle linee equipotenziali che si vengono a formare tra due lenti successive e dunque dalla loro differenza di potenziale (*DV*). Tuttavia, a parità di *DV*, l'energia cinetica e la traiettoria seguita dagli ioni nell'attraversamento delle lenti, varia al variare della loro massa caratteristica (*m/z*); dunque, nella scelta dei potenziali da applicare durante un'analisi multielementare, bisogna tener conto di questa diversità di comportamento tra ioni aventi masse molto differenti tra loro.

L'interfaccia e le *extration lens* 1 e 2 possono essere separati dal resto dell'ICP-MS, grazie ad un'apposita valvola, detta *gate valve* (Fig. 12), così facendo si riesce a proteggere lo spettrometro di massa da eventuali rischi di contaminazione.

Ultimamente la Varian ha introdotto delle innovazioni tecnologiche che hanno portato ad un aumento della sensibilità ed ad una riduzione del rumore di fondo (*background* strumentale) del proprio ICP-MS (Elliot et al., 2004). I bassi *detection limit* che caratterizzano il nostro ICP-MS sono, infatti, il risultato dell'impiego di un particolare ed innovativo specchio ionico (*ion mirror*) (Fig. 12). I potenziali elettrici applicati ai quattro elettrodi del *mirror* creano un campo elettrostatico parabolico che riflette e devia di 90° gli ioni focalizzati dalle *extration lens*, mentre le particelle neutre ed i fotoni oltrepassano indisturbati il *mirror*, finendo aspirati da una pompa turbomelecolare (Fig. 13). Il fascio di ioni deviato verrà infine, focalizzato, da un'altra lente (*corner*) sul *entrance plate* del *mass analyser*, orientato perpendicolarmente al plasma.

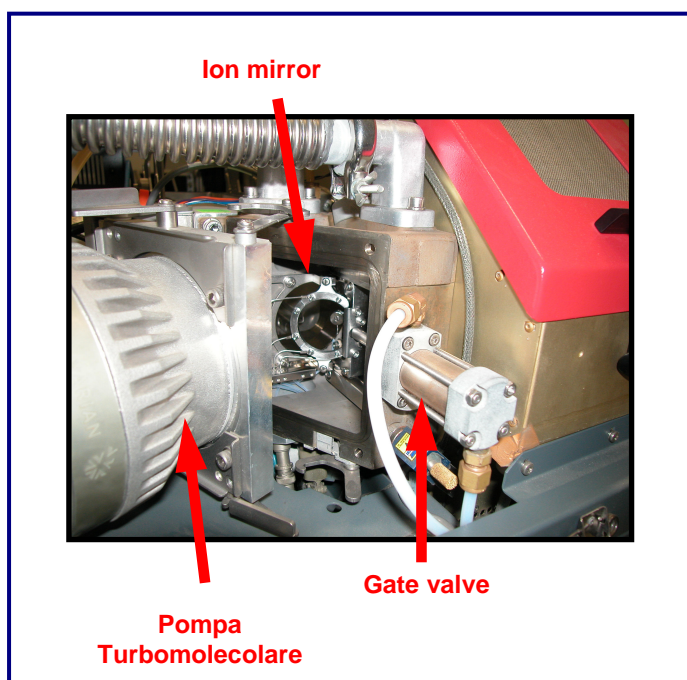


Fig. 12 Ion mirror del Varian ICP-MS.

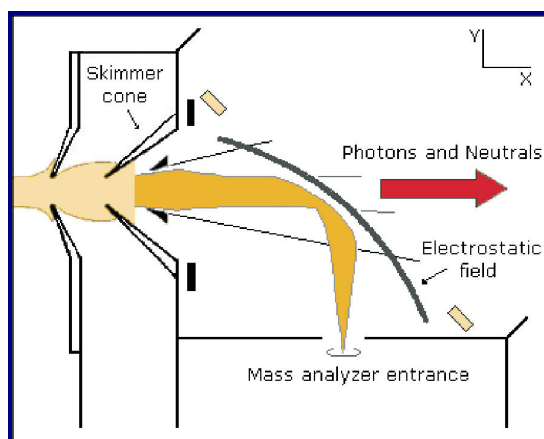
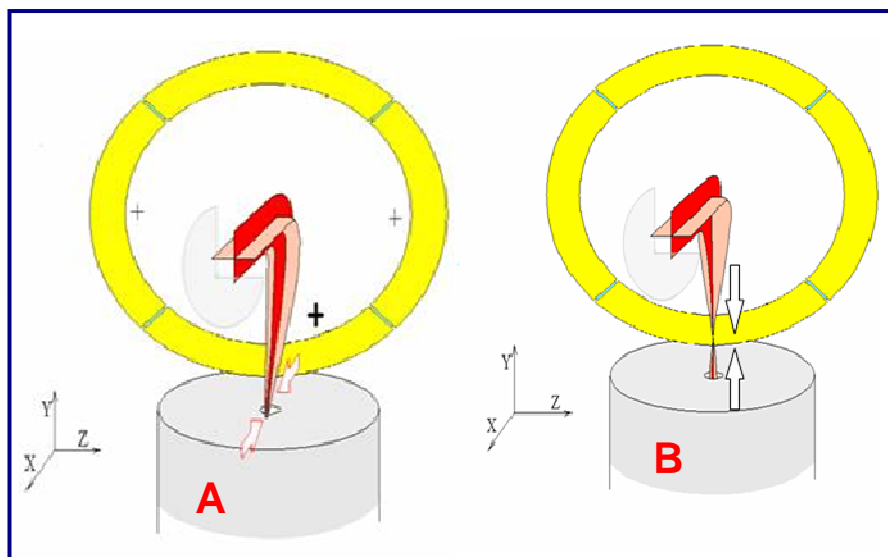


Fig. 13 Deviazione del fascio di ioni (in giallo) operato dall'ion mirror.

Variando i potenziali elettrici applicati alle lenti e allo specchio ionico, varia la sensibilità complessiva dello strumento, perché varia la focalizzazione del fascio di ioni al *mass analyser*. Il Varian ICP-MS è particolarmente versatile. Scegliendo voltaggi appropriati è possibile lavorare in due modalità differenti: i) *normal sensitivity*, per la determinazione di elementi con concentrazione  $>1 \mu\text{g/Kg}$  e per le

analisi di matrici pesanti, ii) *high sensitivity* per la determinazione di elementi con concentrazioni da 1  $\mu\text{g/Kg}$  sino a qualche  $\text{ng/Kg}$ . Anche da questo punto di vista, l'introduzione del *mirror* accoppiato con il *corner*, è stata innovativa, permettendo di raggiungere un'elevata sensibilità senza aumentare l'incidenza delle interferenze. Infatti, variando i  $V$  ad essi applicati, cambia la posizione del punto di focalizzazione del fascio di ioni all'ingresso del *entrance plate* (Fig. 14).



**Fig. 14** Focalizzazione del fascio di ioni sulla *Entrance plate* in modalità *high sensitivity* (A) e *normal sensitivity* (B).

## 2.4 Spettrometro di massa

Le lenti ioniche non producono nessuna significativa separazione tra ioni aventi differente  $m/z$ , questa funzione è assolta da un quadrupolo (Fig. 15).

Esso è costituito da quattro cilindri metallici (*rods*) disposti parallelamente e simmetricamente rispetto ad un asse centrale (Fig. 16). I due *rods* opposti sono collegati tra loro, e a ciascuna coppia è applicato un voltaggio d'uguale intensità, ma di segno opposto.

La traiettoria seguita dagli ioni all'interno dei *rods* dipende dalla loro massa caratteristica ( $m/z$ ), dai voltaggi applicati al quadrupolo e da parametri fissi legati alla geometria (per es. la lunghezza del raggio inscritto tra i *rods*).

Ad ogni voltaggio applicato al quadrupolo solo gli ioni con una determinata massa  $m$  e quelli ricadenti nell'intervallo compreso tra  $m+i$  e  $m-i$  (dove  $i$  è tanto più piccolo quanto migliore è la risoluzione dello strumento) attraversano i *rods*, giungendo al *detector*. Gli ioni con massa maggiore e minore rispetto a questo intervallo saranno deviati fuori dal quadrupolo, rispettivamente dall'una e dall'altra coppia di *rods*.

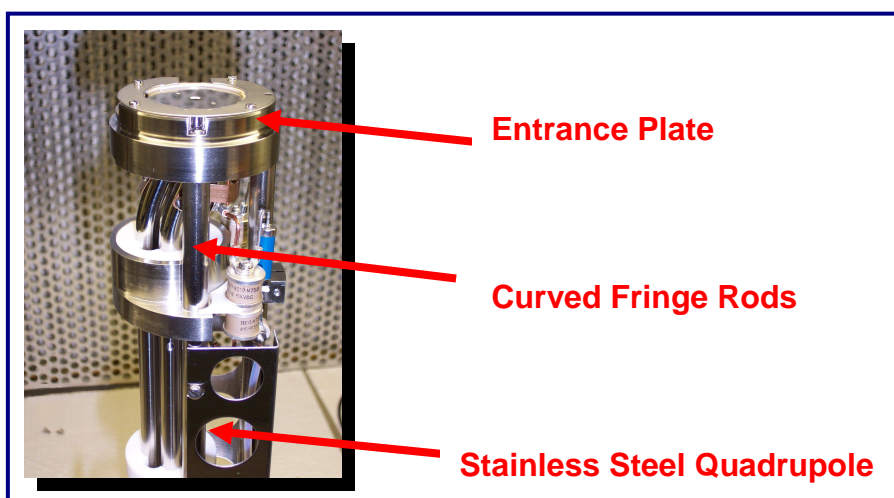


Fig. 15 Parti costituenti il *mass analyser*.

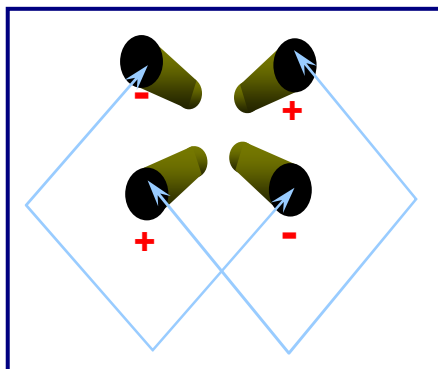


Fig. 16 Disposizione dei *rods* del *mass analyser*.

Nel Varian ICP-MS è montato un *detector* elettromoltiplicatore ETP AF250 costituito da tre sezioni: la prima converte gli ioni in elettroni misurabili, la seconda attenua in maniera dinamica le intensità di segnale elevato, l'ultima amplifica e misura il segnale risultante (Fig. 17) (Elliot et al., 2004). Queste caratteristiche conferiscono al *detector* un'elevata durata nel tempo ed un esteso *range* dinamico di lavoro (da ppt a centinaia di ppm).

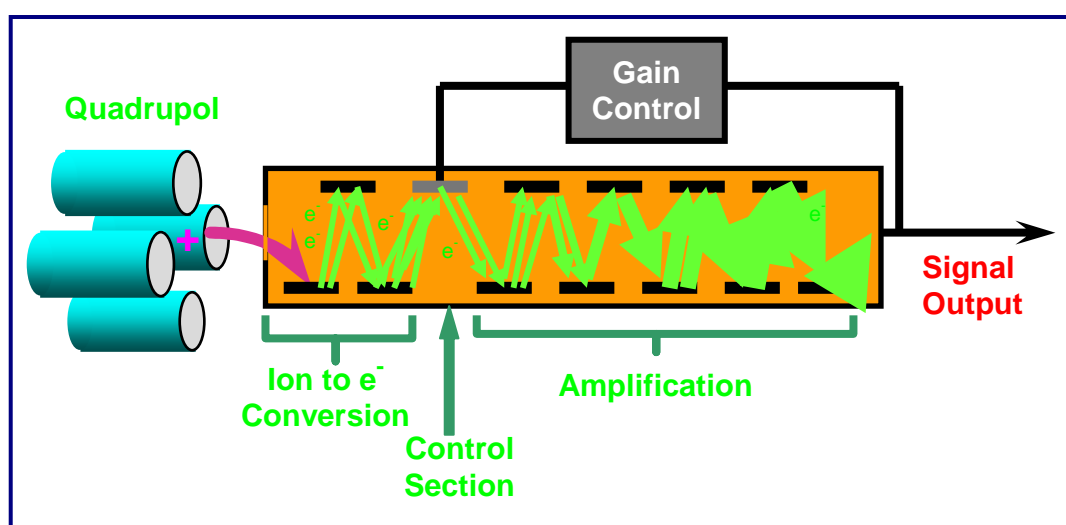


Fig. 17 Percorso degli ioni dal quadrupolo al *detector* del tipo ETP AF 250.

### **3. PROBLEMATICA DELLE INTERFERENZE IN ICP-MS**

Con l'ausilio di un ICP-MS è possibile determinare simultaneamente la concentrazione di elementi presenti come tracce ed ultratracce in svariate matrici. Per sfruttare al massimo la grande sensibilità, precisione e versatilità dello strumento è però necessario effettuare uno studio delle possibili interferenze che possono inficiare la lettura degli isotopi investigati.

Tali interferenze possono essere divise in due gruppi:

- a) interferenze spettroscopiche ovvero isobariche, dovute alla sovrapposizione dei picchi relativi a specie ioniche differenti, ma aventi lo stesso rapporto  $m/z$ ;
- b) interferenze non spettroscopiche, fisiche e chimiche, legate alle caratteristiche intrinseche del campione.

#### **3.1 Interferenze spettroscopiche**

##### **3.1.1 Interferenze isobariche isotopo-isotopo**

Le interferenze isobariche isotopo-isotopo sono dovute ad isotopi avanti la stessa massa caratteristica, ma appartenenti ad elementi diversi (per esempio:  $^{204}\text{Hg}$  e  $^{204}\text{Pb}$ ). Esse sono riscontrabili per valori  $m/z > 36$ , e fra le interferenze spettroscopiche sono le più prevedibili e più facilmente risolvibili.

Nelle nostre analisi abbiamo cercato di selezionare isotopi non interessati da significative sovrapposizioni isobariche. Quando ciò non è stato possibile (perché tutti gli isotopi dell'elemento di interesse erano affetti da rilevanti interferenze, o causa della scarsa abbondanza relativa degli isotopi liberi da *overlap*), si sono operate le correzioni del dato sovrastimato.

Il software in dotazione al Varian ICP-MS sottrae automaticamente dai picchi relativi agli isotopi di interesse gli eventuali picchi interferenti. L'intensità di quest'ultimi è calcolata seconda la seguente formula:

$$I_m = I_n \times [a_{(m)} / a_{(n)}]$$

dove:

$I_m$  è l'intensità del picco dell'interferente avente massa ( $m$ )

$I_n$  è l'intensità del picco di un isotopo dell'interferente avente massa ( $n$ )

$[a_m / a_n]$  è il rapporto tra le abbondanze relative tra questi due isotopi

Ovviamente, utilizzando un plasma ad argon, l'unica interferenza isobarica isotopo-isotopo impossibile da correggere è quella dovuta all' $^{40}\text{Ar}$ , che saturando il *detector* rende impossibile la determinazione degli isotopi aventi  $m/z = 40$  (per esempio  $^{40}\text{Ca}$ ). In tutti gli altri casi, la correzione risulta di facile applicazione a patto che il picco relativo all'isotopo dell'interferenza avente massa  $n$  non sia interessato a sua volta da altre interferenze.

### **3.1.2 Interferenze isobariche poliatomiche**

Le interferenze poliatomiche sono più difficili da prevedere e correggere rispetto a quelle di tipo isotopo-isotopo. Esse sono dovute alla formazione di ioni poliatomici la cui massa caratteristica coincide con quella dell'isotopo da analizzare (ad esempio lo ione  $\text{ArO}^+$  si sovrappone all'isotopo  $^{56}\text{Fe}$ ).

Tali ioni si formano durante l'espansione che il fascio subisce passando attraverso l'interfaccia. Essi risultano dalla combinazione di due o più specie atomiche presenti nel gas del plasma (nel nostro



caso Ar) e nei solventi ed acidi usati per la preparazione dei campioni (nel nostro caso: H, N, Cl, F, B ed O).

Le interferenze poliatomiche interessano l'intero spettro di massa, tuttavia, le più severe sono quelle che si registrano durante la scansione delle masse < 82, dovute principalmente a:  $\text{ArCl}^+$ ,  $\text{ArO}^+$ ,  $\text{ClO}^+$ . La loro gravità dipende dalle caratteristiche intrinseche allo strumento (per es. dalla geometria del sistema di estrazione), dai parametri operativi selezionati (per es. dalla velocità del *nebuliser gas flow*) e dalle matrici del campione introdotto (Gray and Williams, 1987b).

In generale per minimizzazione l'incidenza è buona norma mantenere la temperatura della *spray chamber* a 3°C permettendo così la condensazione di buona parte del solvente, principale responsabile della formazione di specie poliatomiche nel plasma (Williams, 1989).

Con l'esperienza maturata nell'analisi di metalli e REEs in matrici complesse come quelle delle rocce vulcaniche mineralizzate, abbiamo potuto sperimentare che un riferimento di grande importanza per valutare l'entità delle interferenze è quello dello studio dei bianchi di preparazione nell'intervallo di massa scelto per la scansione. Infatti, elevati valori di concentrazione degli elementi nel bianco possono essere attribuiti all'effetto di interferenze poliatomiche. Sottraendo tali valori, alle concentrazioni rilevate nel campione, è possibile correggere i dati dall'effetto additivo dovuto alle specie interferenti. Tuttavia questo tipo di correzione non risulta essere sempre preciso, essendo gli ioni poliatomici specie chimiche altamente instabili e caratterizzate da una cinetica di formazione non costante.

Un'altra operazione che permette di individuare gli effetti additivi dovuti alle interferenze, consiste nel calcolare il rapporto tra le



concentrazioni degli isotopi di uno stesso elemento, verificando che il risultato corrisponda alle abbondanze relative presenti in natura.

Nelle nostre analisi la sottrazione dei bianchi di preparazione per la correzione delle potenziali interferenze poliatomiche che è stata applicata, con buoni risultati, per la determinazione dei contenuti di Zn, Sm, Eu, Gd e Ho (Tab. 3).

Elementi	Abbondanza isotopica relativa	Potenziali interferenze	Accuratezza (%)
Zr	<sup>90</sup> Zr 51.45 %	<b>ArCr-ArFe-ArTi-ArV-MnCl-CrCl-AsN</b>	-7,5
	<sup>91</sup> Zr 11.22 %	ArCr-ArMn-ArV-AsO-FeCl-CrCl	
	<sup>92</sup> Zr 17.15 %	ArFe-ArCr-AsO-ZrH-FeCl-MnCl-AsOH	
	<sup>94</sup> Zr 17.38 %	ArFe-ArCr-ArNi-AsF-NbH-Co-Cl-FeCl-AsOH	
	<sup>96</sup> Zr 2.8 %	ArFe-ArNi-NiCl-CoCl	
Sm	<sup>144</sup> Sm 3.1 %	BaN-NdH-CdAr	-0,6
	<b><sup>147</sup>Sm 15 %</b>	<b>CsN-NdH-CdCl-BaOH-CdAr-BaO</b>	
	<sup>148</sup> Sm 11.3 %	BaO-CsN-BaN-BaOH-CdAr-CdCl	
	<sup>149</sup> Sm 13.8 %	CsO-BaN-BaF-NdH-CdCl-BaOH	
	<sup>150</sup> Sm 7.4 %	BaO-CsO-BaN-CsOH-BaOH-CeN-CdAr-CdCl	
	<sup>152</sup> Sm 26.7 %	BaO-CeO-BaN-CsOH-BaOH-CsF-LaN-CeN-CdAr-CsOH	
Eu	<sup>151</sup> Eu 47.8 %	BaO-CsO-BaN-CsOH-BaF-NdH-CdAr-CdCl-BaOH-CeN	-3
	<b><sup>153</sup>Eu 52.2 %</b>	<b>BaO-BaN-BaOH-BaF-LaN-CdAr-CdCl-CeN-CeO</b>	
Gd	<sup>152</sup> Gd 0.2 %	BaO-CeO-BaN-CsOH-BaOH-CsF-LaN-CeN-CdAr-CsOH	-6,2
	<sup>154</sup> Gd 2.18 %	BaO-CeO-LaO-BaOH-BaF-CeN-CdAr-LaN-CeOH	
	<sup>155</sup> Gd 14.8 %	LaO-BaO-BaOH-BaF-CeF-LaOH-CeOH-CeN-CeO	
	<sup>156</sup> Gd 20.47 %	CeO-BaO-LaO-BaOH-BaF-CeN-NdN-CdAr-LaOH-CeOH	
	<b><sup>157</sup>Gd 15.65 %</b>	<b>CeO-LaO-BaOH-BF-LaF-CeF-NdN-CeOH-CeN-LaOH-CeOH</b>	
	<sup>158</sup> Gd 24.84 %	NdO-CeO-BaOH-LaF-NdO-NdN-LaOH-CeOH	
Ho	<sup>160</sup> Gd 21.86 %	NdO-CeO-NdN-NdOH-CeOH	-4,9
	<b><sup>165</sup>Ho 100 %</b>	<b>BaCl-NdF-NdOH-NdN-NdO</b>	

**Tab. 3** Isotopi e relative potenziali interferenze poliatomiche. In grassetto sono evidenziati gli isotopi per i quali è stata operata la sottrazione dei bianchi di preparazione per la correzione delle interferenze poliatomiche.

### 3.1.3 Ossidi refrattari

Gli ossidi refrattari ( $MO^+$ ,  $MO_2^+$ ,  $MO_3^+$ ) si formano per incompleta dissociazione della matrice del campione o per processi di ricombinazione che avvengono nel plasma.

Gli elementi che sono maggiormente interessati sono quelli che tendono a formare con l'ossigeno legami particolarmente forti come: Ti, Zr, Ce e Si.

I rapporti (MO/M) sono generalmente minimizzati scegliendo una velocità del *nebuliser gas flow* bassa ( $\leq 0.8$  l/min). Infatti, minore è la portata del campione al plasma, i) minore sarà l'effetto di raffreddamento dovuto alla dissociazione delle molecole del solvente, ii) minore sarà l'apporto di ossigeno presente nel vapore acqueo e nelle gocce di aerosol, e iii) maggiore sarà il tempo di residenza del campione; tutti fattori che contribuiscono ad una migliore dissociazione anche degli ossidi più refrattari.

Tuttavia, per quantificare l'interferenza dovuta all'ossido refrattario di uno specifico elemento, è possibile analizzare una soluzione contenente solo quell'elemento, e calcolare il rapporto % tra il segnale in corrispondenza della massa  $m$  dell'elemento e quello in corrispondenza della massa  $m+16$  del suo ossido.

Nelle nostre analisi, per minimizzare le interferenze dovute alla presenza di ossidi, sono stati opportunamente scelti i parametri operativi relativi al plasma (Fig. 29) basandosi sull'analisi di una *tune solution* contenente Ce, un elemento che facilmente forma legami forti con l'ossigeno. In particolare si è scelto una combinazione tra velocità dei flussi di Ar, potenza del generatore RF e distanza torcia-interfaccia, tale da mantenere basso (1%-3%) il rapporto CeO/Ce misurato nella *tune solution*, garantendo così per tutti gli elementi una % di ossidi inferiore o al massimo uguale al 3%

### 3.1.4 Ioni con doppia carica

Nel plasma la maggior parte degli ioni prodotti nel plasma è a singola carica. Solo gli elementi aventi una energia di seconda ionizzazione più bassa di quella di prima ionizzazione dell'Ar (16 eV) contribuiscono in modo significativo alla produzione di ioni  $2^+$ . Tra questi elementi ricordiamo gli alcalino terrosi, le terre rare ed alcuni dei metalli di transizione (Tab. 2).

I problemi legati alla formazione delle doppie cariche sono di due tipi differenti: 1) una sotto stima della concentrazione dell'analita d'interesse, che è calcolata in corrispondenza del picco  $m/z$  con  $z=1$ , 2) una interferenza di tipo additivo sull'isotopo avente massa  $n = m/z$  con  $z=2$ .

Per limitare le interferenze dovute alle doppie cariche, è importante non applicare al plasma potenziali elevati e non utilizzare basse velocità per il *nebuliser gas flow* (Fig. 29), perché in entrambi i casi si registrerebbe un aumento della capacità di ionizzazione del plasma. Introducendo una *tune solution* contenente Ba, elemento caratterizzato da una bassa energia di ionizzazione, è possibile assicurarsi che le condizioni del Plasma siano tali da minimizzare l'incidenza delle doppie cariche, verificando che il rapporto  $Ba^{++}/Ba^+$  sia inferiore al 3%.

### 3.2 Interferenze non spettroscopiche

Le interferenze non spettroscopiche sono dovute alle caratteristiche chimiche e fisiche delle matrici dei campioni da analizzare.

Per esempio, alte percentuali di TSD nelle soluzioni introdotte all'ICP-MS, possono portare alla formazione di precipitati in corrispondenza dell'orifizio dei coni, causando il cambiamento della

loro geometria o addirittura la loro occlusione. Questo si traduce in una perdita di precisione, sensibilità e riproducibilità dello strumento.

Nella conduzione delle nostre analisi per prevenire tali effetti, le soluzioni prima di essere introdotte allo strumento sono state opportunamente diluite, in modo tale che la loro TDS% fosse  $< 0,2\%$ . La diluizione dei campioni è altresì fondamentale per la diminuzione dell'effetto memoria.

Differenze nelle caratteristiche fisiche (viscosità e densità) tra i campioni e gli standard di calibrazione comportano una diversa risposta nelle fasi di aspirazione, trasporto e nebulizzazione.

Le differenze chimiche determinano invece cambiamenti nella composizione e nel flusso del fascio di ioni che attraversa l'interfaccia. In particolare gli ioni con massa e grado di ionizzazione minore subiscono in maniera più rilevante "l'effetto matrice" e tale effetto è tanto maggiore, quanto maggiore è la massa e il grado di ionizzazione degli elementi costituenti la matrice (Gregoire, 1987a).

Per minimizzare tali effetti è importante che standard e campioni siano i più simili possibili come composizione chimica della matrice e percentuale di acidi presenti. Quando questo non è possibile, per valutare l'entità dell'interferenza si può utilizzare un *internal standard* (Thompson and Houk, 1987).

Nella metodica analitica messa appunto dagli autori, che prevede l'analisi simultanea di circa venti elementi aventi massa ed energia di ionizzazione molto differente, la risposta dell'*internal standard* (una soluzione di 1 o 5 ppb di Rh e Re) è stata utilizzata solo per fornire un'indicazione di massima sulla stabilità dello strumento e sull'effetto matrice. Infatti, solo per pochi analiti (per esempio U, Th) risulta lecito ipotizzare una risposta simile a quella mostrata dagli elementi utilizzati come *internal standard*.

In generale, nelle nostre analisi l'effetto matrice è stato riscontrato limitatamente alla determinazione degli elementi di massa



minore o con bassa energia di ionizzazione (Be, La e Ho). In questi casi si è eseguita una correzione sulla base delle % di recupero di *spike* eseguiti sulle soluzioni da analizzare, e quando l'effetto matrice ha interessato un numero consistente di analiti di interesse si è preferito utilizzare il metodo della *standard addition* per la costruzione della curva di calibrazione.

## **4. PROCEDURE DI PREPARAZIONE PER CAMPIONI DI ROCCE VULCANICHE**

Per poter determinare le concentrazioni degli elementi presenti in una roccia attraverso l'utilizzo della tecnica di spettrometria di massa a plasma indotto (ICP-MS), occorre che il campione venga prima ridotto in una soluzione acquosa, per poter essere introdotto nello strumento.

Tale soluzione deve presentare le seguenti caratteristiche:

- ✓ deve contenere e mantenere in soluzione tutti gli elementi presenti nella matrice solida vulcanica di partenza, con le stesse abbondanze relative;
- ✓ deve contenere tutti gli analiti di interesse ad una concentrazione tale da essere rilevabile dallo strumento;
- ✓ deve fornire il minor numero di interferenze non-spettrali (chimiche-fisiche) e spettrali (isobariche e poliatomiche);
- ✓ deve risultare il meno usurante per la strumentazione.

Nei nostri laboratori a questo scopo è stata utilizzata la tecnica di digestione acida in forno a microonde focalizzate (CEM MARS-5).

### **4.1 Forno a microonde**

Il CEM MARS-5 (Fig. 18) è costruito dalle seguenti principali sezioni: i) un sistema di emanazione di microonde con una potenza massima di 1200 W, ii) una cavità per alloggiamento dei contenitori munita di sistema di aspirazione dei fumi prodotti, iii) un software di programmazione e gestione dei cicli di digestione.

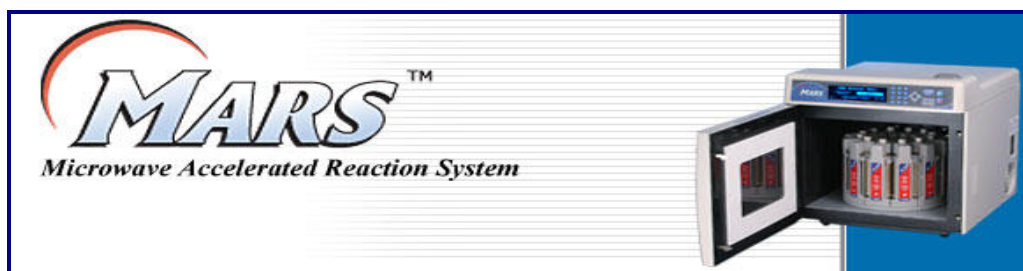


Fig. 18 Forno a microonde CEM-Mars-5.

Questa strumentazione è configurata per la digestione di vari tipi di matrici con l'impiego simultaneo di un numero massimo di 12 contenitori (vessel in Teflon) per volta, alloggiati su di un piatto girevole che assicura una uniforme ripartizione delle microonde (Fig. 19).



Fig. 19 Supporto con 12 vessels

I vessel utilizzati nei nostri cicli di mineralizzazione sono del tipo XP 1500 Plus<sup>TM</sup>, chiusi ermeticamente, resistenti ad alte temperature (sino a 300°C), ad alte pressioni (sino a 1500 PSI), e provvisti di apposite valvole di sfiato (Fig. 20), per prevenire pericolose rotture dei contenitori stessi.

Il forno è corredato inoltre, di un sistema di sensori per il controllo automatico della temperatura e della pressione, monitorate in continuo attraverso sonde inserite all'interno di un apposito vessel di controllo (Fig. 20).



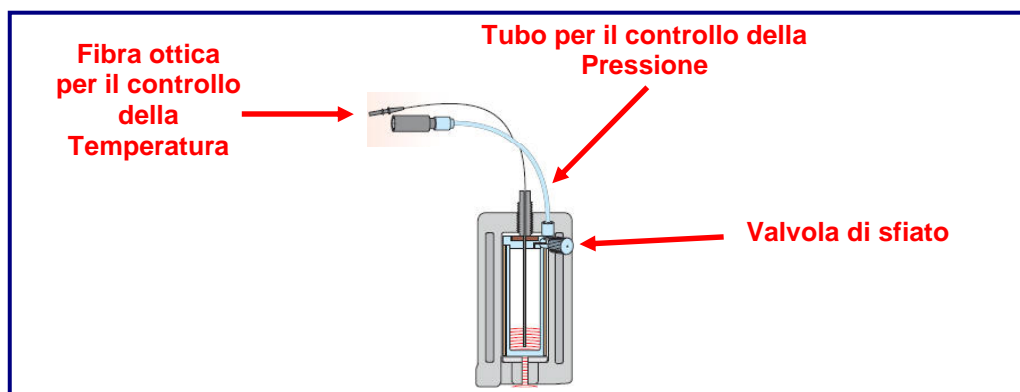


Fig. 20 Vessel XP1500 con sonda di controllo di T e P

L'impiego del forno a microonde permette di raggiungere e mantenere con facilità alti valori di pressione e temperatura, abbattendo i tempi ed i consumi di acido tipici di un attacco a cielo aperto e mantenendo l'efficacia dell'attacco stesso.

L'utilizzo di contenitori chiusi permette di conservare in soluzione anche gli elementi che tendono a formare composti volatili con il Cl ed il F, annulla il rischio di contaminazione dell'esterno e riduce l'emissione di gas acidi nocivi.

Dopo ogni ciclo di mineralizzazione i *vesse/* impiegati vengono ripuliti 3 volte con abbondante acqua Mill-Q (resistività  $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) e lasciati asciugare prima del loro successivo utilizzo; mentre dopo 3-4 cicli vengono lavati con una soluzione di acido nitrico al 35%, utilizzando un apposito programma di riscaldamento in forno a microonde. Dopo il raffreddamento vengono svuotati e sciacquati sempre tre volte con acqua Milli-Q.

#### **4.2 Reagenti utilizzati per l'attacco acido**

La scelta dei reagenti da utilizzare in un processo di digestione acida dipende dal tipo di attacco che si vuole ottenere (totale o parziale), dal tipo di campione che si vuole mineralizzare e dalla strumentazione con cui si svolgeranno le analisi. Un reagente infatti,

può essere efficace e necessario per la digestione di determinate fasi mineralogiche ma al contempo può risultare corrosivo per la strumentazione utilizzata. Per la mineralizzazione dei nostri campioni di rocce prima delle analisi in ICP-MS è stato eseguito un attacco totale in forno a microne scegliendo i seguenti reagenti:

Acido nitrico (HNO<sub>3</sub>): ha un forte potere ossidante ed una notevole capacità di formare sali solubili con la maggior parte degli elementi. Inoltre esso non genera importanti interferenze in ICP-MS, in quanto H, N e O sono specie già presenti nel plasma.

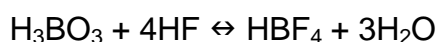
Acido cloridrico (HCl) è un acido forte, con potere riducente in condizioni di alta temperatura e pressione. Queste caratteristiche lo rendono in grado di attaccare ossidi, idrossidi, carbonati e solfati con formazione di composti solubili in acqua. Il suo utilizzo comporta però, la formazione di importanti interferenze poliatomiche come: <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl per l'analisi del <sup>75</sup>As, <sup>37</sup>Cl<sup>14</sup>N per l'analisi <sup>51</sup>V, <sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O e <sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>OH per l'analisi del <sup>52</sup>Cr.

Acido fluoridrico (HF) risponde all'esigenza di portare in soluzione anche le fasi cristalline silicatiche più resistenti secondo la seguente reazione:



E' da notare che un quantitativo eccessivo di questo acido implica la formazione di composti insolubili e mediamente insolubili (ad esempio precipitati di La, Ce, Mg e Th), e di composti volatili che interessano principalmente gli elementi alcalini, ma anche i lantanidi e gli actinidi.

Acido borico (4% H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>): tampona l'HF secondo la seguente reazione:



salvaguardando le parti in vetro dello strumento e stabilizzando i fluoruri in soluzione. L'utilizzo dell'acido borico comporta non solo l'aumento del TSD%, che è causa di un effetto matrice, ma genera anche diverse interferenze poliatomiche (ad esempio:  $^{11}\text{B}^{40}\text{Ar}$  per l'analisi del  $^{51}\text{V}$  e  $^{11}\text{B}^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$  per l'analisi dello  $^{66}\text{Zn}$ ).

#### **4.3 Procedura di digestione acida**

La messa appunto della procedura di mineralizzazione più idonea alla dissoluzione delle rocce vulcaniche è avvenuta tenendo conto delle seguenti esigenze:

- ✓ la miscela di acidi utilizzata deve essere tale (per tipologia e volume) da permettere la TOTALE dissoluzione della roccia, minimizzando i problemi di interferenze durante le analisi e limitando l'usura dello strumento;
- ✓ il quantitativo di campione adoperato deve dipendere dai *DL* previsti dalla procedura analitica e della percentuale massima di solidi disciolti ammessa nelle soluzioni introdotte nell'ICP-MS;
- ✓ il programma di digestione impiegato deve garantire un attacco acido efficiente e sicuro;
- ✓ tutti i reattivi utilizzati devono essere ultrapuri per minimizzare il rischio di contaminazioni.

Per definire le caratteristiche della procedura di mineralizzazione sono state condotte numerose prove su *Reference Standard Material* (RSM) di differente tipologia e composizione (BCR-2 e JR1), variando di volta in volta l'aliquota di campione pesata (da 0,010 a 0,500 gr), la miscela acida utilizzata e i parametri operativi selezionati per il forno a microonde.

Le soluzioni così ottenute sono state analizzate all'ICP-MS per determinare il contenuto in elementi minori ed in traccia di nostro interesse, ed i risultati sono stati confrontati con i relativi valori certificati. La migliore accuratezza è stata riscontrata per i dati relativi ai *References Standard Material* sottoposti alla procedura di mineralizzazione con attacco totale di seguito descritta:

- 1) pesare una aliquota tra 0,050 e 0.100 gr di campione preventivamente essiccato e pestato, con l'ausilio di una bilancia analitica con la precisione di  $\pm 0.0001$  gr;
- 2) porre l'aliquota di campione selezionata in un *vessele*;
- 3) aggiungere 5 ml di acqua Milli-Q al fine di aumentare la solubilità di alcuni minerali e di mitigare eventuali reazioni esotermiche prodotte durante la procedura di mineralizzazione;
- 4) unire 2 ml di *aqua regia* e 2 ml di HF;
- 5) chiudere i *vessels* e sottoporli al programma di mineralizzazione in forno a microonde riportato in tabella 4.

STEP	Potenza (W)	Rampa (min)	Pressione (PSI)	Temperatura (°C)	Durata (min)
1	1200	15	600	150	2
2	1200	3	600	200	45

**Tab. 4** Parametri operativi utilizzati per la procedura di mineralizzazione simultanea in forno a microonde di 12 campioni.

Alla fine del ciclo operativo i *vessels* dovranno essere posti in frigo (alla  $T = - 4^{\circ}\text{C}$  per 10-12 h) per consentire il raffreddamento delle soluzioni acide ottenute dalla digestione dei campioni e preservare così tutti quegli elementi che tendono a formare composti altamente volatili.

Una volta raffreddati, a ciascun campione verranno aggiunti 10 ml di  $H_3BO_3$  al 4% per tamponare l'acido fluoridrico utilizzato nell'attacco e per stabilizzare in soluzione alcuni composti che altrimenti precipiterebbero. Si è osservato che aggiungendo  $H_3BO_3$  a temperatura ambiente nella soluzione si formano dei flocculati, per evitare ciò, si sottopongono i campioni ad un ciclo di riscaldamento in forno a microonde utilizzando il seguente programma:

STEP	Potenza (W)	Rampa (min)	Pressione (PSI)	Temperatura (°C)	Durata (min)
1	1200	12	600	150	3
2	1200	5	600	200	15

**Tab. 5** Parametri operativi utilizzati per la procedura di riscaldamento simultanea in forno a microonde di 12 campioni, dopo l'aggiunta di acido boric.

Dopo la fase di raffreddamento, i campioni sono filtrati e portati a volume di 100 ml in matracci graduati classe A, con acqua MilliQ, e conservati in frigo a  $T=-4^{\circ}C$  sino al momento delle analisi.

Prima di essere introdotte all'ICP-MS le soluzioni, una volta scongelate, sono poste in un bagno ad ultrasuoni termostato alla  $T=60^{\circ}C$  per 20-30', in modo da dissolvere ogni eventuale *cluster*, che potrebbe inficiare la bontà del dato o causare l'otturazione del nebulizzatore.

I campioni infine, saranno diluiti da 10 a 20 volte, in modo da presentare un'acidità  $<1\%$  ed una  $TDS\%<0.2\%$ , parametri compatibili con le esigenze dell'ICP-MS.

## **5. PROCEDURE PER LA CONDUZIONE DI ANALISI IN ICP-MS**



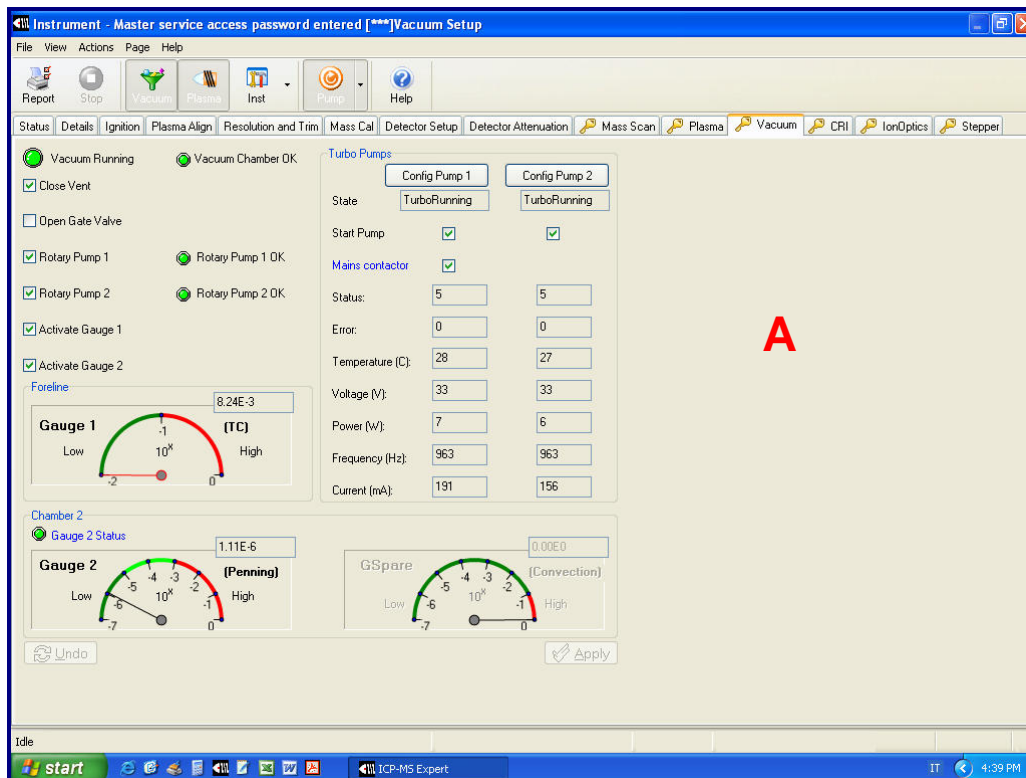
### **5.1 Accensione del Varian ICP-MS**

Il protocollo per l'accensione del Varian ICP-MS consiste nelle seguenti operazioni:

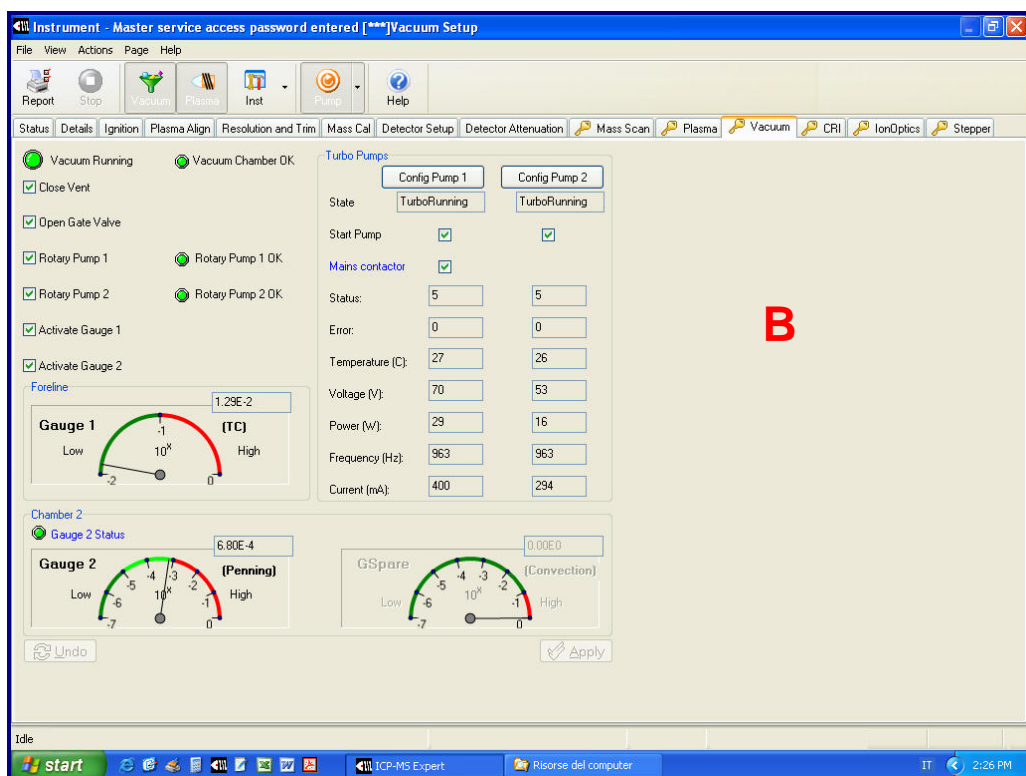
- 1) Posizionamento dell'interruttore dello strumento nella posizione ON,
- 2) Avvio del sistema di aspirazione ed eliminazione dei gas di risulta delle analisi,
- 3) Accensione del refrigeratore per il raffreddamento delle parti metalliche dell'ICP-MS,
- 4) Avvio delle pompe meccaniche e turbomolecolari per il raggiungimento delle condizioni di vuoto previste dalla casa costruttrice (Fig. 21 a, b),
- 5) Accensione del plasma e contemporanea introduzione di una soluzione di *washing* (HNO<sub>3</sub> 1%).

### **5.2 Tuning dello strumento**

Dopo circa 60' dall'accensione, tempo necessario affinché le componenti elettroniche dello strumento e quelle dell'RF si stabilizzino, si può procedere alla verifica e all'ottimizzazione dei parametri strumentali dell'ICP-MS. Tale operazione, detta fase di *tuning*, prevede l'utilizzo di un'apposita *tune solution* (5 µg/l Be, Mg, Ce, Pb, In, Th, Co) e consta delle seguenti fasi: *i) resolution & trim*, *ii) mass calibration*, *iii) plasma align*, *iv) detector setup*, *v) detector attenuation*.



A



B

Fig. 21 Condizioni di vuoto necessarie per il funzionamento del Varian ICP-MS con gate valve chiusa (A) e con gate valve aperta (B).

### 5.2.1 Resolution & Trim e Mass calibration

Resolution & Trim e Mass Calibration sono entrambe necessarie per verificare la capacità del quadrupolo di separare con un'adeguata risoluzione (circa 0,8 amu), le masse corrispondenti agli elementi da analizzare, mantenendo basso il rapporto *signal/noise*.

In particolare la *Resolution & Trim* (Fig. 22), prende in considerazione una massa bassa ( $^9\text{Be}$ ) ed una massa alta ( $^{204}\text{Th}$ ), mentre la *mass calibration* (Fig. 23), che di norma è eseguita dopo la *Resolution & Trim*, lavora anche sulle masse intermedie ( $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{140}\text{Ce}$  e  $^{204}\text{Pb}$ ), verificando la calibrazione del *mass analyzer* sull'intervallo di scansione più ampio possibile.

E' consigliabile eseguire una *Resolution & Trim* ed una *mass calibration* a scadenza mensile, e successivamente ad ogni importante cambiamento dei voltaggi applicati alle lenti ioniche.

Quando tali verifiche hanno dato esiti negativi, si è proceduto con cautela e per tentativi, alla modifica dei valori relativi al *quadrupole controller* (Position and Resolution Calibration Parameters) nella schermata della *Resolution & Trim* (Fig. 22). In questo modo è stato possibile centrare manualmente i picchi in corrispondenza delle loro masse, migliorare la loro risoluzione ed il loro rapporto *signal/noise*.

Tuttavia, in alcuni casi, nonostante ripetuti tentativi, non si è riusciti a superare le suddette verifiche. La causa è stata individuata eseguendo una scansione (*mass scan*) sull'intero intervallo 2-232 amu, utilizzando la *tune solution* 5 ppb ed un bianco (millQ acidificata all'1% con  $\text{HNO}_3$ ). Gli spettri di massa risultanti hanno evidenziato un picco di alta intensità in corrispondenza della massa 10 (Fig. 24), riferibile ad una contaminazione da boro dovuta alla matrice dei nostri campioni. Il  $^{10}\text{B}$ , interferendo pesantemente sulla ricerca del picco  $^9\text{Be}$ , impediva il corretto posizionamento del picco del Berillio durante la *Resolution & Trim*. Il problema è stato risolto ripulendo le



lenti e lo specchio ionico e restringendo la finestra di ricerca dei picchi (scan Window % AMU) al 3% (Fig. 22).

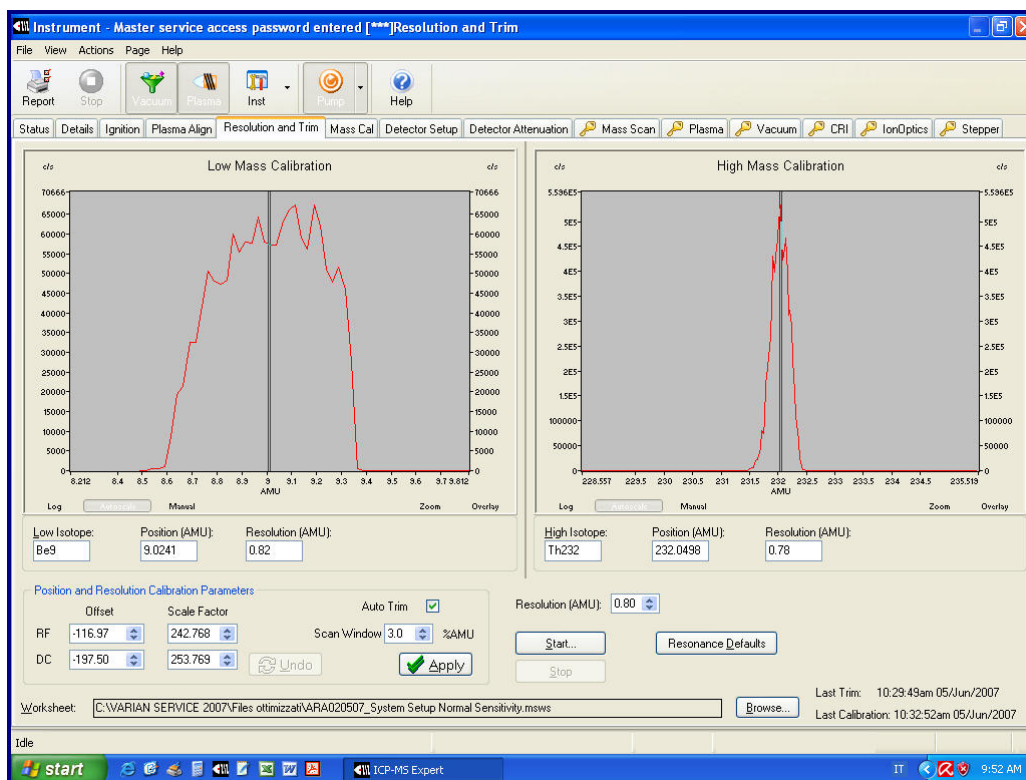


Fig. 22 Schermata del software di gestione del Varian ICP-MS relativa ad una verifica di Resolution & Trim con esito positivo

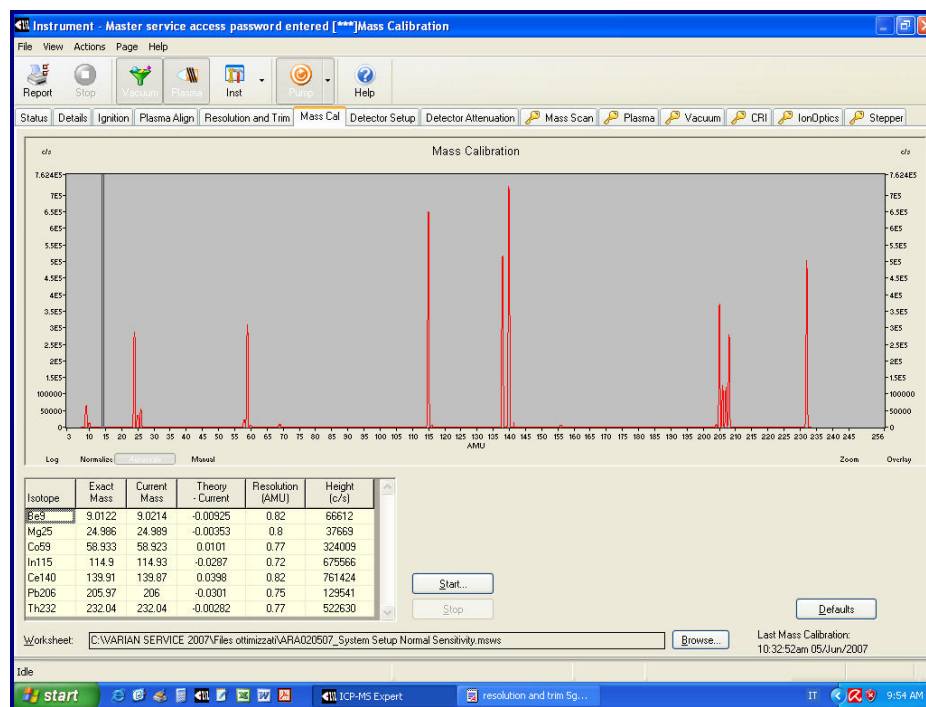


Fig. 23 Schermata del software di gestione del Varian ICP-MS relativa ad una verifica di Mass Calibration con esito positivo

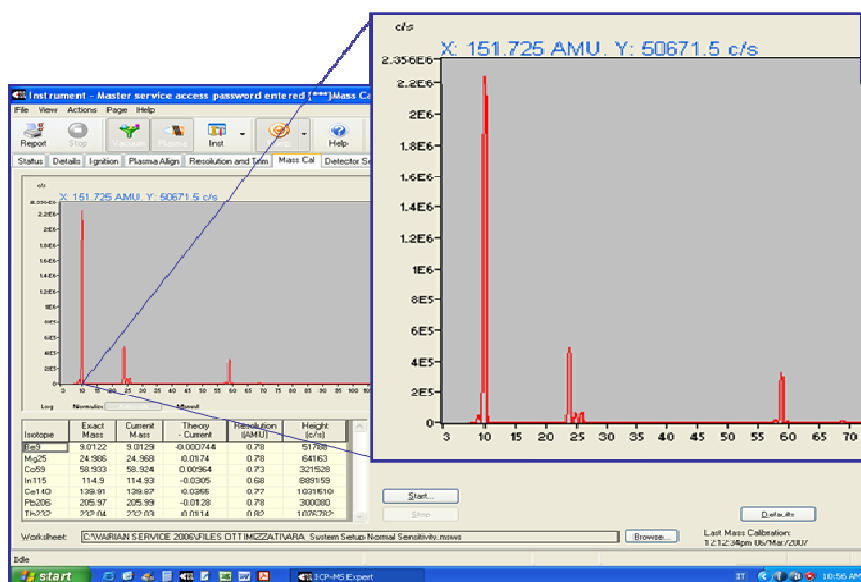


Fig. 24 Mass scan eseguita sull'intervallo 2-322 amu in cui si evidenzia un picco di intensità anomala in corrispondenza della massa 10

### 5.2.2 *Detector Setup e Detector Calibration*

La scelta del voltaggio da applicare al *detector* è di notevole importanza per ottenere un segnale di elevata intensità, senza danneggiare il *detector* stesso.

Il software in dotazione al Varian ICP-MS, permette il settaggio automatico di tale parametro registrando in un grafico le intensità relative del picco dell'In in corrispondenza di diversi voltaggi applicati (generalmente valori compresi tra 1800-3000 V); il voltaggio ottimale sarà quello corrispondente all'asintoto della curva risultante (Fig. 25).

Per sfruttare la capacità del *detector* di ottenere i segnali di elevata intensità (Fig. 5) consentendo di lavorare in un ampio intervallo di concentrazione lungo una stessa sequenza di analisi, bisogna operare una opportuna calibrazione (*detector calibration*), calcolando i fattori di attenuazione: *Normal/Medium* (N/M) e *Medium/High* (M/H), rispettivamente per le analisi di soluzioni con concentrazioni medie (> 5 ppb) ed alte (> 50 ppb).

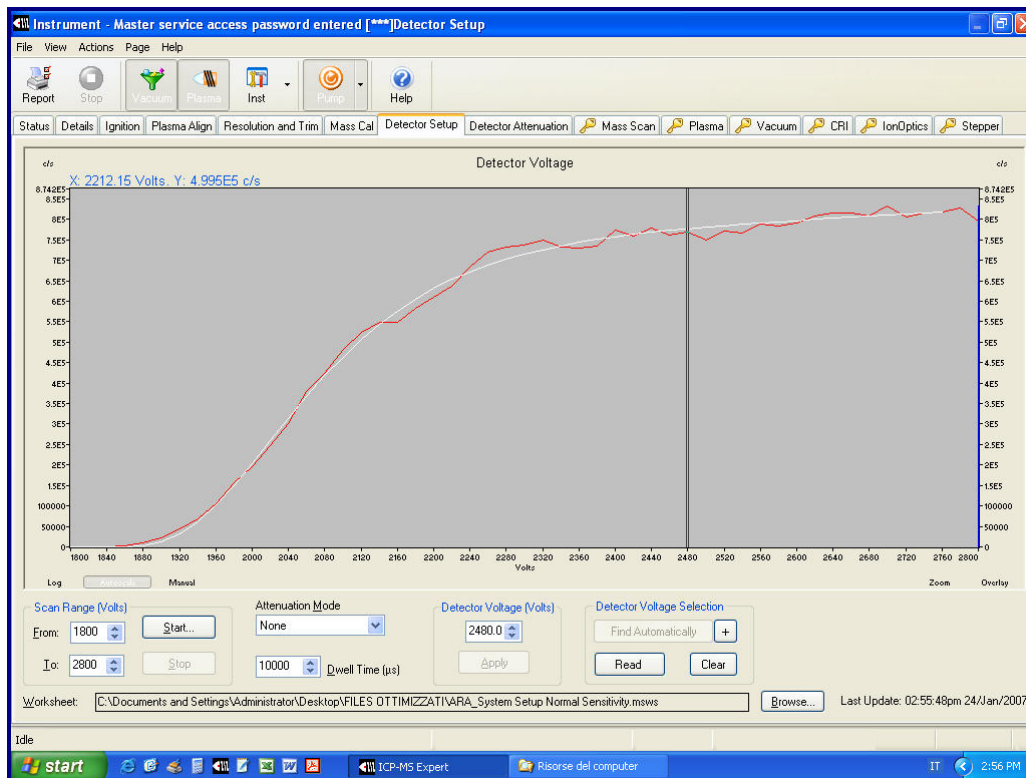


Fig. 25 Settaggio automatico del voltaggio ottimale da applicare al *detector*.

### 5.2.3 Plasma alignment

La funzione *plasma alignment* permette l'allineamento tra il fascio di ioni e l'orifizio di entrata dell'interfaccia spostando la torcia nella posizione in cui si registrano le massime intensità per gli elementi e la minima incidenza delle interferenze (Fig. 26).

L'allineamento della torcia è necessario ogni qualvolta viene eseguita la pulizia o la sostituzione dei coni, del sistema di introduzione del campione o della torcia stessa.

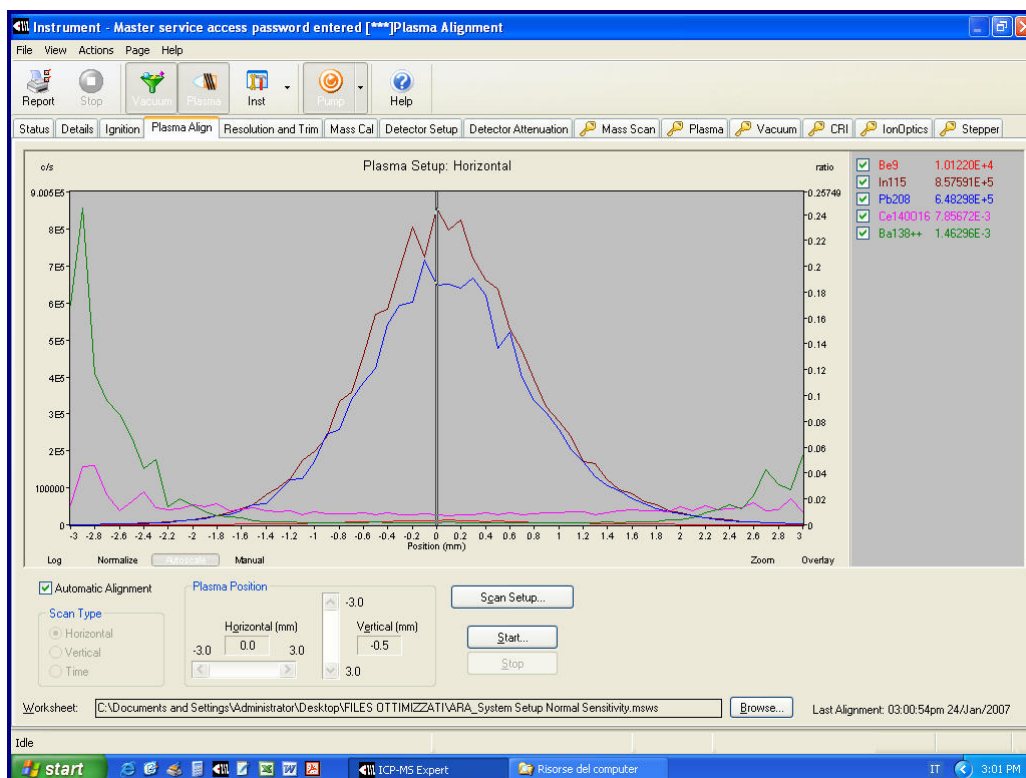


Fig.26 Schermata del software relativa alla procedura di *Plasma Alignment*.

### 5.3 Metodologia analitica messa a punto per la determinazione di tracce ed ultratracce in rocce vulcaniche

Dopo la fase iniziale di *tuning* si passa alla programmazione di un metodo di analisi in cui vengono specificati:

- **la modalità di analisi:** qualitativa, quantitativa o diluizione isotopica;
- **il tipo di retta di calibrazione:** retta di calibrazione esterna o *standard addition*;
- **i parametri per l'introduzione del campione:** velocità della pompa peristaltica, intervallo di tempo impiegato

per l'introduzione del campione (*uptake*), tempo di pausa prima dell'inizio dell'analisi (*delay*);

- **i parametri operativi:** distanza della torcia dall'interfaccia, flussi di Argon, voltaggi delle lenti e dello specchio ionico;
- **le modalità e tempi di scansione dello spettrometro di massa:** *peak hopping o mass scan*, dwell time,
- **gli isotopi da investigare:** selezionati sulla base dell'entità delle interferenze e delle loro abbondanze relative.

Di seguito verranno descritte le modalità di analisi e i parametri operativi scelti dagli autori, al fine di mettere a punto una metodica analitica per l'analisi quantitativa, multielementare di analiti presenti in concentrazione variabile tra 0,1 e 10 µg/l, in soluzioni acide contenenti HNO<sub>3</sub>, HF, HCl e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, derivanti da processi di mineralizzazione di rocce vulcaniche.

### 5.3.1 Retta di calibrazione

Le analisi sono state condotte sulla base di rette di calibrazione esterne (Fig. 27), costruite per interpolazione lineare di almeno 5 punti corrispondenti alle letture di 4 soluzioni standard e del bianco di calibrazione, ammettendo un errore massimo del 5% sulla lettura dei singoli standard e un coefficiente di correlazione > 0,98.

Gli standard di calibrazione, sono stati costruiti per diluizione di soluzioni certificate di 1 g/l, portando a volume in matracci graduati (classe A) con acqua MillQ acidificata 0,5% HNO<sub>3</sub>, 0,5% HCl e 0,1% HF. Le loro concentrazioni variano da 2 a 10 µg/l per gli elementi minori (elementi come Rb, Sr, Y, Zr, Nb, ecc.), e tra 0,1 e 1 µg/l per le terre rare.

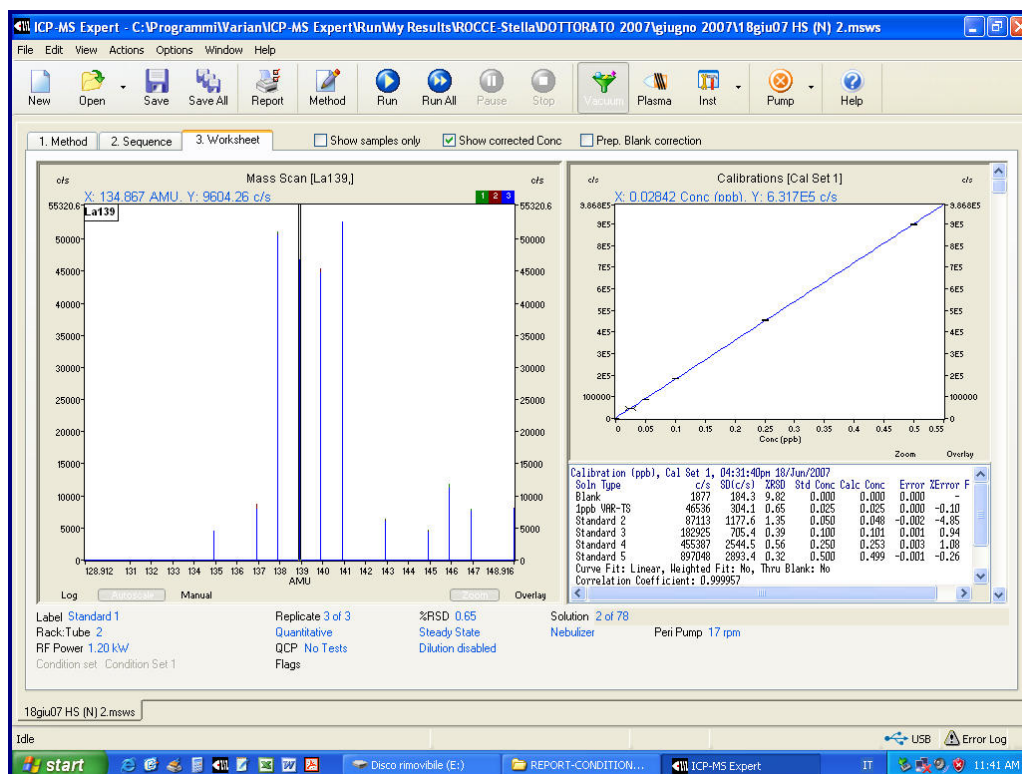


Fig. 27 Esempio di retta di calibrazione esterna costruita per interpolazione lineare di 5 punti (1 bianco e 4 standard).

Inoltre, per verificare in maniera puntuale la stabilità dello strumento e al contempo avere un'indicazione su eventuali "effetti matrice", è stato aggiunto un *internal standard* (Re e Ra), in eguale concentrazione negli standard, nel bianco di calibrazione e nelle soluzioni da analizzare.

### 5.3.2 Parametri operativi

La scelta dei parametri operativi è dettata dall'esigenza di fare raggiungere allo strumento valori di sensibilità adeguati alle concentrazioni degli analiti, limitando al contempo l'insorgere delle interferenze poliatomiche, degli ossidi refrattari e delle doppie

cariche. Tali parametri regolano l'introduzione del campione, la potenza del plasma e la capacità estrattiva delle lenti.

In generale i parametri relativi al plasma (flussi di argon, distanza della torcia, potenza dell'RF) influenzano principalmente l'incidenza delle interferenze. Per esempio, i plasma caldi (con alti valori di *auxiliary flow* e RF e bassi valori di *plasma flow*) abbattano le interferenze poliatomiche e diminuiscono la percentuale di ossidi, ma di contro possono fare aumentare la % di doppie cariche. Gli stessi effetti sono prodotti da lenti tempi di residenza del campione nel plasma (basso *nebulizer flow* e distanza torcia-interfaccia maggiore di 6 mm). Mentre i potenziali applicati alle lenti e agli specchi ionici, giocano un ruolo determinante sulla sensibilità dello strumento che è fortemente dipendente dal potere estrattivo delle lenti stesse.

In particolare, per le nostre analisi sono stati utilizzati due differenti set di parametri: uno specifico per la determinazione degli elementi presenti in soluzione a concentrazioni  $<1 \mu\text{g/l}$  (Modalità *High Sensitivity*) (Fig. 29) l'altro specifico per quelli a concentrazione  $>1 \mu\text{g/l}$  (Modalità *Normal Sensitivity*) (Fig. 30)



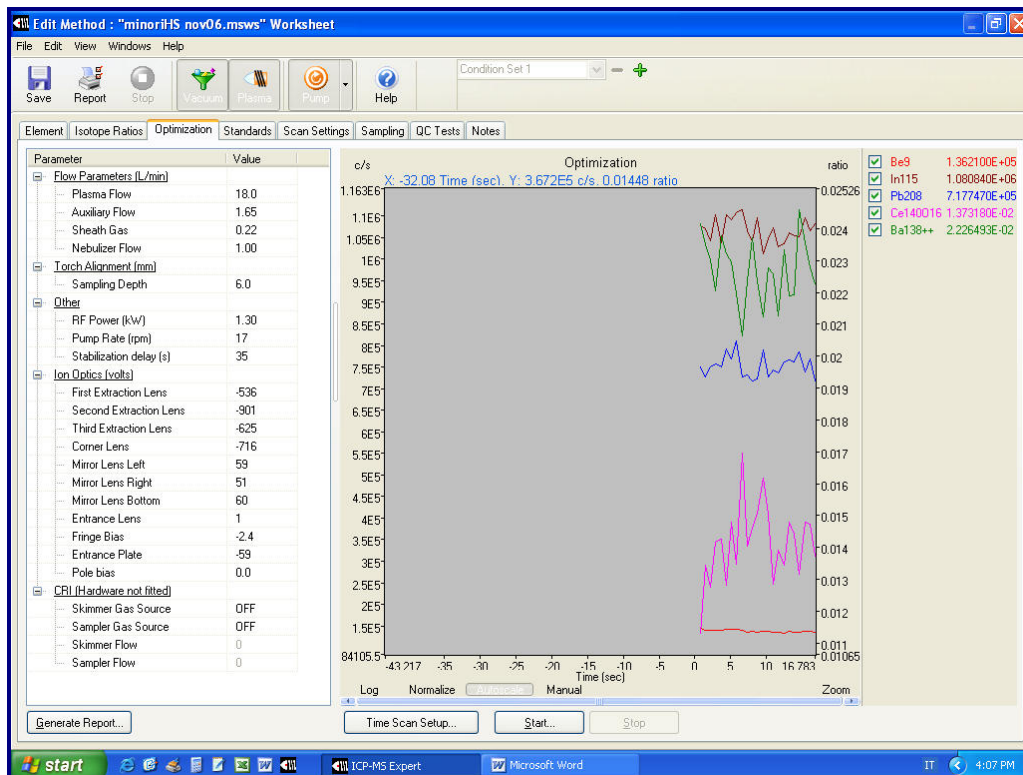


Fig. 29 Valori di ottimizzazione nelle condizioni di *High Sensitivity*.

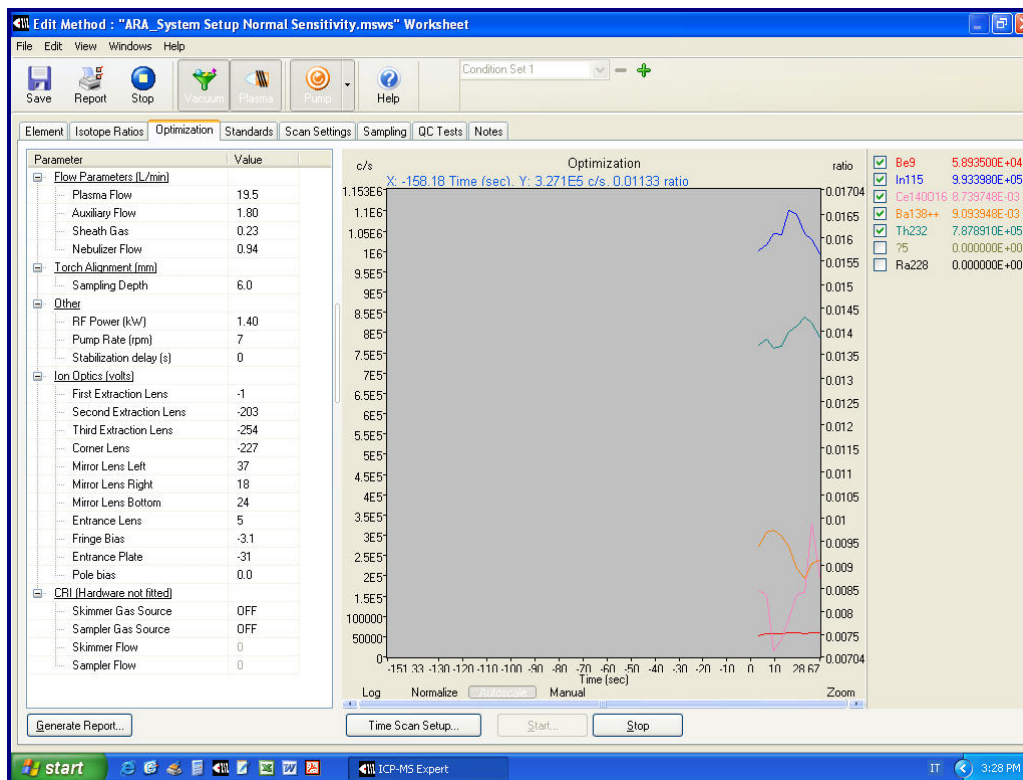


Fig. 30 Parametri di ottimizzazione per le analisi condotte in *Normal Sensitivity*.

I parametri operativi sono stati scelti selezionati basandosi su procedure di ottimizzazione manuali ed automatiche, verificando che fossero raggiunti adeguati valori di intensità (c/s), di % di ossidi e di % di doppie cariche analizzando *tune solution* utilizzati a concentrazione di 5 e 1 µg/l, rispettivamente per la modalità HS e NS (Tab. 6). I due metodi differiscono principalmente per: i) i voltaggi applicati alle lenti, che devono avere un maggiore potere estrattivo quando le concentrazioni degli elementi da analizzare sono più basse, ii) la velocità della pompa peristaltica, che nel caso della modalità *high sensitivity* deve essere più alta per portare una maggiore quantità di campione, e dunque di analita, al plasma.

	<b>Modalità High Sensitivity</b> 1 µg/l (c/s)	<b>Modalità Normmal Sensitivity</b> 5 µg/l (c/s)
<sup>9</sup> Be	>5*10 <sup>4</sup>	>2,5*10 <sup>4</sup>
<sup>115</sup> In	>1*10 <sup>6</sup>	>2,5*10 <sup>5</sup>
<sup>232</sup> Th	>2*10 <sup>4</sup>	>1*10 <sup>5</sup>
CeO/O	< 3 %	< 1 %
<sup>138</sup> Ba	< 3 %	< 3 %

Tab. 6 Valori di riferimento per le analisi in modalità HS e NS.

### 5.3.3 Modalità di scansione

Per ottenere una buona risoluzione del picco, ottimizzando contemporaneamente i tempi di analisi, è stato adottato il metodo di scansione *peak hopping* (Fig. 31). Esso permette una migliore scansione delle masse selezionate, fissando, per un determinato intervallo di tempo (*dwell time*), lo spettrometro di massa su ognuno degli isotopi selezionati.

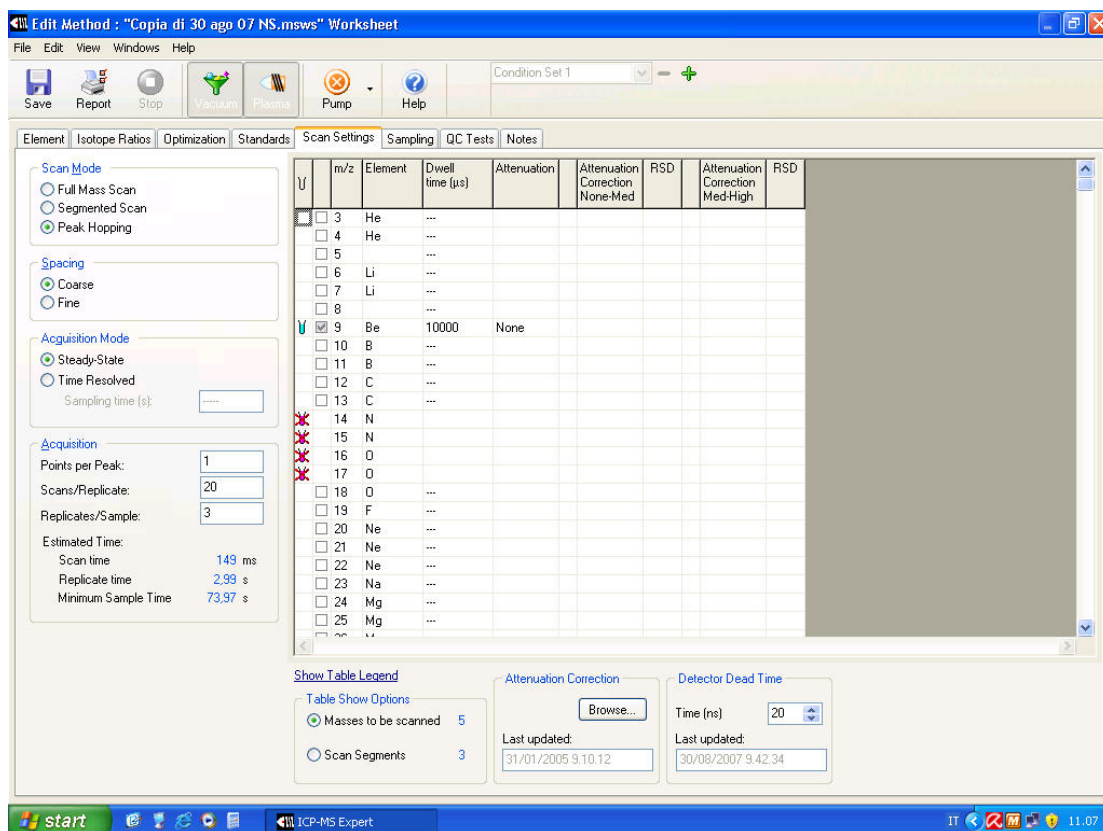


Fig.31 Schermata del software del Varian ICP-MS per il settaggio dei parametri relativi alla scansione

In particolare si è scelto di registrare l'intensità del segnale solo in corrispondenza delle masse selezionate (1 point per peak), con un numero di 20 scansioni per ogni massa (*scan/replicate*) e ripetendo la lettura 3 volte per ogni campione (*replicate/sample*).

Un vantaggio che risulta dall'utilizzando del metodo *peak hopping* è quello di poter scegliere tempi di scansione (*dwell time*) differenti per le diverse masse. Nelle nostre analisi sono stati fissati tempi più lunghi (20000 µs) per l'analisi di elementi a bassa concentrazione per i quali lo strumento mostra una minore sensibilità (per es. <sup>9</sup>Be, <sup>206</sup>Pb, <sup>232</sup>Th). Per le altre masse è stato scelto un *dwell time* di 10000 µs.

### 5.3.4 Isotopi scelti per l'analisi degli elementi

Per l'analisi di ogni elemento sono stati selezionati più isotopi tra quelli che mostrano le più alte abbondanze relative e la più bassa incidenza di interferenze. Lo studio dei risultati ottenuti ha portato alla selezione finale degli isotopi evidenziati in fig. 32, anche se le differenze % tra le concentrazioni e relative alle diverse masse di uno stesso elemento non sono mai state superiori al 5%. Un caso a parte è l'analisi dei contenuti di Pb. Le abbondanze relative degli isotopi di questo elemento sono infatti fortemente variabili in natura, ecco perché è consigliabile operare una media tra le letture relative ai suoi tre isotopi stabili  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$ .

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	$^{59}\text{Co}$	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
$^{85}\text{Rb}$	$^{88}\text{Sr}$	$^{89}\text{Y}$	$^{90}\text{Zr}$	$^{93}\text{Nb}$	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
133 Cs	138 Ba	139 La	177 Hf	181 Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	$^{206,207,208}\text{Pb}$	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			140 Ce	141 Pr	146 Nd	Pm	147 Sm	153 Eu	157 Gd	159 Tb	163 Dy	165 Ho	166 Er	169 Tm	172 Yb	175 Lu		
			232 Th	Pa	$^{238}\text{U}$	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Fig 32 Isotopi scelti per le analisi degli elementi minori ed in tracce nei campioni di rocce vulcaniche.

## **6. CONTROLLO DI QUALITÀ DELLE ANALISI**

Le analisi degli elementi minori ed in traccia in matrici vulcaniche sono state effettuate in conformità al protocollo di verifica e validazione previsto dal metodo EPA 6020, secondo il quale è necessario una continua e periodica verifica della bontà dei dati ottenuti in ICP-MS.

Sono state quindi verificate nel tempo:

- ✓ la *performance* dello strumento (determinazione del *detection limit* e controllo della stabilità dello strumento),
- ✓ l'efficienza e la pulizia della procedura di preparazione dei campioni (analisi di bianchi di preparazione, analisi dei campioni in doppio e di campioni *spiketi*),
- ✓ l'affidabilità del dato analitico prodotto (precisione, accuratezza).

Tutti i controlli di qualità sono stati eseguiti sul metodo di analisi quantitativo, multielementare, con calibrazione esterna, e modalità di scansione del tipo *peak hopping* descritto in dettaglio nel capitolo 5.

## 6.1 Controllo della calibrazione

Per verificare la stabilità dello strumento è stato adottato un sistema di controllo della validità della retta di calibrazione durante lo svolgimento delle sequenze di analisi. Tale verifica ha previsto la rilettura di uno standard di calibrazione subito dopo la calibrazione stessa (Initial Calibration Verification) e dopo ogni 5-10 campioni analizzati (Continuos Calibration Verification).

Quando tali letture hanno mostrato una differenza percentuale compresa superiore al 5% rispetto alla lettura iniziale dello standard, la sequenza di analisi è stata interrotta e ripresa previa ricostruzione della retta di calibrazione.

Differenze percentuali maggiori del 10%, si sono verificate a causa di malfunzionamenti del sistema di introduzione del campione, della parziale occlusione dei coni o per effetto memoria.

## 6.2 Ripetibilità

Per testare la ripetibilità dell'intera metodica (comprendente sia la fase di preparazione che la fase di analisi) durante le procedure di mineralizzazione si è provveduto alla preparazione di un campione duplicato ogni 10 campioni.

Le differenze percentuali calcolate come segue:

$$(C_A - C_{Abis}) / (C_A + C_{Abis} / 2) \times 100$$

tra le concentrazioni (C) ottenute per i campioni preparati in doppio (A e A bis) sottoposti alla stessa digestione acida e alla stessa procedura analitica, sono risultate essere al di sotto del 10% per tutti gli elementi analizzati tranne per quelli che mostravano basse concentrazioni (<0.01 µg/l) nelle soluzioni analizzate (Tab. 8).

Elemento	Ripetibilità	
	BCR-2	JR1
Ba	8,46	6,00
Ce	2,90	4,77
Co	4,12	/
Cs	0,27	-3,01
Dy	-2,22	9,82
Er	-4,94	6,46
Eu	3,23	/
Gd	1,06	13,25
Hf	3,75	-13,19
Ho	4,02	11,36
La	-4,10	4,71
Lu	1,76	0,68
Nb	13,67	1,65
Nd	0,51	2,41
Pr	7,24	13,35
Rb	0,34	0,44
Sm	-0,86	4,54
Sr	2,65	15,99
Ta	20,49	0,00
Tb	-14,05	0,01
Th	-3,28	-13,44
Tm	13,13	-9,47
U	-10,57	-13,15
Y	0,24	-0,38
Yb	-3,94	9,01
Zr	11,59	1,33

**Tab. 8** Ripetibilità della procedura analitica relativa ai dati ottenuti dalle analisi di campioni in doppio di BCR-2 e del JR-1.

### 6.3 Accuratezza del metodo

L'accuratezza del metodo è stata testata su due matrici certificate (BCR-2 e JR1) diverse per tipologia e chimismo. Da



ciascuna di esse sono state prelevate aliquote di campione con pesi differenti, compresi tra 5 e 50 mg, sottoposte ad attacco acido totale in forno a microonde (cap. 4) ed analizzate in ICP-MS per la determinazione quantitativa di elementi minori e tracce seguendo le metodiche analitiche descritte nel cap. 5.

I dati ottenuti sono stati messi a confronto con i corrispondenti valori di concentrazione certificati o riportati in letteratura, rivelando una buona accuratezza della procedura adottata per tutti gli analiti di interesse, ad eccezione dello Zr e dell'Y analizzato nel JR-1 (Tab. 10). Questa bassa accuratezza potrebbe essere dovuta ad un arricchimento di questi due elementi in fasi mineralogiche particolarmente refrattarie presenti nel JR-1, che per essere del tutto solubilizzate necessiterebbero di un attacco acido più potente e prolungato o di un differente metodo di preparazione del campione, per esempio attraverso la fusione alcalina (Panteeva et al., 2002).





Elemento	BCR-2				JR-1		
	valore ottenuto (µg/g)	valore certificato (µg/g)	intervallo di confidenza 1 σ	Accuratezza (%)	valore ottenuto (µg/g)	valore certificato (µg/g)	Accuratezza (%)
Ba	655	683	28	-4,1	49,2	50,3	-2,1
Ce	50	53	2	-5,8	44,2	47,2	-6,4
Co	36	37	3	-3,5	—	—	—
Cs	1,07	1,1*	0,1	-2,4	18,8	20,8	-9,6
Dy	5,97	6,1**	0,1	-2,1	5,46	5,69	-4,1
Er	3,45	3,8**	0,1	-9,3	3,71	3,61	2,9
Eu	2,09	2	0,1	1,1	0,28	0,3	-7,2
Gd	6,4	6,8	0,3	-6,4	4,76	5,06	-5,9
Hf	4,6	4,8*	0,2	-3,5	4,68	4,51	3,7
Ho	1,16	1,33*	0,06	-12,5	1,14	1,11	2,7
La	24,8	25	1	-0,8	19,28	19,7	-2,1
Lu	0,54	0,51*	0,02	6,5	0,79	0,71	11,1
Nb	13,9	13***	1	7,2	14,7	15,2	-3,2
Nd	29	28	2	0,9	23,2	23,3	-0,5
Pr	6,6	6,8*	0,3	-3,7	5,45	5,58	-2,4
Rb	46	48	2	-3,8	246	257	-4,3
Sm	6,72	6,7*	0,3	0,3	5,94	6,03	-1,5
Sr	362	346	14	4,8	29,9	29,1	2,8
Tb	1,15	1,07*	0,04	7,5	1,06	1,01	5,3
Th	6,22	6,2	0,7	0,4	25,7	26,7	-3,9
Tm	0,49	0,54*	—	-9,8	0,69	0,67	3,3
U	1,68	1,69	0,19	-0,6	9,46	8,88	6,5
Y	32	37	2	-12,8	35,9	45,1	-20,3
Yb	3	3,5	0,2	-8	4,43	4,55	-2,6
Zn	118	127	9	-7,1	—	—	—
Zr	188,4	188	16	0,2	84,6	99,9	-15,3

**Tab. 10** Accuratezza della procedura analitica relativa ai dati ottenuti dalle analisi del BCR-2 e del JR-1, calcolata come differenza % tra il valore ottenuto dalle nostre analisi e il valore certificato. (\*valore informativo; \*\*/\*\*dato riportato da Sen Gupta and Bertrand, 1995).

## **7. APPLICABILITÀ E COSTI DELLA METODOLOGIA ANALITICA**

Considerando la precisione, la riproducibilità e l'accuratezza ed i costi che esse comportano in termini di: quantità di reagenti, litri di gas impiegati, smaltimento di rifiuti speciali solidi e liquidi, ore lavorative necessarie (Tab.11), risulta che le metodiche analitiche descritte sono adeguate alla determinazione delle concentrazioni di elementi minori, in traccia ed ultratraccia in matrici vulcaniche.

<b>Modalità manuale per n°10 elementi</b>	<b>tempo/campione (s)</b>	<b>Argon/campione (L)</b>	<b>costo medio/campione (€)</b>
<b>NS</b>	1480	2,1	3
<b>HS</b>	2200	3,1	4

**Tab. 11** Costi e tempi medi per l'analisi contemporanea di 10 differenti isotopi in ICP-MS.

Lo stesso protocollo potrebbe essere applicato anche per lo studio di altre tipologie di rocce, come ad esempio rocce magmatiche intrusive, metamorfiche e sedimentarie, ed anche per sedimenti marini e suoli, avendo l'accortezza di modificare adeguatamente la metodica di preparazione dei campioni adattandole alle caratteristiche chimiche e mineralogiche del campione in esame. Per esempio, da alcune analisi condotte dagli autori su sedimenti marini costieri particolarmente ricchi in materia organica, è stata provata la necessità di introdurre un agente fortemente ossidante come H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nel processo di mineralizzazione, per ottenere la completa digestione dei campioni. Su questi stessi sedimenti sono state determinate le concentrazioni di Be, Co, Sn, Cd, Sb e Tl, per uno studio di carattere ambientale. L'accuratezza



della procedura analitica è stata testata utilizzando una matrice certificata di sedimento marino-costiero, il PACS-2. Le concentrazioni ottenute sono rientrate negli intervalli di confidenza relativi ai valori degli elementi considerati.

## **BIBLIOGRAFIA**

### **STD's link:**

- ° BCR-2 [http://minerals.cr.usgs.gov/geo\\_chem\\_stand/basaltbcr2.html](http://minerals.cr.usgs.gov/geo_chem_stand/basaltbcr2.html)
- ° JR1 <http://riodb02.ibase.aist.go.jp/geostand/gsj1maine.html>

**Armienti P.**, Barberi F., Bizouard H., Clocchiatti R., Innocenti F., Metrich N., Rosi M., Sbrana A. – *The Phlegraean field: magma evolution within a shallow chamber*. J.Volanol.Geotherm.Res. 17, 289-311 (1983).

**De La Roche H.**, Leterrier P., Grandclaude P., Marchal E. - *A classification of volcanic and plutonic rocks using R1-R2 diagram and major element analyses. Its relationships with current nomenclature*. Chem.Geol. 29, 183-210 (1980).

**Douglas D. J.**, French J. B. - *Gas dynamic of the ICP-MS interface*. J. Anal. Atom.Spectrom. 3, 743-747 (1988).

**Elliot J.A., 2004**

**Goldston R.**, Rutherford P.H. - *Introduction to plasma physics*. Institute of Physics Publishing, Philadelphia, p.2 (1995).

**Gray A.L.** – *The origins, realisation and performance of ICP-MS systems*. In Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, eds., Date A.R. and Gray A.L., Blackie Glasgow, pp. 1-42 (1989a).

**Gray A.L.**, Williams J.C. – *Oxide and double charged ion response of a commercial inductively coupled plasma mass spectrometry instrument*. J.Anal.Atom.Spectrom., 2, 81-82 (1987a).

**Greenfield S.** - *Common radiofrequency generators, torches, and sample introduction systems*. In Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic spectrometry, eds., Montaser A. and Golightly, D. W., VCH Publisher, New York (1987).

**Gregoire D.C.** – *Influence of instrument parameters on nonspectroscopic interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry*. Appl.Spectrosc., 41, 897-903 (1987 a).

**Houk R. S.** – *Mass spectrometry of ICPs*. Anal.Chem. 58, 97A-105A (1986).

**Imai N.**, Terashima S., Itho S., Ando A. – *1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference sample, "Igneous rock series"*. Geostand.Geoanal. 19, 135-213 (1995).

**Jarvis K. E.**, Gray A. L., Houk R. S. - *Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry*. Blackie Academic & Professional, An Imprint of Chapman (1992).

**Kulkarni P.**, Chellam S., Flanagan J.B., Jayanty R.K.M. - *Microwave digestion-ICP-MS for elemental analysis in ambient airborne fine particulate matter: Rare earth elements and validation using a filter borne fine particle certified reference material*. Anal.Chim.Acta, 599, 170-176 (2007).



**Le Bas M.J.**, Le Maitre R.W., Streckeisen A., Zanettin B. - *A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram*. J.Petrol. 27 (3), 745-750 (1986).

**Panteeva S.V.**, Gladkochoub D.P., Donskaya T.V., Markova V.V., Sandimirova G.P. – *Determination of 24 trace elements in felsic rock by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion* – Spectrochimica Acta Part B 58, 341-350 (2003).

**Peccerillo A.**, Taylor S.R. - *Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks of the Kastamonu area, northern Turkey*. Contrib.Mineral.Petrol. 58, 63-81 (1976).

**Pruseth K.L.**, Yadav S., Mehta P., Pandey D., Tripathi J.K. - *Problems in microwave digestion of high-Si and high-Al rocks*. Current Science, 89, n° 10 (2005).

**Sen Gupta J.G.**, Bertrand N.B. *Direct ICP-MS determination of trace and ultratrace elements in geological materials after decomposition in microwave oven. Quatitation of Y, Th, U and lanthanides*. Talanta 42, 1595-1607 (1995).

**Sen Gupta J.G.**, Bertrand N.B. – *Direct ICP-MS determination of trace and ultratrace elements in geological materials after decomposition in microwave oven. Part II. Quatitation of Ba, Cs, Ga, Hf, In, Mo, Nb, Pb, Rb, Sn, Sr, Ta and Tl*. Talanta 42, 1947-1957 (1995).

**Thompson J.J.**, Houk R.S. – *A study of internal standardisation in inductively coupled plasma mass spectrometry*. Appl.Spectrosc., 1, 801-806 (1987).

**US EPA Method 6020** – *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*.

**Williams J. G.** - *Inductively coupled plasma mass spectrometry: analytical methodology and capability*. Unpublished PhD thesis, University of Surrey (1989).

**Yang K.X.**, Swami K., Husain L. - *Determination of trace metals in atmospheric aerosols with a heavy matrix of cellulose by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectroscopy*. Spectrochim.Acta Part B, 57, 73–84 (2002).

**Yang K.X.**, Swami K. - *Determination of metals in marine species by microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry analysis*. Spectrochim.Acta Part B, 62 1177–1181 (2007).