

## Capitolo 5: Preparazione dei campioni per le analisi in spettrometria ottica ICP OES e MS

In questo capitolo affrontiamo le questioni relative alle preparazioni dei campioni per una corretta analisi in spettrometria ICP PES (spettroscopia di emissione ottica) e MS (spettroscopia di massa atomica). Ambedue le tecnologie analitiche possono usufruire delle stesse metodiche di preparazione del provino liquido finale per l'analisi, usando soluzioni acquose ottenute a partire dalla dissoluzione dei campioni di polvere in miscele acide. Vedremo di seguito i pregi e difetti delle varie tecniche di dissoluzione, di pelletizzazione e di vetrificazione.

### 5.1 La dissoluzione dei solidi per le analisi in spettrometria ottica (ICP, AASS)

Sebbene l'idea di fare analisi di campioni "solidi" in ICP o AAS sia ormai universalmente accettata, è importante ricordare al Lettore che le preparative dei solidi, relative a queste analisi, hanno dei grossi punti critici. Nelle analisi di litotipi naturali, ad esempio, la fase di dissoluzione dei campioni costituisce uno degli step più critici poiché le rocce, i suoli e i sedimenti sono matrici molto complesse, con struttura, composizione chimica e contenuto di materiale organico estremamente variegati. In conseguenza, la procedura impiegata per la dissoluzione deve essere in grado di portare in soluzione sia la matrice silicica che il materiale organico eventualmente presenti, sia i materiali refrattari che le componenti più solubili, cercando di evitare la formazione di composti insolubili e di ioni che creino problemi di riconoscimento.

Tipo di attacco	Condizioni fisiche	Elementi solubilizzabili
HNO <sub>3</sub>	A caldo, in "bomba"	Metalli da matrici molto ricche
HNO <sub>3</sub> + HCl "Acqua Regia"	A freddo, a caldo, in "bomba"	Metalli preziosi, metalli in generale da matrici medio - povere
HNO <sub>3</sub> + HCl + HF	In PTFE, a freddo, a caldo	Orto e inosilicati
HNO <sub>3</sub> + HClO <sub>4</sub> + HF	In PTFE, a freddo	Tectosilicati
HNO <sub>3</sub> + HClO <sub>4</sub> + HF	In PTFE, a caldo	Tectosilicati, ceramici, refrattari *

*\*solo se polverizzati finemente*

Tabella 6: Tipi di attacchi chimici da usare nella "mineralizzazione" delle soluzioni

Vedremo di seguito come i vari acidi possano rispondere alla dissoluzione dei solidi, in funzione della loro affinità chimica con gli elementi contenuti.

## 5.2 Soluzioni acide e compatibilità con le varie matrici

L'acido nitrico è il più adeguato alla dissoluzione della maggior parte dei campioni, in quanto il nitrato costituisce una buona matrice per le diverse tecniche analitiche (ETA-AAS, F-AAS). L'acido nitrico ha un forte potere ossidante ed una notevole capacità di formare Sali solubili con la maggior parte degli elementi. Non genera interferenze importanti nei riguardi dello spettrometro di massa, in quanto H,N e O sono specie già presenti nel plasma.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Li	Be											B	C	N		F
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
			F	F	HF		(1)	Cl	Cl	Cl	(4)					
Ce	Pr	Nd				Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Th		U														

Figura 34: Solubilità degli elementi in acido nitrico (da IOV-ICP Operation Guides, Paul R. Gaines, PhD).

Gli elementi che possono essere solubilizzati in acido nitrico sono segnati in rosso sulla tavola periodica di figura 34. Nella tabella sono indicati con F gli elementi che vengono diluiti con HNO<sub>3</sub> se complessati con acido fluoridrico; con Cl vengono indicati gli elementi solubilizzabili se complessati con acido cloridrico, con HF gli elementi che necessitano un eccesso di HF, mentre con T sono gli elementi solubilizzabili se complessati con acido tartarico, quali in particolare l'Sb. Si noti che vi sono alcuni elementi non trattabili con HNO<sub>3</sub>. Tra essi, l'Osmio, che forma gas volatili OsO<sub>4</sub>; il cloro, viene ossidato a Cl gassoso molecolare; il Br e lo I sono ossidati a Br<sub>2</sub> e I<sub>2</sub> che si adsorbono sulle plastiche.

L'acido cloridrico ha un potere riducente se posto ad alta temperatura e pressione. Queste caratteristiche lo rendono inadatto ad attaccare ossidi, idrossidi, carbonati e solfati, con formazione di composti solubili in acqua. Il suo utilizzo comporta la formazione di interferenze poliatomiche, quali <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl che si sovrappone durante l'analisi del <sup>75</sup>As, lo ione <sup>37</sup>Cl<sup>14</sup>N che si sovrappone nell'analisi del <sup>51</sup>V, lo ione <sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O e <sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>OH nell'analisi del <sup>52</sup>Cr.

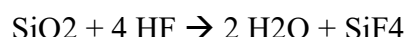
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Li	Be											B	C	N		F
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
			F	F	F					(0)	(2)					
Ce	Pr	Nd				Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Th		U														

Figura 35: Solubilità degli elementi in acido cloridrico (da IOV-ICP Operation Guides, Paul R. Gaines, PhD).

L'acido cloridrico è adatto ad attaccare e portare in soluzione gli elementi che sono indicati in celeste nella figura 35. Si rammenta al Lettore che l'HCl concentrato (35 %) può portare in soluzione l'Ag, formando complessi fotosensibili Ag(Cl)- : lo ione Ag tende a ridursi ad argento metallico se esposto alla luce.

F denota gli elementi che sono più stabili in soluzione se complessati con F<sup>-</sup>. Nel caso del Si e del Ge, la generazione di fluoruri è considerata necessaria per la loro dissoluzione.

L'acido Fluoridrico risponde all'esigenza di portare in soluzione anche le fasi cristalline silicatiche più resistenti, secondo la reazione:



Il composto SiF<sub>4</sub> tende a evolvere come gas e di conseguenza è fondamentale che l'attacco chimico avvenga in un vessel chiuso, onde evitare perdite di materia. Una quantità eccessiva di questo acido implica la formazione di composti insolubili (per es. precipitati di La, Ce, Mg, Th) e di composti volatili con i metalli alcalini, lantanidi e actinidi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Li	Be											B	C	N		F
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
	Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
	Th		U													

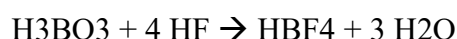
Figura 36: Solubilità degli elementi in acido fluoridrico (da IOV-ICP Operation Guides, Paul R. Gaines, PhD).

Come si può osservare dalla figura 36, gli elementi solubili in HF sono anche quelli più difficili per la solubilizzazione con altri acidi. Gli alcalini (Li, Na, K, Rb, Cs), i metalli del 4° gruppo (Ti, Zr, Hf), 5° (V, Nb, Ta) e 6° gruppo (C, Mo, W) ci sono:

- Silicio, Germanio e Stagno
- Antimonio e Tellurio
- Il Boro e l'Azoto

Di conseguenza, per dissolvere in modo preciso un nitrato di boro, un nitrato di silicio, un silicuro, e altre matrici refrattarie, è fortemente consigliato l'uso dell'acido fluoridrico.

L'acido bórico viene usato in soluzione (mediante al 4 %) e serve a tamponare l'HF, secondo la reazione che segue:



Ciò si realizza per salvaguardare le parti in vetro dello strumento e stabilizza i fluoruri in soluzione. L'utilizzo dell'acido bórico aumenta non solo i solidi disciolti (TDS %) concausa di effetto matrice, ma tende a creare ioni poliatomici interferenti:

<sup>11</sup>B<sup>40</sup>Ar nell'analisi del <sup>51</sup>V e <sup>11</sup>B<sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O nell'analisi del <sup>66</sup>Zn

Alcuni campioni richiedono l'aggiunta di altri acidi (perclorico, solforico) per una digestione più efficace. Poiché questi acidi possono interferire nell'analisi di alcuni metalli o costituire una scadente matrice per l'analisi, è necessario verificare la percentuale di recupero dei metalli per ogni procedura di digestione utilizzata (CNR IRSA – Metodi analitici, quaderno n.3000). In generale la digestione con il solo acido nitrico è consigliata per campioni poveri di metalli o per composti facilmente ossidabili, la miscela HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o HNO<sub>3</sub>-HCl per la sostanza organica facilmente ossidabile; la miscela HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> o

HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-HF è necessaria per mineralizzare la sostanza organica refrattaria o i minerali (ad esempio silice). Attualmente la tendenza è di utilizzare acido nitrico e cloridrico per la sola estrazione delle frazioni metalliche, meglio se in miscela tra i due (*acqua regia 1:3 v/v HNO<sub>3</sub>-HCl*), mentre si tende a sconsigliare l'uso dell'acido perclorico per i rischi connessi con possibili esplosioni, e ad utilizzare l'acido fluoridrico in aggiunta ad altri acidi, quando necessario, facendo particolare attenzione nel maneggiarlo e indossando le protezioni necessarie alla sicurezza dell'operatore. L'utilizzo di contenitori chiusi ad alta pressione presenta alcuni vantaggi rispetto ai sistemi aperti, quali quelli di poter operare con minori volumi di acidi, di poter operare a temperature e pressioni più elevate di quella atmosferica, di diminuire il livello di contaminazione e di evitare la perdita di elementi volatili. Si consiglia inoltre di utilizzare il minore volume possibile di soluzione acida, per minimizzare la contaminazione dei campioni da parte delle impurezze contenute negli acidi, e di preparare sempre dei bianchi di controllo.

### 5.3 L'attacco chimico: come procedere

In linea generale l'attacco chimico deve prevedere le seguenti fasi:

1. *Quartatura del campione (UNI 10802)*
2. *Macinazione del campione quartato (Ball milling)*
3. *Analisi diffrattometrica RX preliminare quali-quantitativa per conoscere la composizione in termini di fasi (facoltativa)*
4. *Scelta del tipo di attacco in funzione della composizione mineralogica del campione*
5. *Pesata aliquota rappresentativa della polvere*
6. *Aggiunta delle aliquote pesate di soluzioni di attacco*
7. *Messa in vessel della miscela solido liquido*
8. *Messa in microonde del vessel e scelta del programma di riscaldamento*
9. *Apertura vessel quando la temperatura è scesa sotto i 30°C*
10. *Filtrazione della soluzione in filtri adatti all'attacco acido (NO FIBRA DI VETRO, QUARZO O FIBRE DI CELLULOSA, adatti filtri in PTFE)*
11. *Analisi in ICP OES, ICP MS o AASS della soluzione filtrata*
12. *Essiccazione filtro e successiva pesata per stabilire il residuo insoluto*

Eseguita l'analisi strumentale delle soluzioni e la pesata del residuo di attacco, si dovrà realizzare il bilancio di massa tenendo conto del peso del campione residuo.

Una nota a riguardo delle analisi preliminari. E' una pratica assai poco diffusa, tra i chimici, realizzare una analisi preventiva del campione attraverso un'analisi di fase, quale ad esempio la diffrazione a raggi X prima di una procedura di dissoluzione. Invece si dimostra assai utile, in quanto consente una corretta pianificazione dell'attacco chimico e della successiva fase di bilancio di massa. Inoltre, nel caso di rifiuti speciali inorganici, è ormai quasi obbligatorio eseguire una determinazione di fasi, al fine di realizzare una speciazione del campione e definire preventivamente, metallo per metallo, quali possano essere le forme di aggregazione. A questo proposito, nei capitoli successivi vedremo come ci si muove nel campo delle preparazioni per le analisi di speciazione. Se, d'altra parte, il laboratorio non dispone di un sistema di analisi di fase quale una difrazione X, può utilizzare una spettrofotometria in FTIR, che consente di individuare i principali gruppi funzionali, ad esempio dei legami Si-O, M-O, CO<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub> etc.

Per i campioni più refrattari, quali ad esempio ossidi di Mg, Ti, carburi e tectosilicati è consigliabile procedere alla vetrificazione preliminare del campione in polvere (figura 37). La fusione della polvere viene eseguita aggiungendo una quantità nota di fondente al materiale da analizzare, che viene messo in un crogiolo di platino (o, nei modelli più recenti, in grafite) e portato a fusione, tra i 1200 e i 1600°C, in uno strumento detto "perlatrice" (figura 37) o anche su cannello acetilenico. Il liquido realizzato deve essere trasparente e privo di grumi. Il vetro liquido viene poi colato su un piattino in platino e ivi sottoposto a tempra, tenendolo in caldo, tra 800 e 1100°C per alcuni minuti.

La procedura, che possiamo includere nella sequenza precedente, include:

*5b - aggiunta di una aliquota nota di polvere fondente al campione di cui al punto 5 del precedente elenco*

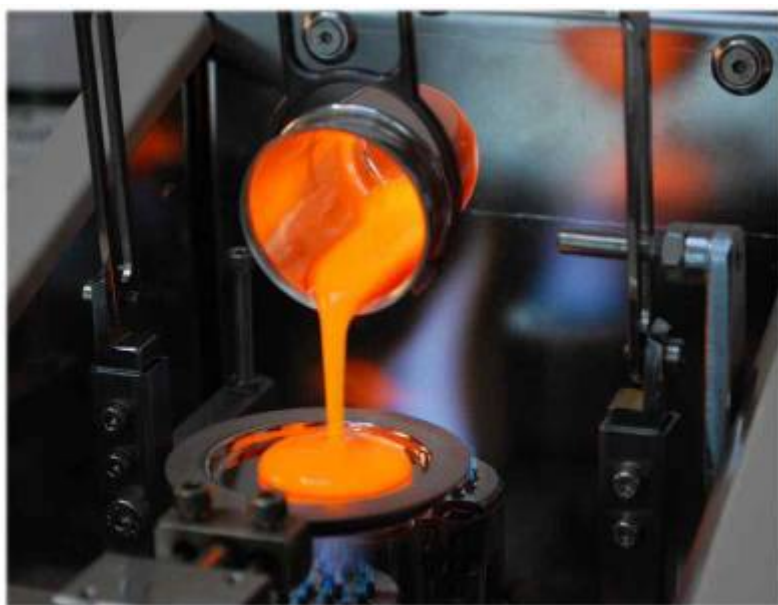
*5c - fusione della polvere in crogiolo di grafite o di platino, fino alla liquefazione completa*

*5d - solidificazione della perla di vetro e successiva frantumazione e polverizzazione*

Si procede quindi con le fasi 6 – 12.

I fondenti adatti a questo tipo di attacco possono essere:

- tetraborato di litio,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , fonde a  $920^\circ\text{C}$
- tetraborato di sodio (borace),  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , fonde a  $740^\circ\text{C}$
- metaborato di litio,  $\text{LiBO}_2$ ,  $845^\circ\text{C}$



*Figura 37: Fusione di campioni in crogiolo; perlatrice automatica*

Le proporzioni da realizzare dipendono dalla temperatura di fusione dei componenti più refrattari e dalla loro percentuale nel campione. Ad esempio, in presenza di una roccia contenente quarzo (temperatura di fusione  $1710^\circ\text{C}$ ) al 70 %, feldspato potassico ( $850^\circ\text{C}$ ) al 30 % la temperatura di fusione risultante sarebbe di circa  $1450^\circ\text{C}$ . Con l'aggiunta del 50 % di tetraborato di sodio la temperatura di fusione scende a  $1096^\circ\text{C}$ . Si tenga anche conto della necessità di fluidificare il liquido vetroso in modo da evitare la formazione di "resistati", cristalli di materia non fusa che si comportano ancora da refrattari.

Per facilitare il distacco della perla di vetro dal crogiolo sono spesso usati distaccanti, quali il nitrato di boro, che viene spruzzato sul crogiolo prima della fusione. E' ovvio che l'aggiunta di fondente alla miscela determina un incremento in alcuni elementi, quali il B e il Li. Tali incrementi devono essere tenuti in conto nella procedura di bilancio di massa.

#### **PERLATRICI e ACCESSORI per la fusione e pelletizzazione, a Geomateriali.it**

Geomateriali.it ha tutti gli strumenti e gli accessori idonei a rendere la vita facile a chi opera nella preparazione delle perle in vetro per analisi XRF e ICP.

Vi Invitiamo a visitare il nostro sito per avere un'idea della vastità di proposte: strumenti, accessori e standard certificati !