

Rapporti tecnici INGV

**Determinazione degli elementi
maggiori in rocce silicatiche mediante
fluorescenza ai raggi X
su dischi fusi (perle)**

261



Editorial Board

Andrea Tertulliani - Editor in Chief (INGV - RM1)

Luigi Cucci (INGV - RM1)

Nicola Pagliuca (INGV - RM1)

Umberto Sciacca (INGV - RM1)

Alessandro Settimi (INGV - RM2)

Aldo Winkler (INGV - RM2)

Salvatore Stramondo (INGV - CNT)

Gaetano Zonno (INGV - MI)

Viviana Castelli (INGV - BO)

Marcello Vichi (INGV - BO)

Sara Barsotti (INGV - PI)

Mario Castellano (INGV - NA)

Mauro Di Vito (INGV - NA)

Raffaele Azzaro (INGV - CT)

Rosa Anna Corsaro (CT)

Mario Mattia (INGV - CT)

Marcello Liotta (Seconda Università di Napoli, INGV - PA)

Segreteria di Redazione

Francesca Di Stefano - coordinatore

Tel. +39 06 51860068

Fax +39 06 36915617

Rossella Celi

Tel. +39 095 7165851



Rapporti tecnici INGV

DETERMINAZIONE DEGLI ELEMENTI MAGGIORI IN ROCCE SILICATICHE MEDIANTE FLUORESCENZA AI RAGGI X SU DISCHI FUSI (PERLE)

Lucia Miraglia

INGV (Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Catania - Osservatorio Etneo)

261

Indice

Introduzione	5
1. Cenni sulla tecnica della fluorescenza	5
2. Caratteristiche tecniche dello strumento	6
3. Procedure analitiche e Calibrazione	7
3.1. Preparazione del campione: il metodo della fusione	7
3.2. Scelta dei parametri	7
3.3. Calibrazione	10
4. Valutazione del dato analitico	11
4.1. Teoria degli errori	11
4.2. Valutazione della precisione e dell'accuratezza	12
Bibliografia	24

Introduzione

In questo rapporto vengono riportati i risultati ottenuti, in termini di precisione e accuratezza, per la determinazione degli elementi maggiori (Si, Ti, , Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P,), mediante l'analisi in fluorescenza ai raggi X, in campioni di standards e di rocce silicatiche preparati secondo la tecnica della fusione. Le perle di fusione sono state preparate con un rapporto 1:6 tra campione in polvere e tetraborato di litio. Per la messa a punto della calibrazione sono stati analizzati 27 standards internazionali.

1. Cenni sulla tecnica della fluorescenza

La Fluorescenza dei Raggi X è una tecnica di analisi chimica oggi largamente diffusa come metodo versatile e potenzialmente accurato. La funzione essenziale di uno spettrometro ai raggi X è di effettuare la separazione o selezione di una particolare radiazione a lunghezza d'onda (o energia) ben definita dal fascio policromatico dei raggi x di fluorescenza proveniente dal campione eccitato con la radiazione primaria, così da poter eseguire misure di intensità sulla radiazione prescelta.

Gran parte delle prime applicazioni dei raggi X fu condotta usando tecniche di eccitazione diretta con elettroni, ma tale procedimento è soggetto a limitazioni che sorgono dalla necessità di lavorare in condizioni di alto vuoto. Le maggiori difficoltà si incontravano per la volatilità del campione, per surriscaldamenti localizzati, per la non buona conducibilità e tutto ciò portò alla proposta che i raggi X primari venissero eccitati in un campione ideale (per esempio l'anticatodo di un tubo a raggi X) e successivamente impiegati per eccitare una radiazione secondaria (fluorescente) nel campione [Glocker and Schreiber, 1928]. Conseguentemente la spettrometria a raggi X convenzionale odierna è quasi totalmente basata sulle tecniche della fluorescenza, sebbene siano stati fatti numerosi tentativi per utilizzare il metodo dell'eccitazione diretta con elettroni per gli elementi più leggeri, data la sua potenziale maggiore efficienza [Fox, 1963].

Un filamento di tungsteno viene riscaldato per mezzo di una corrente che provoca la formazione di elettroni attorno al filamento, parte dei quali viene accelerata, sotto alto vuoto, da un forte campo elettrico. Gli elettroni urtando contro un opportuno bersaglio (anodo o anticatodo) generano raggi X che passano attraverso la finestra e fuoriescono dal tubo.

La conversione di elettroni d'alto voltaggio in raggi X è un processo a bassissimo rendimento e solo l'1% circa dell'energia totale applicata ricompare come radiazione utile. La maggior parte della rimanente energia si trasforma in calore che deve essere dissipato raffreddando l'anodo. Per ottenere elevate trasmissioni di radiazioni le finestre sono normalmente costruite con berillio, e lo spessore delle finestre dipende quasi esclusivamente dalla sua capacità di dissipare il calore. Le radiazioni caratteristiche emesse dagli atomi, eccitati dal fascio X primario, sono parzialmente assorbite dalla matrice del campione e, in generale, da tutto ciò che si trova lungo il cammino ottico in direzione del rivelatore. Pertanto solo una frazione di intensità arriva allo spettrometro. I cristalli analizzatori consentono un'analisi dello spettro a più alta risoluzione rispetto alla dispersione in energia (EDS) (10 eV contro i 140 eV dell'EDS) inoltre se accoppiato con contatori proporzionali (come nel caso dello strumento in questione Rigaku) garantisce una linearità conteggi / concentrazione essenziale per le analisi quantitative.. Nel sistema con cristallo piano una porzione della radiazione secondaria viene selezionata da un collimatore primario ed il fascio parallelo che ne deriva viene diretto sulla superficie piana di un cristallo singolo tagliato in modo che i piani diffrangenti siano tangenti al cerchio di focalizzazione. Qui la radiazione viene diffratta conformemente alla relazione di Bragg e cioè $n\lambda = 2d \sin\theta$, dove λ è la lunghezza d'onda della radiazione diffratta secondo un angolo θ da piani del cristallo analizzatore aventi distanza interplanare d ed n è un numero intero. La radiazione diffratta passa attraverso un collimatore secondario ed entra nel rivelatore Il quale converte i fotoni in segnali elettrici.

Nella figura 1 è stato schematizzato uno spettrometro sequenziale tradizionale con tutti i suoi componenti.

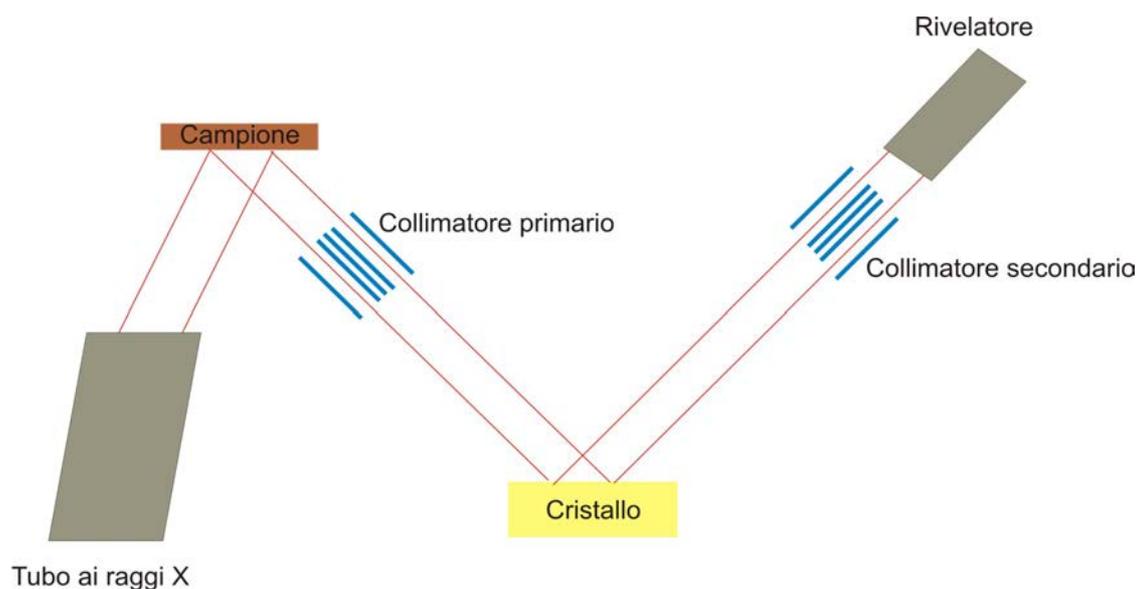


Figura 1. Schema di uno spettrometro sequenziale tradizionale.

2. Caratteristiche tecniche della fluorescenza dell'INGV-OE

Lo spettrometro a fluorescenza X usato nei laboratori dell'Osservatorio Etneo è un Rigaku ZSX Primus II, finanziato nell'ambito del progetto triennale di "Estensione e potenziamento dei sistemi di monitoraggio vulcanico e sismico della Sicilia", Task V3: "Potenziamento dei laboratori analitici". Esso è costituito dai seguenti componenti:

Generatore di raggi X

60kV, 150mA (il limite superiore della corrente dipende dal tipo di tubo a raggi X)

Max. potenza: 4kW

Stabilità: +/-0.005% per +/-10% di variazione in ingresso (sia in corrente che intensione)

Tubo a raggi X,

target Rh a finestra frontale Be ultra sottile (30µm)

Detector

Contatore a Scintillazione (SC) per l'intervallo 22Ti - 92U

Contatore Proporzionale a flusso di gas (F-PC) per l'intervallo 4Be - 30Zn, con dispositivo di pulizia del filo integrato e stabilizzatore della densità del gas (per compensare le possibili variazioni in temperatura e pressione)

Scambiatore di cristalli a 10 posizioni

Cristalli (LiF200, Ge, Pet, RX-25, LiF220)

Scambiatore di campioni (48 posizioni) a trasferimento X-Y, con rivelatore di presenza del campione e interlock di sicurezza sull'apertura dello sportello di accesso. Sistema di introduzione del campione con Air-lock Torretta a 2 posizioni, con sensore di presenza del campione. Dimensioni del campione 51 mm dia. X 40 mm(H) max.

Sistema di Slit:

Divergente: Standard, Alta Risoluzione e per Elementi Ultraleggeri.

Lo strumento presenta inoltre una geometria del tubo denominata "tube above" esclusiva Rigaku, una configurazione innovativa che a differenza dei tradizionali spettrometri pone il tubo sopra il campione evitando così problemi di contaminazioni (fig. 2).



Figura 2. A) In alto è schematizzata la geometria *Tube Above* (il tubo è posto sopra il campione), in basso invece è schematizzata la geometria *Tube below* (il tubo è posto sotto il campione); B) immagine che schematizza la struttura interna dello ZSX Primus II.

3. Procedure analitiche e Calibrazione

La spettrometria ai raggi X di fluorescenza è un metodo è un metodo quantitativo che necessita di calibrazione con standard di riferimento certificati.

Siccome uno dei fattori di correzione è legato alla matrice del campione è bene che sia il più possibile simile a quella dello standard utilizzato nella calibrazione, in modo da ridurre l'errore legato ai parametri di correzione per l'effetto matrice utilizzati nella riduzione del dato acquisito. È bene inoltre, che la concentrazione dell'elemento analizzato sia comparabile tra campione sconosciuto e standard di riferimento e che comunque in quest'ultimo sia accumulato un numero significativo di conteggi così da ridurre al minimo l'errore (sulla misura) da propagare poi nell'analisi quantitativa.

È quindi evidente che i migliori risultati si ottengono quando i primi sono quanto più possibile simili ai secondi, sia dal punto di vista della composizione che di altre caratteristiche chimico-fisiche. Pertanto è fondamentale che gli standards e i campioni da analizzare siano preparati nello stesso modo. La modalità di preparazione del campione dipende dalla qualità e dalla composizione del campione, dagli elementi da determinare e soprattutto dall'accuratezza richiesta nell'analisi.

3.1. Preparazione del campione: il metodo della fusione

Per una migliore accuratezza, nell'analisi alla fluorescenza a raggi X, il campione deve essere più omogeneo possibile e questo è stato il motivo che ha spinto allo sviluppo del metodo di fusione al borato. La fusione permette di eliminare vantaggiosamente i problemi tipici dei campioni in polvere, come le dimensioni dei grani non omogenee, la rugosità della superficie, le orientazioni preferenziali e la segregazione gravitativa dei grani.

Questa tecnica consiste nella fusione di una miscela costituita dal campione in polvere e da un sale fondente. Nel nostro caso le perle sono state preparate con un rapporto campione-fondente (tetraborato di litio) pari 1:6 con aggiunta di 4 gocce di Ioduro d'Ammonio, NH_4I , un agente secco che viene aggiunto alla miscela per favorire un migliore trasferimento del fuso al momento della colata [Miraglia, 2012].

3.2. Scelta dei parametri

Le procedure per una corretta calibrazione consistono nella scelta dei parametri di analisi ovvero le condizioni di misura, tra questi la scelta dei cristalli, delle energie utilizzate, i tempi di conteggio ecc (fig. 3).

Il passo successivo è quello della scelta degli angoli dei picchi caratteristici dei singoli elementi, del background e del PHA (fig. 4).

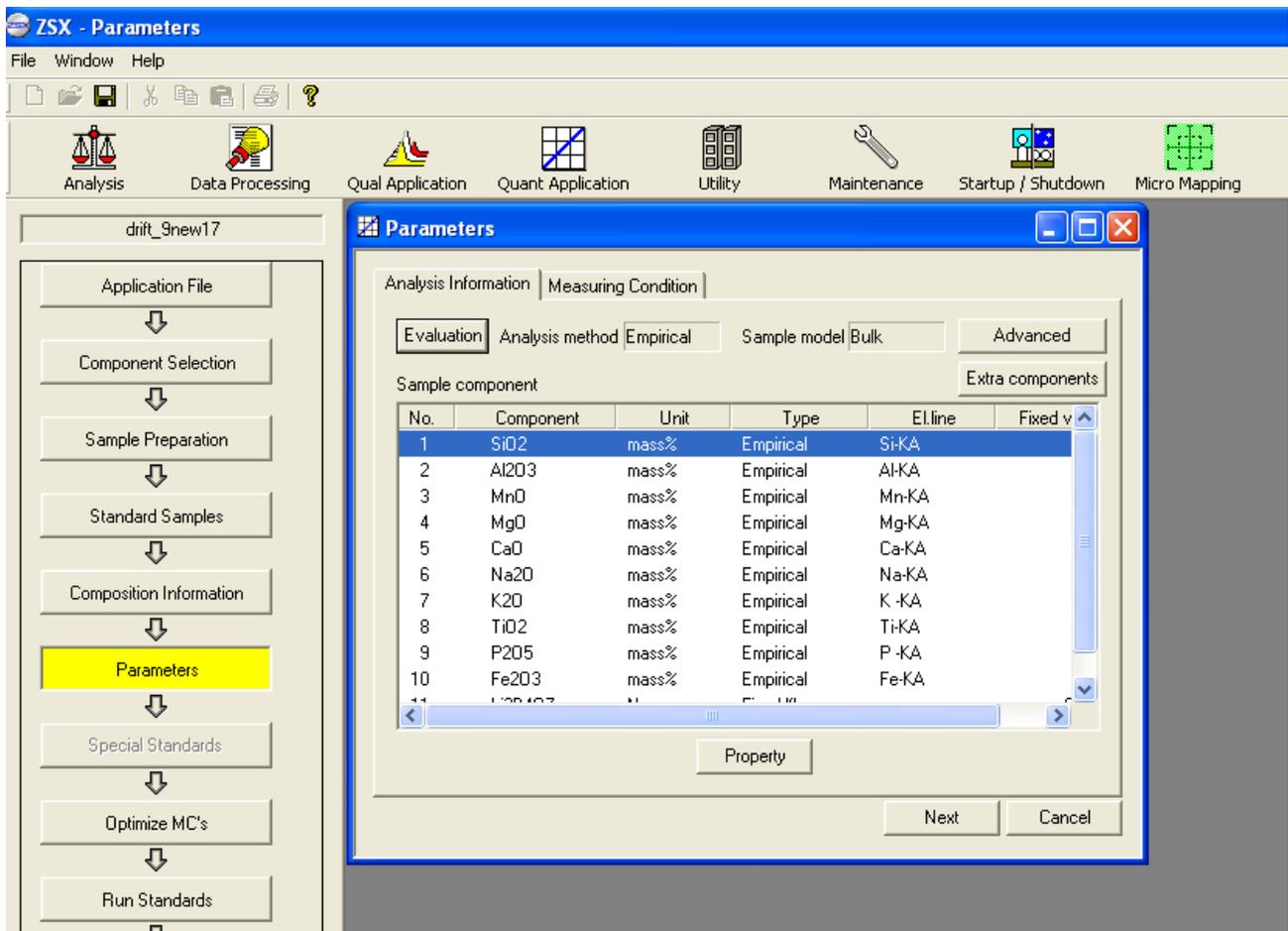


Figura 3. Immagine del programma di gestione della Rigaku: in giallo è evidenziata la sessione dedicata alla scelta dei parametri di analisi quali i cristalli, i tempi di conteggio del picco e del background ecc..

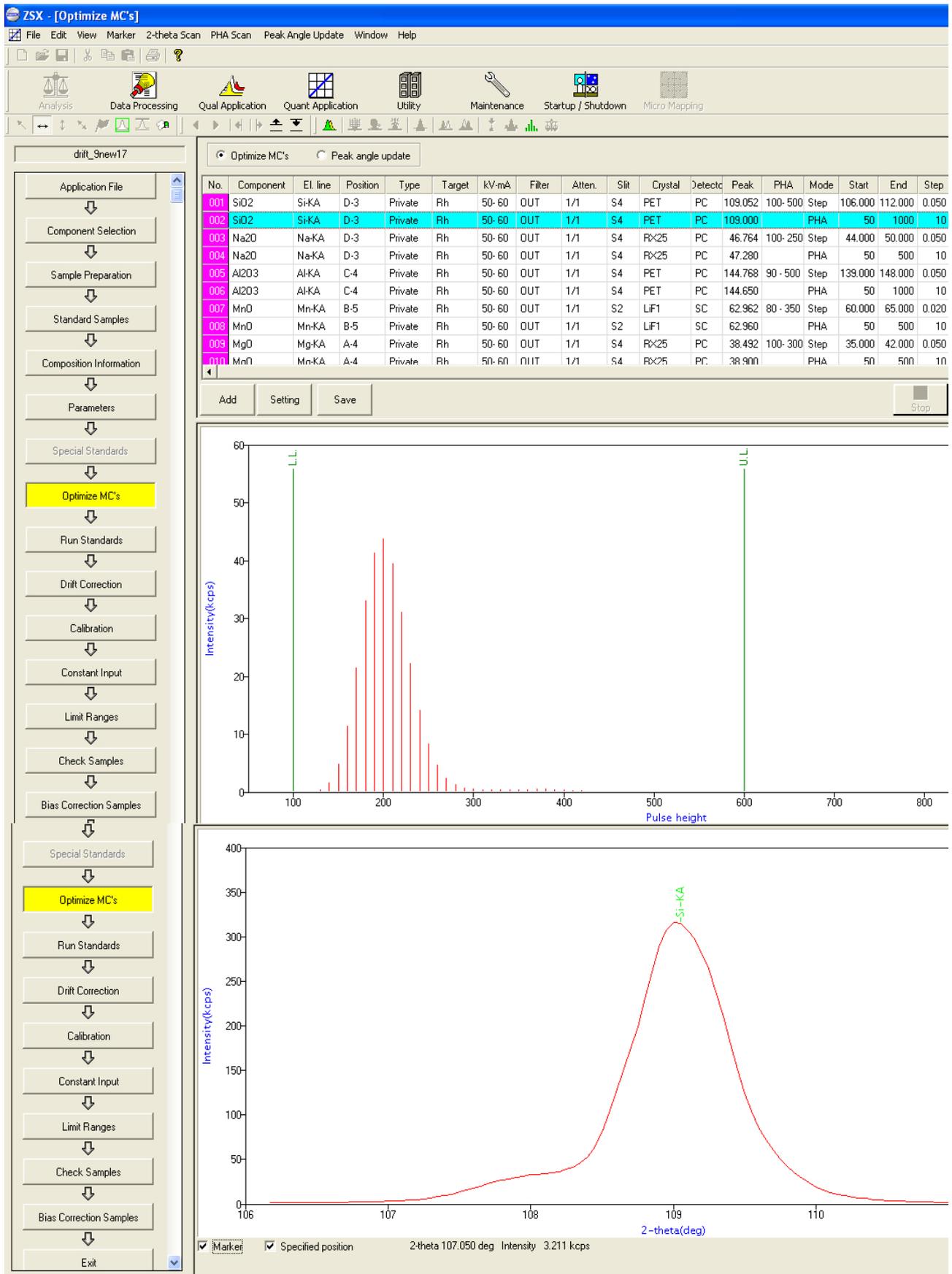


Figura 4. Scelta dell'ampiezza del PHA (in alto) e dell'angolo del picco e del background (in basso).

3.3. Calibrazione

La base della spettrometria quantitativa per fluorescenza ai Raggi X consiste nell'individuare un certo elemento, in una miscela di elementi, misurando l'intensità di una delle sue righe caratteristiche ed impiegare questa intensità per valutare la concentrazione di tale elemento. Analizzando un certo numero di campioni, standard di riferimento, è possibile costruire una curva di calibrazione nella quale viene messo in relazione l'intensità del picco con la sua concentrazione. Tutti gli strumenti analitici sono apparecchi di confronto e pertanto bisogna ricorrere all'uso degli standards. Nessuno dei dati ottenibili da una tecnica strumentale può essere più accurato di quelli degli standards con cui vengono confrontati, sebbene gli errori casuali dell'analisi chimica possono essere ridotti per interpolazione grafica o matematica. Per questo una curva di calibrazione è più precisa dei suoi singoli punti.

Dopo aver scelto opportunamente gli standards e i parametri per ogni singolo elemento che si vuole determinare, si procede con la costruzione delle rette di calibrazione. Praticamente si analizzano tutti i campioni a composizione nota, ovviamente più se ne analizzano migliore sarà la retta di calibrazione, e successivamente si costruiscono, per ogni elemento che si vuole determinare, le rette di calibrazione (fig. 5).

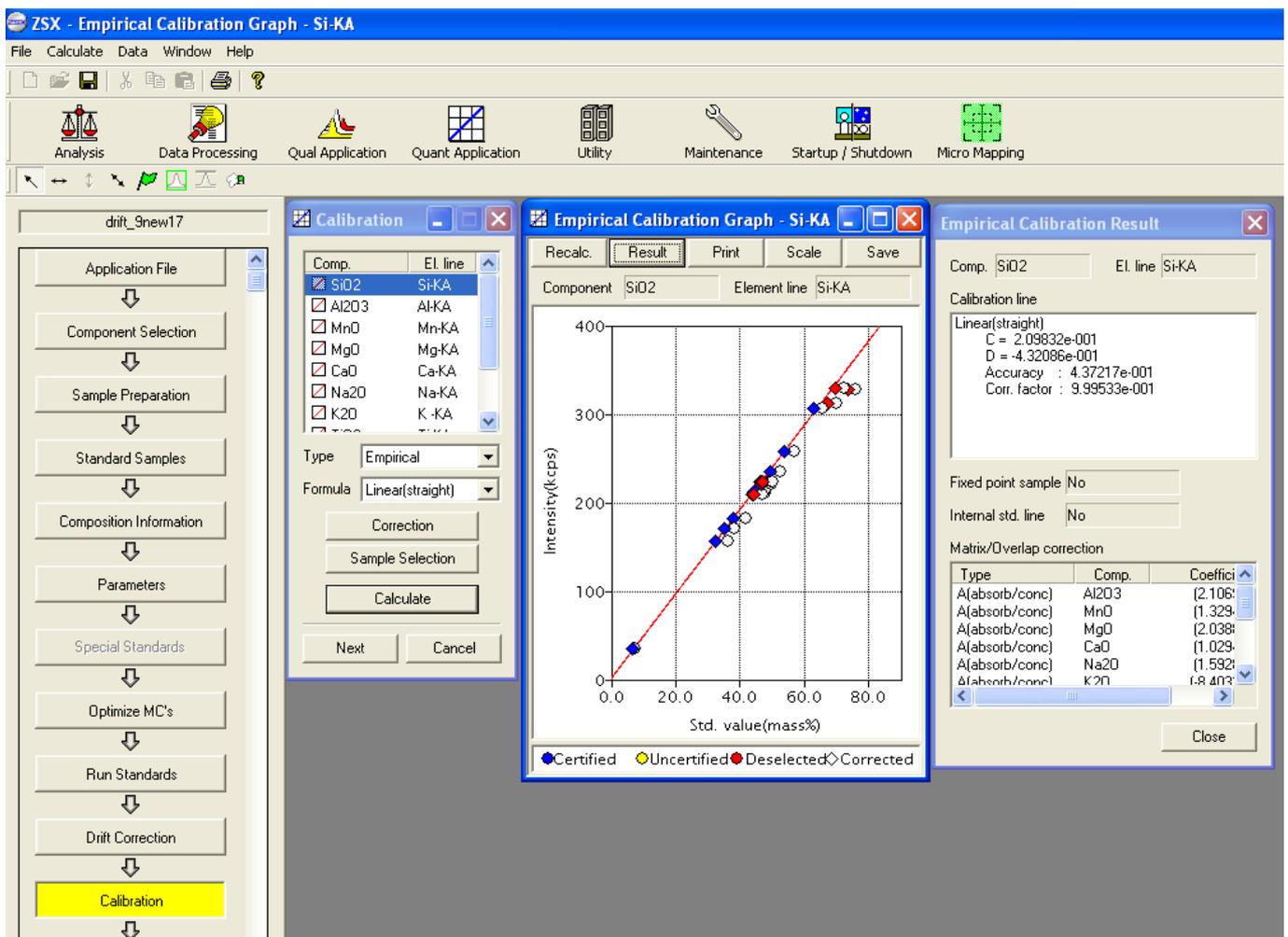


Figura 5. Esempio di una retta di calibrazione (riquadro al centro) con i parametri di qualità *Accuracy* e *Correct Factor* (riquadro a destra).

Queste ultime saranno valutate attraverso i valori dell'*accuracy* e del *correct factor*. Il primo deve essere un numero molto piccolo, più piccolo è migliore sarà la calibrazione, il secondo deve essere quanto più prossimo al valore 1 (fig. 6). Una volta ottenute le rette di calibrazione si procedere con le analisi quantitative

dei campioni sconosciuti e quindi alla valutazione della bontà della calibrazione attraverso l'accuratezza dei risultati ottenuti.

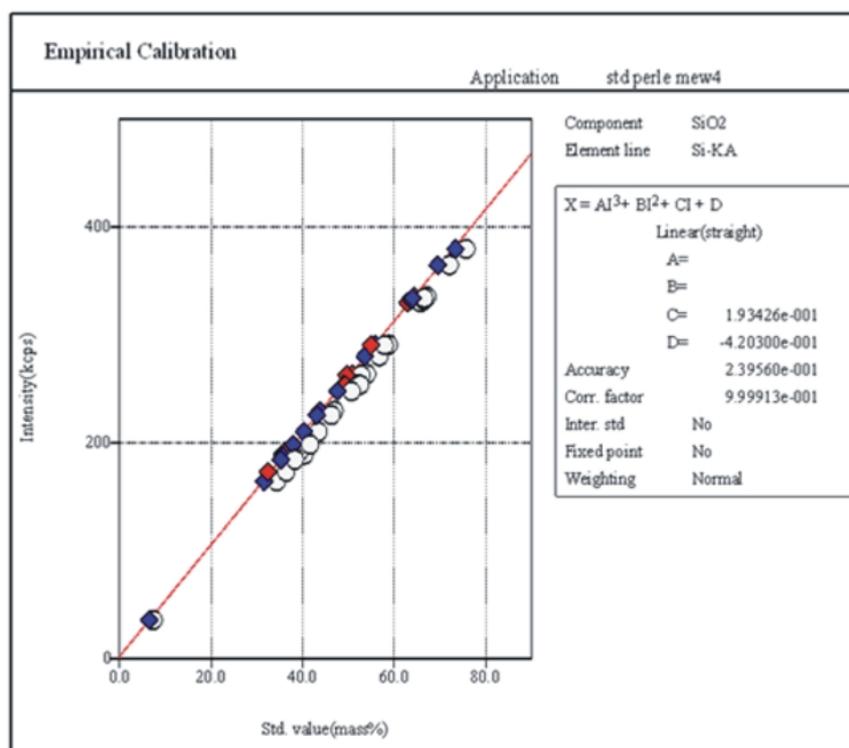


Figura 6. Esempio della retta di calibrazione della SiO₂.

4. Valutazione del dato analitico

Dopo la calibrazione si è proceduto con la valutazione degli errori associati alle misure al fine di garantire l'affidabilità e il controllo delle analisi prodotte. A tale scopo sono stati analizzati alcuni standards internazionali e alcuni campioni, a composizione nota, di diverse eruzioni dell'Etna e dello Stromboli, preparati rigorosamente nello stesso modo.

Dopo ripetute analisi (circa 50) sono stati valutati gli errori associati alle misure in termini di accuratezza e precisione.

4.1. Teoria degli errori

La Teoria degli Errori conduce al concetto che i risultati non sono mai noti, ma indicano soltanto un grado maggiore o minore di probabilità. Il valore più probabile di una grandezza, misurata n volte con osservazioni dirette e aventi lo stesso peso, è la media aritmetica o empirica dei valori delle n misure. Data una distribuzione di n valori x_1, x_2, \dots, x_n , si dice media aritmetica semplice, indicata con M, la somma di tutti i valori divisa per il loro numero.

$$M = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Nella teoria degli errori la precisione è il grado di dispersione di dati rilevati individualmente (campione) rispetto al valor medio della serie cui appartengono ovvero, in altri termini, la deviazione standard

rispetto alla media. Facendo un'analogia con una serie di frecce scagliate su un bersaglio, quanto più le frecce giungono raggruppate, tanto più la serie di tiri è precisa. Non importa quanto il centro del gruppo (la media) si avvicini al centro del bersaglio. In statistica la precisione è esprimibile in termini di deviazione standard.

Lo scarto quadratico medio σ o errore assoluto o deviazione standard di una distribuzione è dato da:

$$\sigma = \sqrt{\frac{(x_1 - M)^2 + (x_2 - M)^2 + \dots + (x_n - M)^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - M)^2}{n}}$$

dove con x_1, x_2, \dots, x_n sono indicati i dati e con M la media aritmetica.

Quanto più piccolo risulta σ , tanto più precise si possono considerare le osservazioni effettuate.

L'errore relativo rappresenta l'entità dell'errore probabile commesso in relazione all'intera grandezza misurata. In definitiva l'errore relativo è più significativo dell'errore assoluto perché il grado di precisione di un'osservazione non è dato dall'errore in quanto tale, ma l'entità che esso assume in relazione alla grandezza misurata. L'errore relativo nasce dall'esigenza d'interpretare velocemente se un errore è piccolo o grande (dunque se è più o meno tollerabile) confrontandolo direttamente con la grandezza misurata, consentendo di effettuare confronti tra dispersioni di dati di tipo diverso, indipendentemente dalle loro quantità assolute. Esso è il risultato del rapporto tra la deviazione standard e la media delle misure effettuate. Minore sarà il valore dell'errore relativo, maggiore sarà la precisione della misurazione effettuata. In quest'ottica, per evitare di aver a che fare con numeri decimali, l'errore relativo viene comunemente riportato con la notazione percentuale, in questo caso viene chiamato errore relativo percentuale (Erep).

Riassumendo la deviazione standard e l'errore relativo consentono di stimare la precisione delle analisi, e più basso sarà il loro valore maggiore sarà la precisione.

L'accuratezza è il grado di corrispondenza del dato teorico, desumibile da una serie di valori misurati (campione di dati), con il dato reale o di riferimento, ovvero la differenza tra valore medio campionario e il valore vero di riferimento.

Per chiarire il concetto utilizzando la suddetta analogia della serie di frecce scagliate su un bersaglio, più la serie di frecce tende a colpire il centro del bersaglio, più questa si definisce accurata.

L'accuratezza, che rappresenta quanto il valore misurato si avvicina a quello noto, viene valutata calcolando R^2 , ovvero la somma dei quadrati delle differenze tra il valore medio misurato e quello noto. Anche in questo caso più basso sarà questo valore maggiore sarà l'accuratezza delle analisi.

4.2. Valutazione della precisione e dell'accuratezza

Le analisi ottenute mediante la fluorescenza ai raggi X, in termini di precisione e accuratezza sono stati confrontati con gli standards internazionali le cui concentrazioni sono note in letteratura (Govindaraju 1994) e con le analisi su campioni dell'Etna e dello Stromboli ottenute nei laboratori del Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM), Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) mediante la tecnica dell'ICP-AES.

Nella figura 7 sono riportati i grafici delle analisi degli standards internazionali certificati le cui concentrazioni sono note in letteratura vs le analisi fatte all'XRF sugli stessi standards. Gli standard di riferimento sono gli stessi riportati nella figura 8 e nella tabella 1. Dai valori di R^2 , delle linee di tendenza, molto vicini a 1 risulta esserci una buona correlazione tra il dato di letteratura e quello ottenuto all'XRF.

Le concentrazioni con le rispettive deviazioni standard degli stessi standards sono stati riportati nei grafici della figura 8. Come è possibile osservare le concentrazioni ottenute mediante XRF ricadono nell'intervallo di variazione delle concentrazioni di letteratura ed inoltre, vedi tabelle 1, le analisi ottenute all'XRF hanno un Erpe più basso e pertanto risultano essere più precise.

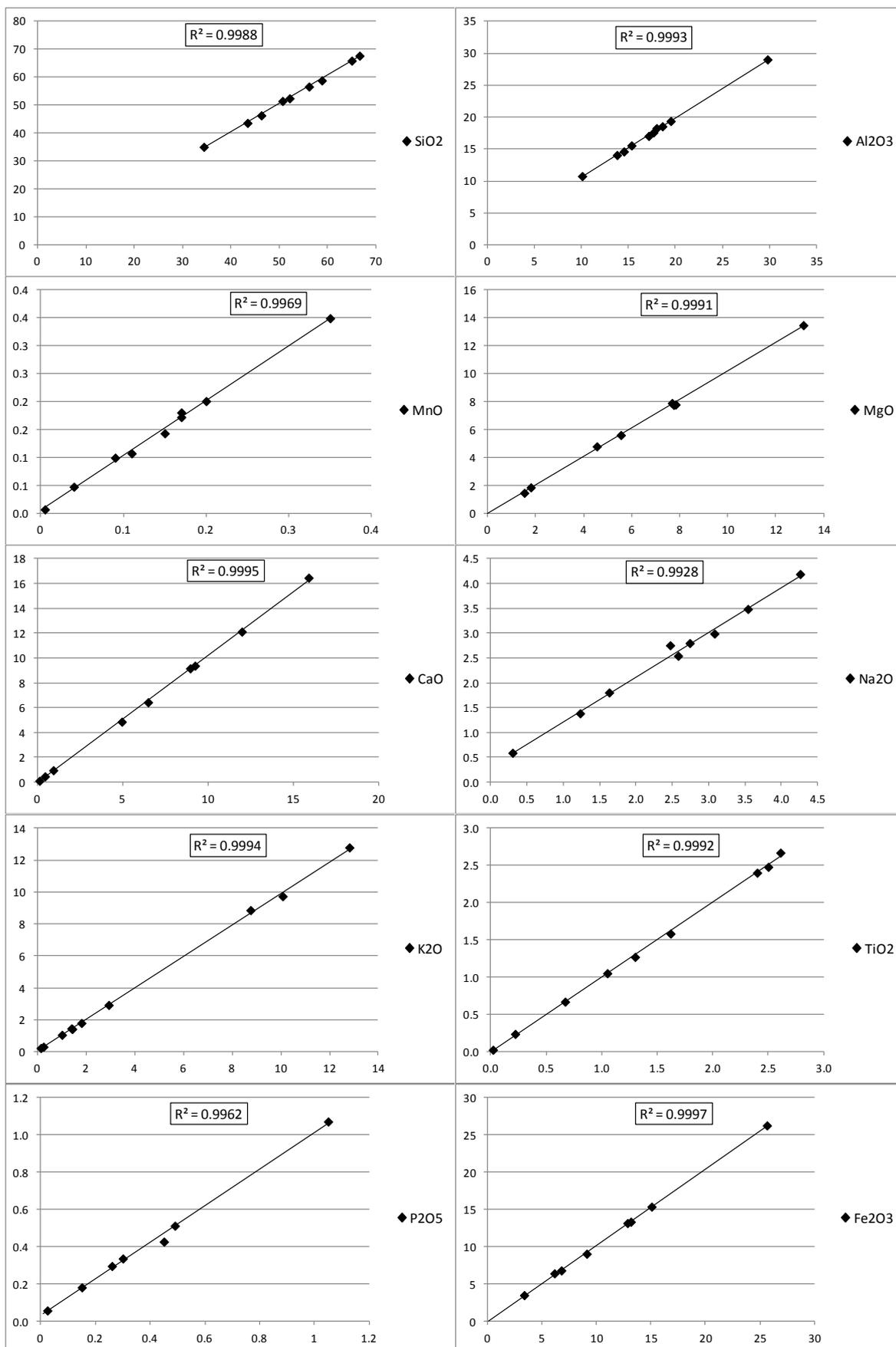
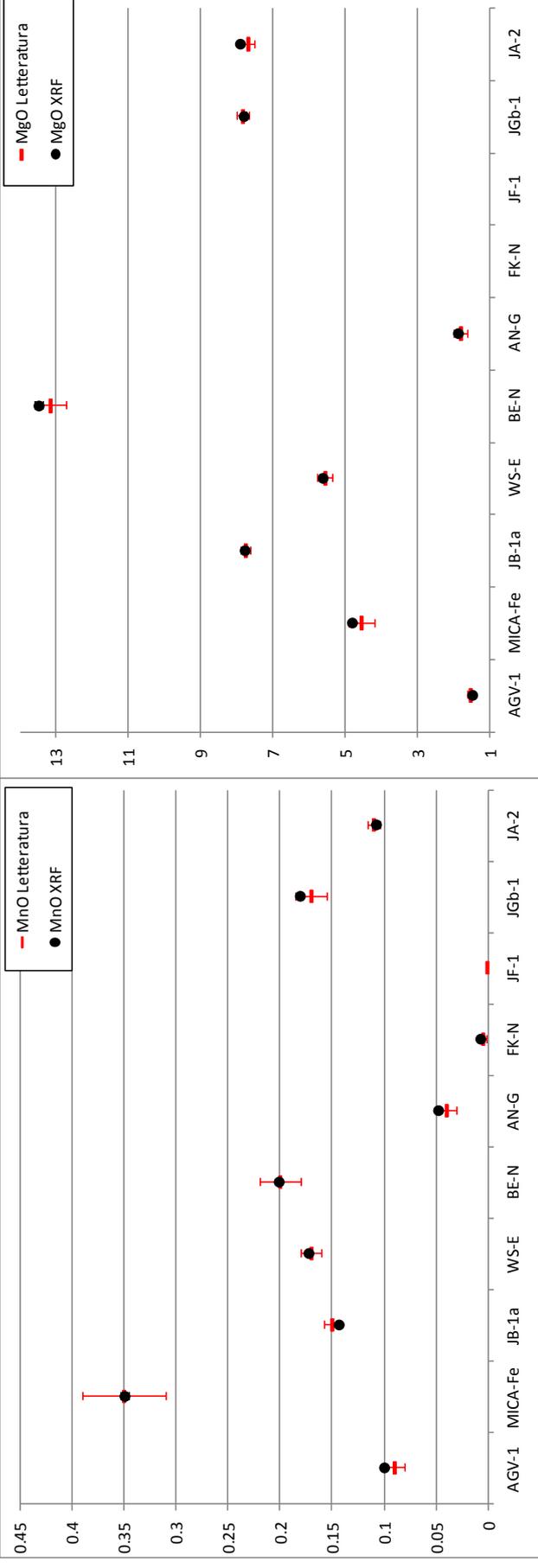
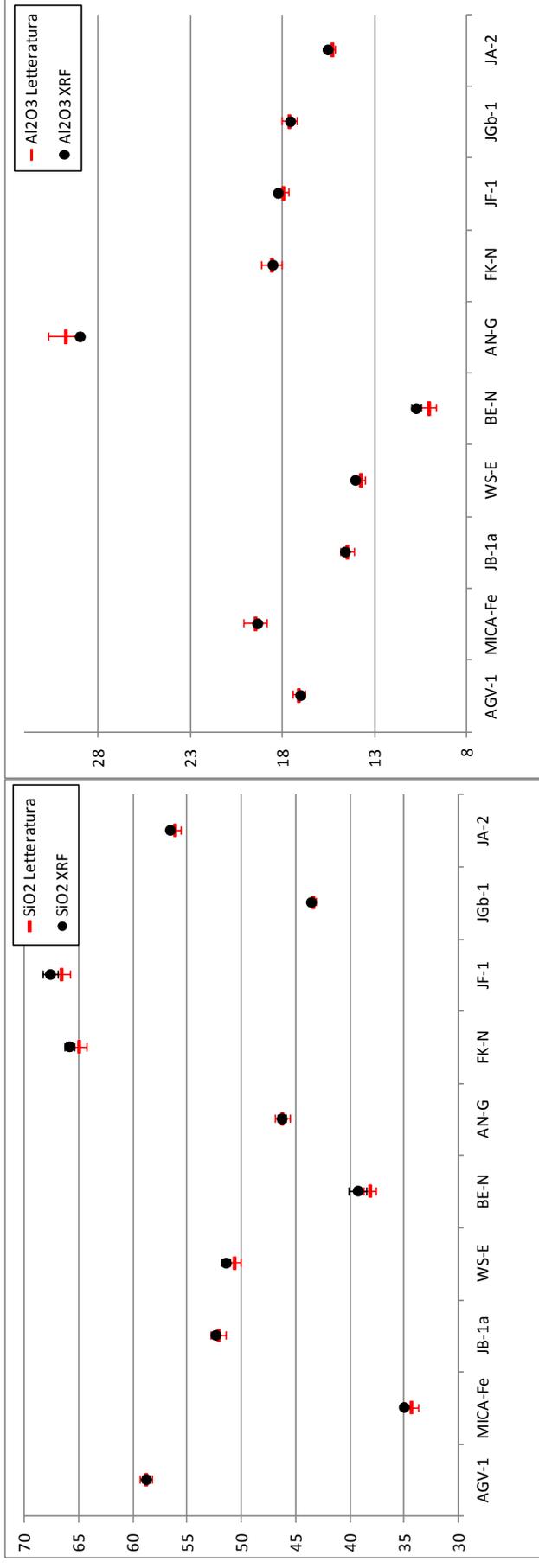
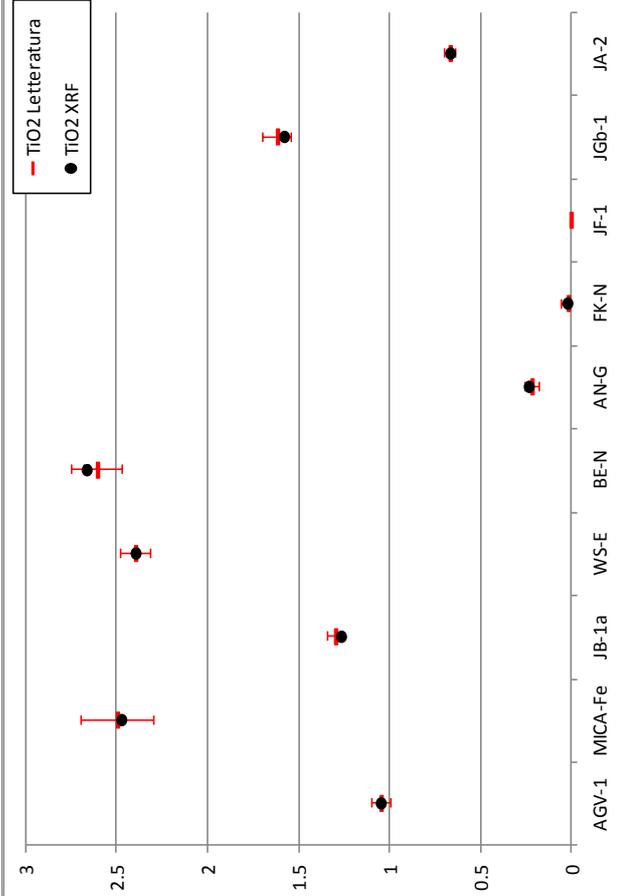
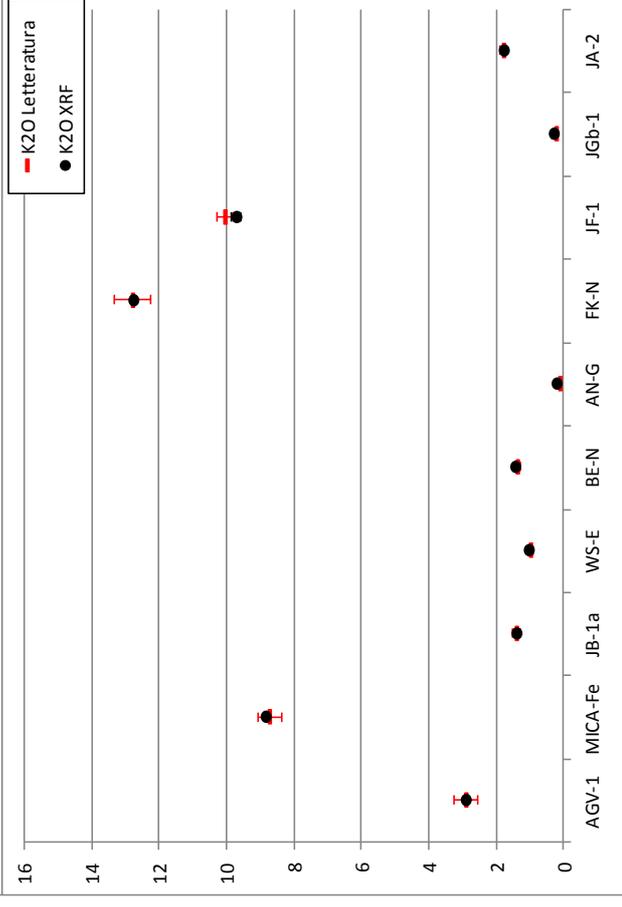
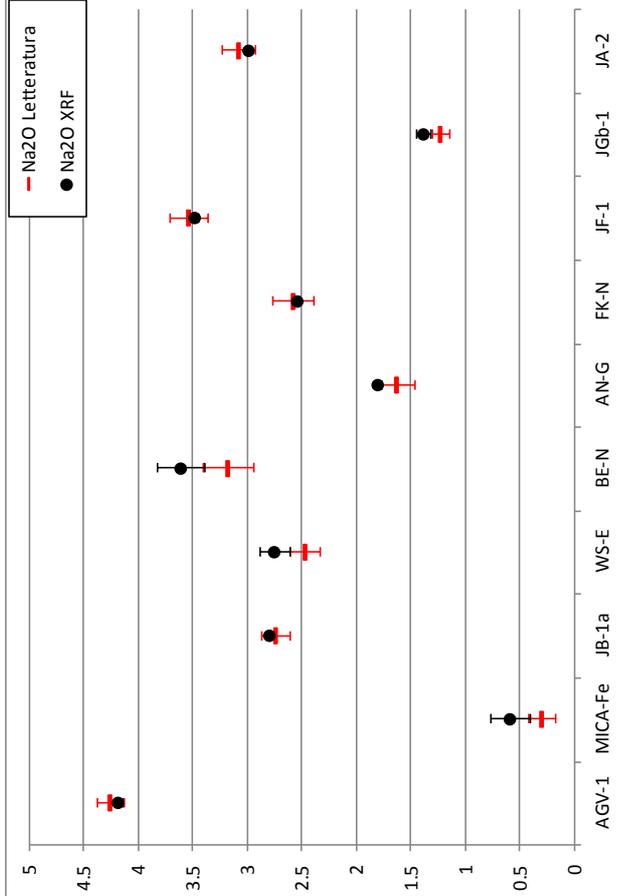
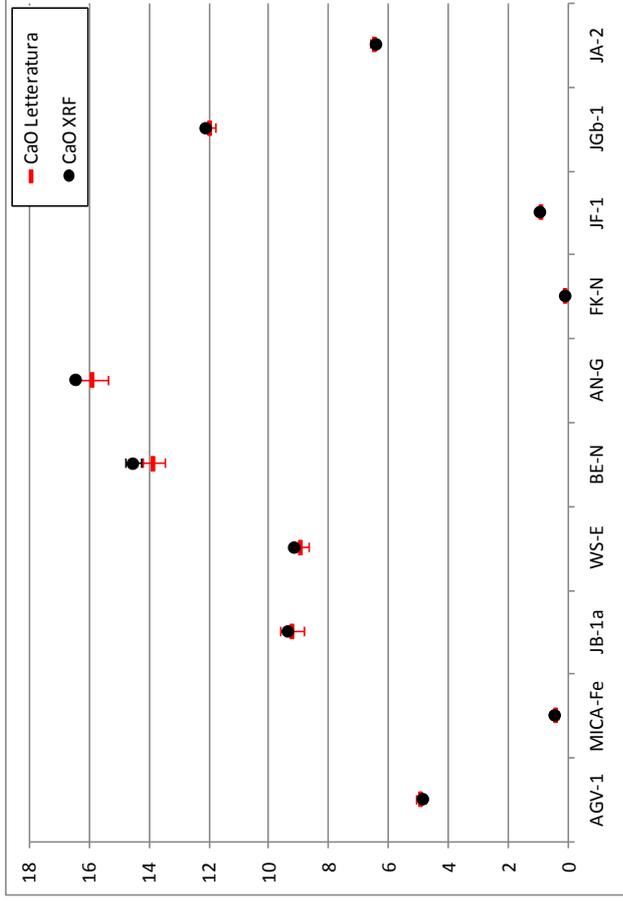


Figura 7. Correlazione tra i dati degli standards internazionali certificati (in ascissa) e i dati ottenuti all'XRF (in ordinata).





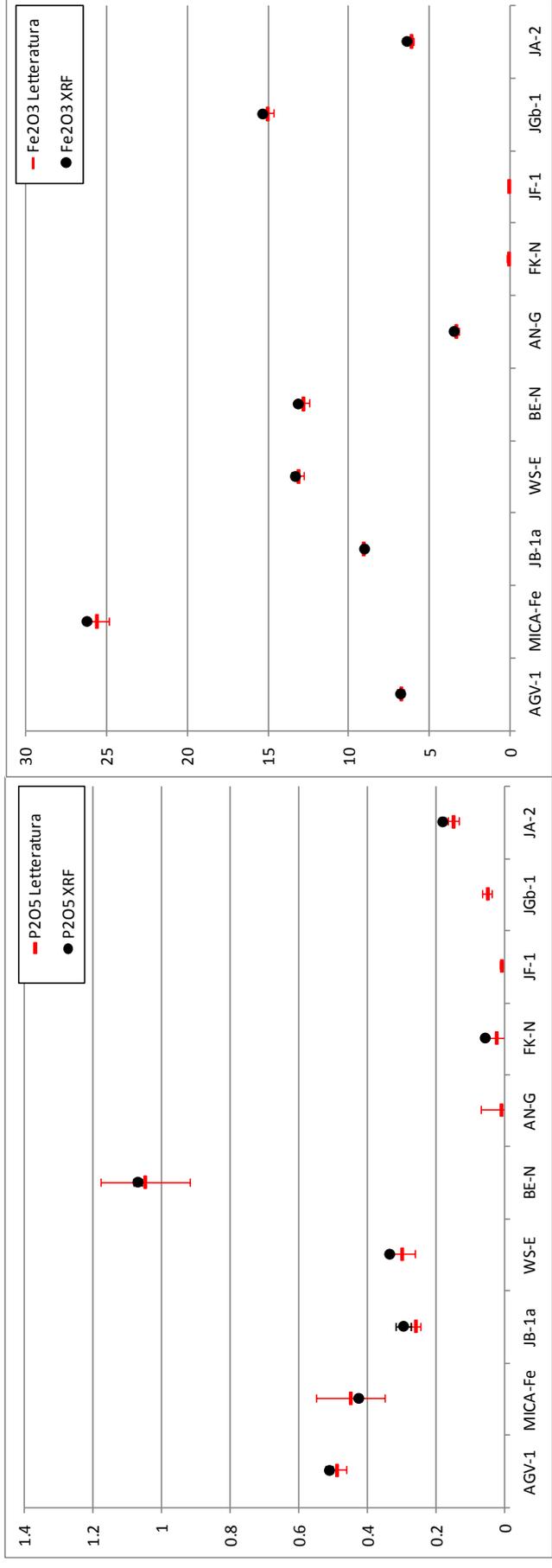
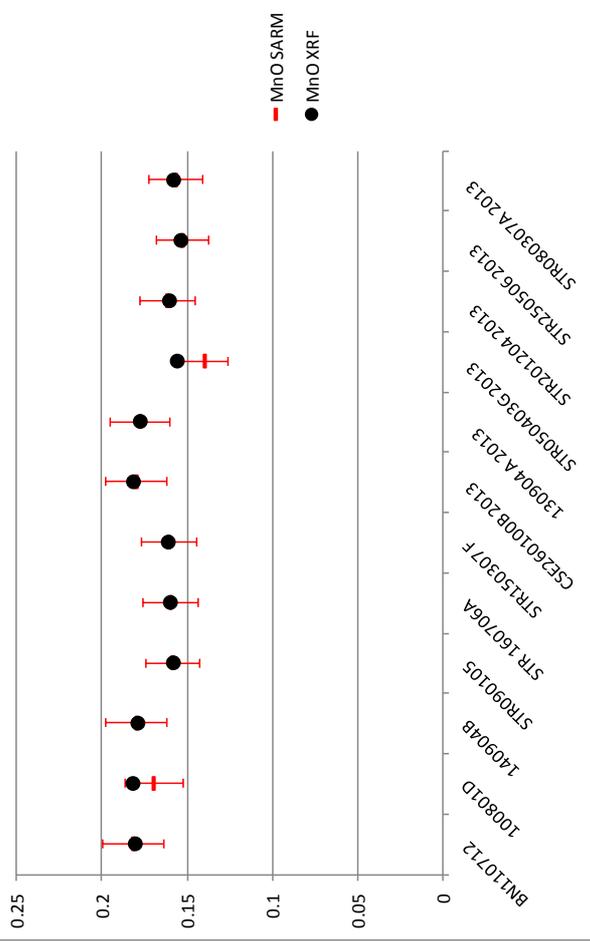
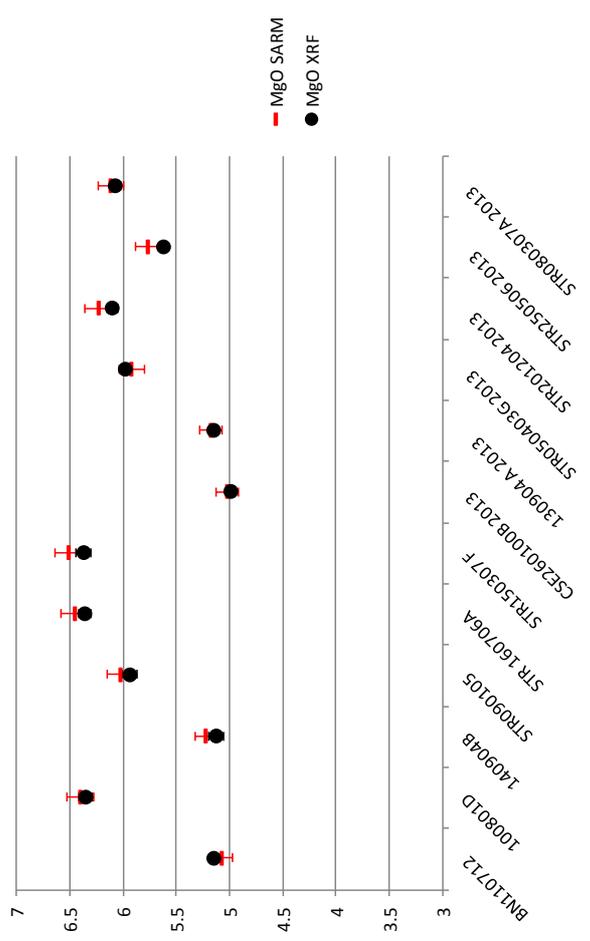
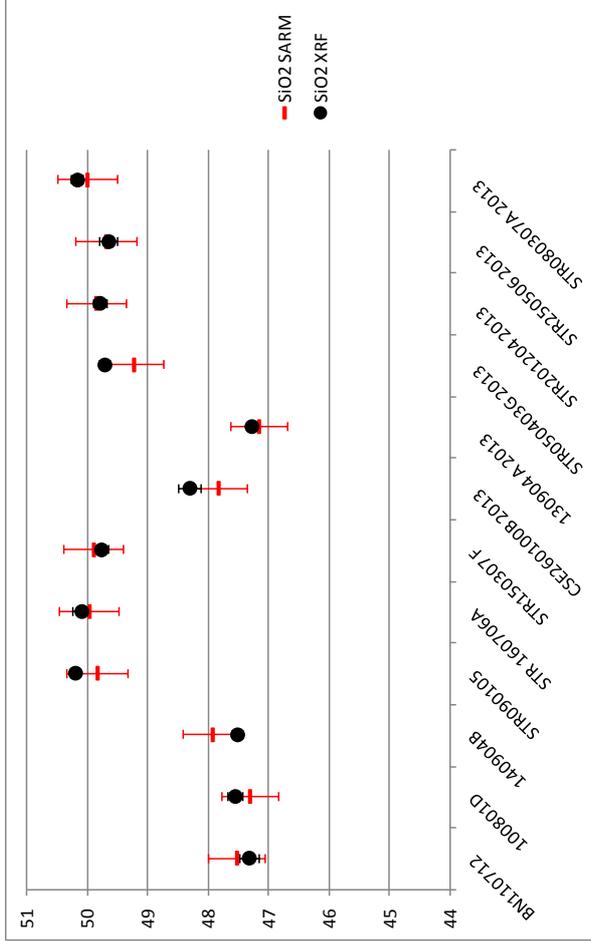
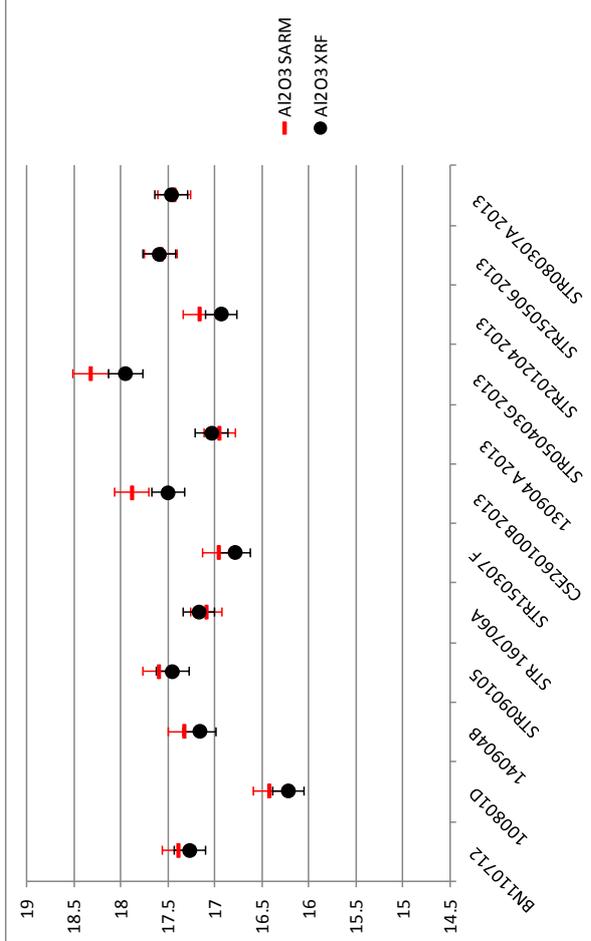


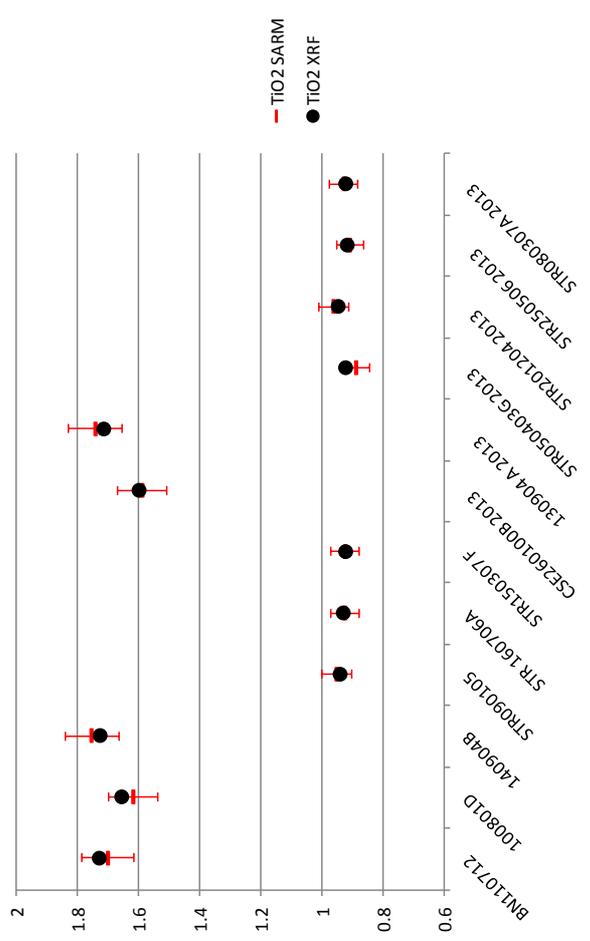
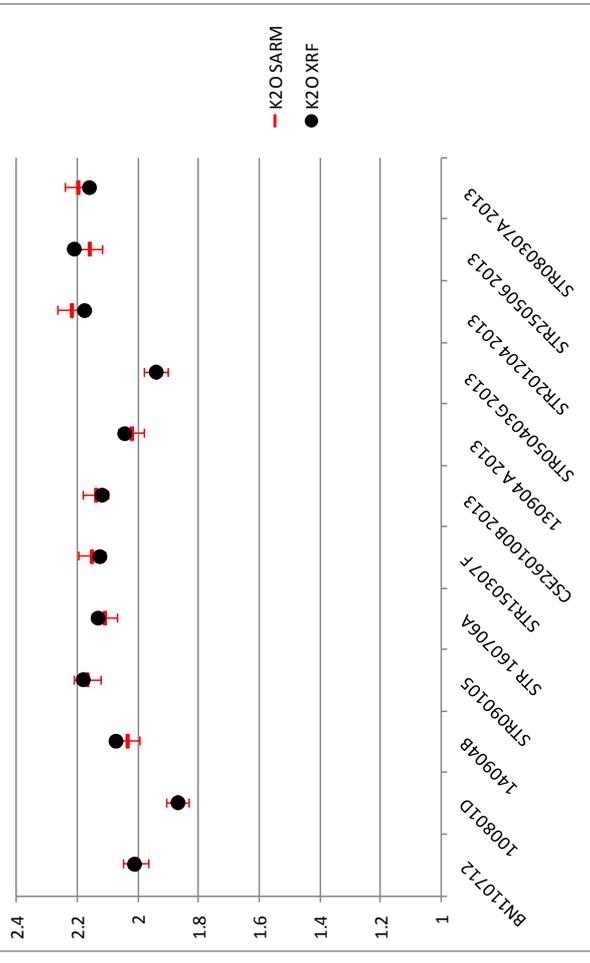
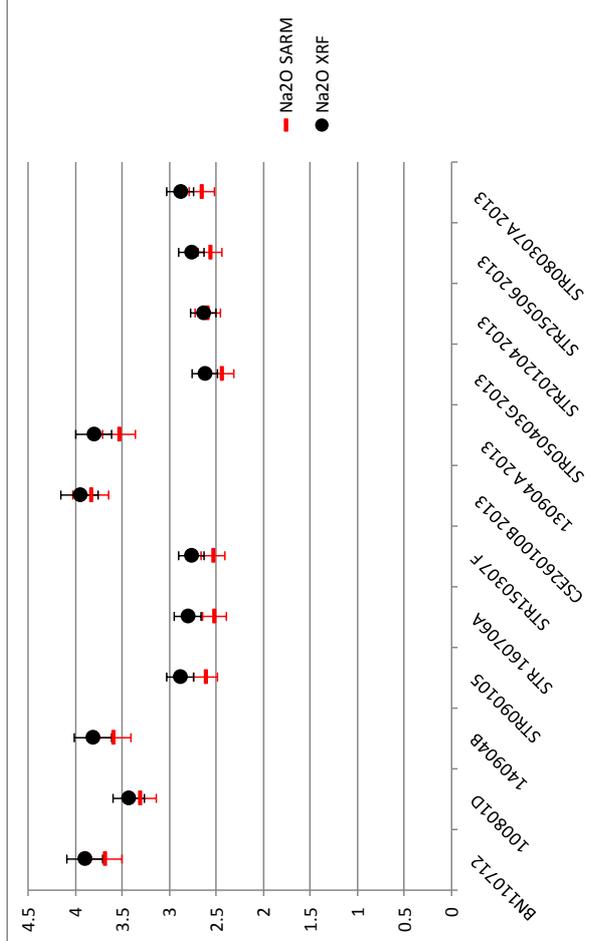
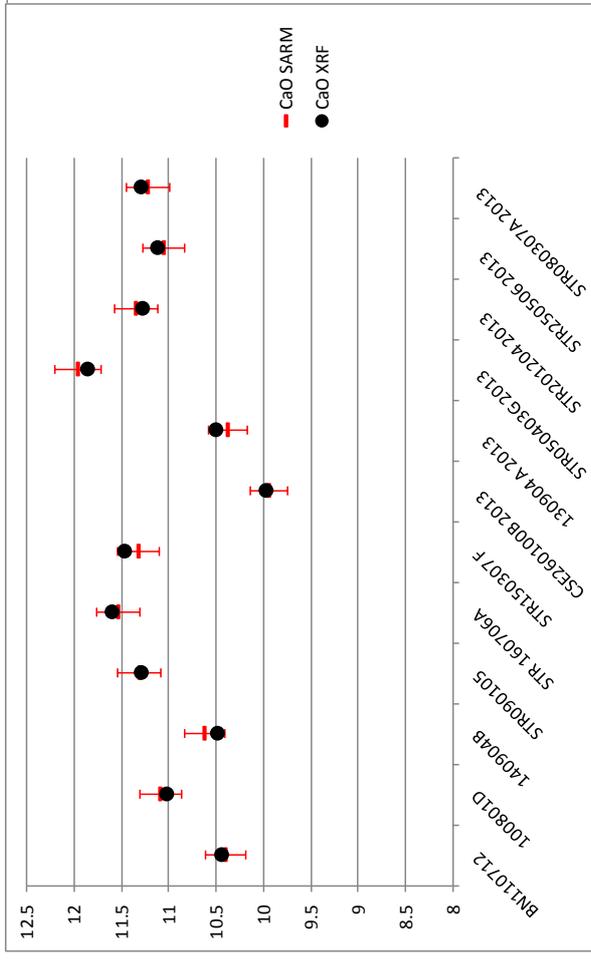
Figura 8. Per ogni elemento sono state plottate le analisi di letteratura degli standards internazionali certificate (in rosso) e dell’XRF (in nero) con le relative deviazioni standard.

Standard AGV-1				AN-G				JF-1										
wt%	Ref-1	σ	Erep	XRF	σ	Erep	Ref-2	σ	Erep	XRF	σ	Erep	Ref-3	σ	Erep	XRF	σ	Erep
SiO ₂	58.84	0.580	1.0	58.82	0.294	0.5	46.30	0.690	1.5	46.32	0.371	0.8	66.64	0.770	1.2	67.66	0.677	1.0
Al ₂ O ₃	17.15	0.340	2.0	17.05	0.085	0.5	29.80	0.940	3.2	29.02	0.145	0.5	17.99	0.320	40.0	18.26	0.110	0.6
MnO	0.09	0.009	10.0	0.10	0.001	0.9	0.04	0.010	25.0	0.05	0.000	0.8						
MgO	1.53	0.093	6.1	1.48	0.014	0.9	1.80	0.180	10.0	1.87	0.024	1.3	0.01	0.001	10.0	0.95	0.004	0.4
CaO	4.94	0.140	2.8	4.86	0.015	0.3	15.90	0.500	3.1	16.45	0.031	0.2	0.92	0.060	16.7	3.48	0.024	0.7
Na ₂ O	4.26	0.120	2.8	4.19	0.037	0.9	1.63	0.170	10.4	1.80	0.031	1.7	3.54	0.180	6.5	9.73	0.146	1.5
K ₂ O	2.92	0.370	12.7	2.92	0.009	0.3	0.13	0.040	30.8	0.23	0.059	26.0	10.07	0.220	5.3			
TiO ₂	1.05	0.050	4.8	1.05	0.009	0.8	0.22	0.040	18.2	0.24	0.002	1.0	0.01	0.002	2.2			
P ₂ O ₅	0.49	0.030	6.1	0.51	0.011	2.1	0.01	0.060	600.0				0.01	0.005	50.0			
Fe ₂ O ₃	6.77	0.190	2.8	6.81	0.040	0.6	3.36	0.200	6.0	3.50	0.019	0.5	0.08	0.010	12.5			
Standard Mica-Fe				JB-1a				WS-E										
wt%	Ref-2	σ	Erep	XRF	σ	Erep	Ref-3	σ	Erep	XRF	σ	Erep	Ref-2	σ	Erep	XRF	σ	Erep
SiO ₂	34.40	0.680	2.0	35.06	0.245	0.7	52.41	0.700	1.3	52.42	0.210	0.4	50.70	0.580	1.1	51.47	0.412	0.8
Al ₂ O ₃	19.50	0.650	3.3	19.38	0.078	0.4	14.45	0.390	2.7	14.62	0.088	0.6	13.78	0.280	2.0	14.06	0.042	0.3
MnO	0.35	0.040	11.4	0.35	0.004	1.0	0.15	0.008	5.3	0.14	0.001	0.5	0.17	0.010	5.9	0.17	0.001	0.8
MgO	4.55	0.370	8.1	4.80	0.025	0.5	7.83	0.120	1.5	7.77	0.028	0.4	5.55	0.210	3.8	5.61	0.053	0.9
CaO	0.43	0.110	25.6	0.46	0.005	1.0	9.31	0.400	4.3	9.37	0.018	0.2	8.95	0.250	2.8	9.16	0.017	0.2
Na ₂ O	0.30	0.120	40.0	0.59	0.177	30.0	2.73	0.130	4.7	2.80	0.013	0.5	2.47	0.140	5.7	2.75	0.138	5.0
K ₂ O	8.75	0.350	4.0	8.86	0.009	0.1	1.40	0.120	8.5	1.42	0.005	0.3	1.00	0.060	6.0	1.05	0.008	0.7
TiO ₂	2.50	0.200	8.0	2.48	0.017	0.7	1.28	0.040	3.1	1.27	0.007	0.5	2.40	0.080	3.3	2.40	0.011	0.5
P ₂ O ₅	0.45	0.100	22.2	0.43	0.009	2.0	0.26	0.015	5.8	0.30	0.013	4.4	0.30	0.040	13.3	0.34	0.004	1.1
Fe ₂ O ₃	25.65	0.770	3.0	26.26	0.043	0.2	9.05	0.140	1.5	9.05	0.047	0.5	13.15	0.370	2.8	13.34	0.070	0.5
Sample FK-N				JGb-1				JA-2										
wt%	Ref-2	σ	Erep	XRF	σ	Erep	Ref-3	σ	Erep	XRF	σ	Erep	Ref-3	σ	Erep	XRF	σ	Erep
SiO ₂	65.02	0.710	1.1	65.90	0.461	0.7	43.66	0.320	0.7	43.61	0.218	0.5	56.18	0.562	1.0	56.62	0.283	0.5
Al ₂ O ₃	18.61	0.550	3.0	18.55	0.074	0.4	17.49	0.420	2.4	17.60	0.070	0.4	15.32	0.153	1.0	15.56	0.063	0.4
MnO	0.01	0.003	60.0	0.01	0.001	7.0	0.19	0.015	8.8	0.18	0.002	1.0	0.11	0.006	5.0	0.11	0.001	0.8
MgO	0.01	0.060	600.0				7.85	0.180	2.3	7.80	0.055	0.7	7.68	0.154	2.0	7.90	0.063	0.8
CaO	0.11	0.080	72.7	0.11	0.001	0.9	11.90	0.200	1.7	12.11	0.035	0.3	6.48	0.130	2.0	6.43	0.022	0.3
Na ₂ O	2.58	0.190	7.4	2.54	0.023	0.9	1.20	0.080	6.5	1.38	0.069	5.0	3.08	0.154	5.0	2.99	0.018	0.6
K ₂ O	12.81	0.530	4.1	12.79	0.015	0.1	0.24	0.030	12.5	0.31	0.040	13.0	1.80	0.090	5.0	1.79	0.014	0.8
TiO ₂	0.02	0.040	200.0	0.03	0.001	3.2	1.60	0.080	4.9	1.58	0.010	0.6	0.67	0.034	5.0	0.67	0.003	0.5
P ₂ O ₅	0.02	0.035	145.8	0.06	0.001	2.1	0.06	0.014	28.0				0.15	0.015	10.0	0.18	0.009	5.0
Fe ₂ O	0.09	0.110	122.2				15.06	0.370	2.5	15.36	0.050	0.3	6.14	0.123	2.0	6.32	0.070	1.11

Tabella 1. Confronto tra concentrazioni certificate degli elementi maggiori di alcuni standards internazionali (Govindaraju, 1994) e gli stessi standards analizzati mediante Fluorescenza ai Raggi X. Ref-1: U.S. Geological Survey (USGS), (Govindaraju, 1994); Ref-2 : Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) - Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG), (Govindaraju, 1994); Ref-3: GSI Geological survey of Japan, N. Imai et al. (1995); σ deviazione standard; **Erep** errore relativo percentuale.

Le analisi dei campioni di roccia dell'Etna e dello Stromboli, oggetto del monitoraggio dell'osservatorio Etneo, ottenute tramite ICPOES (Spettrometro al plasma in Emissione Ottica) nei laboratori del Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) - Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG), con i rispettivi errori associati alle misure, sono state confrontate con le analisi effettuate all'XRF sugli stessi campioni (fig. 9). Le concentrazioni ottenute all'XRF ricadono nell'intervallo di variazioni delle analisi di SARM quindi sono precise. Per valutare quanto sono accurate è stato calcolato il valore di R^2 , vedi tabella 2. Come è possibile notare i valori di R^2 per le analisi effettuate alla fluorescenza ai raggi X sono molto piccoli e quindi le analisi risultano essere molto accurate.





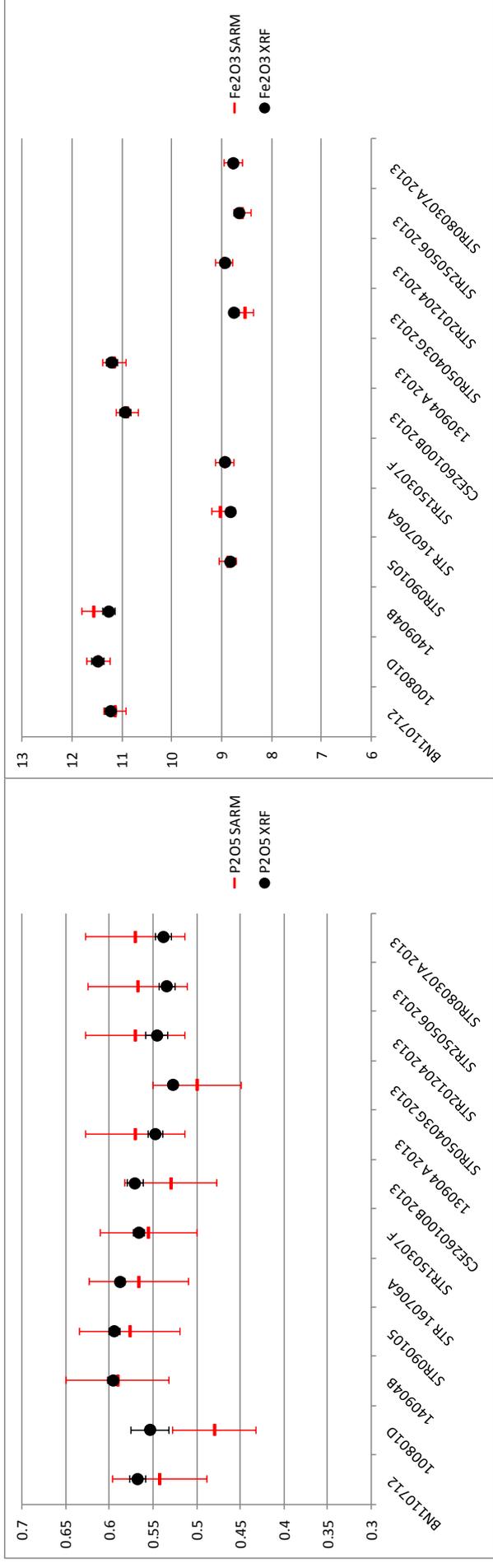


Figura 9. Per ogni elemento sono state riportate le analisi di campioni dell'Etna e dello Stromboli effettuate nei laboratori di SARM (in rosso) con gli errori relative associati alla misure, e le analisi degli stessi campioni effettuate all'XRF (in nero) con le relative deviazioni standard.

Sample	BN110712			100801D			140904B		
	Ref-2	Erep	R2	Ref-2	Erep	R2	Ref-2	Erep	R2
wt%									
SiO ₂	47.54	1	0.04	47.32	1	0.06	47.94	1	0.17
Al ₂ O ₃	17.40	1	0.01	16.43	1	0.04	17.33	1	0.03
MnO	0.18	10	1.E-06	0.17	10	1.E-04	0.18	10	5.E-07
MgO	5.08	2	0.01	6.41	2	3.E-03	5.23	2	0.01
CaO	10.41	2	2.E-03	11.1	2	5.E-03	10.63	2	0.02
Na ₂ O	3.69	5	0.05	3.32	5	0.01	3.60	5	0.05
K ₂ O	2.01	2	3.E-05	1.87	2	2.E-08	2.04	2	1.E-03
TiO ₂	1.70	5	8.E-04	1.62	5	1.E-03	1.76	5	8.E-04
P ₂ O ₅	0.54	10	6.E-04	0.48	10	0.01	0.59	10	3.E-05
Fe ₂ O ₃	11.15	2	0.01	11.48	2	1.E-04	11.58	2	0.09
			0.12			0.13			0.37
Sample	STR090105			STR 160706A			STR150307 F		
wt%									
SiO ₂	49.84	1	0.13	49.98	1	0.02	49.91	1	0.02
Al ₂ O ₃	17.60	1	0.02	17.10	1	0.01	16.97	1	0.03
MnO	0.16	10	3.E-07	0.16	10	4.E-08	0.16	10	2.E-07
MgO	6.03	2	0.01	6.46	2	0.01	6.52	2	0.02
CaO	11.32	2	3.E-04	11.54	2	4.E-03	11.33	2	0.02
Na ₂ O	2.62	5	0.07	2.53	5	0.08	2.54	5	0.05
K ₂ O	2.17	2	2.E-04	2.11	2	5.E-04	2.15	2	7.E-04
TiO ₂	0.95	5	1.E-04	0.93	5	4.E-05	0.93	5	3.E-06
P ₂ O ₅	0.58	10	3.E-04	0.57	10	5.E-04	0.56	10	1.E-04
Fe ₂ O ₃	8.88	2	2.E-03	9.04	2	0.04	8.95	2	1.E-05
			0.24			0.16			0.14

CSE260100B 2013			I30904 A 2013			STR050403G 2013								
Sample	Ref-2	Erep	media XRF	Erep	R2	Ref-2	Erep	R2	media XRF	Erep	R2			
SiO ₂	47.84	1	48.32	0.4	0.23	47.17	1	0.01	47.29	0.2	0.01	49.24	1	0.23
Al ₂ O ₃	17.89	1	17.51	0.2	0.15	16.96	1	0.01	17.04	0.3	0.01	18.33	1	0.14
MnO	0.18	10	0.18	0.9	3.E-06	0.18	10	2.E-08	0.18	0.9	2.E-08	0.14	10	0.9
MgO	5.03	2	5.00	0.5	1.E-03	5.18	2	0.7	5.16	0.7	8.E-04	5.93	2	0.8
CaO	9.95	2	9.98	0.2	1.E-03	10.39	2	0.3	10.51	0.3	0.02	11.97	2	0.01
Na ₂ O	3.84	5	3.96	1.3	0.01	3.54	5	1.2	3.81	1.2	0.07	2.45	5	0.8
K ₂ O	2.14	2	2.12	0.3	4.E-04	2.02	2	0.4	2.05	0.4	6.E-04	1.94	2	0.4
TiO ₂	1.59	5	1.60	0.5	1.E-04	1.74	5	0.7	1.72	0.7	7.E-04	0.89	5	0.8
P ₂ O ₅	0.53	10	0.57	1.6	2.E-03	0.57	10	1.6	0.55	1.6	5.E-04	0.50	10	0.8
Fe ₂ O ₃	10.90	2	10.95	0.4	2.E-03	11.16	2	0.4	11.22	0.4	3.E-03	8.54	2	0.6
					0.39						0.11			0.47
STR201204 2013			STR250506 2013			STR080307A 2013								
Sample	Ref-2	Erep	media XRF	Erep	R2	Ref-2	Erep	R2	media XRF	Erep	R2			
SiO ₂	49.87	1	49.80	0.2	4.E-03	49.70	1	2.E-03	49.66	0.3	2.E-03	50.01	1	0.03
Al ₂ O ₃	17.17	1	16.94	0.3	0.05	17.58	1	4.E-04	17.60	0.3	4.E-04	17.44	1	1.E-03
MnO	0.16	10	0.16	0.7	2.E-06	0.15	10	1.E-06	0.15	0.4	1.E-06	0.16	10	0.8
MgO	6.24	2	6.11	0.8	0.02	5.78	2	0.6	5.63	0.6	2.E-02	6.13	2	0.7
CaO	11.36	2	11.29	0.2	5.E-03	11.06	2	0.2	11.13	0.2	4.E-03	11.23	2	0.01
Na ₂ O	2.60	5	2.64	1.1	2.E-03	2.57	5	1.1	2.77	1.1	0.04	2.66	5	0.9
K ₂ O	2.22	2	2.18	0.3	2.E-03	2.16	2	0.3	2.21	0.3	3.E-03	2.20	2	0.2
TiO ₂	0.96	5	0.95	0.6	2.E-04	0.91	5	1.0	0.92	1.0	8.E-05	0.93	5	0.8
P ₂ O ₅	0.57	10	0.55	2.3	6.E-04	0.57	10	1.7	0.54	1.7	1.E-03	0.57	10	1.7
Fe ₂ O ₃	8.96	2	8.94	0.4	6.E-04	8.60	2	0.4	8.66	0.4	3.E-03	8.77	2	0.5
					0.08						0.08			0.09

Tabella 2. Valutazione dell'accuratezza (R^2) delle analisi dei campioni di roccia dell'Etna e dello Stromboli. Confronto tra le analisi effettuate nei laboratori del Centre National de la Recherche scientifique, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CNRS-CRPG) con l'ICP-OES e quelle effettuate nei nostri laboratori con l'XRF.

Dimostrato che le analisi ottenute all’XRF sono precise (Tab. 1 e 2) e accurate (Tab.2), tutte gli errori relativi percentuali di ogni elemento alle diverse concentrazioni sono stati riassunti nella tabella 3, in modo da poter quantificare la precisione alle diverse concentrazioni. In azzurro sono stati evidenziati i campi di variazione delle composizioni dei prodotti dell’Etna e dello Stromboli, oggetto di studio del monitoraggio dell’OE, e come si può notare il valore di Erep per questi intervalli composizionali è $\leq 1\%$ per tutti gli elementi eccetto per il Na e P che è circa il 5%.

In conclusione i risultati ottenuti con la calibrazione della fluorescenza ai raggi X dell’OE sono di gran lunga soddisfacenti, in termini di precisione e accuratezza risultando confrontabili, se non migliori rispetto ai dati di confronto.

	>10%	>5%	>1%	>0.5%	>0.1%	>0.05%	>0.01%
SiO ₂	0.4-1						
Al ₂ O ₃	0.3-0.6						
MnO							0.5-1
MgO		0.4-0.9	0.1-1.3				
CaO	0.2-0.3	0.2-0.3	0.3	0.4	0.9-1		
Na ₂ O			0.9-5				
K ₂ O		<1		>1			
TiO ₂			0.5-0.8		1		3.2
P ₂ O ₅					1-4.4		
Fe ₂ O ₃	0.2-0.5	0.5-1.1	0.5				

Tabella 3. Sono riportati gli errori relativi percentuali di ogni elemento alle diverse concentrazioni.

Bibliografia

- Fox, J.G.M., (1963). *X-RAY spectrometric determination of light elements using direct electron excitation*. J. Inst. Metals, 91, 239-241.
- Glocker R. and Schreiber H., (1928). *Ueber die Erregung von Fluoreszenzlicht durch Roentgenstrahlen verschiedener Wellenlaenge*. Ann. Phys. 85, 1089–1102. (doi:10.1002/andp.19283900805)
- Govindaraju K. (1994) Geostandards Newsletter, vol. XVIII. Special Issue.
- Miraglia L., (2012). *Preparazione di dischi fusi (perle) per analisi in fluorescenza ai raggi X*. Rapporti Tecnici INGV. vol. 235, p. 5-8 <http://istituto.ingv.it/1-ingv/produzione-scientifica/rapporti-tecnici-ingv/numeri-pubblicati-2012>
- Imai N., Terashima S., Itoh S. and Ando A., (1995). Geostandards Newsletter, 19, 135-213.

Coordinamento editoriale e impaginazione

Centro Editoriale Nazionale | INGV

Progetto grafico e redazionale

Daniela Riposati | Laboratorio Grafica e Immagini | INGV

© 2013 INGV Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia

Via di Vigna Murata, 605

00143 Roma

Tel. +39 06518601 Fax +39 065041181

<http://www.ingv.it>



Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia