

A T T I
DELLA
SOCIETÀ TOSCANA
DI
SCIENZE NATURALI
RESIDENTE IN PISA

MEMORIE - SERIE A

VOL. LXXXVI - ANNO 1979

INDICE

<p>NARDI R., PUCCINELLI A., PATELLA D. - Applicazione del metodo del sondaggio dipolare profondo lungo una sezione dalle Alpi Apuane all'Appennino pistoiese <i>The deep dipolar electric sounding method application along a section from the Alpi Apuane to the Apennines, north Pistoia</i></p>	Pag. 1
<p>BAGNOLI G. - Segnalazione di Conodonti Devoniani nel Paleozoico della Maremma senese (Nota preliminare) <i>First discovery of Devonian Conodonts in the Paleozoic Basement of the Siena Region (Tuscany) (Preliminary report)</i></p>	» 23
<p>TORRE D. - Orientamenti attuali della tassonomia <i>Recent views on the Taxonomy</i></p>	» 27
<p>DE MUNNO A., BERTINI V. - Action of N-bromosuccinimide on 3-methyl-1,2,5-thiadiazole <i>Azione della N-bromosuccinimide sul 3-metil-1,2,5-tiadiazolo</i></p>	» 43
<p>MENESINI E. - Echinidi fossili dell'Arcipelago maltese. I. <i>Maltese Fossil Echinoids. I.</i></p>	» 51
<p>RAPETTI F., VITTORINI S. - Il deflusso liquido e torbido del T. Roglio (Bacino dell'Arno), relativi al 1977, in relazione ai processi di erosione nelle argille plioceniche <i>Liquid and solid transport in the T. Roglio (Arno Basin) of the year 1977, related to the processes of erosion into pliocenic clays</i></p>	» 65
<p>SALA B. - La faune pré-würmienne des grands Mammifères de la Grotte du Poggio (Marina de Camerota, Salerne) <i>Le faune préwürmiane a grandi Mammiferi della Grotta del Poggio (Marina di Camerota, Salerno)</i></p>	» 77
<p>MORELLI I., CATALANO S., SCARTONI V., PACCHIANI M., MARSILI A. - Boron trifluoride-catalysed rearrangements of some tetrasubstituted neotriterpene epoxides. V - Fragmentation of 21,22-epoxy-A'-neogammaceranes <i>Trasposizioni catalizzate da trifluoruro di boro di alcuni epossidi neotriterpenoidici tetrasostituiti. Nota V. Frammentazione dei 21,22-epossi-A'-neogammacerani</i></p>	» 101
<p>CARMIGNANI L., GIGLIA G. - Large scale reverse « drag folds » in the late alpine building of the Apuane Alps (N. Apennines) <i>Pieghe di trascinamento a grande scala e a simmetria inversa nell'edificio alpino tardivo delle Alpi Apuane (Appennino Settentrionale)</i></p>	» 109
<p>DALLEGNO A., GIANELLI G., LATTANZI P., TANELLI G. - Pyrite deposits of the Gavorrano area, Grosseto <i>I depositi di pirite della zona di Gavorrano (Grosseto)</i></p>	» 127
<p>GRAZZINI M. - Identification et analyse de petits globes dans certaines brèches ophiolithiques <i>Identificazione e analisi di globuli in breccie ofiolitiche</i></p>	» 167

- FRAVEGA P., VANNUCCI G. - Facies di retroscogliera nei calcari giurassico-cretacei di Punta Garavano (Balzi Rossi - Ventimiglia)
Back-reef facies in Punta Garavano limestones (Balzi Rossi - Ventimiglia) » 177
- GIUSTIZIA F. - Il deposito musteriano nel riparo i Grottoni presso Calascio (L'Aquila). Nota preliminare
The mousterian deposit of « I Grottoni » rock shelter near Calascio (L'Aquila, Italy). Preliminary report » 189
- RADMILLI A. M., MALLEGNI F., LONGO E., MARIANI R. - Reperto umano con industria acheuleana rinvenuto presso Roma
Human femoral fragment with acheulean industry discovered near Rome » 203
- SAITTA M. - Automatizzazione della elaborazione dei dati relativi ad un sistema di analisi di routine in campioni di rocce
Automatic processing of data produced in a system of routine analyses of rock samples » 215
- LEONI L., ORLANDI P. - La thaumasite della miniera del Temperino (Campiglia M.ma)
Thaumasite from Temperino mine (Campiglia M.ma) » 241
- ORLANDI P., CHECCHI F. - L'ulmannite del M.te Corchia (Alpi Apuane).
Ulmannite from Apuan Alps » 245
- MARTINI F. - Segnalazione di un'industria musteriana presso Impruneta (Firenze)
A Mousterian lithic industry found near Impruneta (Florence) » 249
- BORGOGNINI TARLI S., PALMA DI CESNOLA A. - Su alcuni resti umani rinvenuti nel deposito Gravettiano della Grotta Paglicci nel Gargano
Human skeletal remains from the Gravettian layers of Pagli cave (Gargano headland, Foggia, Italy) » 261
- CIONI O., GAMBASSINI P., TORRE D. - Grotta di Castelcivita: risultati delle ricerche negli anni 1975-77
Results of recent researches (1975-77) in the Castelcivita Cave (Salerno) » 275
- GALIBERTI A., BARTOLI G. - Proposta di una scheda tipo per la classificazione e lo studio dei bifacciali del Paleolitico inferiore mediante elaborazione meccanografica
Proposal of a standard card for the study of handaxes of lower paleolithic by mechanographic elaboration » 297
- BARGAGLI R., GALIBERTI A., ROSSI C., SARTI L. - Il giacimento musteriano di Montemileto (Avellino)
The mousterian site of Montemileto (Avellino, Italy) » 341
- RADI G. - Resti di un villaggio neolitico a Villa Badessa (Pescara)
Remains of a neolithic village found near Villa Badessa (Pescara) » 405
- PENNACCHIONI M. - Nuovi dati e precisazioni sull'insediamento preistorico di Torre Crognola (Vulci - Viterbo)
New data and specifications about the prehistoric settlement of Torre Crognola (Vulci, Viterbo, Italy) » 415
- ACCORSI C. A., AIELLO E., BARTOLINI C., CASTELLETTI L., RODOLFI G., RONCHITELLI A. - Il giacimento Paleolitico di Serino (Avellino): stratigrafia, ambienti e paleontologia
The paleolithic site of Serino (Avellino - Italy): stratigraphy, environment, palaethnology » 435

M. SAITTA (*)

AUTOMATIZZAZIONE DELLA ELABORAZIONE DEI DATI
RELATIVI AD UN SISTEMA DI ANALISI DI ROUTINE
IN CAMPIONI DI ROCCE (**)

Riassunto Viene descritta una terna di programmi che permettono di automatizzare l'elaborazione dei dati relativi ad un sistema di analisi di routine di elementi maggiori ed in tracce in campioni di rocce, analisi eseguite con uno spettrometro automatico sequenziale PHILIPS PW 1450.

Vengono premesse alcune considerazioni su problemi analitici connessi all'analisi dei maggiori in fluorescenza-X e viene accennato ai modi di operare dello strumento adottati per i due gruppi di elementi e a come risultano organizzate le uscite prodotte dallo spettrometro; queste uscite, trasferite mediante un nastro perforato su una macchina virtuale di un calcolatore IBM 370/168, vengono successivamente elaborate.

Uno di questi programmi elabora le uscite dello spettrometro relative agli elementi maggiori: controlla che il file non contenga records in più o in meno di quelli previsti e che all'interno di ciascun record i dati occupino la giusta posizione; successivamente esegue i calcoli picco meno fondo e la correzione delle interferenze $MnK\alpha$ - $CrK\beta$ e $PK\alpha$ - $CaK\beta$. La correzione delle eventuali derive strumentali viene realizzata adottando il metodo delle intensità rapportate, cioè le intensità nette delle righe analitiche vengono divise per le corrispondenti di uno standard esterno. In uscita vengono forniti questi valori di intensità, in una forma direttamente utilizzabile dal programma per il calcolo delle concentrazioni.

Il secondo di questi programmi ha compiti sostanzialmente analoghi al precedente, relativi, però, agli elementi in tracce. Le intensità nette fornite in uscita da questo programma sono «assolute», cioè non sono divise per le corrispondenti intensità di uno standard esterno; le derive strumentali vengono corrette successivamente in fase di calcolo delle concentrazioni dal corrispondente programma.

Infine il terzo programma utilizza le uscite dei primi due così come vengono prodotte, per calcolare le concentrazioni degli elementi maggiori ed in tracce. Il programma non si limita al semplice calcolo delle concentrazioni, ma prevede altre

(*) Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Pisa.

(**) Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R., Centro di Studi per la Geologia Strutturale e Dinamica dell'Appennino (Dir. P. Elter).

possibilità che possono risultare utili a chi deve utilizzare i risultati delle analisi; queste possibilità vengono gestite mediante una serie di opzioni presentate all'inizio dell'esecuzione del programma.

Per gli elementi minori è previsto un metodo per la correzione delle derive strumentali per mezzo di fattori di correzione calcolati utilizzando valori di riferimento di campioni standard.

Abstract — *Automatic processing of data produced in a system of routine analyses of rock samples.* A tern of programs, which allow to automate the processing of data produced in a system of routine analyses of major and trace elements in rock samples, is described. The analyses are carried out by an automatic sequential spectrometer Philips PW 1450. Some analytical problems related to the analysis of major elements in XRF are considered; besides the structures of the outputs produced by the spectrometer are described. These outputs are transferred as a data file to a virtual machine of an IBM 370/168 computer by means of a punched tape. The programs too are handled by means of the virtual machine. One of these programs processes the outputs related to the major elements: it checks for the lack of records or the presence of extraneous records in the data file; it also checks for the correct position of the data items in each record. Afterwards the computations total peak minus background and the correction for the overlaps $MnK\alpha - CrK\beta$ and $PK\alpha - CaK\beta$ are carried out. The values of the net intensities are divided by the correspondings of an external standard. The output of this program is a file with these values. The second of these programs performs tasks similar to the ones of the first, but related to the trace elements. Finally the last program utilizes the outputs of the first two to compute the concentrations of the major and trace elements. A method to correct the instrumental drifts during the analysis of the trace elements is considered. The program permits other possibilities that may be useful to the users.

Key words — Virtual Machine; FORTRAN IV; File; Record; Channel; International Standards; Drift-Factors.

1. - INTRODUZIONE

Nel 1975 (1) e successivamente nel 1976 (2) sono state messe a punto due metodologie in fluorescenza-X rispettivamente per l'analisi degli elementi maggiori e per gli elementi in tracce nelle rocce. queste metodologie sono basate sulla correzione matematica degli effetti di matrice mediante coefficienti teorico-sperimentali per i maggiori e sperimentali per i minori, determinati attraverso un opportuno numero, circa 60, di campioni a composizione nota, prevalentemente standards internazionali. Fra gli altri il grande vantaggio di tali metodologie risiede nel tempo relativamente breve ri-

chiesto per una analisi di maggiori o di minori. Le due metodologie sono state messe in routine su uno spettrometro automatico sequenziale, installato presso il nostro Istituto, con il quale è possibile programmare la scelta delle condizioni strumentali per gli elementi che interessano ed eseguire automaticamente le misure; in questo modo non solo si riduce ulteriormente il tempo di una analisi ma praticamente si elimina la possibilità di commettere quegli errori che si possono commettere operando manualmente.

Le intensità raccolte vengono stampate su carta unitamente ai rispettivi tempi di misura, le stesse informazioni possono essere perforate su nastro perforato. Se si considera che con un sistema analitico di questo tipo si possono eseguire quotidianamente, escludendo il funzionamento notturno, 20-22 analisi complete di maggiori ovvero la determinazione di 6 elementi minori sullo stesso numero di campioni, si può facilmente immaginare il volume di dati prodotti quotidianamente. L'elaborazione a tavolino di questi dati, cioè il calcolo delle intensità nette, corrette per eventuali interferenze, la correzione per derive strumentali, il calcolo delle concentrazioni mediante la correzione matematica degli effetti di matrice, richiederebbe un tempo che può anche essere superiore al tempo di analisi vero e proprio, oltre ad un notevole spreco di energie mentali da parte dell'analista, per cui in definitiva si finirebbe per annullare i vantaggi di una tecnica di questo tipo. Viceversa se questa elaborazione viene eseguita automaticamente mediante un calcolatore anche di modesta potenza, non solo diventa possibile avere in breve tempo a disposizione i risultati delle analisi, ma viene ridotta praticamente a zero la possibilità di commettere errori di calcolo e non ultimo, l'analista viene sollevato da un compito indubbiamente oneroso.

Alcuni fra i tipi più recenti di spettrometri, come quello installato nel nostro Istituto, hanno la possibilità di avere collegato in linea un calcolatore in grado di eseguire i tipi di elaborazione sopra accennati, tuttavia abbiamo preferito rinunciare a questa possibilità e utilizzare i calcolatori autonomi che abbiamo a disposizione nel nostro Istituto.

A questo punto è sorta quindi la necessità di mettere a punto un sistema di programmi che permettessero di automatizzare le analisi di routine.

In questo lavoro vengono descritti tre programmi scritti in linguaggio FORTRAN IV che assolvono a questo compito. Non ho

ritenuto necessario riportare il listing dei programmi in quanto questi, unitamente alle istituzioni dettagliate per il loro impiego, sono a disposizione di quanti possono essere interessati ad un sistema di questo tipo.

I programmi vengono abitualmente gestiti tramite una macchina virtuale (VM) di un calcolatore IBM 370/168 a cui si può accedere per mezzo di un terminale: anche se i programmi sono stati concepiti in funzione di una gestione di questo tipo che permette di sfruttarne appieno le possibilità, tuttavia in linea di principio possono essere utilizzati anche da schede. La VM ha a disposizione un disco di memoria riservato in grado di contenere oltre ai programmi veri e propri, anche i files di dati; in questo modo, una volta collegati, il nastro perforato contenente le informazioni fornite dallo spettrometro (sigle dei campioni, valori delle intensità delle righe analitiche e corrispondenti tempi di misura) viene inserito nell'apposito lettore incorporato nel terminale (un terminale della serie Olivetti Te 300 opportunamente interfacciato) e le informazioni trasferite sul disco della VM sotto forma di un file di dati.

Il nastro potrebbe essere letto direttamente in fase di esecuzione dal programma predisposto alla sua elaborazione, tuttavia si preferisce eseguire un trasferimento preliminare come file dati per essere in grado di eseguire più facilmente i necessari controlli e le eventuali correzioni dovute o ad errori di battitura nelle sigle di identificazione o a contrattempi durante le analisi oppure ad errori di trasferimento, comunque piuttosto rari; una volta accertato che tutto è a posto, si può dare il via alla elaborazione vera e propria.

Uno di questi tre programmi ha il compito di trattare le intensità degli elementi maggiori in modo da dare in uscita i valori netti delle medesime in una forma adatta ad essere utilizzati direttamente dal programma per il calcolo delle concentrazioni. Un altro programma ha compiti analoghi al precedente con la differenza che tratta le intensità degli elementi in tracce.

Infine l'ultimo programma ha la funzione di calcolare le concentrazioni degli elementi maggiori e dei minori utilizzando direttamente le uscite dei primi due programmi. Le possibilità di quest'ultimo programma però non sono limitate al semplice calcolo delle concentrazioni, ma prevedono altre possibilità che verranno descritte in dettaglio nel seguito.

Prima di passare alla descrizione dei programmi ritengo opportuno premettere alcune considerazioni su problemi analitici con-

nessi all'analisi dei maggiori ed accennare brevemente al modo di operare dello spettrometro.

2. - CONSIDERAZIONI ANALITICHE

Una analisi completa di elementi maggiori, così come viene abitualmente riportata in letteratura, prevede le seguenti determinazioni: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , H_2O^+ , H_2O^- , P_2O_5 , MnO , CO_2 .

In fluorescenza-X allo stato attuale delle conoscenze non è possibile distinguere con sufficiente accuratezza il Fe^{+++} dal Fe^{++} per cui si determina il Fe totale considerandolo come Fe_2O_3 ; mentre il contenuto reale di FeO deve essere determinato con altre tecniche. Analogamente non è possibile determinare in XRF il contenuto di H_2O^+ , CO_2 e H_2O^- che devono essere determinati anch'essi con altre tecniche; in pratica le prime due vengono determinate globalmente, insieme a tutte le altre sostanze volatili, tramite la perdita per calcinazione, correggendo per l'ossidazione del FeO (1).

Per i calcoli in fluorescenza la P.C. viene considerata come H_2O ; questa approssimazione è giustificata dal fatto che la CO_2 presenta dei coefficienti di assorbimento per le righe analitiche che interessano, abbastanza simili a quelli dell'acqua e che la percentuale delle altre sostanze volatili è praticamente trascurabile rispetto a H_2O più CO_2 .

L' H_2O^- in genere non viene considerata per il fatto che prima di essere inserite nello spettrometro le pastiglie di polvere vengono tenute per un certo tempo in una stufa alla temperatura di 30-40 gradi °C, inoltre il campione quando viene irradiato dal tubo a raggi-X si riscalda notevolmente, per cui si può ragionevolmente supporre che durante l'analisi il contenuto di umidità sia in effetti trascurabile.

Le analisi riportate debbono quindi essere riferite a campioni privi di umidità.

Una analisi di elementi maggiori in XRF consiste in definitiva

(1) Non sempre durante la calcinazione tutto il FeO si ossida a Fe_2O_3 , per cui a rigore nel calcolo del H_2O^+ si dovrebbe tener conto di questo fatto. Comunque la differenza fra i valori che si ottengono nei due casi è spesso trascurabile.

nella misura delle righe analitiche dei seguenti 10 elementi: Fe, Mn, Ti, Ca, K, P, Si, Al, Mg, Na e del corrispondente fondo per ogni picco.

Per quanto riguarda il Mg c'è da mettere in evidenza che questo elemento presenta problemi analitici riconducibili a questioni di granulometria connesse alla eventuale presenza nel campione di fillosilicati, per questo motivo abitualmente si preferisce determinare il MgO anche per altra via, nel nostro caso in Assorbimento Atomico ed inserire queste determinazioni nel programma del calcolo delle concentrazioni. Come per MgO, è possibile inserire nel programma anche altri elementi determinanti in precedenza; c'è da notare che anche in questo caso i 10 elementi previsti vengono passati comunque in fluorescenza-X; in questo modo è possibile, a scelta degli interessati, avere le analisi con tutti i valori di fluorescenza-X e/o le analisi in cui quelli determinati in precedenza sostituiscono i corrispondenti di fluorescenza-X.

La riga analitica del Mn, $MnK\alpha$, presenta una parziale interferenza con la $CrK\beta$, poiché il Tubo a raggi-X adoperato per questi elementi è un tubo ad anticatodo di Cromo, l'interferenza deve essere corretta, il che viene realizzato nel seguente modo: invece di misurare un fondo adiacente al picco del Mn, viene misurato il picco del $CrK\beta$, quest'ultimo viene moltiplicato per un coefficiente che rappresenta il rapporto tra l'intensità, della $CrK\beta$ in corrispondenza della posizione del picco del $MnK\alpha$ (in un campione privo di Manganese) e l'intensità della $CrK\beta$ in corrispondenza della sua posizione di picco; il risultato di questo prodotto rappresenta il contributo dell'interferenza che deve essere tolto all'intensità totale del $MnK\alpha$.

Un'altra interferenza di minore entità della precedente, ma di cui è bene tenere conto, è quella tra $PK\alpha$ e $CaK\beta$ secondo ordine. In teoria questa interferenza dovrebbe essere totalmente eliminata con l'inserimento del discriminatore, tuttavia data la notevole intensità in molti casi delle righe del Calcio, una piccola frazione della $CaK\beta_{II}$ riesce a passare e a sovrapporsi alla $PK\alpha$. Il contributo da togliere viene valutato moltiplicando la riga analitica utilizzata per la determinazione del Calcio, cioè la $CaK\alpha$, per un coefficiente che rappresenta il rapporto tra l'intensità della $CaK\beta_{II}$ misurata in un campione privo di Fosforo nelle stesse condizioni strumentali previste per il Fosforo e l'intensità della corrispondente $CaK\alpha$ misurata nelle condizioni strumentali previste per il Calcio.

La misura di una riga di fluorescenza è affetta in generale da

un certo grado di variabilità. A questa variabilità concorrono diverse cause, innanzi tutto la statistica di conteggio, intrinseca al meccanismo stesso con cui si generano i raggi-X e quindi non correggibile; a questa si possono aggiungere le derive strumentali a breve e a lungo termine, in genere correggibili. Il sistema per correggere queste derive adottato per gli elementi maggiori consiste nel dividere le intensità nette di un campione per le corrispondenti intensità nette di un campione di riferimento, lo standard esterno.

Questo metodo risulta valido a condizione che lo strumento non abbia subito variazioni apprezzabili nell'intervallo di tempo in cui vengono misurate due righe corrispondenti; in questo modo le due misure saranno affette da uno stesso fattore di deriva che si elide facendo il rapporto tra le due intensità nette.

Per ciascuna posizione angolare vengono misurati, a partità delle altre condizioni strumentali, lo standard esterno ed il campione.

3. - MODO DI OPERARE DELLO SPETTROMETRO

Lo spettrometro cui si fa riferimento in questo lavoro é un Philips sequenziale automatico PW 1450, in grado di programmare i parametri delle condizioni strumentali prescelte per ciascuna misura, vale a dire: valore angolare, posizione dello standard esterno, cristallo analizzatore, ordine della diffrazione, detector e collimatore, discriminazione, KV e mA, tempo di misura (le misure sono sempre eseguite a tempi fissi). Ogni gruppo di parametri viene indicato con il termine di « canale ».

Una descrizione dettagliata delle possibilità operative dello spettrometro esula dagli scopi di questo lavoro (gli interessati potranno ricavare descrizioni più esaurienti consultando i relativi manuali), per cui in seguito si farà riferimento soltanto agli specifici modi di operare adottati per l'analisi di routine dei maggiori e dei minori.

Lo strumento è provvisto di due portacampioni, uno all'interno della camera spettrometrica, che può contenere fino a quattro campioni e può essere manovrato anche manualmente, ed un secondo, esterno, che può contenere fino a dodici campioni e funziona solo in automatico.

Nel primo caso i campioni vengono identificati e caricati per un massimo di quattro per volta, nel secondo caso invece se ne pos-

sono identificare un numero a piacere (naturalmente nello stesso ordine in cui saranno caricati), poiché i campioni analizzati possono essere sostituiti da altri in continuità; l'esecuzione si arresta quando viene incontrata una posizione vuota. Al momento in cui un campione viene prelevato per essere introdotto nella camera spettrometrica viene trascritto un numero sequenziale di riferimento che permette di risalire facilmente alla sigla di identificazione.

Per ogni elemento maggiore è previsto un canale per la misura del picco ed uno per il corrispondente fondo (il fondo per il Mn è in realtà il picco della $\text{CrK}\beta$); per il Silicio e l'Alluminio si utilizzano due canali per il picco, uguali eccetto che per il valore angolare che differisce di quattro centesimi di grado; questo perché il cristallo analizzatore usato per questi due elementi, il P.E., è particolarmente sensibile alle variazioni di temperatura e questa caratteristica è tanto più accentuata quanto più alto è il valore angolare; in pratica per valori angolari al disotto dei 100 gradi non è necessario ricorrere a questo artificio.

Con il portacampioni interno per ciascun canale vengono misurate sequenzialmente tutte le posizioni identificate (al massimo quattro), abitualmente la posizione 1 viene riservata allo standard esterno; di conseguenza i canali occorrenti complessivamente sono 22.

Con il portacampioni automatico (esterno), il modo di operare è sostanzialmente diverso, infatti una volta introdotto un campione (nella posizione 4 del portacampioni interno), vengono eseguiti tutti i canali previsti, dopodiché il campione viene sostituito con il successivo, viene ripetuta la stessa procedura e così via.

In altre parole possiamo dire che il portacampioni interno opera canale per canale, quello esterno campione per campione.

Per poter utilizzare lo standard esterno con l'automatico occorre inserire oltre ai canali che si riferiscono al campione anche quelli che si riferiscono allo standard esterno. In pratica vengono ordinati in modo da avere alternativamente un canale per lo standard esterno e uno per il campione; quindi per ciascun elemento si verrebbero ad avere quattro canali, uno per il picco dello standard esterno, uno per quello del campione, uno per il fondo dello standard esterno, uno per quello del campione. Anche qui per il Silicio e l'Alluminio i canali dei picchi vengono duplicati per quanto detto precedentemente, per cui per ciascuno di questi due ele-

menti vengono utilizzati 6 canali. I canali che si riferiscono allo standard esterno sono uguali ai corrispondenti che si riferiscono al campione con la sola differenza che nei primi è selezionato un parametro che richiama la posizione 1 del portacampioni interno (quella dove appunto risiede lo standard esterno), mentre nei secondi uno che richiama la posizione 4 (quella dove viene deposto il campione quando viene prelevato dal portacampioni esterno). Complessivamente i canali richiesti sarebbero 44. Si può rilevare a questo punto che i valori dei fondi dello standard esterno presentano nel corso delle analisi variazioni decisamente trascurabili specialmente se raffrontati ai valori dei picchi, e poiché lo standard esterno è generalmente il solito, risulta superfluo rimisurarne tutte le volte i fondi, ma è sufficiente calcolare una volta per tutte dei valori medi, inserirli nell'apposito programma ed eliminare i canali corrispondenti; l'unica eccezione è rappresentata dal fondo del Mn, che essendo in realtà il picco della $\text{CrK}\beta$ può presentare delle variazioni non del tutto trascurabili, per cui è consigliabile mantenerne il canale. In definitiva i canali richiesti per i maggiori sono 35.

In fase di uscita dallo spettrometro ad ogni canale corrisponde una riga di stampa (un record sul nastro) contenente nell'ordine: il numero d'ordine del canale, il tempo di misura ed il valore dell'intensità raccolto.

Ad ogni riga di stampa corrisponde un record sul nastro perforato e quindi nel file dati, quando il contenuto del nastro viene trasferito sulla VM.

Per gli elementi minori non viene utilizzato nessuno standard esterno, poiché le derive strumentali vengono corrette con un sistema diverso, descritto in seguito, per cui i canali si riferiscono soltanto al campione; per ciascun elemento abbiamo 3 canali uno per il picco e due per i fondi.

Per gli elementi maggiori l'uscita è organizzata nel seguente modo: una prima riga con la sigla dello standard esterno seguita da un'altra con un numero di codice che indica il portacampioni con il quale si opera (lo zero indica quello interno, 1 quello esterno); per il portacampioni interno, al numero di codice può seguirne un'altro che specifica il numero di posizioni occupate (da 1 a 4); se non è specificato, viene assunto il numero 4. Se il codice è zero segue una riga con le sigle di identificazione (massimo 4 di cui la prima si

riferisce allo standard esterno), quindi una riga con un massimo di quattro numeri progressivi di identificazione, necessari per indicare allo strumento quali posizioni sono occupate, cui fanno seguito 22 righe corrispondenti ai 22 canali; dopodiché si ricomincia con la riga delle sigle ecc. Una riga contenente due zeri segnalerà la fine della registrazione.

Se il numero di codice indica invece il portacampioni automatico, seguono uno o più gruppi di analisi, ciascuno comprendente una riga con il numero di campioni del gruppo seguita da un certo numero di righe con le sigle dei campioni (tre sigle per ogni riga), quindi seguono tanti raggruppamenti di 35 righe preceduti da un numero progressivo di identificazione quanti sono i campioni del gruppo. La fine della registrazione è segnalata da una riga con due zeri, inserita dalla tastiera della stampante dopo l'ultimo campione dell'ultimo gruppo.

I due zeri seguiti da una P indicano che la registrazione continua, ridefinendo, però, lo standard esterno ed il portacampioni; quindi a questa riga con due zeri e una P deve seguirne una con la sigla dello standard esterno, un'altra con il codice del portacampioni, seguite dalle righe con le informazioni relative alle analisi, organizzate secondo le modalità previste per il portacampioni. In questo modo è possibile scambiare all'interno di una stessa serie di campioni i due portacampioni e/o sostituire lo standard esterno.

Per gli elementi minori l'uscita si presenta nel seguente modo: una riga iniziale con il numero e le sigle degli elementi, segue un'altra riga con il codice del portacampioni, quindi i dati organizzati secondo le modalità del portacampioni scelto, le modalità dei portacampioni sono analoghe a quelle per i maggiori, tenendo presente che il numero e l'ordine dei minori sono variabili, mentre per i maggiori sono fissi, inoltre, non esistendo per i minori lo standard esterno, si hanno tre canali (tre righe) per ciascun elemento.

Gli elementi in tracce spesso vengono determinati suddivisi in gruppi, tra l'altro per il fatto che non vengono determinati tutti con uno stesso Tubo a raggi-X. Per questo motivo, per i minori, la riga con due zeri rappresenta o la fine della registrazione o la fine dei dati relativi a un gruppo di elementi, nel secondo caso ciascun gruppo di elementi che segue deve avere la stessa struttura del primo, vale a dire iniziare con la riga contenente il numero e le sigle degli elementi, seguita dalla riga col codice del portacampioni, ecc.

Anche per i minori è prevista la possibilità di ridefinire, di

scambiare cioè il portacampioni mediante la riga con due zeri seguiti da una P; in questo caso non deve essere riscritta la riga con le sigle degli elementi.

Sia per i maggiori che per i minori non è necessario che tutti i campioni di una serie vengano identificati in un unico gruppo, bensì possono essere suddivisi in più gruppi, per ciascuno dei quali si avrà: una riga con il numero dei campioni del gruppo, un certo numero di righe con le sigle dei campioni, quindi i dati delle analisi; le righe relative a ciascun campione sono precedute da un numero progressivo di identificazione; dopo l'ultimo campione di un gruppo si ricomincia con la riga contenente il numero di campioni dell'eventuale gruppo successivo, le righe con le sigle, ecc.

4. - PROGRAMMA PER L'ELABORAZIONE DELLE INTENSITÀ DEGLI ELEMENTI MAGGIORI

Il programma richiede in ingresso un primo file con le uscite dello spettrometro ed un secondo file con le concentrazioni degli elementi già determinati: di solito P.C. (o H_2O+), MgO e FeO; la P.C. viene distinta dall' H_2O+ mediante un codice che col valore zero indica la P.C., col valore 1 la H_2O+ .

Quest'ultimo file inizia con una scheda contenente un numero corrispondente al numero dei campioni della serie, il numero degli elementi già determinati e gli indici corrispondenti; seguono le schede con i valori delle concentrazioni, trascritti elemento per elemento, per tutti i campioni. Questi elementi si devono susseguire nello stesso ordine in cui sono trascritti gli indici corrispondenti sulla prima scheda e per ciascun elemento i valori sono trascritti nello stesso ordine in cui i campioni cui si riferiscono si susseguono nel file proveniente dallo spettrometro.

Abitualmente questi files vengono letti dal disco della VM, però possono essere richiamati da una qualsiasi unità di ingresso, nastri, schede, o direttamente dal terminale definendo in modo opportuno i relativi data set.

All'inizio il programma richiede una prima opzione: eseguire o meno i controlli sul file delle uscite dello spettrometro, questi controlli consistono nel verificare che lo standard esterno sia quello previsto, che non vi siano records in più o in meno, che all'interno di ciascun record le informazioni occupino la giusta posizione e che

il numero dei campioni effettivamente passati in ciascun gruppo corrisponda al numero indicato; naturalmente il controllo si articola con modalità diverse a seconda che si tratti del portacampioni interno o di quello esterno; nel primo caso il controllo viene visualizzato stampando al terminale (o su una qualsiasi unità di uscita opportunamente definita) la riga iniziale con la sigla dello standard esterno, il codice del portacampioni, e le righe con le sigle dei campioni (massimo 4 per riga); nel secondo caso, dopo le righe con la sigla dello standard esterno e con il codice del portacampioni, vengono stampate quella con il numero di campioni del gruppo, le righe con le sigle dei campioni (tre per riga) e quindi il numero progressivo di identificazione che precede ogni analisi.

La presenza di righe in più, estranee, ovvero la mancanza altera questo ordine e l'operatore può rendersi conto del punto in cui esiste una irregolarità; nel caso che una irregolarità sia riscontrata all'interno di una riga, questa viene stampata, segnalando in questo modo in corrispondenza di quale campione si trova ed il tipo di irregolarità. Queste segnalazioni non arrestano l'esecuzione del programma, viceversa nel caso che il numero dei campioni effettivamente passati non corrisponda al numero indicato per ciascun gruppo, il programma invia al terminale un messaggio e l'esecuzione si arresta. Se tutto procede regolarmente, dopo l'ultimo campione di un gruppo il file può continuare con un nuovo gruppo, oppure incontrare una riga con due zeri, che segnala la possibilità che il file continui ridefinendo il portacampioni o la fine dei dati. Nel primo caso la lettura continua con una nuova sequenza che si svolge secondo una delle due modalità previste per i portacampioni; nel secondo caso il programma incontra un end-of-file, il controllo termina ed il programma va allo stop senza eseguire nessun calcolo e quindi nessuna uscita.

In fase di controllo il programma non prende in considerazione il file delle concentrazioni già determinate, per cui in questa fase non è necessario fornirli.

Se si constata che tutto è in regola, il programma viene mandato in esecuzione nuovamente escludendo questa volta i controlli; in questo caso una nuova serie di opzioni viene richiesta: specificare su quali unità si desidera l'uscita dei valori finali: Disco della VM, Terminale, Printer e se si vogliono stampare anche i dati di ingresso e i calcoli intermedi (questa uscita è prevista solo per la Printer).

Specificate queste opzioni, il programma passa ai calcoli poco meno fondo, alla correzione delle interferenze per il Manganese e per il Fosforo e quindi al calcolo delle intensità relative (finali), cioè dei rapporti tra le intensità nette di un campione e le corrispondenti dello standard esterno.

Il file prodotto sul disco della VM è costituito da un primo record ⁽²⁾ contenente il numero complessivo dei campioni della serie, il numero di elementi già determinati e gli indici corrispondenti a questi elementi; seguono le schede contenenti ciascuna, nell'ordine: la sigla del campione, il valore della P.C. (o del H₂O+), il numero di codice che specifica di quale dei due si tratta (zero per la P.C., 1 per l'H₂O+), le intensità relative di Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe (totale) ed infine il valore della concentrazione di FeO.

In queste schede, oltre ai valori di P.C. (o H₂O+) ed FeO che devono comparire comunque, al limite con valori fittizi, non compaiono altri valori di concentrazioni; gli altri elementi eventualmente già determinati vengono trascritti su schede a parte, elemento per elemento, per tutti i campioni, poste dopo le schede delle intensità; questi elementi sono ordinati secondo lo stesso criterio seguito nel corrispondente file di ingresso.

Questa soluzione è stata adottata per avere la possibilità di confrontare i valori ricavati in fluorescenza-X con quelli eventualmente ricavati con altre tecniche.

5. - PROGRAMMA PER LA ELABORAZIONE DELLE INTENSITÀ DEGLI ELEMENTI MINORI

Questo programma richiede in ingresso soltanto il file dei dati prodotti dallo spettrometro.

All'inizio dell'esecuzione viene richiesta una prima opzione che specifica se eseguire o meno i controlli sul file di ingresso; come per i maggiori, questi consistono nel controllare che non vi siano records in più o in meno, ecc.; inoltre vengono effettuati dei controlli supplementari.

(2) Poiché i programmi utilizzano records formato scheda, i termini « record » e « scheda » vengono qui considerati come sinonimi.

Dopo la lettura delle sigle degli elementi, viene controllato se per gli elementi eventualmente presenti la cui riga analitica subisce una interferenza, è presente anche l'elemento interferente; in caso negativo viene inviato un messaggio che segnala che l'interferenza in questione non viene corretta.

Questo controllo non interferisce sul proseguimento del programma. Nel caso siano presenti più gruppi di elementi, viene controllato che il numero complessivo dei campioni sia lo stesso per tutti i gruppi e che i campioni siano passati nello stesso ordine; in pratica quest'ultimo controllo viene effettuato sulle sigle, che vengono ripetute per ciascun gruppo di elementi. Questi controlli sono necessari perché nel corso dell'esecuzione i vari gruppi vengono riuniti in uno solo.

Nel caso venga riscontrata una discordanza, viene inviato un messaggio al terminale in cui vengono riportate le due sigle ed il numero d'ordine del gruppo della seconda sigla (la prima viene considerata di riferimento), dopodiché il programma attende una risposta, sotto forma di un codice, che gli indichi se proseguire i controlli o interrompere l'esecuzione; il codice ha i seguenti significati: zero si interrompe l'esecuzione; 1, le due sigle sono considerare equivalenti e l'esecuzione continua regolarmente; 2, il controllo continua, però una volta terminato l'esecuzione si arresta.

Nel caso vengo riscontrata una discordanza nel numero dei campioni viene inviato un messaggio con il numero di riferimento, il numero discordante e il numero d'ordine del corrispondente gruppo, dopodiché il programma attende una risposta del tutto analoga al caso precedente.

Questi due ultimi controlli vengono mantenuti anche nella fase del calcolo delle intensità nette; in questa fase il programma segnala la lettura di valori uguali a zero che analiticamente non hanno significato ed eventuali risultati negativi nel calcolo delle intensità nette. Se il contenuto di un elemento rimane al disotto del suo limite di detezione, è possibile che a causa della statistica di conteggio il picco netto risulti negativo; poiché da un punto di vista analitico questi valori non hanno significato, il programma li pone successivamente uguali a zero; è però possibile in linea di principio che il risultato negativo sia dovuto a qualche errore o disattenzione di varia natura; per questo motivo i valori negativi vengono segnalati e l'operatore può rendersi conto se si tratta del primo o del secondo caso, infatti se il risultato negativo è in valore assoluto

sensibilmente maggiore della statistica di conteggio, allora è probabile che ci sia un errore da qualche parte.

Se viene prescelta l'opzione per il calcolo delle intensità, il programma richiede una nuova serie di opzioni per stabilire su quali unità di uscita: Disco della VM, Terminale, Printer, si desidera la trascrizione dei valori finali e se oltre a questi devono essere stampati anche i dati di ingresso ed i risultati intermedi, queste stampe sono previste solo per la Printer.

Definite queste opzioni, si passa ai calcoli picco meno fondo.

Le righe analitiche di alcuni elementi come Nb, Zr, Y, Sr, Rb, Pb si trovano in una zona dello spettro continuo del Tubo utilizzato in cui il fondo ha un andamento non lineare, in questi casi la curvatura del fondo deve essere presa in considerazione.

Per un intervallo ristretto (circa $7-8^\circ 2\theta$) la curvatura del fondo può essere rappresentata da una espressione del tipo:

$$I(\lambda) = \exp(-a\lambda + b)$$

$I(\lambda)$ è l'intensità del fondo alla lunghezza d'onda λ , a e b sono due coefficienti che vengono calcolati di volta in volta mediante i valori dei due fondi adiacenti alla riga di un elemento; una volta determinati, viene interpolato il fondo in corrispondenza della riga analitica.

Per gli altri elementi una interpolazione lineare risulta sufficientemente approssimata.

Si passa quindi alla correzione delle eventuali interferenze: sono prese in considerazione le seguenti interferenze: ScK α da parte di CaK β_5 , VK α - TiK β , CrK α - VK β , CoK α - FeK β , AsK α - PbL α , BaL β - CeL α , SmL α - CeL β_2 , YK α - RbK β , ZrK α - SrK β . Se necessario, comunque, altre interferenze possono essere fornite al programma. Il programma è in grado di selezionare automaticamente, per ogni elemento soggetto ad una interferenza, l'elemento interferente e di applicare il corrispondente metodo di correzione. Se l'elemento interferente manca, viene segnalato che la relativa interferenza non è stata corretta.

Il programma prevede tre metodi per la correzione delle interferenze. Un metodo si adatta al caso in cui la riga analitica abbia una intensità debole in confronto alla riga interferente, per es. VK α -TiK β e CoK α -FeK β , cosicché la sua influenza in corrispondenza del picco di quest'ultima si può considerare trascurabile. Il contributo alla riga analitica viene valutato moltiplicando il picco netto

della riga interferente per un coefficiente che rappresenta il rapporto tra l'intensità netta della riga interferente in corrispondenza della posizione del picco della riga analitica e l'intensità netta del picco sempre della riga interferente, rapporto valutato naturalmente in assenza dell'elemento che subisce l'interferenza. Gli altri due metodi si adattano invece al caso in cui le due righe interferenti si influenzino a vicenda; in questo caso il contributo da togliere alla riga analitica può essere valutato moltiplicando una riga libera dell'elemento interferente per un coefficiente che in questo caso rappresenta il rapporto tra l'intensità netta della riga interferente in corrispondenza della posizione del picco della riga analitica e l'intensità netta del picco della riga libera; questo metodo è applicabile a condizioni che le righe in questione non siano troppo distanti tra loro in lunghezza d'onda, altrimenti il coefficiente può variare al variare della composizione del campione. Un esempio di questo tipo di correzione è dato per l'interferenza $YK\alpha-RbK\beta$, in cui la prima rappresenta la riga analitica e la seconda la riga interferente; il contributo da togliere viene valutato moltiplicando la riga analitica del Rb, $RbK\alpha$, per un opportuno coefficiente.

Nell'eventualità che non ci siano righe libere dell'elemento interferente nelle immediate vicinanze delle due righe interferenti, il terzo metodo si dimostra il più adatto. Questo metodo si presta particolarmente al caso in cui le righe interferenti siano entrambe analitiche e consiste nel valutare le reciproche interferenze mediante la risoluzione di un sistema lineare di questo tipo:

$$\begin{aligned} I'_A &= I_B + K_{AB} \times I_B \\ I'_B &= K_{BA} \times I_A + I_B \end{aligned}$$

dove I'_A e I'_B rappresentano le intensità nette comprensive del contributo dell'interferenza; I_A e I_B le intensità nette prive di interferenza, K_{BA} rappresenta il rapporto tra l'intensità netta della riga dell'elemento A in corrispondenza del picco della riga dell'elemento B e l'intensità netta del picco di A; K_{AB} il rapporto tra l'intensità netta della riga dell'elemento B in corrispondenza del picco della riga di A e l'intensità netta del picco di B. Ogni coppia di coefficienti viene valutata a priori in campioni privi dell'elemento interferente e fornito una volta per tutte al programma.

Superata questa fase, il programma passa alla stampa dei risultati secondo le indicazioni specificate nelle opzioni. Anche in

questa fase viene segnalato che la relativa interferenza non è stata corretta.

Il file dei valori finali, da utilizzare per il calcolo delle concentrazioni, consiste in una scheda iniziale contenente il numero dei campioni e il numero e le sigle degli elementi in tracce; seguono le schede contenenti ciascuna i dati relativi ad un campione: la sigla e le intensità; queste intensità, espresse in colpi al secondo, sono valori « assoluti », non corretti per le derivate strumentali.

6. - PROGRAMMA PER IL CALCOLO DELLE CONCENTRAZIONI DEGLI ELEMENTI MAGGIORI ED IN TRACCE

Questo programma utilizza i valori delle intensità così come sono prodotti dai due precedenti programmi, per determinare i valori delle concentrazioni degli elementi maggiori ed in tracce.

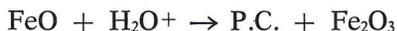
Il programma è concepito essenzialmente per soddisfare le esigenze di un sistema di analisi di routine, con diverse possibilità che possono essere utili a chi deve utilizzare i risultati. Queste possibilità, che verranno descritte più avanti, vengono definite attraverso una serie di opzioni che vengono presentate all'operatore all'inizio dell'esecuzione.

Una struttura modulare facilita le operazioni di messa a punto del programma ed il suo uso su calcolatori di minor potenza .

La metodologia in funzione della quale opera il programma per il calcolo delle concentrazioni degli elementi maggiori (1) è basata sulla correzione matematica degli effetti di matrice secondo la relazione:

$$C_i = I_i \times \sum_{j=1}^{11} C_j K_{ij} \quad (1)$$

con C_i e I_i rispettivamente concentrazione e intensità dell'elemento i -esimo; i C_j rappresentano le concentrazioni degli 11 elementi maggiori, o più esattamente i loro ossidi: P.C., Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 (totale). In questa lista non compare il FeO poiché il Fe viene considerato tutto come Fe_2O_3 ; questa assunzione equivale, dal punto di vista degli assorbimenti delle radiazioni-X all'interno del campione, al fatto che una parte del $\text{H}_2\text{O} +$ abbia ossidato il FeO secondo la relazione schematica;



dove P.C. non è altro che il valore che si ricava dalla perdita per calcinazione (nell'ipotesi che durante questa operazione il Fe^{++} sia l'unico elemento che si ossida); poiché, quindi, nel calcolo deve essere utilizzata la P.C. e non la H_2O^+ , viene controllato il codice ad esse abbinato, se è 1 viene eseguita una trasformazione preliminare secondo la relazione:

$$\text{P.C.} = \text{H}_2\text{O} - \text{FeO} \times 0.111$$

I K_{ij} rappresentano una matrice di 10×11 coefficienti teorico-sperimentali, determinati in fase di messa a punto della metodologia, che tengono conto dei vari effetti di matrice per la riga analitica dell'elemento i -esimo da parte di ciascun j -esimo ossido ($i = 10$ perché non è presente una riga analitica corrispondente alla P.C., d'altra parte quest'ultima esercita una influenza su una riga analitica, per cui $j = 11$).

La relazione (1) presuppone la condizione che la $\sum C_j = 100$, o comunque molto vicina; per questo motivo il calcolo delle concentrazioni, eseguito mediante cicli di affinamento, prevede ad ogni ciclo un riporto a 100 delle concentrazioni; i valori delle analisi, quindi, per principio chiudono a 100.

E' possibile tuttavia il caso che la somma reale dei maggiori presi in considerazione chiuda relativamente lontana da 100; per segnalare questa eventualità, viene calcolata anche la somma dei valori non riportati, prima dell'ultimo riporto a 100; questa somma verrà poi stampata insieme ai valori delle analisi. E' possibile, mediante una opzione che verrà trattata più avanti, far stampare anche le singole concentrazioni non riportate a 100; è però da mettere in evidenza che in ogni caso queste concentrazioni hanno soltanto un valore indicativo di controllo.

Gli elementi già determinati possono essere utilizzati nel calcolo degli altri elementi da determinare, tramite una opzione che viene specificata all'inizio dell'esecuzione; se questa è 1, il programma sostituisce sin dall'inizio le concentrazioni già determinate alle corrispondenti intensità; nel corso dei calcoli queste concentrazioni vengono mantenute fisse. Viceversa se l'opzione è zero, il programma utilizza nel calcolo delle concentrazioni, come valori già noti, solo quelli relativi alla P.C., mentre per tutti gli altri utilizza le intensità di fluorescenza-X.

Nel caso si disponga già delle analisi complete dei maggiori, è possibile fornirle al programma (per es. per il calcolo dei minori) in sostituzione delle schede delle intensità; in questo caso si assegnerà il valore 11 all'indice che sulla scheda iniziale indica il numero degli elementi già determinati; questo valore segnalerà al programma di saltare la parte relativa al calcolo delle concentrazioni dei maggiori.

Nel corso di una serie di analisi vengono passati degli standards per un controllo analitico; una volta stampati i risultati, vengono confrontati i risultati attuali degli standards con i corrispondenti di riferimento, per controllare se i valori ottenuti rientrano entro limiti di variabilità accettabili; per rendere più agevole questo confronto, per ciascuno standard, i valori di riferimento vengono stampati sotto i valori attuali. Il programma, quindi, richiede un file con i valori di riferimento di tutti gli standards utilizzabili; in fase di lettura, vengono selezionati, però, soltanto quelli necessari; in questo modo si evita di sovraccaricare la memoria con dati che non servono. Se sulla scheda iniziale si assegna il valore zero all'indice che specifica il numero di questi standards, il programma ne salterà la lettura e quindi la stampa. Un risultato analogo si ottiene mediante una opzione che viene proposta in principio di esecuzione.

Prima della stampa dei risultati viene eseguito il calcolo del Fe_2O_3 reale, secondo la relazione:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (reale)} = \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (totale)} - \text{FeO} \times 1.111$$

questo calcolo è abbinato alla trasformazione $\text{P.C.} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+$, secondo la relazione:

$$\text{H}_2\text{O}^+ = \text{P.C.} + \text{FeO} \times 0.111$$

che è il valore che viene stampato. Come è facile verificare, queste trasformazioni non alterano la chiusura a 100 della somma delle concentrazioni (naturalmente ora deve essere conteggiato anche il FeO).

Anche il calcolo degli elementi in tracce si basa su di una metodologia fondata sulla correzione matematica degli effetti di matrice secondo una relazione del tipo:

$$C_i = I_i \times \sum_{j=1}^{11} C_j K_{ij} \quad (2)$$

dove C_i e I_i rappresentano rispettivamente concentrazione e intensità dell' i -esimo elemento in tracce. La relazione (2) richiede che la C_j chiuda a 100; se si considerano trascurabili gli effetti interelementari tra gli elementi in tracce, i C_j vengono a rappresentare soltanto gli elementi maggiori i quali per quanto detto precedentemente chiudono comunque a 100.

Questa metodologia presuppone che al momento del calcolo siano note le concentrazioni dei maggiori, il che è realizzato dal fatto che il calcolo dei maggiori precede quello dei minori.

I K_{ij} sono coefficienti sperimentali, determinati in fase di taratura degli elementi in tracce, che tengono conto degli effetti di matrice dei C_j ossidi per la riga analitica di un elemento in tracce i .

In questi calcoli viene utilizzato il Fe totale, considerato come Fe_2O_3 e di conseguenza la P.C. e non la H_2O+ .

Per il calcolo dei minori di un campione il programma deve selezionare i corrispondenti elementi maggiori, cioè i C_j . La selezione può essere eseguita in due modi, a scelta dell'operatore: secondo il numero d'ordine, cioè per l' n -esimo campione dei minori viene richiamato l' n -esimo campione dei maggiori; è ovvio che con questo criterio, i minori devono essere ordinati nello stesso modo dei maggiori; per evitare errori dovuti ad un diverso ordinamento, viene eseguito preliminarmente un controllo sulle sigle dei rispettivi files: se in corrispondenza di una certa posizione viene riscontrata una discordanza, vengono stampate al terminale le due sigle precedute dal numero della posizione, dopodiché il programma attende una risposta che può essere: zero se effettivamente si tratta di due campioni diversi per cui è inutile continuare l'esecuzione; in questo caso non viene prodotta nessuna uscita; se la risposta è 1, l'esecuzione continua senza tenere in alcun conto la discordanza; è il caso, per esempio, in cui in una delle due sigle ci sia un errore di battitura, pur trattandosi dello stesso campione; infine se la risposta è 2, il controllo continua, però finito l'esame dei campioni, l'esecuzione si interrompe come nel primo caso.

Il secondo tipo di selezione viene effettuato in base alle sigle: per un campione dei minori viene selezionato il campione che fra i maggiori presenta una sigla identica, questo indipendentemente dall'ordine dei campioni nei due gruppi. Se nessuna sigla viene riconosciuta tra i maggiori, viene inviato un messaggio al terminale che segnala che quel campione non compare fra i maggiori, dopo-

diché il programma attende una risposta che può essere: 0, 1, 2 con significato analogo al caso precedente, con la differenza che il valore 1 sta ora a significare che il campione in questione viene saltato nel calcolo dei minori.

I C_i ottenuti mediante la (2) sono dei valori che potremmo definire « assoluti », cioè non corretti per eventuali derive strumentali; mentre per i maggiori è stato adottato il metodo delle intensità rapportate, per i minori si segue un sistema diverso. Gli standards che vengono passati nel corso delle analisi, oltre ad avere una funzione di controllo analitico, possono essere utilizzati anche per la correzione delle derive strumentali. Dopo aver calcolato una prima serie di concentrazioni « assolute », il programma calcola, elemento per elemento, per gli standards passati per questo scopo, il rapporto tra la sommatoria dei valori di riferimento e la sommatoria dei corrispondenti valori attuali; questi rapporti vengono indicati con il termine di « riporti ». Una volta calcolati questi rapporti per tutti gli elementi analizzati, il programma ricalcola una seconda serie di concentrazioni, moltiplicando tutti i valori relativi ad un elemento per il corrispondente riporto, standards compresi. Entrambe le serie di valori vengono in seguito trascritte sui tabulati; per gli standards vengono trascritti anche i valori di riferimento. I valori « riportati » si possono considerare con buona approssimazione i valori che si otterrebbero direttamente se lo spettrometro si trovasse nelle stesse condizioni di funzionamento in cui si trovava al momento della taratura degli elementi.

A questo punto bisogna notare che perché i valori dei riporti siano sufficientemente precisi occorre che i valori utilizzati per il loro calcolo siano a loro volta precisi, cioè è opportuno che siano relativamente alti in modo da essere affetti da una statistica di conteggio percentualmente bassa. Al programma vengono fornite un certo numero di sigle che rappresentano gli standards che possono essere utilizzati per il calcolo dei riporti; gli standards le cui sigle non sono comprese tra queste vengono esclusi da questo calcolo e serviranno soltanto per il controllo analitico dei risultati; in ogni caso vengono esclusi dal calcolo dei riporti i valori inferiori a 50 ppm.

Viene presa in considerazione anche la correzione per alcuni elementi (come ad es.: Nikel, Cromo e Rame) presenti come impurezze nell'anticatodo dei Tubi a raggi-X utilizzati.

Questa correzione viene eseguita solo sui valori « riportati ».

In ingresso il programma richiede: 1) Il file con le intensità e gli elementi già noti, per gli elementi maggiori. 2) Se l'opzione TRACCE, che verrà trattata più avanti, è maggiore di 1, il file con le intensità degli elementi in tracce. Questi due files sono quelli precedentemente prodotti dai primi due programmi descritti. 3) Il file contenete i coefficienti K_{ij} per gli elementi maggiori e per gli elementi in tracce. 4) Il file contenete i dati di riferimento per i maggiori e per i minori; i dati relativi ai minori comprendono anche la serie delle sigle degli standards che possono essere utilizzati per il calcolo dei riporti. I due gruppi di dati sono preceduti ciascuno da una scheda contenente il numero degli standards ed il numero degli elementi; se il primo numero per uno o entrambi i gruppi è zero, il programma nel corso delle elaborazioni salterà quelle parti riguardanti i corrispondenti valori di riferimento, quindi nel caso degli elementi in tracce verrà presa in considerazione solo la serie dei valori « assoluti ».

Per quanto riguarda le uscite sono previste diverse possibilità: su stampante, al terminale, su disco (o unità equivalente opportunamente definita). Per la stampante sono previste due formati di uscita per i risultati delle analisi, uno secondo il quale i valori delle concentrazioni sono trascritti per righe (la stampa dei valori di riferimento degli standards è prevista solo con questo formato); con l'altro formato le analisi vengono stampate per colonna, in modo analogo a come sono abitualmente riportate nelle riviste specializzate. E' possibile, inoltre stampare fino a 9 copie per ciascun formato. Col formato per righe, le analisi sono precedute dalla stampa dei rispettivi coefficienti K_{ij} e intensità.

Per il terminale è prevista solo la stampa per righe.

Su disco è prevista l'uscita, con records formato scheda, sia per i maggiori che per i minori, in entrambi i casi si ha un campione per scheda.

Per i maggiori è prevista una uscita supplementare con un formato uguale al formato di ingresso di un programma per il calcolo delle norme.

All'inizio dell'esecuzione, il programma richiede la specifica, mediante un codice, di alcune opzioni, una prima serie delle quali viene presentata al terminale con la scritta:

CHIM, TRACCE, NORME: 0/1/N.

Il codice ha il seguente significato: per CHIM, zero specifica

che nel calcolo dei maggiori, per tutti gli elementi vengono utilizzati i dati di fluorescenza-X (ad eccezione, naturalmente, della P.C.); se invece il codice è 1, nel calcolo vengono utilizzati i valori di concentrazione già noti.

Per TRACCE, zero significa che il calcolo dei minori non è richiesto (l'opzione equivalente per i maggiori non è prevista perché questi vengono in ogni caso presi in considerazione dal programma; al limite, infatti, è possibile fornire direttamente i valori delle concentrazioni invece delle intensità); il valore 1 specifica che il calcolo dei minori viene eseguito selezionando i maggiori in base al numero d'ordine dei campioni; il valore 2 specifica che il calcolo viene invece eseguito selezionando i maggiori in base alla sigla.

Per l'opzione NORME, zero significa che non è richiesta l'uscita supplementare per il calcolo delle norme; se il codice è 1, viene prodotta l'uscita senza che i valori subiscono alcuna manipolazione; se il codice è 2, prima di essere trascritti vengono eseguite le seguenti trasformazioni: se il $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 1.50$, viene posto convenzionalmente uguale a 1.50 ed il rimanente convertito in FeO e aggiunto a quello reale, secondo la relazione:

$$\text{FeO (tot.)} = \text{FeO (reale)} + (\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (reale)} - 1.50) \times 0.8998$$

mentre la quantità $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (reale)} - 1.50) \times 0.1002$ viene aggiunta al H_2O^+ . Se $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 1.50$ queste trasformazioni vengono ignorate ed i valori trascritti inalterati. Infine il valore 3 specifica le seguenti trasformazioni preliminari: se $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 1.50 + \text{TiO}_2$, viene posto $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.50 + \text{TiO}_2$, quindi $\text{FeO (tot.)} = \text{FeO (reale)} + (\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (reale)} - 1.50 - \text{TiO}_2) \times 0.8998$ e la quantità $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (reale)} - 1.50 - \text{TiO}_2) \times 0.1002$ aggiunta al H_2O^+ . Al solito, se $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 1.50 + \text{TiO}_2$ i valori vengono trascritti inalterati.

C'è da rilevare che queste trasformazioni riguardano soltanto i valori che vengono trascritti sul file supplementare per il calcolo delle norme e non influenzano assolutamente i valori utilizzati dal programma.

Specificate queste prime opzioni, il programma ne propone una successiva serie riguardante la stampa dei maggiori:

PRT, TERM, DISK, NORIP, NORIF: 0/1/2.

Le prime tre specificano una uscita rispettivamente sulla Printer, al Terminale, sul Disco della VM, il codice è zero o 1 (no o sì); NORIP specifica se si vuole la stampa delle concentrazioni non ri-

portate a 100; il codice zero corrisponde a no (vengono stampati solo i valori riportati), col codice 1 vengono stampati sia i valori riportati sia i valori non riportati, col 2 vengono stampati solo i valori non riportati.

NORIF si riferisce alla stampa dei valori di riferimento: zero, vengono stampati; 1, non vengono stampati. La differenza tra questa opzione e quanto detto a proposito del file contenente i dati di riferimento consiste nel fatto che nel caso precedente i dati non vengono neppure letti; in questo caso invece vengono letti ma non vengono stampati.

Specificate le opzioni precedenti, se TRACCE è maggiore di zero, ne viene presentata una serie riguardante i minori:

PRT, TERM, DISK, NORIP: 0/1/2.

Le prime tre hanno un significato analogo a quelle per i maggiori; per NORIP, il valore zero indica la procedura standard, vale a dire vengono stampati i valori assoluti, i valori « riportati », e per gli standards anche i valori di riferimento; col valore 1 vengono stampati i valori assoluti, ed i valori di riferimento, per gli standards; col valore 2 solo i valori assoluti, ignorando i valori di riferimento.

Per l'uscita su disco, la procedura standard prevede la registrazione dei valori « riportati »; se NORIP ha il valore 1 o 2, vengono trascritti i valori « assoluti ».

Alle precedenti seguono delle opzioni che permettono di stampare più copie delle analisi, per i maggiori e/o per i minori. La prima opzione:

COPIE: 0/1;

specifica se si desidera avere delle copie: zero indica no, 1, si; in caso affermativo debbono essere specificate altre opzioni per stabilire i formati di stampa per i maggiori e/o i minori:

PER RIGHE: MAG, TRA: 0/N;

PER COL.: MAG, TRA: 0/N;

per ciascuna richiesta deve essere fornita una coppia di valori da zero a 9, che rappresentano il numero di copie desiderate. In questo modo si possono ottenere varie combinazioni di stampe. Se TRACCE = 0, vengono ignorate le eventuali specifiche relative alle stampe degli elementi in tracce.

OPERE CITATE

- 1) FRANZINI M., LEONI L., SAITTA M. (1975) - Revisione di una metodologia analitica per fluorescenza-X, basata sulla correzione completa degli effetti di matrice. *Rend. Soc. It. Min. Petr.*, **31** (2), 365-378.
- 2) LEONI L., SAITTA M. (1976) - X-ray fluorescence analysis of 29 trace elements in rock and mineral standards. *Rend. Soc. It. Min. Petr.*, **32** (2), 497-510.

(*ms. pres. il 14 novembre 1979; ult. bozze il 16 gennaio 1980*).