

L. LEONI (*) (**), M. MENICHINI (**), M. SAITTA (*)

RICALIBRAZIONE DI UNA METODOLOGIA IN FLUORESCENZA-X PER L'ANALISI DI MINERALI E ROCCE SU CAMPIONI DI POLVERE

Riassunto - In questa nota vengono presentati i risultati ottenuti dalla ricalibrazione di una metodologia analitica in fluorescenza-X per l'analisi dei componenti maggiori in campioni di rocce e minerali. Questa metodologia, messa a punto alcuni anni fa da Franzini *et al.* (1975), fa uso di pastiglie di polvere e consente di correggere gli effetti di matrice attraverso l'introduzione di opportuni coefficienti di correzione determinati sperimentalmente. La ricalibrazione è stata eseguita su 59 standard internazionali utilizzando due diverse procedure. Nella prima sono stati impiegati i coefficienti di correzione $k_{i,j}$ originari determinati da questi autori, moltiplicati per opportuni fattori di scala; nella seconda è stata utilizzata una nuova serie di coefficienti calcolata raffinando i coefficienti di assorbimento di massa delle righe caratteristiche di Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe. I dati raccolti indicano che l'impiego dei coefficienti originari $k_{i,j}$ corretti semplicemente attraverso fattori di scala, nelle condizioni attuali di lavoro dello spettrometro, consente di ricalcolare le concentrazioni con un grado di accuratezza mediamente inferiore rispetto a quello ottenuto nella taratura iniziale effettuata da Franzini *et al.* (1975). Viceversa la serie di coefficienti ottenuta raffinando i coefficienti di assorbimento di massa produce dati analitici con un'accuratezza simile a quella raggiunta nella taratura iniziale da questi autori.

Parole chiave - Fluorescenza a raggi-X, analisi dei componenti maggiori, minerali e rocce, pasticche di polvere.

Abstract - *Revision of an X-ray fluorescence method to analyse briquetted rock and mineral samples for major elements.* An XRF analysis method proposed some years ago by Franzini *et al.* (1975) to determine major elements in rocks and minerals has been revised. The method was applied to briquetted powder samples and allows to correct for matrix effects by using experimentally determined coefficients. The revision of the method has been carried out by utilizing a set of 59 international standards of rocks. Two different procedures were applied. In the first one XRF analysis were performed by using matrix correction coefficients normalized to the original coefficients of Franzini *et al.* (1975). In the second one major element concentrations were obtained by applying a new series of coefficients calculated by refining the mass absorption coefficients of the analytical lines of Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn and Fe.

Under the actual working conditions of the X-ray spectrometer, the original coefficients of Franzini *et al.* (1975) corrected through scale factors allow to determine major element concentrations with a accuracy somewhat lower with respect to that obtained at first by these authors. A very similar analytical accuracy was instead achieved by using the new series of coefficients.

Key words - X-ray fluorescence, major elements analysis, minerals and rocks, briquetted powder samples.

INTRODUZIONE

Le metodologie in fluorescenza a raggi-X sono oggi di gran lunga le più utilizzate per la caratterizzazione chimica dei materiali geologici. Tra queste metodologie quelle più comunemente impiegate per l'analisi dei componenti maggiori fanno uso di perle di vetro ottenute fondendo la polvere in metaborato di litio o di polveri pressate. L'impiego di perle di fusione, riducendo sensibilmente gli effetti di natura fisica, (granulometria, composizione mineralogica, ecc), consente, normalmente, di ottenere risultati analitici più precisi ed accurati rispetto all'impiego di polveri (Bower & Valentine, 1986; Tamponi *et al.*, 2002), ma la preparazione dei campioni risulta più laboriosa e delicata. Per molte applicazioni, l'uso diretto delle polveri è comunque da preferire sia perché più pratico e speditivo sia perché in grado di produrre dati analitici sufficientemente accurati e altamente riproducibili (Franzini *et al.*, 1975). La metodologia messa a punto da questi autori circa 30 anni fa, proprio su campioni di polvere, utilizzata per lungo tempo nel laboratorio di Pisa e in molti altri laboratori per l'analisi di campioni di rocce, è stata mantenuta in taratura, nel tempo, attraverso ricalibrizioni periodiche basate essenzialmente sull'utilizzo di standard esterni di riferimento. Nel corso degli anni, tuttavia, l'avvicendamento di differenti strumentazioni analitiche, l'invecchiamento della strumentazione attuale e l'impossibilità di utilizzare per la ricalibrazione gli stessi standard impiegati nella taratura originaria, hanno suggerito, a distanza di circa 30 anni dalla sua messa a punto, di controllarne l'attuale livello di affidabilità.

METODOLOGIA ANALITICA E PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

La metodologia analitica proposta da Franzini & Leoni (1972) e rivista da Franzini *et al.* (1975), prevede per l'analisi dei campioni di roccia pasticche ottenute da polveri molto fini (mediamente < 10-20 μm). Tale metodologia, basata sulla correzione globale degli effetti di matrice, consente di determinare la concentrazione dei componenti chimici di una roccia attraverso un sistema di calcolo nel quale la sommatoria delle concentrazioni C_j dei componenti maggiori viene posta uguale a 100. Nel caso di campioni di roccia, l'i-

(*) Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pisa, via S. Maria 53, 56126 Pisa, Italia.

(**) Istituto di Geoscienze e Georisorse C.N.R., Area di Ricerca «S. Cataldo», via Moruzzi 1, 56124 Pisa, Italia.

potesi che sia $\sum C_j = 100$ risulta plausibile nella maggior parte dei casi quando si considerino i seguenti componenti: P.C, Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, K₂O, CaO TiO₂, MnO e Fe₂O₃. La relazione utilizzata per calcolare le concentrazioni degli elementi dalle intensità delle righe analitiche è del tipo:

$$C_i = I_i * \sum k_{i,j} C_j \quad (1)$$

dove I_i e C_i sono rispettivamente l'intensità e la concentrazione dell'elemento (i), $k_{i,j}$ coefficienti che tengono conto degli effetti di matrice. I coefficienti $k_{i,j}$, sono stati calcolati dalla misura di 45 standard internazionali e di un certo numero di standard di laboratorio scelti in modo da coprire, per la maggior parte dei componenti maggiori contenuti in una roccia, la più ampia variazione di concentrazione possibile. Tali coefficienti oltre a tener conto degli effetti di assorbimento e di rinforzo [considerati come assorbimenti negativi (Franzini *et al.*, 1976)], mediano anche gli effetti di natura fisica (granulometria, eterogeneità delle polveri, effetti di microassorbimento, ecc.). Nella relazione (1) l'indice (j) indica tutti i componenti maggiori del campione. Tra questi componenti rientrano quindi anche quelli non determinabili con la fluorescenza-X, di cui deve comunque essere nota la concentrazione; questi ultimi sono rappresentati normalmente dai componenti volatili quali H₂O⁺, CO₂ e F. Poiché di solito questi componenti vengono determinati globalmente come perdita alla calcinazione e i loro effetti (prevalentemente di assorbimento) sulle righe analitiche di Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn ed Fe sono molto simili, nella relazione (1) vengono considerati come un unico componente (Franzini *et al.*, 1975).

I campioni da analizzare, in accordo alla procedura descritta da Franzini *et al.* (1975), vengono preparati utilizzando circa 5-6 grammi di polvere. Per la preparazione delle pasticche la polvere viene trattata con un legante (circa 0,5 cc di una soluzione acquosa al 20% di alcool polivinilico), asciugata in stufa a circa 80°C per circa 2 ore e quindi omogeneizzata in un mortaio. Per la ricalibrazione ed il controllo della metodologia sono stati utilizzati complessivamente 59 standard internazionali dei quali 32 già impiegati da Franzini *et al.* (1975) al momento della taratura. Alcuni degli standard utilizzati da questi autori non erano più disponibili, di altri non rimanevano che pochi grammi di polvere, mentre le pasticche originarie non erano più utilizzabili in quanto in uno stato di avanzato deterioramento. In considerazione della poca polvere disponibile, sia per gli standard ancora rimasti che per alcuni di quelli di nuova acquisizione, le polveri dei campioni utilizzati per la ricalibrazione non sono state rimaciniate, ma utilizzate tal quali, anche se, come è ben noto, ciò può comportare una maggiore dipendenza delle intensità dagli effetti di tipo fisico. La rimacinazione di pochi grammi di polvere (in alcuni casi appena sufficienti per preparare una pasticca) con i normali mulini a palle e giare di agata avrebbe, infatti, potuto produrre una contaminazione da SiO₂.

Le condizioni strumentali di misura delle intensità sono riportate in Tabella 1; per confronto vengono riportate

anche quelle utilizzate a suo tempo da Franzini *et al.* (1975). Le intensità assolute sono state normalizzate rispetto ad uno degli standard esterni di riferimento (rappresentati da dischi di roccia) impiegati da molti anni nel laboratorio di Pisa per mantenere in taratura l'intero sistema analitico.

I DATI SPERIMENTALI

Errori inerenti la preparazione e la misura dei campioni

Prima di procedere alla ricalibrazione del metodo abbiamo ritenuto opportuno effettuare anche un controllo sistematico della riproducibilità analitica concernente la preparazione e la misura delle pasticche di polvere. A questo scopo sono stati selezionati 23 campioni di roccia con caratteristiche mineralogiche e chimiche molto diverse. Dalla polvere di ogni campione sono state preparate indipendentemente ed analizzate da 4 a 6 pasticche. Per ogni «set» di pasticche sono stati calcolati per ciascun elemento la concentrazione media ($C_{i,media}$), lo scarto massimo ($\Delta_{i,max}$), lo scarto minimo ($\Delta_{i,min}$) e lo scarto medio ($\Delta_{i,medio}$). Questi dati sono stati successivamente rielaborati suddividendo le concentrazioni di ciascun elemento in intervalli. Nella Tabella 2, per ciascun intervallo di concentrazione, vengono riportati il numero di campioni (n), la concentrazione media, il valore minimo e massimo dello scarto osservato per gli n campioni dell'intervallo e il valor medio dello scarto ($X \Delta_{i,medio}$) ottenuto facendo la media degli scarti medi degli (n) campioni di ogni intervallo. Tenuto conto che per concentrazioni > 1%, gli errori inerenti la misura delle intensità (statistica di conteggio) risultano trascurabili per la maggior parte degli elementi. La riproducibilità analitica indicata in Tabella 2 è da attribuire, in larga misura, alla preparazione del campione. A parità di concentrazione, gli errori risultano abbastanza simili per i vari elementi, anche se, come indicato dai valori degli scarti minimo e massimo di ogni intervallo, assai diversi per i vari campioni. Questi dati suggeriscono che anche in pasticche preparate dalla stessa polvere possono manifestarsi effetti legati alla eterogeneità fisica e chimica delle polveri.

Ricalibrazione della metodologia analitica

Il controllo e l'aggiornamento della metodologia è stato effettuato utilizzando varie procedure.

La prima procedura impiegata è stata quella di utilizzare i coefficienti originari $k_{i,j}$ di Franzini *et al.* (1975) moltiplicati per opportuni fattori di scala R_i , calcolati dalla relazione:

$$R_i = (\sum C_i^L) / (\sum C_i^C) \quad (2)$$

dove, per un certo elemento (i) $\sum C_i^L$ rappresenta la sommatoria delle concentrazioni riportate in letteratura e $\sum C_i^C$ la sommatoria delle concentrazioni calcolate. Le concentrazioni ottenute attraverso questa procedura sono risultate (come verrà mostrato in seguito dai dati riportati nella Tab. 4) mediamente meno accurate di

Tab. 1 - Condizioni strumentali di misura. A) Philips PW 1480 (questo lavoro); B) Philips PW 1450 (Franzini *et al.*, 1975).

Elemento	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Riga di emissione	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α
Tube a raggi-X	A Rh Cr	Rh Cr	Rh Cr	Rh Cr	Rh Cr	Rh Cr	Rh Cr	Rh Cr	Rh Cr	Rh Cr
KV	A 40	40	30	30	50	30	30	30	30	30
	B 40	40	30	30	50	20	20	20	30	20
mA	A 50	50	30	30	40	30	20	20	20	20
	B 60	60	20	10	20	4	4	10	30	7
Cristallo Analizz.	A PX1*	PX1*	PE	PE	PE	PE	LiF200	LiF200	LiF200	LiF200
	B RAP	ADP	PE	PE	PE	PE	LiF200	LiF200	LiF200	LiF200
Rivelatore	A Flow.C.	Flow.C.	Flow.C.	Flow.C.	Flow.C.	Flow.C.	Flow.C.	Flow.C.	Flow.C.	Flow.C.
	B Flow.C.	Flow.C.	Flow.C.	Flow.C.	Flow.C.	Flow.C.	Flow.C.	Flow.C.	Flow.C.	Flow.C.
Collimatore	A Coarse	Coarse	Coarse	Coarse	Coarse	Coarse	Coarse	Coarse	Coarse	Coarse
	B Coarse	Coarse	Coarse	Coarse	Coarse	Coarse	Coarse	Coarse	Coarse	Coarse
Discriminazione	A Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si
	B Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si

*: Il cristallo PX1 non consente una completa separazione delle righe analitiche di Na e Mg da quella di Al. Per questi elementi è quindi necessario tener conto di tale interferenza.

Tab. 2 - Riproducibilità nella preparazione e nella misura delle pasticche di polvere.

	<i>n</i>	Intervallo			<i>n</i>	Intervallo			Val. med.	Diff. med.	Scarto	
		Val. med.	Diff. med.	min. max.		Val. med.	Diff. med.	min. max.				
Na₂O	3	0,1-1	0,51	0,02	7	0,1-1	0,32	0,01	0,01	0,02	0,02	
	12	1-5	3,38	0,04	9	1-5	3,07	0,04	0,00	0,10	0,10	
	3	5-10	6,36	0,04	2	5-10	5,40	0,06	0,05	0,08	0,08	
		-	-	-	1	10-50	15,65	0,19	0,19	0,19	0,19	
MgO	3	0,1-1	0,32	0,02	6	0,1-1	0,61	0,02	0,01	0,04	0,04	
	8	1-5	2,74	0,05	5	1-5	3,38	0,05	0,02	0,07	0,07	
	3	5-10	5,76	0,06	6	5-10	8,53	0,08	0,02	0,14	0,14	
	6	10-50	27,24	0,16	5	10-50	17,07	0,13	0,04	0,19	0,19	
Al₂O₃	4	0,1-1	0,47	0,06	9	0,1-1	0,35	0,01	0,00	0,02	0,02	
	1	1-5	4,72	0,09	8	1-5	2,03	0,03	0,01	0,05	0,05	
	1	5-10	7,66	0,09	-	-	-	-	-	-	-	
	16	10-50	16,27	0,10	-	-	-	-	-	-	-	
2	50-100	57,65	0,26	0,21	0,31	-	-	-	-	-		
SiO₂	1	0,1-1	0,65	0,09	14	0,1-1	0,25	0	0,00	0,02	0,02	
	-	1-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	1	5-10	5,63	0,06	-	-	-	-	-	-	-	
	7	10-50	40,93	0,18	-	-	-	-	-	-	-	
15	50-100	62,17	0,16	0,05	0,31	-	-	-	-	-		
P₂O₅	9	0,1-1	0,31	0,01	2	0,1-1	0,52	0,02	0,01	0,03	0,03	
	2	1-5	1,25	0,01	5	1-5	2,66	0,02	0,02	0,04	0,04	
	-	-	-	-	7	5-10	7,42	0,17	0,06	0,29	0,29	
	-	-	-	-	8	10-50	14,02	0,21	0,03	0,34	0,34	

quelle ottenute a suo tempo da Franzini *et al.* (1975). Per cercare di migliorarne l'accuratezza, abbiamo, quindi, provato a modificare i valori dei coefficienti $k_{i,j}$ impiegati da questi autori. A questo scopo è stata definita una matrice di 10 righe per 11 colonne in cui i termini di ciascuna riga rappresentano per la riga analitica di ciascun elemento (i) i coefficienti $k_{i,j}$ degli 11 componenti maggiori (j) [P.C. ($H_2O + CO_2$), Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3]. La determinazione dei nuovi coefficienti è stata quindi effettuata attraverso un programma che consente di variare, per ciascuna riga analitica, i valori iniziali entro intervalli prefissati, in modo da minimizzare per ogni elemento la somma dei valori assoluti degli scarti tra le concentrazioni calcolate e quelle riportate in letteratura. Questo procedimento viene ripetuto più volte dal programma fino a che la somma degli scarti non rimane costante. Per la determinazione dei nuovi coefficienti sono stati fatti vari tentativi, assumendo come valori di partenza: a) i coefficienti $k_{i,j}$ di Franzini *et al.* (1975), b) i coefficienti di assorbimento di massa delle righe caratteristiche dei vari elementi, c) i fattori di assorbimento, calcolati tenendo conto dell'assorbimento del fascio emergente (riga caratteristica dell'elemento), dell'assorbimento del raggio incidente (riga L_α del tubo di Rh) e della geometria dello spettrometro. Prima del processo di affinamento i valori dei coefficienti di partenza sono stati normalizzati attraverso opportuni fattori di scala calcolati attraverso la relazione 2.

Per le righe caratteristiche di alcuni elementi quali Mg, Al, Si, Ti, e Fe, i coefficienti $k_{i,j}$ dei rispettivi ossidi ($k_{Mg, MgO}$, k_{Al, Al_2O_3} , k_{Si, SiO_2} , k_{Ti, TiO_2} e k_{Fe, Fe_2O_3}) sono stati determinati sperimentalmente misurando le intensità sugli ossidi puri; questi coefficienti sono stati mantenuti costanti durante il affinamento. Gli standard internazionali impiegati, le intensità misurate, e il programma di calcolo utilizzato per il affinamento dei coefficienti sono disponibili nel sito internet: <http://www.dst.unipi.it/min/XRFpolveri>. Il programma, in forma di «file» eseguibile sotto una qualsiasi versione di Windows, è abbinato ad un «file.DOC» che ne facilita l'uso. Il programma di calcolo è stato applicato anche per affinare i coefficienti $k_{i,j}$ originari di Franzini *et al.* (1975) utilizzando i dati originali (intensità e concentrazioni) raccolti da questi autori sul «set» di standard da loro impiegato. Questo affinamento non ha prodotto, tuttavia variazioni significative dei valori dei coefficienti originari come pure del grado di accuratezza dei dati analitici ottenuti, a suo tempo da Franzini *et al.* (1975), indicando che nella taratura iniziale del metodo, questi autori, avevano già raggiunto, relativamente al «set» di standard impiegato, un livello di accuratezza ottimale.

I risultati analitici ottenuti attraverso le varie procedure di ricalibrazione sul «set» di standard impiegato sono stati confrontati con i dati riportati in letteratura (Govindaraju, 1994). Il confronto è stato effettuato suddividendo le concentrazioni di ciascun elemento in intervalli e calcolando per ciascun intervallo il valore medio assoluto dello scarto (ϵ) dalla seguente relazione:

$$\epsilon = \sum |(C_i^C - C_i^L)| / N \quad (3)$$

dove C_i^C rappresenta la concentrazione ottenuta in questo lavoro, C_i^L la concentrazione di letteratura ed N il numero di campioni di ciascun intervallo. Attraverso la relazione (3), è stato calcolato anche il valore medio dello scarto sui 59 standard considerando per ciascun elemento l'intero intervallo di concentrazione.

La serie di coefficienti $k_{i,j}$ che ha consentito di calcolare le concentrazioni sul nuovo «set» di standard con la migliore accuratezza è stata quella ottenuta dal affinamento dei coefficienti di assorbimento di massa. I valori di questi coefficienti sono riportati, in grassetto, nella riga (a) di Tabella 3 dove vengono confrontati con i coefficienti originari di Franzini *et al.* (1975), indicati in corsivo, nella riga (b). Le due serie di coefficienti ottenute affinando i coefficienti $k_{i,j}$ originari di Franzini *et al.* (1975) e i fattori di assorbimento (non riportate in questo lavoro), sebbene abbiano prodotto dati analitici complessivamente un po' meno accurati, sono risultate, salvo qualche eccezione, non molto diverse dalla serie ottenuta affinando i coefficienti di assorbimento di massa. In Tabella 4, per il «set» di standard impiegato nella ricalibrazione del metodo, sono riportati i valori medi degli scarti calcolati dai dati analitici ottenuti utilizzando i coefficienti $k_{i,j}$ originali di Franzini *et al.* (1975) moltiplicati per i fattori di scala R_i (ϵ_i^V) e i valori degli scarti ottenuti utilizzando i coefficienti $k_{i,j}$ determinati dal affinamento dei coefficienti di assorbimento di massa (ϵ^N). I valori di questi scarti sono confrontati con quelli ottenuti da Franzini *et al.* (1975) al momento della taratura del metodo (ϵ^V) sul «set» di standard da loro impiegato.

I dati raccolti in questo studio hanno evidenziato quanto segue:

- La semplice ricalibrazione lineare dei coefficienti $k_{i,j}$ originali eseguita sul nuovo «set» di standard produce, nelle attuali condizioni di lavoro dello spettrometro, dati analitici caratterizzati da una accuratezza, mediamente inferiore a quella raggiunta da Franzini *et al.* (1975) nella taratura iniziale del metodo. La perdita in accuratezza riguarda un po' tutti gli elementi e i valori degli scarti, sebbene ottenuti su un diverso «set» di standard, appaiono quasi sempre più alti di quelli ottenuti da Franzini *et al.* (1975). Questa procedura, che è stata applicata per mantenere in taratura la metodologia analitica, ha quindi causato, nel tempo, un generale peggioramento del suo livello analitico.
- L'utilizzazione dei nuovi coefficienti ottenuti dal affinamento dei coefficienti di assorbimento di massa, come mostrato dai valori di ϵ_i^N , produce risultati analitici significativamente migliori di quelli ottenuti attraverso la semplice ricalibrazione lineare e consente di ottenere livelli di accuratezza paragonabili a quelli raggiunti da Franzini *et al.* (1975). In particolare, attraverso l'impiego di questa serie di coefficienti, rispetto alla taratura iniziale di questi autori, risultano mediamente più alti gli errori analitici relativi ad Na_2O , all'incirca uguali o di poco più alti quelli di MgO , K_2O , CaO , Fe_2O_3 , lievemente più bassi quelli di Al_2O_3 , significativamente più bassi quelli relativi a SiO_2 .

Tab. 3 - Valori dei coefficienti k_{ij} originali e modificati attraverso il calcolo di raffinamento.

	P.C.	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
Na	a	0,0418	0,0229	0,0273	0,0321	0,0242	0,0279	0,0300	0,0362	0,0414	0,0483
	b	0,0709	0,0265	0,0312	0,0314	0,0316	0,0318	0,0317	0,0368	0,0449	0,0472
Mg	a	0,3978	0,2634	0,3063	0,3455	0,3993	0,4111	0,4480	0,7041	0,8125	0,8335
	b	0,4139	0,7141	0,3028	0,3604	0,3722	0,3758	0,4463	0,4843	0,7496	0,8442
Al	a	0,1601	0,3250	0,1351	0,1434	0,1400	0,1498	0,1504	0,1898	0,2745	0,2811
	b	0,0868	0,2290	0,1730	0,1422	0,1478	0,1537	0,1564	0,2005	0,2219	0,239
Si	a	0,4319	1,3266	1,2128	0,4713	0,4055	0,5710	0,5619	0,7125	0,7778	0,7883
	d	0,3673	0,6933	1,1473	0,4803	0,5054	0,5326	0,5809	0,6084	0,9359	1,0207
P	a	0,0019	0,0042	0,0049	0,0052	0,0016	0,0020	0,0023	0,0026	0,0038	0,0040
	b	0,0017	0,0040	0,0048	0,0049	0,0015	0,0019	0,0023	0,0025	0,0038	0,0038
K	a	0,0111	0,0300	0,0411	0,0448	0,0410	0,0800	0,0320	0,0375	0,0295	0,0311
	b	0,0138	0,0377	0,0409	0,0437	0,0670	0,0601	0,0432	0,0509	0,0515	0,0535
Ca	a	0,0347	0,0809	0,0923	0,1030	0,1417	0,3469	0,1080	0,1171	0,1214	0,1286
	b	0,0313	0,0783	0,0932	0,1114	0,1235	0,4972	0,1003	0,1099	0,1177	0,1257
Ti	a	0,0044	0,0106	0,0119	0,0147	0,0161	0,0460	0,0454	0,0176	0,0115	0,0121
	b	0,0042	0,0102	0,0116	0,0138	0,0154	0,0434	0,0428	0,0125	0,0146	0,0174
Mn	a	0,0004	0,0010	0,0012	0,0014	0,0025	0,0038	0,0046	0,0048	0,0025	0,0023
	b	0,0004	0,0010	0,0012	0,0013	0,0015	0,0044	0,0047	0,0047	0,0011	0,0023
Fe	a	0,0241	0,0627	0,0684	0,0730	0,1523	0,2316	0,2847	0,2946	0,1358	0,1408
	b	0,0217	0,0481	0,0486	0,0596	0,0790	0,2487	0,2516	0,2827	0,2305	0,2308

a: coefficienti k_{ij} originali (Franzini *et al.*, 1975); b: coefficienti k_{ij} ottenuti, sulla nuova serie di standard internazionali, raffinando i coefficienti di assorbimento di massa.

Tab. 4 - Valori medi degli scarti sulle concentrazioni calcolati confrontando i dati osservati con i dati di letteratura.

Ossido	Interv. conc. % in peso	Valore medio delle concentrazioni e valore medio dello scarto			Ossido	Interv. conc % in peso	Valore medio delle concentrazioni e valore medio dello scarto			
		Conc. med.	ϵ^V	ϵ_1^V			ϵ^N	Conc. med.	ϵ^V	ϵ_1^V
Na₂O	0,1-1	0,17	0,04	0,05	K₂O	0,1-1	0,20	0,02	0,03	
	1-5	3,19	0,15	0,34		1-5	3,13	0,08	0,20	0,11
	5-10	7,89	0,10	0,25		5-10	6,45	0,17	0,17	0,30
	-	-	-	-		10-50	12,39	0,28	1,17	0,30
	0,1-10	-	0,10	0,25		0,1-50	-	0,28	0,26	0,13
MgO	0,1-1	0,52	0,06	0,34	CaO	0,1-1	0,34	0,06	0,16	
	1-5	3,12	0,27	0,77		1-5	2,50	0,07	0,26	0,09
	5-10	7,11	0,82	0,42		5-10	7,41	0,14	0,31	0,22
	10-50	28,92	0,81	1,35		10-50	28,69	0,28	0,50	0,34
	0,1-50	-	0,38	0,71		50-100	50,58	0,19	0,25	0,15
Al₂O₃	0,1-1	0,40	0,11	0,30	TiO₂	0,1-1	0,42	0,02	0,18	
	1-5	2,78	0,27	0,15		1-5	1,81	0,12	0,12	0,06
	5-10	9,72	0,05	0,26		0,1-5	-	0,05	-	-
	10-50	15,85	0,64	0,70		-	-	-	-	-
	50-100	56,66	0,74	0,76		-	-	-	-	-
0,1-100	-	0,52	0,62	0,1-5	-	0,05	0,06	0,05		
SiO₂	0,1-1	-	-	-	MnO	0,1-1	0,22	0,04	-	
	1-5	2,54	0,22	0,33		-	-	-	-	-
	5-10	7,37	0,44	0,95		-	-	-	-	-
	10-50	41,08	0,95	2,14		-	-	-	-	-
	50-100	62,51	0,54	0,76		-	-	-	-	-
0,1-100	-	0,59	1,00	-	-	-	-	-		
P₂O₅	0,1-1	0,26	0,02	0,03	Fe₂O₃	0,1-1	0,5	0,05	0,02	
	1-5	1,05	0,23	0,02		1-5	2,91	0,10	0,26	0,20
	-	-	-	-		5-10	7,97	0,24	0,35	0,32
	-	-	-	-		10-50	16,57	0,51	1,21	0,30
	0,1-5	-	0,02	0,02		0,1-50	-	0,21	0,38	0,21

ϵ^V = valori medi degli scarti relativi alla taratura iniziale (Franzini *et al.*, 1975); ϵ_1^V = valori medi degli scarti relativi alla nuova serie di standard ottenuti con i coefficienti k_{ij} originali corretti attraverso i fattori di scala R_i ; ϵ^N = valori medi degli scarti relativi alla nuova serie di standard ottenuti con i coefficienti k_{ij} raffinati partendo dai coefficienti di assorbimento di massa.

I dati riportati in Tabella 3 mostrano che la nuova serie di coefficienti, sebbene ottenuta su di un diverso «set» di standard, salvo qualche eccezione, non si discosta significativamente da quella calcolata da Franzini *et al.* (1975). Ciò indica che sia i coefficienti determinati da questi autori, sia quelli calcolati nel presente lavoro approssimano in modo soddisfacente, da un punto di vista fisico, i fenomeni connessi con l'assorbimento e l'emissione per fluorescenza-X delle righe caratteristiche da parte di un campione di polvere.

CONCLUSIONI

Il controllo e la revisione della metodologia in fluorescenza a raggi-X per la determinazione quantitativa dei componenti maggiori proposta da Franzini *et al.* (1975) ha evidenziato che la semplice ricalibrazione lineare dei coefficienti $k_{i,j}$, qualora non si operi nelle stesse condizioni sperimentali impiegate originariamente da questi autori, può portare ad una perdita della sua accuratezza. Le cause di ciò vanno soprattutto ricercate in tutti quei fattori suscettibili di determinare variazioni nell'assorbimento e nell'emissione dei raggi-X da parte del campione di polvere (diversa geometria dello spettrometro, utilizzazione di tubi con un diverso tipo di anticatodo e/o operanti sotto diverse condizioni di lavoro, caratteristiche granulometriche delle polveri). Nonostante che la ricalibrazione lineare dei coefficienti (o delle intensità) abbia rappresentato la via più sem-

plice e speditiva per mantenere in taratura e/o per trasferire in altri laboratori la metodologia messa a punto da Franzini *et al.* (1975) consentendo di ottenere risultati, in generale soddisfacenti, non è certamente la procedura ottimale. Soprattutto quando si operi con spettrometri e condizioni sperimentali differenti da quelle originarie, è consigliabile, qualora si disponga di un congruo numero di standard, di far seguire ad una prima ricalibrazione lineare anche un eventuale raffinamento dei coefficienti.

BIBLIOGRAFIA

- Bower N.W., Valentine G., 1986. Critical comparison of sample preparation methods for major element determinations using X-ray fluorescence. *X-Ray Spectrometry* 15: 73-78.
- Franzini M., Leoni L., 1972. A full matrix correction in X-ray fluorescence analysis. *Atti Soc. tosc. Sci. nat., Mem., Serie A* 79: 7-22.
- 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. Ital. Mineral. e Petrol.* 31 (2): 36-378.
- Franzini M., Leoni L., Saitta M., 1976. Enhancement effects in X-ray fluorescence analysis of rocks. *X-Ray Spectrometry* 5: 208-211.
- Govindaraju K, 1994. Compilation of working values and samples description of 383 geostandards. *Geostandards Newsletter*, 18 (Special Issue), 158 pp.
- Tamponi M., Bertoli M., Innocenti F., Leoni L., 2002. X-ray fluorescence analysis of major elements in silicate rocks using fused glass discs. *Atti Soc. tosc. Sci. nat., Mem., Serie A* 108: 73-79.

(ms. pres. il 31 maggio 2003; ult. bozze il 12 settembre 2003)