

LEONARDO LEONI (*)

LA DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO IN FERRO NELLE ROCCE ATTRAVERSO LA FLUORESCENZA A RAGGI X

RIASSUNTO. — Nell'analisi in fluorescenza a raggi X, in assenza di fenomeni di rinforzo, la relazione che lega la concentrazione di un certo elemento all'intensità di una sua riga analitica ed al coefficiente di assorbimento di massa del campione è riconducibile ad una relazione molto semplice nella quale compare solamente il coefficiente di assorbimento di massa relativo ad una lunghezza d'onda uguale od inferiore alla lunghezza d'onda della discontinuità di assorbimento dell'elemento da analizzare.

Tale relazione è stata applicata per determinare la concentrazione di Fe_2O_3 in 14 standards internazionali di rocce, partendo dai coefficienti di assorbimento di massa calcolati dalle tabelle internazionali e dai coefficienti di assorbimento di massa determinati sperimentalmente attraverso la misura dell'intensità della riga $\text{Ag K}\alpha$ di un tubo ad anticatodo di Ag diffusa incoerentemente.

ABSTRACT. — In X-ray fluorescence analysis the relation between the concentration of an element, the intensity of its analytical line and the mass absorption coefficient of the sample, may be expressed by a simple equation in which compare only the mass absorption coefficient relative to an wavelength equal or shorter than the wavelength of the absorption edge of the given element.

This equation has been applied to determine the content of Fe_2O_3 on 14 international standards of rocks, using mass absorption coefficients computed by international tables and experimental mass absorption coefficients obtained measuring the intensities of $\text{Ag K}\alpha$ Compton scattered radiation.

Introduzione

Nella fluorescenza a raggi X uno dei problemi più importanti da risolvere al fine di eseguire analisi chimiche di tipo quantitativo riguarda la conoscenza del coefficiente di assorbimento di massa del campione sia alla lunghezza d'onda di assorbimento sia a quella di emissione dell'elemento da analizzare.

Al momento attuale, a parte i metodi indiretti basati sulla diluizione (con o senza fusione) è possibile disporre di metodologie che attraverso l'uso di opportuni coefficienti sperimentali e di relazioni più o meno complesse permettono la risoluzione di questo problema con sufficiente approssimazione.

Nessuna di queste metodologie sperimentali utilizza tuttavia relazioni in cui compare direttamente il coefficiente di assorbimento di massa.

(*) Istituto di Mineralogia e Petrografia, Università di Pisa.

Centro di Minerogenesi, Petrogenesi e Tettogenesi dell'Appennino Settentrionale.

In questa nota viene proposta una relazione molto semplice tra coefficiente di assorbimento di massa, intensità e concentrazione che permette, conoscendo il coefficiente di assorbimento di massa ad una lunghezza d'onda inferiore e prossima a quella relativa alla discontinuità di assorbimento di un certo elemento, di calcolare la concentrazione di esso.

TABELLA 1

(μ/ρ) calcolati dalle tabelle internazionali e (μ/ρ) sperimentali

	Intensità Compton (40") ($\lambda = 0,585$)	(μ/ρ) Tab. Int.	(μ/ρ) Sperm.
G2	37613	55,28	55,88
GSP-1	34310	60,80	60,46
AGV-1	31150	66,80	65,67
BCR-1	22391	85,93	87,12
PCC-1	34541	59,30	60,12
GA	38798	55,64	54,43
GH	43319	50,76	49,53
BR	21826	90,77	89,10
Mica-Fe	16965	110,90	110,53
Mica-Mg	27254	74,31	73,62
DRN	26754	73,96	74,80
UBN	35332	57,96	58,90
JG	38220	53,83	55,12
JB	25578	75,88	77,73

Questa relazione è stata applicata per determinare la concentrazione del ferro (Fe_2O_3) in campioni di roccia a composizione prevalentemente silicatica, partendo da coefficienti di assorbimento di massa calcolati dalle tabelle internazionali e da coefficienti di assorbimento di massa sperimentali determinati attraverso la misura dell'intensità della riga Ag K_α di un tubo a raggi X ad anticatodo di Ag diffusa incoerentemente ($\Delta\lambda$ tra picco Compton e picco coerente pari a 0,0243 Å).

Teoria

In assenza di fenomeni di rinforzo la relazione che lega l'intensità I_i di una riga analitica dell'elemento i alla concentrazione c_i dello stesso elemento può essere scritta per una geometria di riflessione con campione di spessore infinito:

$$I_i = \frac{K c_i}{A_i}$$

dove A_i rappresenta l'assorbimento dei fasci di raggi X incidente ed emergente. Immaginando il campione composto di una matrice (sottoscritto m) e dell'elemento

considerato (i), A_i può essere definito, con sufficiente approssimazione, come:

$$A_i = ((\mu/\rho)^p_m c_m + (\mu/\rho)^p_i c_i) + k((\mu/\rho)^d_m c_m + (\mu/\rho)^d_i c_i) \quad [a]$$

dove il primo termine rappresenta il coefficiente di assorbimento di massa ad una λ (p) inferiore alla λ della discontinuità di assorbimento dell'elemento i . Se fra λ_p e λ_d non vi è altra discontinuità di assorbimento oltre quella dell'elemento i si può scrivere:

$$k (\mu/\rho)^d_i = K_1 (\mu/\rho)^p_i \quad \text{e} \quad k (\mu/\rho)^d_m = K_2 (\mu/\rho)^p_m$$

Sostituendo nella relazione [a] si ha:

$$A_i = c_i (\mu/\rho)^p_i (1 + K_1) + c_m (\mu/\rho)^p_m (1 + K_2) \quad [b]$$

per un prefissato valore di λ_p il termine $(\mu/\rho)^p_i (1 + K_1)$ è una costante; avremo quindi:

$$A_i = c_i h + c_m (\mu/\rho)^p_m h_1 \quad [c]$$

Indicando con $(\mu/\rho)_t$ il coefficiente di assorbimento di massa dell'intero campione contenente l'elemento i , si può scrivere:

$$c_m (\mu/\rho)^p_m = (\mu/\rho)^p_t - c_i (\mu/\rho)^p_i,$$

e, sostituendo nella [c], si ha:

$$A_i = (\mu/\rho)^p_t h_1 - c_i ((\mu/\rho)^p_i h_1 - h) \quad [d]$$

e ponendo $(\mu/\rho)^p_i h_1 - h = h_2$ l'espressione diventa:

$$A_i = (\mu/\rho)^p_t h_1 - c_i h_2 \quad [e]$$

Sostituendo la [e] nella [1], e risolvendo rispetto a c_i , si ottiene:

$$c_i = \frac{I_i (\mu/\rho)^p_t H_1}{1 + H_2 I_i} \quad [2]$$

$$\text{dove } H_1 = \frac{h_1}{K} \quad \text{e} \quad H_2 = \frac{h_2}{K}.$$

Sulla base delle semplificazioni utilizzate nel ricavare la [2], purchè fra λ_p e λ_d non vi siano altre discontinuità di assorbimento oltre quella dell'elemento i , le costanti H_1 e H_2 possono ritenersi indipendenti dalla composizione del campione, e la relazione [2] dovrebbe essere valida per qualsiasi valore di λ_p .

Considerato tuttavia che il primo termine della [a] dovrebbe essere espresso come un integrale dei prodotti delle concentrazioni per i coefficienti di assorbimento di massa, calcolato nell'intervallo fra la lunghezza d'onda minima del fascio di raggi X policromatico primario e la lunghezza d'onda della discontinuità di assorbimento dell'elemento i , le costanti H_1 e H_2 saranno in teoria dipendenti dalla composizione del campione (TERTIAN, 1973). Detta dipendenza è assai piccola in campioni di rocce silicatiche come si dimostrerà nel prossimo paragrafo sperimentale.

Determinazione del contenuto di Fe_2O_3 in rocce silicatiche

Ai fini di esaminare la validità pratica della relazione [2], è stato determinato il contenuto in Fe_2O_3 in 14 standards internazionali: G2, GSP-1, AGV-1, BCR-1, PCC-1 (USGS standards); GA, GH, BR, Mica-Fe, Mica-Mg (CRPG standards); UBN, DRN (ANRT standards); JB, JG (GSJ standards).

L'utilizzazione pratica della relazione [2] richiede la conoscenza dei coefficienti di assorbimento $(\mu/\rho)^p$ del campione esaminato ad una lunghezza d'onda convenzionale $\lambda_p < \lambda_K$ (Fe), e delle costanti H_1 e H_2 .

Nel corso di una ricerca, Franzini e Leoni (1974), in svolgimento, i cui risultati verranno presto pubblicati, è stato dimostrato che è valida una relazione del tipo:

$$\text{Log}(\mu/\rho) \lambda_p = K - K_1 \text{Log } I^\circ \lambda \quad [3]$$

dove $I^\circ \lambda$ è l'intensità dello scattering Compton, alla lunghezza d'onda λ , di un certo campione, (μ/ρ) è il coefficiente di massa dello stesso campione, λ_p è una lunghezza d'onda qualsiasi $\lambda_p > \lambda$ purchè fra λ_p e λ non vi siano discontinuità di assorbimento e K e K_1 sono due costanti che dipendono da λ , λ_p e dalle condizioni strumentali.

Sui 14 standards internazionali è stata misurata l'intensità dello scattering Compton a $\lambda = 0,585 \text{ \AA}$ (scattering della riga $\text{Ag } K_\alpha$ di un tubo con anticatodo di Ag), nelle seguenti condizioni strumentali: tubo Ag (48 KV, 24 mA), cristallo $\text{LiF}(220)$ II ordine, rivelatore a scintillazione con discriminatore.

TABELLA 2

Valori di H_1 e H_2 calcolati dalla relazione [2] introducendo in essa i (μ/ρ) sperimentali e i (μ/ρ) teorici

	<i>Teorici</i>	<i>Sperimentali</i>
H_1	0,13896	0,13921
H_2	0,26431	0,26314

Sono stati inoltre calcolati i (μ/ρ) per $\lambda = 1,66$ dei 14 standards internazionali utilizzando i dati chimici della letteratura, e i valori di (μ/ρ) delle tabelle internazionali.

È stato quindi possibile calcolare le costanti K e K_1 e quindi ricalcolare dalla [3] i valori sperimentali dei (μ/ρ) .

I dati chimici della letteratura e i valori di (μ/ρ) , sia teorici che sperimentali, sono stati introdotti nella relazione [2] per ricavare i valori di H_1 e H_2 (tab. 2).

Finalmente sono state misurate le intensità della riga K_α del Fe (tubo W, 30 KV, 14 mA), cristallo $\text{LiF}(200)$, rivelatore a scintillazione) e, dalla [2], sono

state calcolate le concentrazioni del Fe (Fe_2O_3) sia utilizzando i dati ((μ/ρ) , H_1 e H_2) teorici, sia quelli sperimentali. I risultati sono riportati in tab. 3.

TABELLA 3

Intensità della riga Fe K_α e valori delle concentrazioni di Fe_2O_3

	Int. Fe_α^*	Concentr. Fe_2O_3 (%)		Lett.
		(μ/ρ) teor.	(μ/ρ) sper.	
G2	0,3807	2,66	2,67	2,65
GSP-1	0,5672	4,18	4,18	4,33
AGV-1	0,8962	6,73	6,66	6,76
BCR-1	1,5797	13,31	13,50	13,40
PCC-1	1,4635	8,69	8,75	8,35
GA	0,3894	2,70	2,65	2,83
GH	0,2144	1,41	1,38	1,34
BR	1,3984	12,88	12,70	12,88
Mica-Fe	2,9653	25,84	25,72	25,75
Mica-Mg	1,2421	9,66	9,58	9,61
DRN	1,2510	9,66	9,76	9,91
UBN	1,4859	8,59	8,63	8,52
JG	0,3324	2,28	2,30	2,21
JB	1,1141	9,07	9,20	9,04

* I valori delle intensità Fe K_α sono rapportati ad uno standard esterno.

Di seguito sono riportate le deviazioni standards (esprese come % relativo) calcolate tra i seguenti dati: (ϑ_1) concentrazioni di Fe_2O_3 calcolate dai (μ/ρ) delle tabelle internazionali e concentrazioni di Fe_2O_3 della letteratura; (ϑ_2) concentrazioni di Fe_2O_3 calcolate dai (μ/ρ) sperimentali e quelle della letteratura; (ϑ_3) concentrazioni di Fe_2O_3 calcolate dai (μ/ρ) delle tabelle internazionali e dai (μ/ρ) sperimentali.

ϑ_1	ϑ_2	ϑ_3
2,6	2,8	1,1

Nel determinare i valori di ϑ hanno importanza svariati fattori fra i quali la statistica di conteggio, le approssimazioni della relazione [2], gli errori della stima dei (μ/ρ) , gli errori propri dei dati chimici della letteratura. Il fatto che ϑ_3 sia decisamente inferiore a ϑ_1 e ϑ_2 indica chiaramente che i (μ/ρ) sperimentali sono altrettanto buoni di quelli teorici per lo meno nei limiti del metodo usato. I valori di ϑ_1 e ϑ_2 non sono giustificabili con la statistica di conteggio e sono probabilmente imputabili in larga misura ai dati chimici originali della letteratura. In pratica, le operazioni che un altro operatore deve seguire per la determinazione del contenuto in ferro secondo la tecnica descritta, possono essere così riassunte:

- determinazione del coefficiente di assorbimento di massa del campione ad una λ minore della λ di assorbimento del ferro (per esempio $\lambda = 1,66$). Per far ciò occorre far riferimento alla relazione [3]. Le costanti K e K_1 possono venir calcolate, una volta per tutte, utilizzando una serie di standards a composizione nota e misurando su di essi l'intensità della riga Ag K_α diffusa incoerentemente;
- misura delle intensità della riga Fe K_α e determinazione del contenuto in ferro attraverso la relazione [2]; le costanti H_1 ed H_2 , come al solito possono essere calcolate misurando su di una serie di standards a contenuto noto di Fe l'intensità di fluorescenza della riga Fe K_α e correlando tra di loro intensità, contenuto in Fe e coefficienti di assorbimento di massa, questi ultimi determinati sperimentalmente dalla [3].

Conclusioni

Sulla base dei risultati conseguiti in questo studio si può concludere quanto segue:

- nell'analisi in fluorescenza a raggi X, in assenza di fenomeni di rinforzo la relazione che lega la concentrazione di un certo elemento all'intensità di una riga analitica e al coefficiente di assorbimento di massa del campione è riconducibile ad una relazione molto semplice nella quale compare solamente il coefficiente di assorbimento di massa relativo ad una λ uguale o minore della λ della discontinuità di assorbimento dell'elemento da analizzare. Tale relazione, prendendo in considerazione solo gli effetti di assorbimento, può costituire una base di partenza per capire meglio sia da un punto di vista sperimentale che teorico alcuni fenomeni quali per esempio gli effetti di rinforzo;
- la relazione [2] è applicabile alla determinazione del contenuto in Fe_2O_3 nelle rocce e più in generale alla determinazione dell'elemento maggiore più pesante presente in una certa matrice, in quanto è possibile determinare sperimentalmente in simili casi il coefficiente di assorbimento di massa ad una λ inferiore alla λ della discontinuità di assorbimento dell'elemento in considerazione. Per quanto concerne la determinazione del contenuto in Fe_2O_3 nelle rocce si può inoltre osservare che la tecnica impiegata costituisce, nella fluorescenza a raggi X, la via più accurata per la determinazione di questo componente in quanto viene ad essere eliminato, rispetto alle altre metodologie che utilizzano direttamente polveri, il problema relativo al diverso assorbimento tra ferro bivalente e ferro trivalente.

BIBLIOGRAFIA

- ANDO ATSUSHI, KURASAWA HAJIME, OHMORI TEIKO and TAKEDA EIZO (1971), *Compilation of data on rock standards JG-1 and JB-1 issued from the Geological Survey of Japan*, Geochim. J. (Japan), 5, 151-164.
- DE LA ROCHE H., GOVIDARAJU K. (1969), *Rapport sur deux roches, diorite DRN et Serpentine UBN proposee comme etalon analytiques pour un groupe de laboratoire français*, Bull. Soc. Franç. de Ceramiques, 85, 35-50.
- FLANAGAN F.J. (1969), *U. S. Geological Survey Standards - II, First compilation of data new USGS rocks*, Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 81-120.
- FRANZINI M., LEONI L. (1974), *The X-ray Compton Scattering and its relation with the mass absorption coefficients*.
- International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. III: *Physical and chemical tables*, The Kynoch Press, Birmingham, England.
- ROUBAULT M., DE LA ROCHE H. and GOVIDARAJU K. (1968), *Rapport (1966-1968) sur les standards geochemiques: Granite GR, GA, GH; Basalte BR; biotite ferifere Mica-Fe; Phlogopite Mica-Mg*, Science de la Terre, XIII, 379-404.
- TERTIAN R. (1973), *A new approach to the study control of interelement effects in the X-ray fluorescence analysis of metal alloy and other multicomponent system*, X-ray Spectrometry, 2, 95-109.