

CONFRONTO TRA DATI ANALITICI SU ROCCE OTTENUTI CON UNO SPETTROMETRO A PLASMA ICP E CON ALTRI METODI

VITTORIO SCRIBANO, ANNUNZIATA TRANCHINA

Istituto di Scienze della Terra dell'Università, Corso Italia 55, Catania

RIASSUNTO. — Si è avuta occasione di rieseguire le analisi chimiche di alcune lave etnee utilizzando uno spettrometro ICP che consente la determinazione simultanea di 30 elementi. Data l'omogeneità metodologica per tutti gli elementi, questi risultati sono stati confrontati con le analisi precedentemente effettuate con diversi metodi «convenzionali»: dal confronto è anche emerso che per alcuni elementi i valori ottenuti con ICP sono sistematicamente superiori rispetto agli altri metodi, per altri si è notato l'inverso, per altri ancora le variazioni riscontrate sono state interpretate come casuali.

Poiché le analisi ICP sono state effettuate di seguito, in un arco di tempo di 21' ad intervalli di 2' l'una dall'altra, si sono potute evidenziare relazioni tra questa successione temporale e gli scarti riscontrati, in parte probabilmente dovute a deriva del sistema ICP che, tuttavia, appare vantaggioso sui metodi alternativi per la rapidità d'impiego e per la modesta quantità di materiale da analizzare richiesta.

ABSTRACT. — Eleven etnean volcanics have been analysed using an inductively coupled plasma spectrometer (Philips PV 8210 1.5-m) at King's College (London University) and the results, which are single determinations obtained on a routine basis, are presented compared (Table 5) with chemical analysis on the same rocks previously obtained by other methods (SiO₂, Al₂O₃, CaO, TiO₂, K₂O, P₂O₅: XRF; FeO: titolation; Na₂O: FLFT; MgO: AAS).

The agreement between the ICP and «other» values is generally good according to the precision limits of the ICP system given in the literature (Table 6).

Premessa

Recentemente si è avuta occasione durante un soggiorno di studio a Londra di uno

di noi (V.S.) di rieseguire le analisi chimiche di undici campioni di lave etnee con uno spettrometro ad argon plasma ICP ⁽¹⁾.

Queste rocce, provenienti da una successione lavica nei pressi di Piedimonte Etneo già ampiamente studiata (cfr. CRISTOFOLINI et al., 1977), sono hawaiiiti l.s., tutte con struttura marcatamente porfirica data da fenocristalli di plagioclasio a composizione mediamente andesinica, augite calcica, olivina crisolitica, Ti-magnetite e in qualche caso relitti di anfibolo bruno, immersi in una massa di fondo da microcristallina ad oligialina con microcristalli di plagioclasio, augite, olivina e minerali opachi.

Data la relativamente scarsa diffusione del sistema ICP per l'analisi di rocce, l'elevato grado di attendibilità dei risultati (secondo WALSH, 1979) e l'omogeneità metodologica per tutti gli elementi analizzati, è sembrato utile confrontare i dati così ottenuti con vari metodi analitici di seguito indicati.

Metodi adoperati

Il sistema ICP (Inductively Coupled Plasma) qui utilizzato è costituito da uno spettrometro del tipo Philips PV 8210 1,5-m che consente la determinazione simultanea di

⁽¹⁾ Per il soggiorno di studio a Londra si è usufruito di un contributo finanziario del C.N.R. (contr. n. 05.790158.400). Le analisi chimiche sono state eseguite presso il Dept. of Geology del King's College (London University) sotto la guida del Dr. J.N. WALSH, che si ringrazia vivamente.

trenta elementi, con un generatore a 50 MHz del tipo Philips PV 8490 (cfr. Tab. 1) e da un calcolatore Philips 852 in cui sono memorizzate le funzioni di calibrazione e che permette anche la traduzione e l'uscita (tramite telescrivente) dei dati analitici; le linee di calibrazione sono state ottenute sulla base di cinque standards internazionali (W-1, BCR-1 AGV-1, GSP-1 e G2: U.S. Geol. Survey) e di quattro standards di laboratorio (Tab. 2), quest'ultimi adoperati anche per periodiche verifiche delle funzioni memorizzate.

Il funzionamento del sistema analitico ICP si può così tratteggiare assai brevemente: la soluzione campione viene aspirata da una pipetta e attraverso un capillare immersa in un nebulizzatore (nel caso specifico del tipo a flussi incrociati) ove l'inerte

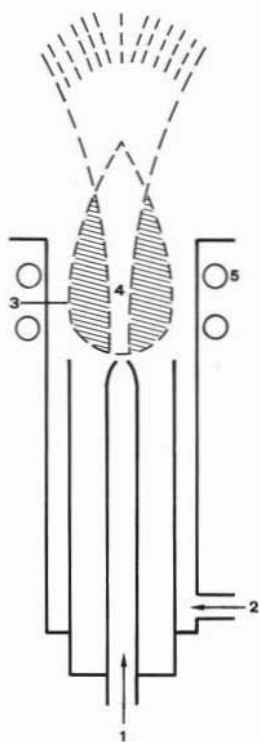


Fig. 1. — Rappresentazione schematica del sistema ICP: 1 - condotto per l'aerosol; 2 - condotto per l'argon stabilizzante; 3 - zona periferica della torcia ad argon-plasma, a configurazione toroidale e a temperatura relativamente più alta; 4 - zona assiale del plasma, a temperatura inferiore rispetto alla precedente; 5 - spire d'induzione.

dispendente è il gas argon (lo stesso gas Ar viene utilizzato quale agente di trasporto e di raffreddamento); l'aerosol viene quindi trasportato attraverso un apposito condotto nella torcia ad argon plasma ove inizialmente passa attraverso una specie di tunnel dovuto alla configurazione toroidale del plasma (fig. 1), raggiungendo poi la zona d'osservazione, posta a 15-19 mm al di sopra delle bobine, ove il plasma assume la forma di fiamma.

Nella Tab. 3 vengono elencate le righe spettrali utilizzate per la determinazione dei più comuni elementi costituenti le rocce. I risultati relativi agli elementi principali vengono espressi secondo le normali convenzioni come percentuali ponderali di ossidi (il Fe viene riportato come Fe_2O_3 totale e l' H_2O non viene determinata), gli elementi in tracce come parti per milione; l'analisi completa di una data roccia viene effettuata in ca. due minuti.

Per il maggior numero di elementi costituenti le rocce silicatiche lo spettrometro ICP consente una precisione = 1% (RSD); nella Tab. 4 vengono riportati alcuni dati indicativi da confronti con standards internazionali per un ampio intervallo composizionale (WALSH, 1979); le più comuni cause d'errore con il sistema in questione sono legate a variazioni dei parametri strumentali (per irregolarità nell'aspirazione della soluzione, ostruzione del nebulizzatore, etc.) e, in minor misura a interferenze tra alcune delle righe spettrali utilizzate (BURMAN e al., 1978; WALSH, 1979).

La preparazione delle soluzioni campione nel caso specifico è stata effettuata⁽²⁾ mediante fusione con metaborato di litio (sec. BURMAN et al., 1978); operativamente: 0,5 g di roccia sono stati fusi con l'aggiunta di 2 g di $LiBO_2$ (le proporzioni 4:1 tra agente di fusione e roccia sono ottimali per il tipo di nebulizzatore utilizzato) e il composto è stato successivamente disciolto in 200 ml di acido nitrico a 5% vv^{-1} , infine diluito con 50 ml di acqua distillata (eventuali aggregati polimerici di Si e Al persistenti saranno completamente disgregati dal-

(2) Le soluzioni campione sono state preparate presso il lab. chimico del Dept. of Geology dell'University College (London University).

TABELLA 1
Parametri strumentali dello spettrometro
ICP utilizzato

Corrente di argon-plasma	17 l min ⁻¹
Corrente di argon trasportatore	1.2 l min ⁻¹
Potenza	1.2 KW (50 MHz)
Zona di osserv. al di sopra della spira	15-19 mm
Aspirazione soluzione	2.3 ml min ⁻¹

TABELLA 3
Linee spettrali in nm

	nm		nm
SiO ₂	288.16	Ba	455.40
	252.85		
Al ₂ O ₃	308.22	Co	228.62
		Cr	425.44
Fe ₂ O ₃ tot.	259.94	Cu	324.75
MgO	383.80	Li	670.78
CaO	315.80	Ni	341.48
Na ₂ O	588.99	Sr	407.77
K ₂ O	766.49	V	437.92
		Y	371.03
TiO ₂	377.28	Zn	202.55
MnO	257.60	Zr	339.20
P ₂ O ₅	213.62		

TABELLA 2
Dati analitici relativi ai quattro standards
di laboratorio usati per le calibrazioni

%	KC10	KC11	KC12	KC13
SiO ₂	48.00	69.00	72.20	55.55
Al ₂ O ₃	17.40	15.20	11.60	16.51
Fe ₂ O ₃ tot.	9.90	2.80	1.68	8.71
MgO	7.70	1.20	.01	3.99
CaO	11.90	1.80	.21	6.86
Na ₂ O	2.40	4.20	3.78	3.30
K ₂ O	.20	4.30	4.78	2.15
TiO ₂	.84	.35	.13	1.10
P ₂ O ₅	.09	.12	-	.32
MnO	.13	.05	.02	.14

ppm				
Ba	126	491	1600	112
Ce	10	50	65	130
Co	45	27	8	2
Cr	330	111	25	10
Cu	170	108	27	2
La	-	24	-	65
Li	6	380	8	38
Nb	5	12	5	20
Ni	104	280	15	5
Se	33	24	4	1
Sr	360	370	460	8
V	220	210	30	5
Y	13	28	6	130
Zn	60	119	42	100
Zr	38	145	160	420

TABELLA 4
Confronto tra analisi ICP e standards inter-
nazionali; tra parentesi i valori ufficiali

	NIM-G	NIM-N	NIM-D
SiO ₂	75.2 (75.70)	53.6 (52.64)	39.1 (38.96)
Al ₂ O ₃	11.68 (12.08)	16.37 (16.50)	.30 (.3)
Fe ₂ O ₃ tot.	1.89 (2.04)	8.76 (9.10)	16.46 (16.97)
MgO	.06 (.06)	7.37 (7.50)	42.2 (43.51)
CaO	.76 (.78)	11.46 (11.50)	.29 (.28)
Na ₂ O	3.08 (3.36)	2.38 (2.46)	.01 (.04)
K ₂ O	4.94 (4.99)	.47 (.25)	.22 (.01)
TiO ₂	.09 (.09)	.19 (.20)	.01 (.02)
P ₂ O ₅	.00 (.01)	.03 (.03)	.00 (.01)
MnO	.01 (.02)	.17 (.18)	.21 (.22)

le alte temperature della torcia a plasma); le soluzioni così ottenute rimangono stabili per ca. sei mesi e consentono la determinazione di tutti gli elementi principali e di numerosi elementi in tracce (per la determinazione di un maggior numero di quest'ultimi si ricorre ad altri procedimenti, per es. l'attacco con acido fluoridrico: cfr. WALSH, 1979).

Per una più ampia trattazione dei criteri costruttivi e operativi del sistema ICP si ri-

manda alla letteratura pertinente (cfr. per es.: BOUMANS, 1976; BOUMANS et al., 1978; DONOHUE e CARTER, 1978, BURMAN et al., 1978; WALSH, 1979).

Nelle analisi precedentemente effettuate

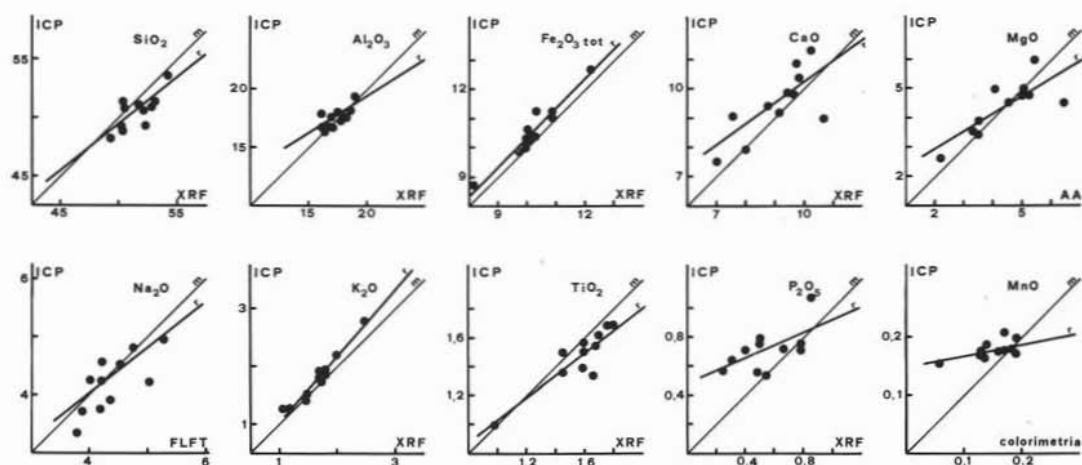


Fig. 2. — Confronto tra le percentuali in peso dei principali ossidi ottenute mediante spettrometria a plasma ICP e quelle ottenute con metodi diversi: *XRF* = fluorescenza a raggi X; *AA* = assorbimento atomico; *FLFT* = fotometria a fiamma. In questi diagrammi sono rappresentate le rette (*r*) di regressione ottenute considerando come variabile statistica indipendente i dati ottenuti con i metodi « convenzionali ».

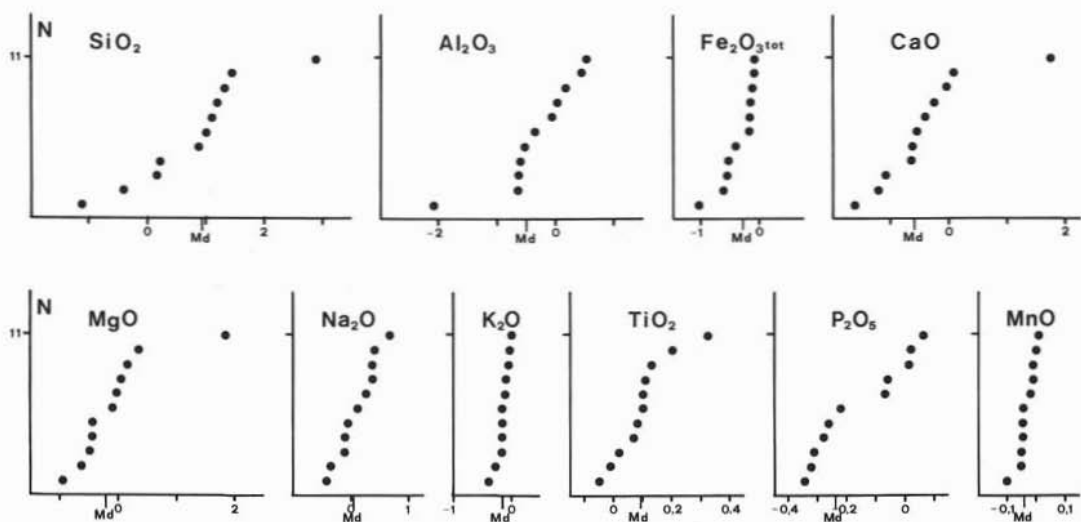


Fig. 3. — Curve di frequenza delle differenze assolute, per ciascun ossido, tra i due gruppi di dati analitici sulla base dei risultati ICP.

(cfr. PUGLISI e TRANCHINA, 1977; CRISTOFOLINI et al., 1977) per ciascun elemento determinato erano stati adoperati i seguenti metodi: per SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , TiO_2 , K_2O e P_2O_5 : fluorescenza a raggi X (*XRF*); per FeO : titolazione; per Na_2O : emissione di fiamma (*FLFT*); per MgO : assorbimento atomico (*AA*); per MnO : colorimetria.

Dati e confronti

Nella Tab. 5 sono riportati i risultati analitici delle lave etnee di cui si è detto (con intercalati i tests di calibrazione) ottenuti con lo spettrometro a plasma e, tra parentesi, i corrispondenti risultati delle precedenti analisi ottenuti con i metodi « con-

TABELLA 5

Analisi ICP degli 11 campioni di lave etnee con tra parentesi i corrispondenti risultati delle analisi precedenti. Vengono intercalati i valori di confronto dello standard KC11

Camp.	KC11**	Pd31	Pd23	Pd11	Pd2	Pd16	Pd13	KC11**	Pd51	Pd50	Pd35	Pd17	Pd7	KC11**
SiO ₂	55.33 (55.55)	50.25 (49.13)	50.47 (51.64)	47.88 (49.19)	48.31 (51.18)	47.19 (48.08)	47.90 (48.99)	54.81 (55.55)	52.56 (52.79)	50.07 (50.25)	49.68 (49.25)	49.73 (50.73)	50.00 (51.42)	56.13 (55.55)
Al ₂ O ₃	16.24 (16.51)	18.02 (15.92)	17.69 (18.19)	16.68 (16.30)	17.47 (17.72)	16.73 (16.68)	16.75 (16.23)	16.03 (16.51)	18.39 (18.55)	17.73 (17.08)	18.13 (17.48)	19.48 (18.88)	17.02 (17.03)	16.55 (16.51)
Fe ₂ O ₃ *	8.85 (8.71)	9.83 (9.72)	10.23 (10.03)	11.25 (10.83)	11.27 (10.24)	12.69 (12.15)	11.03 (10.84)	8.91 (8.71)	8.68 (8.14)	10.37 (10.26)	10.18 (10.00)	10.06 (9.93)	10.61 (9.99)	8.76 (8.71)
MgO	3.93 (3.99)	4.50 (6.39)	4.96 (4.05)	4.98 (5.06)	3.90 (3.50)	5.98 (5.40)	4.77 (4.96)	3.85 (3.99)	2.62 (2.16)	4.54 (4.50)	4.77 (5.16)	3.45 (3.46)	3.56 (3.20)	3.98 (3.99)
CaO	7.11 (6.86)	9.01 (10.73)	9.11 (7.50)	10.90 (9.68)	9.43 (8.76)	10.43 (9.78)	11.29 (10.21)	7.45 (6.86)	7.58 (7.03)	9.90 (9.47)	9.21 (9.17)	9.86 (9.58)	7.94 (8.00)	7.05 (6.86)
Na ₂ O	3.30 (3.30)	4.31 (3.95)	4.24 (4.93)	3.75 (3.87)	3.81 (4.18)	3.96 (4.34)	3.37 (3.78)	3.20 (3.30)	5.01 (5.27)	4.32 (4.21)	4.57 (4.50)	4.63 (4.20)	4.87 (4.75)	3.50 (3.30)
K ₂ O	2.18 (2.15)	1.46 (1.46)	1.55 (1.50)	1.92 (1.77)	1.75 (1.72)	1.32 (1.22)	1.78 (1.68)	2.16 (2.15)	2.23 (2.08)	1.93 (1.77)	1.96 (1.70)	1.30 (1.14)	2.81 (2.44)	2.28 (2.15)
TiO ₂	1.00 (1.10)	1.34 (1.66)	1.39 (1.59)	1.55 (1.68)	1.57 (1.59)	1.69 (1.80)	1.50 (1.60)	1.03 (1.10)	1.05 (1.04)	1.49 (1.44)	1.37 (1.45)	1.69 (1.79)	1.62 (1.69)	1.00 (1.10)
P ₂ O ₅	.38 (.32)	.54 (.55)	.56 (.49)	.79 (.51)	.76 (.50)	.57 (.25)	.71 (.40)	.39 (.32)	.73 (.67)	.72 (.78)	.76 (.78)	.65 (.31)	1.09 (.87)	.38 (.32)
MnO	.14 (.14)	.16 (.06)	.17 (.13)	.18 (.18)	.19 (.14)	.21 (.17)	.18 (.17)	.15 (.14)	.18 (.13)	.17 (.13)	.18 (.16)	.18 (.19)	.20 (.19)	.15 (.14)
NiO	.039 (.035)	.017	.017	.018	.017	.021	.019	.042 (.035)	.017	.019	.017	.015	.018	.039 (.035)
Cr ₂ O ₃	.054 (.016)	.042	.035	.038	.036	.038	.041	.058 (.016)	.033	.042	.036	.034	.031	.055 (.016)
Tot.	98.55	99.48	100.42	99.94	98.51	100.83	99.34	98.08	99.08	101.30	100.86	101.08	99.77	99.87

* Fe₂O₃ totale ** Standard di confronto KC11 (cfr. tab. 2)

venzionali» sopra citati. Riportando quest'ultimi in ascissa e i primi in ordinata, si sono costruiti diagrammi tali da evidenziare, per ciascun ossido, l'entità e il segno degli scarti (fig. 2) (in caso di coincidenza dei risultati i punti rappresentativi dovrebbero allinearsi sulla retta $y = x$); per dare un'indicazione sull'andamento degli scarti e sulla loro significatività sono state inoltre tracciate le rette di regressione e indicati i coefficienti di correlazione considerando come variabile statistica indipendente i dati ottenuti con i metodi «convenzionali». Sono state inoltre costruite le curve di frequenza degli scarti rispetto ai valori ICP (fig. 3) e indicati alcuni parametri statistici: mediana, media, deviazione standard, errore standard, errore relativo (Tab. 6); quest'ultimi due parametri (*e.s.*, *e.r.*) sono stati in qualche caso posti a confronto con corrispondenti ricavati da confronti con standards internazionali, per intervalli di concentrazioni in cui rientrano quelli in esame (cfr. BURMAN et al., 1978).

Poichè le analisi ICP sono state effettuate

TABELLA 6

Parametri statistici relativi al confronto tra i dati analitici ICP e quelli con diversi metodi

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ *	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
M	0.90	-0.50	-0.30	-0.20	-0.60	0.10	-0.15	0.04	-0.24	-0.04
\bar{x}	0.78	-0.37	-0.37	-0.02	-0.43	0.10	-0.14	0.10	-0.16	-0.03
σ	1.05	0.70	0.29	0.74	0.87	0.35	0.11	0.10	0.15	0.03
<i>e.s.</i>	0.31 (0.45)	0.21 (0.19)	0.08 (0.05)	0.22 (0.10)	0.26 (0.09)	0.10 (0.05)	0.03	0.03 (0.03)	0.04	0.009
<i>e.r.</i>	0.61 (0.95)	1.21 (2.10)	0.78 (0.70)	5.06 (1.40)	2.86 (1.30)	2.29 (1.40)	2.36	2.54 (2.50)	7.27	6.00

* Fe₂O₃ totale

M = mediana (della distribuzione); \bar{x} = media aritmetica; σ = deviazione standard; *e.s.* = errore standard (i valori tra parentesi sono riportati da BURMAN et al., 1978, sulla base di confronti con standards); *e.r.* = errore relativo.

di seguito, in un arco di tempo di 21' ad intervalli di ca. 2', con calibrazioni all'inizio, dopo 11 minuti e alla fine della sequenza, si è cercato di evidenziare eventuali le-

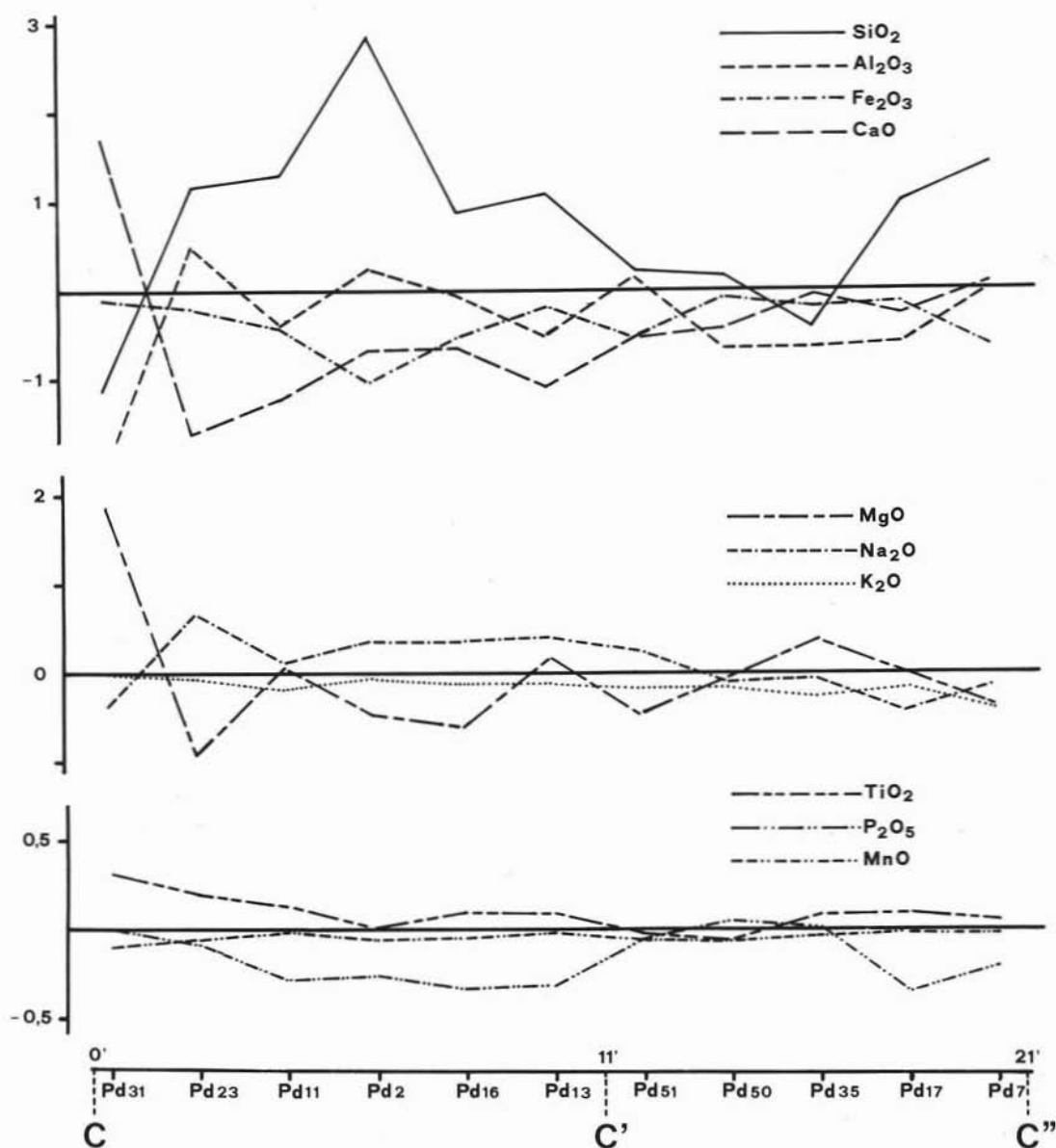


Fig. 4. — Andamento degli scarti secondo la successione temporale con cui si sono susseguite le analisi ICP. In ordinata sono riportate le differenze assolute sulla base dei risultati ICP, in ascissa le sigle dei campioni analizzati con lo spettrometro a plasma secondo la successione cronologica con cui si sono susseguite le analisi. Con C' , C'' , si indicano standard di confronto intercalati dopo 11' e alla fine della sequenza.

gami tra questa successione cronologica e i suddetti scarti ponendo in ascissa la successione delle analisi ICP e in ordinata l'entità e il segno degli scarti per ogni elemento sulla base dei valori ottenuti con lo spettrometro a plasma (fig. 4).

Qui di seguito si riporta, per ciascun ele-

mento, un breve commento ai diagrammi delle figg. 2, 3, 4:

- SiO_2 . Come si è detto, nel gruppo di analisi effettuate con i metodi convenzionali la silice era stata ottenuta tramite fluorescenza a raggi X. Con lo spettrometro ICP,

per rocce con tenori in silice tra 40-75 % la precisione dovrebbe essere di 0,8 % (RSD) con variazioni assolute < 1,5 % (WALSH, 1979). Gli scarti qui riscontrati si aggirano intorno a 1 % in assoluto di solito con valori $XRF > ICP$ (fig. 2) eccettuato un caso corrispondente al campione Pd2, quarto della sequenza temporale delle analisi ICP per il quale si è avuto uno scarto = 2,87 %; la retta di regressione ha coeff. angolare $m = 0,75$. La curva di frequenza cumulativa degli scarti è di tipo unimodale tendenzialmente gaussiano (fig. 3) con una mediana ($M = 1$) piuttosto simile alla media; l'errore standard è risultato 0,31, quello relativo = 0,61 (valori confrontabili: $e.s. = 0,45$; $e.r. = 0,95$; BURMAN et al., 1978).

L'andamento della curva nel diagramma di fig. 4 mostra un picco positivo in corrispondenza del campione Pd2 (quarto della sequenza) al di là del quale si nota una tendenza alla diminuzione, in valore assoluto, dell'ammontare degli scarti.

- Al_2O_3 . Anche per quanto riguarda l'allumina i dati messi a confronto con quelli dello spettrometro a plasma sono stati ottenuti mediante fluorescenza a raggi X. Con il sistema ICP la precisione dovrebbe essere di 1 % (RSD) con variazioni assolute < 0,2 % (WALSH, 1979); dal diagramma di fig. 2 si nota che per 7 delle 11 analisi $ICP > XRF$ con differenze assolute per lo più < 0,5 %, con un'eccezione = 2,1 %, per le rimanenti analisi $XRF > ICP$ con scarti fino a 0,5 %. L'andamento della retta di regressione ($m = 0,63$; $c = 6,84$) e il coeff. di correlazione (= 0,72) indicano che i dati a confronto hanno una distribuzione non prossima a quella ideale. La frequenza cumulativa è a debole tendenza bimodale con $M = -0,5$ (fig. 3): l'errore standard = 0,21, quello relativo = 1,21 (dati paragonabili: $e.s. = 0,19$, $e.r. = 2,1$). Le suddette variazioni considerate della successione di fig. 4 hanno un andamento di tipo oscillatorio.

- Fe_2O_3 totale. Con il sistema ICP la precisione e le variazioni assolute dovrebbero essere assai simili a quelle dell'Al (WALSH, 1979); nel diagramma di fig. 2 si osserva che i risultati ICP sono sempre maggiori di quelli XRF con differenze assolute

< 0,5 % con un'eccezione = 1,03 %. La correlazione è buona (coeff. di correlazione = 0,96) con una retta di regressione pressochè parallela alla 1:1. La curva di frequenza cumulativa degli scarti (fig. 3) è tendenzialmente unimodale con $M = 0,3$; nell'intervallo -1,03 %, -0,5 %; l'errore standard = 0,08, quello relativo = 0,78 (dati comparabili: $e.s. = 0,05$, $e.r. = 0,70$).

Le variazioni nella sequenza cronologica delle analisi ICP (fig. 4) oscillano entro l'intervallo suddetto con una diminuzione della ampiezza delle oscillazioni in corrispondenza delle ultime analisi effettuate.

- CaO . Dal confronto tra le analisi XRF e ICP si osserva (fig. 2) che in genere i valori ottenuti col sistema ICP sono più elevati dei primi con differenze assolute fino a 1,6 %; soltanto in un caso si ha $XRF > ICP$ con uno scarto di 1,71 %. La retta di regressione ($m = 0,7$, $c = 3,15$) si allontana dall'andamento ideale (coeff. corr. = 0,71).

La distribuzione degli scarti è di tipo unimodale con $M = -0,6$; $e.s. = 0,22$, $e.r. = 5,06$ (valori comparabili: $e.s. = 0,26$, $e.r. = 1,3$).

L'andamento della curva del diagramma di fig. 4 mostra una tendenza alla diminuzione delle variazioni nel corso della successione temporale.

- MgO . Questo era stato ottenuto mediante assorbimento atomico (AA). Il confronto con le analisi ICP mostra (fig. 2) che in 6 casi si hanno valori $ICP > AA$ con differenze assolute > 1 %, in due casi si ha coincidenza dei risultati e, nei rimanenti, i valori $AA > ICP$ con differenze assolute fino a 1,89 %; la correlazione non è elevata (coeff. corr. = 0,79) e l'andamento della retta di regressione è lontano da quello ideale. La distribuzione degli scarti è di tipo unimodale con $M = -0,2$, l'errore standard = 0,22, quello relativo = 5,06 (dati comparabili: $e.s. = 0,1$, $e.r. = 1,4$).

La curva delle variazioni rispetto alla sequenza cronologica mostra un andamento irregolare oscillatorio (fig. 4).

- Na_2O . Nel primo set di analisi il sodio era stato determinato mediante emissione di fiamma (FLFT). Dal confronto con i dati ICP si osserva (fig. 2) che 6 analisi risultano

con valori $FLFT > ICP$ con differenze assolute fino a 0,69 %; tre punti appaiono allineati lungo la 1:1 (risultati quasi coincidenti tra i due metodi) e le rimanenti analisi presentano risultati ICP un po' più elevati rispetto a quelli $FLFT$. I parametri della retta di regressione sono: $m = 0,80$, $c = 0,78$ con un coeff. di correlazione = 0,75. La distribuzione degli scarti è di tipo unimodale con $M = 0,1$; $e.s. = 0,10$, $e.r. = 2,29$ (dati comparabili: 0,05, 1,4). L'andamento della curva degli scarti rispetto alla sequenza cronologica è caratterizzato da un piccolo positivo in corrispondenza della seconda analisi ICP e un piccolo negativo in corrispondenza della penultima analisi.

- K_2O . Dal confronto tra i due set di dati analitici (XRF , ICP) risultano scarti di lieve entità; in fig. 2 si nota che tutti i punti si discostano appena dalla 1:1 per valori $ICP > XRF$; la correlazione è buona (coeff. corr. = 0,98) e i parametri della retta di regressione ($m = 1,17$, $c = -0,15$) indicano un andamento piuttosto prossimo a quello ideale. L'errore standard = 0,03, quello relativo = 2,36. La curva del diagramma di fig. 3, piuttosto appiattita, mostra una tendenza all'aumento degli scarti in valore assoluto nel corso della sequenza temporale.

- TiO_2 . Dal confronto tra i dati ICP e XRF si osserva (fig. 2) che per 10 delle 11 analisi $XRF > ICP$ con variazioni assolute fino a 0,31 %; i parametri della retta di regressione sono: $m = 0,77$, $c = 0,26$ (coeff. corr. = 0,88). La frequenza cumulativa degli scarti è di tipo unimodale (fig. 3) con $M = 0,04$; l'errore standard = 0,03 e quello relativo = 2,54 coincidono con i corrispondenti valori riportati da BURMAN et al. (1978).

L'andamento della curva degli scarti rispetto alla sequenza cronologica è di tipo oscillatorio.

- P_2O_5 . Dalle analisi effettuate in precedenza anche il fosforo era stato ottenuto mediante XRF ; il confronto con i risultati ICP (fig. 2) mostra che in 8 degli 11 casi si hanno valori $ICP > XRF$, con differenze assolute fino a 0,35 %, in due casi si ha quasi coincidenza e in un solo caso $XRF > ICP$. I parametri della retta di regressione

sono: $m = 0,44$, $c = 0,49$ (coeff. corr. = 0,65). La distribuzione degli scarti presenta una tendenza bimodale con $M = -0,24$; $e.s. = 0,04$, $e.r. = 7,27$.

L'andamento della curva di fig. 3 appare piuttosto appiattito, non immediatamente significativo ai fini interpretativi.

- MnO . Il manganese era stato ottenuto per colorimetria e il confronto con i dati analitici ICP si traduce in risultati quasi sempre (10 casi su 11 esaminati) più elevati per quest'ultime analisi, con differenze assolute fino a 0,1 % (fig. 2); il coeff. di correlazione è piuttosto basso (= 0,66) e i parametri della retta di regressione sono: $m = 0,24$, $c = 0,15$. La frequenza degli scarti è di tipo unimodale con $M = -0,04$; $e.s. = 0,009$, $e.r. = 6,00$. La curva di fig. 4 ha un andamento oscillatorio non immediatamente significativo ai fini interpretativi.

Conclusioni riassuntive

Dai diagrammi delle figg. 2, 3, si nota che, nell'insieme i valori ottenuti mediante spettrometria a plasma ICP sono:

- 1) per Fe_2O_3 , CaO , K_2O , MnO e P_2O_5 prevalente e in varia misura superiori a quelli ottenuti con metodi precedentemente usati;

- 2) per SiO_2 e TiO_2 si nota una tendenza opposta;

- 3) per Al_2O_3 , MgO e Na_2O invece sono stati riscontrati, per ciascuno, scarti di segno contrario e di diversa entità.

Nel primo e nel secondo caso, quindi, si può notare una tendenza alla sistematicità degli scarti, nel terzo sembra prevalere il ruolo giocato dai fattori casuali.

Considerando l'entità degli scarti, i valori dei coefficienti di correlazione e l'andamento delle rette di regressione (fig. 2) si nota inoltre che i valori ottenuti con i diversi metodi mostrano in genere una correlazione non molto elevata, ad eccezione che per Fe_2O_3 e K_2O , con coeff. di correlazione rispettivamente: 0,96, 0,98; per Fe_2O_3 si sono ottenuti scarti relativamente bassi con una retta di regressione pressochè parallela alla 1:1 dalla quale si discosta lievemente per valori $ICP > XRF$; si aggiunge inoltre che l'errore standard e l'errore relativo qui calcolati per Fe_2O_3 (tab. 6) sono non molto dissimili dai corrispondenti parametri riportati sulla base

di standards internazionali. Un discorso analogo va fatto per K_2O ; tuttavia in questo caso la retta di regressione tende a passare per l'origine mostrando una tendenza all'incremento degli scarti per valori $ICP > XRF$, probabilmente legata a deriva strumentale.

Dall'osservazione delle curve degli scarti rispetto alla successione cronologica con cui si sono susseguite le analisi ICP si nota una tendenza generale alla diminuzione, in valore assoluto, delle variazioni nell'arco di tempo considerato (cfr. fig. 4); le differenze maggiori sono, per quasi tutti gli elementi considerati, in corrispondenza delle prime quattro analisi della successione; si nota ancora che le curve relative ad Al_2O_3 e SiO_2 hanno, per le prime cinque analisi un andamento pressochè parallelo, mentre le curve del CaO e Fe_2O_3 mostrano sempre per alcune delle prime analisi della sequenza, un andamento quasi opposto a quello delle precedentemente dette: si ipotizza che potrebbe esserci un legame tra l'andamento di queste curve ed eventuali interferenze tra le righe spettrali utilizzate nel sistema ICP per la determinazione dei suddetti elementi.

Si sottolinea, inoltre, che la curva del

K_2O (fig. 4) tende quasi costantemente a discostarsi, per valori negativi, dalla retta di riferimento mentre le curve di MgO e Al_2O_3 hanno un andamento caratterizzato dal susseguirsi di lievi picchi positivi e negativi.

Nel primo caso, quindi, gli scarti riscontrati sembrano dipendere dalla successione cronologica e potrebbero essere dovuti a deriva strumentale, negli altri due casi sembrano prevalere i fattori casuali.

Concludendo, la sistematicità degli scarti deve essere legata in larga misura a cause strumentali; la dipendenza tra l'ammontare degli scarti e l'ordine cronologico con cui si sono susseguite le analisi ICP sembra anche riferibile a derive del sistema analitico in questione che, tuttavia, offre risultati comunque soddisfacenti ai normali usi petrolologici ed appare vantaggioso rispetto ai metodi alternativi per la rapidità d'impiego e per la modesta quantità di materiale da analizzare richiesta.

Ringraziamenti. — Si ringrazia il Prof. R. CRISTOFOLINI per le utili discussioni sull'argomento e il Dr. M. K. WELLS (UCL) per aver predisposto la visita al King's College. Lavoro eseguito con il contributo finanziario del C.N.R.

BIBLIOGRAFIA

- BURMAN J., PONTÉ C. & BOSTROM K. (1978) - *Metaborate digestion procedure for inductively coupled plasma-optical emission spectrometer*. Anal. Chem., 50, 679-680.
- CRISTOFOLINI R., PATANÈ G., PUGLISI D., RASÀ R., TRANCHINA A. (1977) - *Il basso versante nord-orientale dell'Etna nei dintorni di Piedimonte Etneo: studio geologico e morfo-strutturale*. Boll. Soc. Geol. It., vol. 96, p. 695-712.
- DONOHUE D.L. & CARTER J.A. (1978) - *Modified nebulizer for inductively coupled plasma spectrometry*. Anal. Chem., 50, 686.
- PUGLISI D., TRANCHINA A. (1977) - *Variazioni petrochimiche e petrografiche entro due successioni laviche affioranti sul versante nord-orientale dell'Etna (zona di Piedimonte Etneo)*. Miner. Petr. Acta, 21, 65-91.
- WALSH J.N. (1979) - *The simultaneous determination of the major, minor and trace constituents of silicate rocks using inductively coupled plasma spectrometry*. Spectrochim. Acta, 53 B, 101-11.
- BOUMANS P.W.J.M. (1976) - *Einige Überlegungen zur Situation der simultanen Multielementanalyse von Lösungen*. Z. Anal. Chem., 279, 1-16.
- BOUMANS P.W.J.M., BASTINGS L.C., DE BOER J. (1978) - *ICP-Atomic Emission Spectrometry as a tool for flexible single-element analysis of non-routine samples*. Z. Anal. Chem., 291, 10-19.