

Rapporti tecnici

INGV

**Preparazione di dischi fusi (perle) per
analisi in fluorescenza ai raggi X**

235



Direttore

Enzo Boschi

Editorial Board

Raffaele Azzaro (CT)

Sara Barsotti (PI)

Mario Castellano (NA)

Viviana Castelli (BO)

Rosa Anna Corsaro (CT)

Luigi Cucci (RM1)

Mauro Di Vito (NA)

Marcello Liotta (PA)

Simona Masina (BO)

Mario Mattia (CT)

Nicola Pagliuca (RM1)

Umberto Sciacca (RM1)

Salvatore Stramondo (CNT)

Andrea Tertulliani - Editor in Chief (RM1)

Aldo Winkler (RM2)

Gaetano Zonno (MI)

Segreteria di Redazione

Francesca Di Stefano - coordinatore

Tel. +39 06 51860068

Fax +39 06 36915617

Rossella Celi

Tel. +39 06 51860055

Fax +39 06 36915617

redazionecen@ingv.it



Rapporti tecnici INGV

PREPARAZIONE DI DISCHI FUSI (PERLE) PER ANALISI IN FLUORESCENZA AI RAGGI X

Lucia Miraglia

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

235

Indice

Introduzione	5
1. La perla	5
1.1 Il fondente	6
1.2 Gli agenti secchi	6
1.3 Rapporto campione-fondente	6
2. Caratteristiche tecniche della perlatrice dell'INGV-OE	7
2.1 Programmi di fusione	7
3. Risultati	8

Introduzione

Il rapporto descrive le modalità di preparazione dei campioni, le caratteristiche e funzioni della perlatrice e le procedure di fusione al fine di produrre un disco di vetro omogeneo (perla).

Questa tecnica di preparazione del campione è utilizzata nei laboratori dell'Osservatorio Etneo dell'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, al posto della tradizionale "pasticca", cioè la polvere del campione di roccia pressata, per le analisi degli elementi maggiori alla fluorescenza ai raggi X eseguite durante le attività di monitoraggio petrologico delle rocce vulcaniche dell'Etna e dello Stromboli.

La "Perla" è un disco di vetro risultato della fusione di un campione in polvere con un opportuno fondente. Quest'ultimo ha il ruolo di abbassare la temperatura di fusione del campione e di reagire con i suoi componenti determinandone la dissoluzione totale. Si forma una soluzione omogenea che sotto opportune condizioni di raffreddamento produce un vetro omogeneo e amorfo.

La procedura di realizzazione di una perla consiste essenzialmente in:

- preparazione di una miscela costituita da un'opportuna quantità di campione e di fondente;
- riscaldamento della miscela fino alla temperatura di fusione;
- raffreddamento veloce del fuso in condizioni tali da ottenere un vetro.

La fusione permette di eliminare vantaggiosamente i problemi tipici dei campioni in polvere, e cioè:

- dimensioni dei grani non omogenee;
- rugosità della superficie;
- orientazioni preferenziali dei grani;
- segregazione gravitativa dei grani;
- riduzione dell'"effetto matrice"

1. La perla

La perla (Fig. 1), come si è già detto, è il risultato della fusione di un campione in polvere con un opportuno fondente. Al fine di ottenere un vetro omogeneo e amorfo è necessario scegliere il fondente adeguato per il tipo di campione che si deve preparare, le giuste proporzioni tra campione e fondente affinché la perla sia rappresentativa del campione, ed infine il programma di fusione più adatto.



Figura 1. Esempio di perle, la colorazione diversa dipende dal fatto che derivano da campioni diversi.

1.1. Il fondente

I fondenti più comunemente usati sono il Tetraborato di Litio, Metaborato di Litio, Tetraborato di Sodio e miscele di questi.

Il Tetraborato di Litio (TBLi) ha il più alto punto di fusione di tutti, 930°C, fonde lentamente, è meno igroscopico degli altri flussi ed è quello usato più frequentemente.

Il Metaborato di Litio (MBLi) è molto suscettibile alla cristallizzazione, molto più del TBLi, ma ha una migliore solubilità per molti elementi. Il suo punto di fusione è di 845°C ed ha una bassa viscosità. Esso è preferibilmente utilizzato per la preparazione delle soluzioni.

Il Tetraborato di Sodio (TBNa) sarebbe un eccellente flusso per i dischi di vetro se non fosse così igroscopico. I dischi di vetro quasi mai tendono a cristallizzare o a rompersi. Il punto di fusione è 741°C.

Tutti i borati sono notevolmente igroscopici, essi assorbono umidità dall'atmosfera in quantità variabile. Il TBNa è il caso peggiore, essendo capace di assorbire quasi il 100% del suo peso. Il TBLi ha una bassa affinità con l'acqua e solo uno strato sottile superficiale delle particelle diventa idrato.

I flussi sono disponibili come polveri fini, come agglomerati di polvere fine e come particelle granulari. Le polveri molto fini potrebbero contenere più del 4 o 5% di acqua e ciò dipende dal tempo di esposizione all'atmosfera, invece le particelle granulari solitamente non superano lo 0.1% di acqua. A causa delle forze elettrostatiche, il flusso in polvere si attacca nel piatto della pesata, all'imbuto e alle pareti del crogiolo, il risultato è che una piccola parte di flusso viene persa e che si formano delle goccioline di vetro sulle pareti del crogiolo; i flussi granulari non si attaccano in nessuna superficie e lasciano le pareti del crogiolo perfettamente pulite dopo la fusione, purchè venga aggiunta una piccola quantità di agente secco. Un altro vantaggio del flusso granulare (da 0.3 a 0.5 mm di diametro) è l'alta densità apparente di circa 1.3 g/cm³ contro circa 0.3 per i flussi fini. Questo significa che un crogiolo standard di 25 ml è riempito fino al top con 8 g di flusso fine, solo 80% della quantità richiesta per fare un disco di vetro di 40 mm, invece con 10 g di flusso granulare è riempito solo a metà.

1.2. Gli agenti secchi

Gli agenti secchi sono degli additivi che vengono aggiunti alla miscela campione - fondente per favorirne un migliore trasferimento al momento della colata, impedendo così che gocce di fuso rimangano attaccate alle pareti del crogiolo. La quantità di agente secco necessaria da usare dipende dal campione, dalla composizione del flusso e dal rapporto campione-flusso. Un modo conveniente per determinare la quantità ottimale è vedere la forma del disco nello stampo dopo il raffreddamento: se la superficie è piatta o leggermente convessa, la quantità è giusta, se è concava ai bordi, la quantità è stata insufficiente, se il vetro è riluttante a diffondersi su tutta la superficie dello stampo, la quantità è stata eccessiva.

Nel nostro caso l'additivo utilizzato è lo Ioduro d'Ammonio, NH₄I, preparato in soluzione acquosa, nel rapporto di 2.5 g in 10 ml di acqua distillata, ed è stato scelto perché non provoca interferenze di rilievo con gli elementi da analizzare e non è dannoso per la salute.

1.3. Rapporto campione - fondente

Innanzitutto il campione da analizzare non deve essere alterato per non avere una LOI alta, non deve contenere sostanze organiche per evitare effetti di schiuma e riversamento del fuso, ed infine non deve contenere solfuri in quantità apprezzabile per non creare un ambiente riducente e provocare così la fusione del crogiolo di platino.

Per realizzare una perla si deve scegliere sia il rapporto in peso tra il campione ed il fondente sia la quantità totale di miscela da fondere. Il rapporto campione/fondente influisce sulla quantità di segnale che il campione emetterà: più il rapporto è basso tanto minori saranno gli effetti di matrice, ma aumenterà il fondo del segnale, rendendo peggiore la discriminazione degli elementi. Viceversa un rapporto alto garantisce un ottimo segnale, ma impone la correzione per gli effetti di matrice. Un ulteriore vincolo è dato dalla natura delle perle: bassi rapporti di diluizione tendono a far cristallizzare la perla con il trascorrere del tempo, mentre rapporti di diluizione alti possono provocare la frantumazione della perla a causa delle tensioni interne.

La quantità totale di miscela è funzione di diversi parametri:

- la polvere del campione deve essere rappresentativa del medesimo,
 - deve garantire il completo ricoprimento del piattino in cui sarà versato il fuso (diametro 40 mm) ed uno spessore della perla di almeno 3 mm,
- non deve essere troppa per non correre il rischio di traboccamenti dal crogiolo o difficoltà di fusione.

2. Caratteristiche tecniche della perlatrice dell'INGV-OE

La perlatrice è costituita essenzialmente da tre bruciatori (Fig. 2 A), un braccio meccanico (Fig.2 B) dove sono collegati i clips (Fig.2 C) che tendono i crogioli e i rispettivi piattino o stampi e da un pannello di controllo remoto (Fig.2 D). Il flusso di gas (propano liquido) che alimenta i bruciatori è stabile ed indipendente dal numero di bruciatori accesi. L'utilizzo del propano garantisce un riscaldamento graduale ed uniforme del crogiolo; che le temperature non superino i 1000°C, evitando così la volatilizzazione degli elementi alcalini; che avvenga la completa fusione di qualsiasi tipo di roccia silicatica, importante perché un cristallo che non fonde sarà un germe per la cristallizzazione della perla, e quindi essa non sarà omogenea e soggetta a rottura; ed infine che il fuso sia abbastanza caldo da impedire un'improvvisa cristallizzazione del vetro durante il rapido raffreddamento.

La perlatrice utilizzata nel laboratorio dell'Osservatorio Etneo dell'Istituto di Geofisica e Vulcanologia è una *Claisse FLUXY 30* (Fig. 2), uno strumento ideale per la preparazione sia di campioni che comportino processi di fusione relativamente semplici (rocce silicee, cementi, ceramiche ecc.) che di campioni più difficoltosi, quali metalli, grafite, solfuri concentrati. I crogioli sono fatti di una lega di Platino-5% Oro ed hanno una capacità di circa 25 ml, dimensioni sufficienti per ottenere una perla di 40 mm di diametro e 3 mm di spessore.

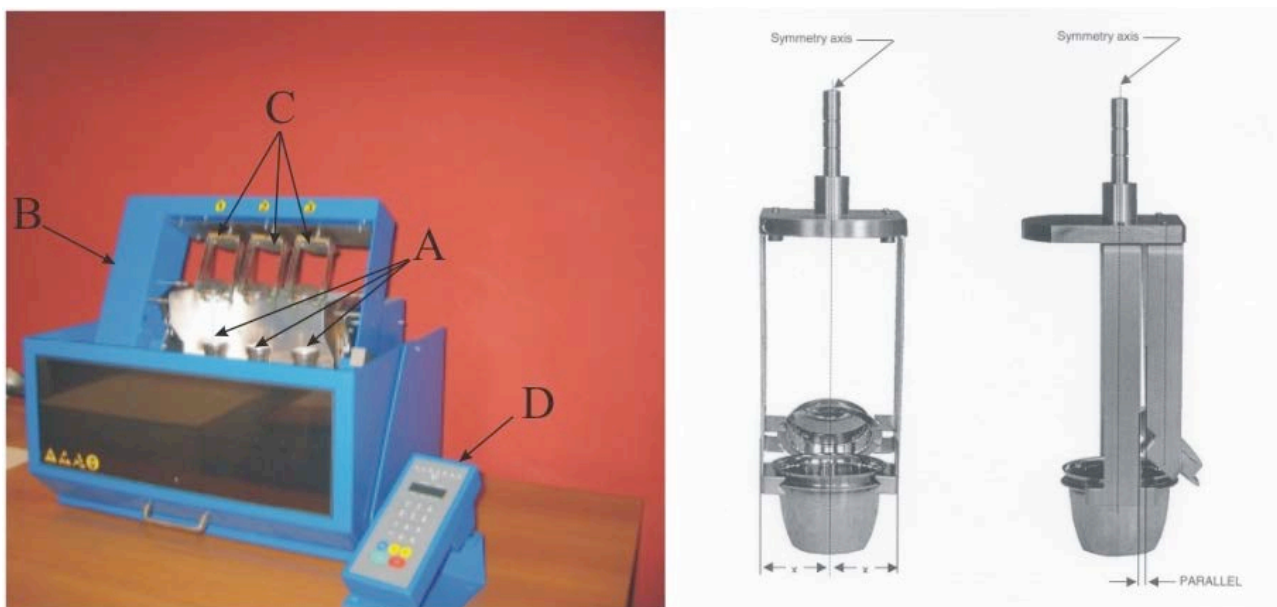


Figura 2. A destra immagine della perlatrice *Claisse FLUXY 30* utilizzata nei nostri laboratori. (A) bruciatori alimentati con gas propano; (B) Braccio meccanico dove sono agganciati i clips (C) che tengono i crogioli ed i piattini (a sinistra); (D) pannello di controllo remoto.

2.1. Programmi di Fusione

Il pannello di controllo remoto è usato per l'inserimento dei dati, oltre che per l'avvio e l'arresto dei programmi di fusione. Il microprocessore, situato su una singola scheda sostituibile, controlla 10 programmi, ciascuno dei quali articolato in 10 funzioni gestibili in modo indipendente. Tra i parametri controllati da questo microprocessore, vi sono la velocità di rotazione (S) e l'inclinazione del crogiolo durante la fusione, il tempo di durata delle varie fasi del ciclo di fusione (T, espresso in secondi), e la temperatura della fiamma (G). I parametri S, T e G possono essere variati dall'analista a seconda delle proprie necessità mentre le operazioni che guidano l'inclinazione del braccio meccanico sono automatiche e non possono essere variate.

Di seguito verranno descritte tutte le funzioni che regolano meccanicamente lo strumento.

Prima di avviare il programma di fusione scelto, l'analista porta il braccio in avanti (nell'unica posizione consentita manualmente) fino a che non si blocca. In questa posizione l'asse dei crogioli è inclinato di 70° rispetto all'orizzontale.

La funzione 0 interessa tutte le procedure di accensione e non può essere modificata.

Le funzioni 1 e 2 sono programmate per il riscaldamento sia del crogiolo che del piattino a basse temperature.

Le funzioni 3 e 4 sono programmate per portare il braccio in avanti in modo che i crogioli si trovino a 45° rispetto all'orizzontale, in questa fase viene prodotto il 65% del fuso in circa due minuti.

La funzione 5 è programmata per portare i crogioli ad una inclinazione di 30° rispetto all'orizzontale. In questa fase si completa la fusione ad alta temperatura, raggiungendo la completa dissoluzione del campione, la sua omogeneizzazione e la totale eliminazione delle bolle.

Durante la funzione 6 il braccio rimane fermo e la temperatura del campione viene mantenuta fino a prima della colata.

Nella funzione 7 si arresta il movimento di rotazione del crogiolo il quale, dopo una breve pausa programmata, viene capovolto in modo tale che il fuso coli nel piattino sottostante e contemporaneamente la fiamma si spegne.

Le funzioni 8 e 9 sono programmate per il raffreddamento della perla che nella prima avviene naturalmente all'aria mentre nell'altra viene utilizzato un sistema di ventilazione per raffreddare rapidamente la perla.

Il sistema meccanico si resetta automaticamente ed è pronto per una nuova fusione, ma il braccio rimane ancora fermo nella posizione di colata e quindi deve essere riportato manualmente nella posizione di caricamento dei crogioli.

I programmi testati in laboratorio inizialmente sono stati quelli consigliati dal manuale e successivamente al fine di ottenere migliori risultati sono stati creati nuovi programmi modificando opportunamente i valori T, S e G, durante le diverse fasi della fusione (vedi Tab. 1).

3. Risultati

Dopo numerose prove eseguite utilizzando diversi pesi, rapporti tra campione e fondente e utilizzando sia il TBLi che la miscela di TBLi e MBLi si è arrivati a definire due programmi di fusione e le condizioni migliori di preparazione del campione da fondere. Nella tabella 1 sono riportate, a seconda del fondente utilizzato, tutte le specifiche delle funzioni dei programmi e tutte le informazioni necessarie per la preparazione del campione da fondere al fine di ottenere una perla di 12 g omogenea e priva bolle. In particolare se si utilizza la miscela 50%TBLi- 50%MBLi è possibile utilizzare entrambi i programmi se invece si utilizza il TBLi la migliore soluzione è il programma 4.

Programma 3				Programma 4			
Preparazione campione				Preparazione campione			
Peso tot	12 g			Peso tot	12 g		
Rapporto C/F	1/6			Rapporto F/C	1/6		
Agente secco	2 gocce			Agente secco	4 gocce		
Fondente granulare	Miscela (50%TBLi e 50%MBLi)			Fondente granulare	TBLi e Miscela (50%TBLi e 50%MBLi)		
Funzione	S	G	T	Funzione	S	G	T
0	Accensione			0	Accensione		
1	15	10	0015	1	0	10	0020
2	10	20	0015	2	0	0	0000
3	15	30	0030	3	0	30	0430
4	30	35	0100	4	0	0	0000
5	45	40	0500	5	40	45	0730
6	15	45	0020	6	20	50	0010
7	0	45	0001	7	0	30	0001
8	0	0	0130	8	0	0	0100
9	0	0	0230	9	0	0	0300

Tabella 1. Schema riassuntivo dei materiali (e relative proporzioni) utilizzati per la preparazione del campione da fondere e dei programmi di fusione con le relative funzioni.

Coordinamento editoriale e impaginazione

Centro Editoriale Nazionale | INGV

Progetto grafico e redazionale

Daniela Riposati | Laboratorio Grafica e Immagini | INGV

© 2012 INGV Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia

Via di Vigna Murata, 605

00143 Roma

Tel. +39 06518601 Fax +39 065041181

<http://www.ingv.it>



Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia