

Rapporti tecnici

INGV

**Determinazione del ferro bivalente
in rocce silicatiche attraverso
metodo volumetrico per titolazione con
permanganato di potassio**

237



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

DETERMINAZIONE DEL FERRO BIVALENTE IN ROCCE SILICATICHE ATTRAVERSO METODO VOLUMETRICO PER TITOLAZIONE CON PERMANGANATO DI POTASSIO

Salvatore Distefano

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

237

Indice

Introduzione	5
1. Titolazione volumetrica	6
2. Metodologia	7
3. Valutazione del metodo	8
3.1 Precisione	8
3.2 Accuratezza	13
Conclusioni	15
Bibliografia	16
Ringraziamenti	16
Appendice 1	17
Appendice 2	18

Introduzione

Il ferro è uno dei più importanti costituenti delle rocce silicatiche, nelle quali è presente in entrambi gli stati di ossidazione, FeO e Fe₂O₃. Pertanto, la determinazione del ferro bivalente (Fe²⁺) e del rapporto Fe²⁺/Fe³⁺ nelle rocce analizzate è fondamentale negli studi geologici, geochimici e petrologici per la valutazione delle paleo-condizioni climatiche, per la determinazione della fugacità dell'ossigeno e per la conoscenza dell'equilibrio chimico fra minerali e fuso silicatico [Yokoyama and Nakamura, 2002]. La sua determinazione viene normalmente eseguita nei laboratori di analisi con diverse tecniche, come la Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), la X-Ray Fluorescence (XRF) o la Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-OES) [Andrade et al., 2002].

In particolare la tecnica XRF (X-Ray Fluorescence), impiegata da tempo presso i laboratori dell'Osservatorio Etneo dell'INGV di Catania, consente di determinare un gran numero di elementi chimici costitutivi di una roccia, grazie all'analisi della radiazione X da esso emessa (la cosiddetta *fluorescenza X caratteristica*) [Jenkins, 1994]. La rivelazione e l'analisi delle radiazioni X permettono di stabilire la presenza e la concentrazione (peso %) di diversi elementi presenti in un campione, determinandone così la composizione chimica sia in termini di elementi maggiori, espressi come ossidi, (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O_{3TOT}, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅) sia di alcuni elementi minori (Ba, Ce, Cr, La, Nb, Nd, Ni, Rb, Sm, Sr, Th, V, Y, Yb, Zn, Zr). Ma la X-Ray fluorescence, come qualsiasi altra tecnica nota, non permette di distinguere gli stati di ossidazione del ferro: solo i classici metodi basati sulla titolazione e sulla colorimetria possono determinare accuratamente la quantità totale di Fe²⁺. Difatti, numerose sono le tecniche analitiche messe a punto nel corso del XIX e XX secolo per la sua determinazione diretta [Cooke, 1867; Pratt, 1894; Barnebey, 1915; Knop, 1924; Kolthoff and Sandell, 1943; Hillebrand et al., 1953; Wilson, 1955; Whipple, 1974; Yokoyama and Nakamura, 2002], aventi lo scopo comune di raggiungere la massima accuratezza possibile. Il metodo di Pratt, utilizzato ancora oggi in molti laboratori, fornisce basse concentrazioni a causa dell'ossidazione del ferro durante l'attacco al campione per opera di HF e di H₂SO₄: i risultati ottenuti su rocce andesitiche, riolitiche e basaltiche sono stabilmente inferiori del 2-5% rispetto ai valori di riferimento [Yokoyama and Nakamura, 2002]. Whipple [1974] ha dimostrato che sebbene i metodi di Wilson [Wilson, 1955] e di Peters [Peters, 1968] rappresentino tecniche più efficaci per ottenere un'accurata determinazione del Fe²⁺, i risultati necessitano sempre di una correzione dell'1% a causa della non trascurabile ossidazione del Fe²⁺ durante la preparazione del campione. Amonette and Scott [1991] hanno invece migliorato il metodo di Peters imponendo durante l'attacco acido delle particolari condizioni termiche (60°C in 24 ore). Esse, sebbene siano ideali per l'ottenimento di una piccola perdita di Fe²⁺ in seguito ad ossidazione, si rivelano insufficienti per il completo attacco di alcuni minerali, come il pirosseno, il granato e lo spinello, notoriamente ricchi di ferro.

Nei prossimi paragrafi verrà illustrata una metodologia messa a punto per la determinazione diretta del Fe²⁺ (espresso convenzionalmente come FeO) attraverso metodo volumetrico per titolazione con permanganato di potassio (KMnO₄), basata sul miglioramento del metodo di Wilson, che ha consentito il raggiungimento di una buona accuratezza dei risultati (errore <5%).

Dopo un'introduzione teorica sul significato chimico e sulla valenza della tecnica adottata (paragrafo 1), viene descritta la metodologia applicata in laboratorio (paragrafo 2) e, successivamente, presentata l'analisi degli errori (paragrafo 3) relativa ai risultati dei test finalizzati alla determinazione della precisione (paragrafo 3.1) e dell'accuratezza (paragrafo 3.2), indispensabile per una validazione della tecnica adottata.

La misurazione analitica e diretta del ferro bivalente (FeO) in una roccia consente anche di eseguire il calcolo indiretto del contenuto di Fe₂O₃ attraverso la relazione:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{F}_2\text{O}_{3\text{TOT}} - 1.11 * \text{FeO}$$

e, quindi, ottenere una ripartizione del ferro totale presente in una roccia.

Difatti l'acquisizione del suo contenuto, effettuata ormai presso pochi laboratori, completa l'analisi chimica degli ossidi principali di una roccia, fondamentale per la caratterizzazione e lo studio petrologico delle vulcaniti.

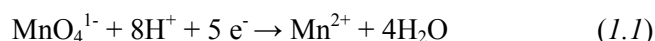
1. Titolazione volumetrica

La tecnica per la determinazione del FeO attraverso titolazione si basa sul principio che, in un'equazione chimica bilanciata, vi è un preciso rapporto stechiometrico tra il numero delle moli dei reagenti e dei prodotti [Bandoli et al., 1999]. Le quantità necessarie di ogni reagente in una reazione si possono fornire aggiungendo volumi misurati di soluzione di cui è nota la concentrazione o titolo. Il termine titolo indica proprio la quantità chimica di una sostanza presente in un campione.

La titolazione è, per l'appunto, un'operazione il cui scopo è la determinazione del titolo di una sostanza, facendo avvenire una reazione chimica tra la sostanza da determinare, il titolando, ed una sostanza opportunamente scelta, il titolante. La tipologia di titolazione descritta prende il nome di *volumetrica* ed è anche la più diffusa, in quanto la reazione viene eseguita in soluzione acquosa e i tempi di reazione sono molto rapidi.

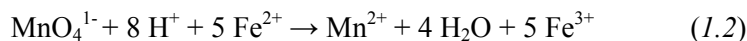
Le reazioni in gioco, di tipo ossido-riduttivo, che coinvolgono il trasferimento di elettroni da una sostanza (agente riducente) ad un'altra sostanza (agente ossidante), possono essere eseguite attraverso un'analisi quantitativa volumetrica, come appunto la titolazione, il cui punto finale sarà raggiunto quando il numero di equivalenti ridotti sarà uguale al numero di equivalenti ossidati. In poche parole, il numero di elettroni impiegati in ossidazione deve essere uguale al numero di elettroni utilizzati in riduzione.

L'agente ossidante utilizzato è il KMnO_4 (permanganato di potassio) che in soluzione acida subisce la seguente reazione [Ippoliti et al., 1986]:



la quale evidenzia la presenza di 5 e^- per una mole di KMnO_4 . Il permanganato di potassio ha un intenso colore porpora: più precisamente è lo ione MnO_4^{1-} ad attribuire la colorazione alla soluzione, mentre il catione Mn^{2+} prodotto è incolore.

Per la misura del contenuto in FeO in una roccia, la reazione che si ottiene in ambiente acido, introducendo una certa quantità di campione diluito di roccia, è rapida, completa e a stechiometria ben definita:



Essa è alla base della determinazione della quantità ignota del FeO contenuto in una roccia a cui, in soluzione, vengono aggiunte quantità note di titolante (il KMnO_4 , per l'appunto). Se tali quantità dovessero essere ignote, è essenziale determinarle attraverso una procedura di *standardizzazione*. Nel corso delle analisi condotte in questo lavoro il titolante adoperato (KMnO_4) è una soluzione commerciale a titolo noto (=0.1 N). Quindi, poiché 1 ml di KMnO_4 0.1 N titola 7.184 mg di FeO, è possibile calcolare il peso del FeO (mg) nel campione, attraverso l'equazione:

$$\text{FeO (mg)} = (\text{ml di } \text{KMnO}_4 \times 7.184) \quad (1.3)$$

dalla quale si calcola la percentuale in peso di FeO del campione attraverso la relazione:

$$\text{FeO (\%peso)} = [\text{FeO (mg)} / \text{Peso polvere (mg)}] \times 100 \quad (1.4)$$

La reazione è da considerarsi completa quando, al termine del processo, non rimangono quantità inutilizzate di reagenti. Il momento in cui si ottiene tale risultato si chiama *punto equivalente* e indica che è stata adoperata una quantità di titolante chimicamente pari a quella del titolando. Per individuare il raggiungimento del punto equivalente, occorre osservare qualche fenomeno fisico ad esso collegato, come un cambiamento di colore nella soluzione analizzata. Per questo motivo viene utilizzato, solitamente, un *indicatore*, il quale viene aggiunto in piccole quantità ed ha la proprietà di non interferire con la titolazione stessa, permettendo di stabilirne il punto finale attraverso, appunto, un cambiamento di colore. Questo comportamento caratteristico viene indicato con il termine di *viraggio dell'indicatore* e quando ciò si verifica la titolazione è considerata conclusa.

Insieme al suo basso costo, la principale ragione che fa preferire il KMnO_4 ad altri ossidanti è la sua capacità di agire come *autoindicatore*. Le soluzioni MnO^- sono, come detto, intensamente colorate di porpora. Quindi, usando il permanganato per una titolazione, la prima goccia aggiunta in eccesso impartisce il proprio

colore caratteristico alla soluzione che si vuole titolare: così il punto finale della titolazione viene facilmente identificato. Questo tipo di titolazione è nota anche come *permanganometria*.

2. Metodologia

Di seguito viene descritta la metodologia messa a punto presso il Laboratorio di Chimica Fine dell'Osservatorio Etneo (INGV, sezione di Catania). Alla base vi è un'attenta preparazione del campione, opportunamente polverizzato e mantenuto in condizioni di laboratorio ottimali per garantirne l'incontaminazione.

Dapprima vengono pesati 0.2 g di polvere di roccia (precisione alla quarta cifra decimale) all'interno di un crogiolo di platino (**Figura 1A**), dove successivamente vengono versati nell'ordine:

- ✓ 5 ml di H₂O bidistillata;
- ✓ 5 ml di acido fluoridrico (HF) al 39.5%;
- ✓ 5 ml di acido solforico (H₂SO₄) al 96%.



Figura 1. **A:** la roccia, opportunamente polverizzata, viene pesata su bilancia di precisione; **B:** la polvere, attaccata con acido solforico (H₂SO₄) e acido fluoridrico (HF) viene posta a bagnomaria all'interno dei crogioli per circa 40 minuti; **C:** titolazione con permanganato di potassio (KMnO₄): il colore rosa della soluzione indica il viraggio e la conclusione della reazione.

Successivamente il crogiolo viene posto a bagnomaria ad una temperatura di 100°C per circa 40 minuti, fin quando si assiste ad un completo scioglimento di tutta la polvere immersa (**Figura 1B**). Nel frattempo si prepara all'interno di un becker da 400 ml una soluzione contenente:

- ✓ 250 ml di H₂O bidistillata;
- ✓ 5 ml di acido solforico (H₂SO₄) al 96%;
- ✓ 10 ml di acido bórico (H₃BO₃).

In particolare l'aggiunta di quest'ultimo è dovuto alla necessità di mantenere completamente incolore il titolando che, a causa della possibile presenza di ioni ferrici nella roccia in soluzione, potrebbe acquisire una certa colorazione.

A questo punto si versa il contenuto del crogiolo all'interno della soluzione precedentemente preparata nel becker e si procede con la titolazione in *sensu strictu*. In attesa che il laboratorio venga attrezzato in futuro con pipette automatiche, attualmente per misurare il volume del titolante vengono utilizzate pipette graduate che comunque consentono di stabilire con precisione (errore 0.01 ml ogni 2 ml) il volume aggiunto alla soluzione contenente il campione. Mantenendo un rapido e omogeneo mescolamento con un agitatore magnetico e un'ancoretta cilindrica immersa nella soluzione, si aggiunge il titolante goccia a goccia finché si osserva il viraggio della soluzione, cioè un cambiamento di colore (da incolore a rosa) per almeno 1 minuto (**Figura 1C**). Esso indica che la titolazione volumetrica è conclusa.

Così, noto il volume di KMnO₄ adoperato, si calcola con l'equazione 1.4 la percentuale in peso di FeO nella roccia analizzata.

3. Valutazione del metodo

Il risultato di una qualsiasi analisi chimica quantitativa, come la titolazione, è soggetto ad un errore che deve essere valutato, tanto più che una misura ha significato solo se ad essa è associata una stima di tale errore [Taylor, 1999].

Gli errori solitamente da considerare sono di due tipi: casuale e sistematico.

L'errore casuale (o indeterminato) è qualsiasi errore di misurazione che può incidere sul valore misurato e che deriva dalle limitazioni naturali insite nelle misure fisiche. Esso può essere sia positivo che negativo ed è comunque sempre presente e influenza la precisione del risultato che, però, una serie ripetuta di misurazioni può portare ad una progressiva riduzione.

Viceversa l'errore sistematico (o determinato), definito come lo scostamento tra il valore misurato ed il valore vero della grandezza studiata, ha un valore costante per ogni misura effettuata nelle medesime condizioni sperimentali, quindi può essere individuato e corretto (ma non attraverso la ripetibilità delle misure). Il valore *vero* è comunque da considerare come convenzionale, tanto più che nessun valore può essere perfettamente noto, mentre il valore *misurato* è quello ottenuto per ogni singola misura. L'errore sistematico determina l'accuratezza dei dati e, sebbene abbia un'origine definita, non può essere studiata attraverso un approccio di tipo statistico. Tipici errori sistematici sono l'errore strumentale e l'errore di metodo [Taylor, 1999; Loreti, 2006].

Per validare opportunamente la metodologia applicata sono stati condotti, pertanto, dei test volti al conseguimento di un'analisi degli errori completa, attraverso la valutazione quantitativa sia della precisione interna della tecnica che dell'accuratezza delle misure.

3.1 Precisione

La precisione è il *grado di convergenza* di dati misurati individualmente rispetto al valore medio della serie cui appartengono ovvero, in termini statistici, la loro deviazione standard rispetto alla media campionaria. Per ottenere un valore medio affidabile sono state eseguite un numero sufficientemente elevato di titolazioni ed è stata valutata la loro *ripetibilità*, per stabilire quanto sono congruenti tra loro i dati appartenenti ad una serie di misure di uno stesso *misurando* (la grandezza oggetto di misurazione) quando le singole misurazioni sono effettuate lasciando immutate le condizioni di misura. In particolare le misure effettuate sono state condotte mantenendo invariati la metodologia, il laboratorio, l'operatore, gli strumenti di misura (bilancia, crogioli, bagnomaria...) e i tempi di analisi.

Le misure sono state effettuate su 4 standard internazionali di rocce di natura sia intrusiva che effusiva [Govindaraju, 1994], scelte in modo tale che il loro contenuto in FeO ricoprisse un ampio intervallo composizionale (da 1.46 a 9.28 peso%) (**Tabella 1**):

Sigla Standard	Rocchia	V_{ver} (peso%)
JG-1a	Granodiorite	1.46
JA-2	Andesite	3.60
JB-1a	Basalto	5.92
JGb-1	Gabbro	9.28

Tabella 1. Variazione del contenuto in FeO (peso%) dei 4 standard internazionali scelti per la valutazione della precisione e dell'accuratezza della metodologia applicata.

Uno stesso campione è stato posto a titolazione 30 volte, in 8 differenti mandate della durata di 40 minuti ciascuna, in quanto il bagnomaria permette l'analisi contemporanea di un massimo di 4 crogioli alla volta. Complessivamente il numero di analisi eseguite è stato di 120.

I risultati sono riportati in **Appendice 1**.

La presenza delle discordanze riscontrate, alle medesime condizioni di misura, determinano l'esistenza di fonti d'errore casuale, le quali sono un naturale effetto dell'impossibilità pratica di controllare alla perfezione tutte le fonti d'influenza. Per valutare la significatività delle misure e quindi fornire una più robusta e approfondita analisi statistica, è stato calcolato dapprima il cosiddetto *errore di ripetibilità* (E_{rip}) [Taylor, 1999; Loreti, 2006], il quale è definito come il massimo scostamento rilevato in una serie significativa di misure:

$$E_{rip} = V_{max} - V_{min} \quad (3.1)$$

dove:

V_{max} = valore massimo misurato

V_{min} = valore minimo misurato

Esso costituisce il massimo errore possibile atteso per quel campione e rappresenta, quindi, un importante elemento per la valutazione dell'incertezza delle misure. Può essere espresso in percentuale attraverso la relazione:

$$E_{rip}(\%) = (E_{rip}/media) * 100 \quad (3.2)$$

Nello specifico gli $E_{rip}(\%)$ per gli standard con contenuti di FeO < 4% (JG-1a e JA-2), si mantengono tra il 5% e il 7.6%, mentre quelli con FeO > 4% sono significativamente più bassi, attestandosi al di sotto del 2% (**Tabella 2**).

Campione	V_{mis} medio (peso%)	E_{rip} (%)	σ	CV (%)
JG-1a	1.42	5.1	0.03	2.1
JA-2	3.77	7.6	0.09	2.4
JB-1a	5.65	1.3	0.03	0.5
JGb-1	9.28	1.5	0.04	0.4

Tabella 2. Errori di ripetibilità ($E_{rip}(\%)$), deviazioni standard (σ) e coefficienti di variazione (CV%), per lo studio della precisione degli standard internazionali scelti.

È stata successivamente anche effettuata un'analisi dell'errore basata sulla determinazione della *deviazione standard* (σ), la quale fornisce un indice di dispersione delle misure eseguite, cioè una stima della variabilità di una popolazione di dati, rispetto alla media delle misure effettuate (**Figura 2**).

Una stima quantitativa di tale dispersione può essere stabilita sulla base della definizione del coefficiente di variazione (CV), espresso in percentuale attraverso la relazione:

$$CV (\%) = (\sigma/\text{media}) * 100 \quad (3.3)$$

I CV (%) per gli standard con contenuti di FeO < 4% (JG-1a e JA-2), si mantengono tra il 2.1 e il 2.4%, mentre quelli con FeO > 4% sono significativamente più bassi, attestandosi al di sotto dell'1% (Tabella 2).

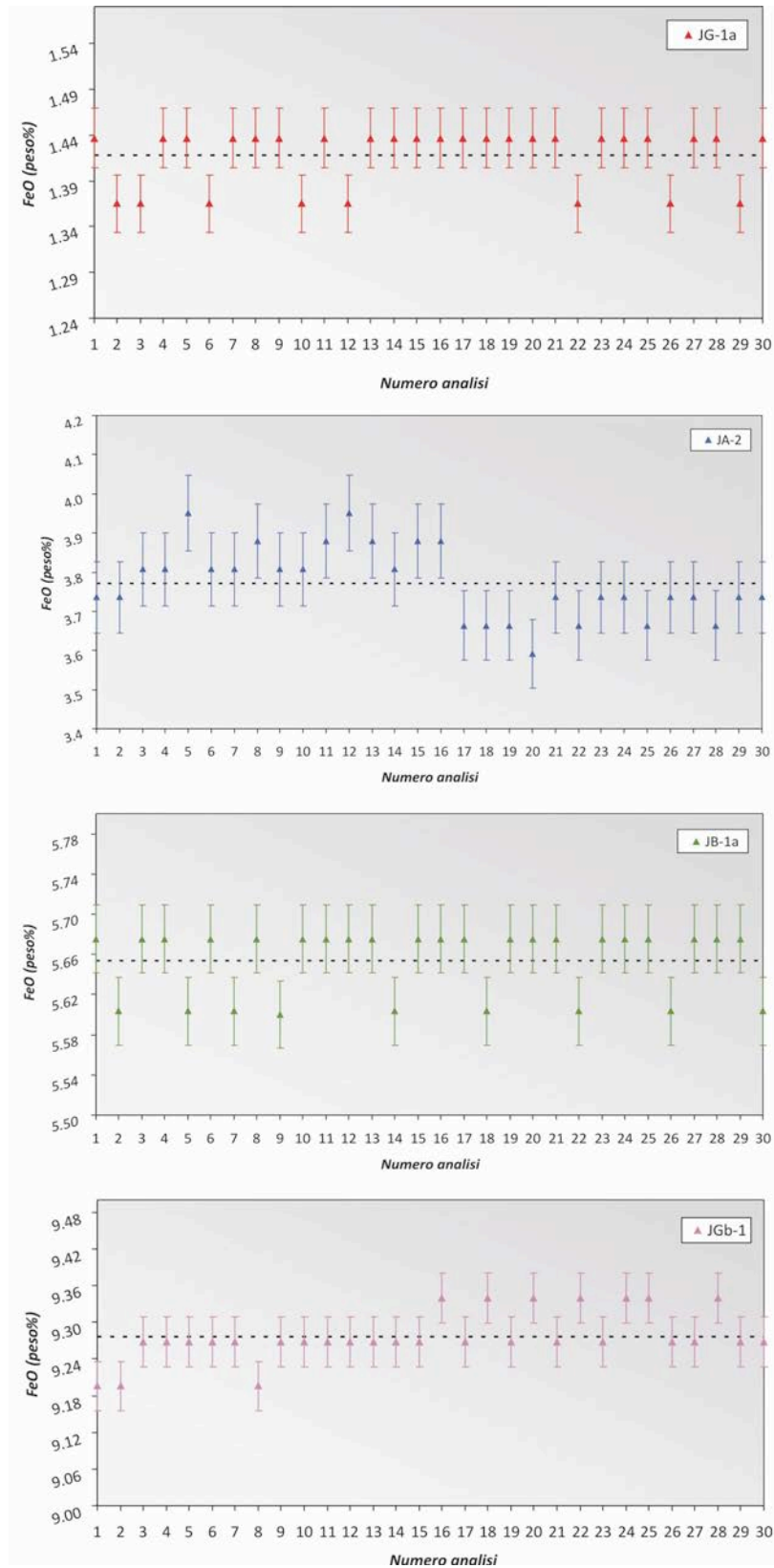


Figura 2. Rappresentazione delle 30 misure e delle deviazioni standard effettuate sugli standard internazionali. Il valore medio di ciascuna serie di misure è indicato da una linea tratteggiata in nero.

Inoltre, poiché i campioni più frequentemente analizzati presso l'Osservatorio Etneo (INGV Catania) per attività di ricerca e monitoraggio sono vulcaniti dell'attività effusiva ed esplosiva del monte Etna e di Stromboli, si è scelto di effettuare una stima della precisione utilizzando campioni emessi dai due vulcani il cui range composizionale, in termini di FeO, è compreso tra 6 e 9 (peso%) circa.

Sono stati, dunque, analizzati 4 campioni di vulcaniti emessi durante l'eruzione etnea del cratere Bocca Nuova dell'Ottobre 1999 (BN04 e BN10) e nel corso dell'attività di Stromboli di Febbraio e di Settembre 2007 (STR270207 e STR030907). Uno stesso campione è stato posto a titolazione 40 volte, in 10 differenti mandate della durata di 40 minuti ciascuna e, pertanto, complessivamente il numero di analisi eseguite è stato di 160. I risultati sono riportati in **Appendice 2**.

Gli errori di ripetibilità (E_{rip} %) si sono rivelati relativamente bassi: per i campioni etnei i valori si mantengono inferiori al 5%, mentre per quelli di Stromboli sono poco superiori al 2% (**Tabella 3**).

Campione	V_{mis} medio (peso%)	E_{rip} (%)	σ	CV (%)
BN04	7.80	4.6	0.07	0.9
BN10	6.68	4.3	0.08	1.2
STR270207	6.11	2.4	0.05	0.9
STR030907	5.85	2.5	0.05	0.8

Tabella 3. Errori di ripetibilità (E_{rip} %), deviazioni standard (σ) e coefficienti di variazione (CV%), per lo studio della precisione di 4 campioni appartenenti all'attività vulcanica del monte Etna e di Stromboli

Anche l'analisi dell'errore basata sulla determinazione della deviazione standard (σ) ha evidenziato una dispersione dei dati molto bassa (**Figura 3**). Il coefficiente di variazione (CV%), ha mostrato valori complessivamente bassi, compresi tra 0.8 e 1.2% (**Tabella 3**) che sono leggermente più elevati dei valori di precisione ottenuti per i due standard internazionali JB-1a e JGb-1 (**Tabella 2**) il cui contenuto in FeO è confrontabile con quello dei campioni di Etna e Stromboli.

In definitiva si può affermare che l'analisi dell'incertezza ha mostrato errori di natura casuale molto piccoli, rivelando, in termini di precisione, un'elevata affidabilità della metodologia impiegata. In futuro, comunque, si programmeranno analisi su altri campioni in modo tale da comprendere un range di variabilità del FeO più ampio rispetto a quello qui analizzato e si utilizzeranno le pipette automatiche, così da verificare e possibilmente migliorare, i risultati ottenuti in termini di precisione del metodo.

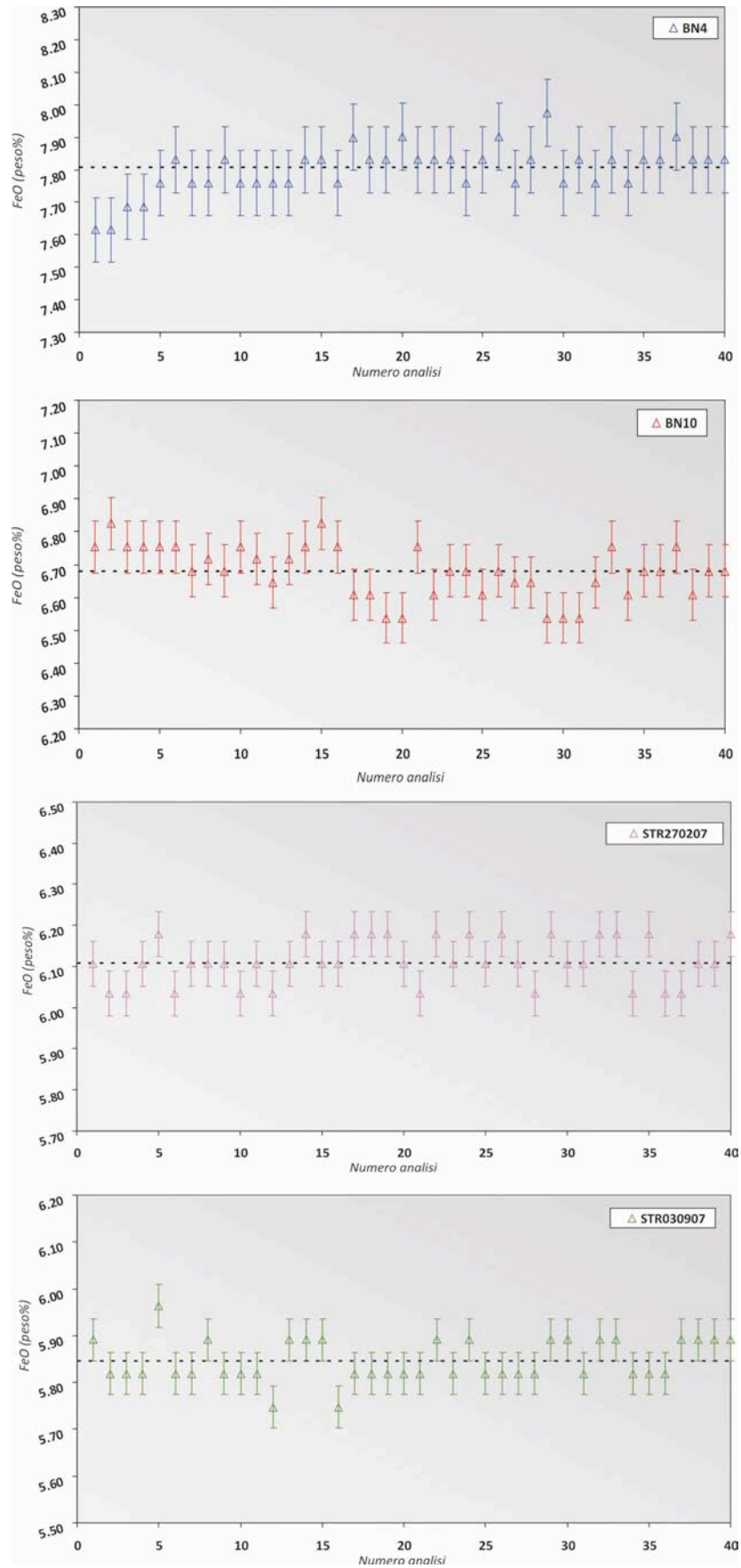


Figura 3. Rappresentazione delle 40 misure e delle deviazioni standard effettuate sui 4 campioni di vulcaniti del monte Etna e di Stromboli. Il valore medio di ciascuna serie di misure è indicato da una linea tratteggiata in nero.

3.2 Accuratezza

La validazione dell'accuratezza, intesa come *grado di corrispondenza* del dato stimato da una serie di valori misurati rispetto al dato vero di riferimento, è di fondamentale importanza durante la fase di messa a punto di una qualsiasi tecnica metodologica d'analisi. Infatti, solo se tale corrispondenza si dimostra statisticamente valida è possibile stabilire l'attendibilità dei risultati ottenuti e, di conseguenza, verificare che anche la metodologia applicata è accurata.

Pertanto, in questa fase è stata quantificata la differenza tra il contenuto in FeO misurato attraverso titolazione volumetrica di 4 standard internazionali e il rispettivo valore di FeO "vero" (V_{ver}) [Govindaraju, 1994] (**Tabella 4**) utilizzando sempre le misure riportate in **Appendice 1**.

È stato dunque calcolato l'errore che deriva dallo scostamento tra il valore misurato e il valore vero (*Errore d'accuratezza* - E_{acc}), il quale può essere espresso in percentuale applicando la relazione:

$$E_{acc} (\%) = [(|V_{mis} - V_{ver}|) / V_{ver}] * 100 \quad (3.4)$$

V_{mis} = valore misurato

V_{ver} = valore vero

In **Tabella 4** si osserva che gli E_{acc} (%) più bassi, 2.9% e 0.4%, si registrano per gli standard di rocce intrusive JG-1a e JGb-1 aventi rispettivamente il contenuto in FeO più basso e più alto tra gli standard analizzati. Invece, gli standard di rocce effusive JA-2 e JB-1a, aventi contenuti in FeO intermedi, mostrano gli E_{acc} più elevati, di poco inferiori al 5%.

Campione	Roccia	V_{ver} (peso%)	V_{mis} medio (peso%)	E_{acc} (%)
JG-1a	Granodiorite	1.46	1.42	2.9
JA-2	Andesite	3.60	3.77	4.8
JB-1a	Basalto	5.92	5.66	4.6
JGb-1	Gabbro	9.24	9.28	0.4

Tabella 4. Errori di accuratezza (E_{acc} %) e deviazioni standard (σ) per lo studio dell'accuratezza degli standard internazionali scelti.

In **Figura 4** sono rappresentati i risultati delle titolazioni dei 4 standard analizzati con la loro rispettiva deviazione standard (σ) e il valore vero (linea tratteggiata in nero): si evidenzia il maggior grado di accuratezza per la Granodiorite (JG-1a) e per il Gabbro (JGb-1), a differenza dell'Andesite (JA-2) e del Basalto (JB-1a), per i quali, invece, è più evidente il maggior distacco dal rispettivo valore di riferimento.

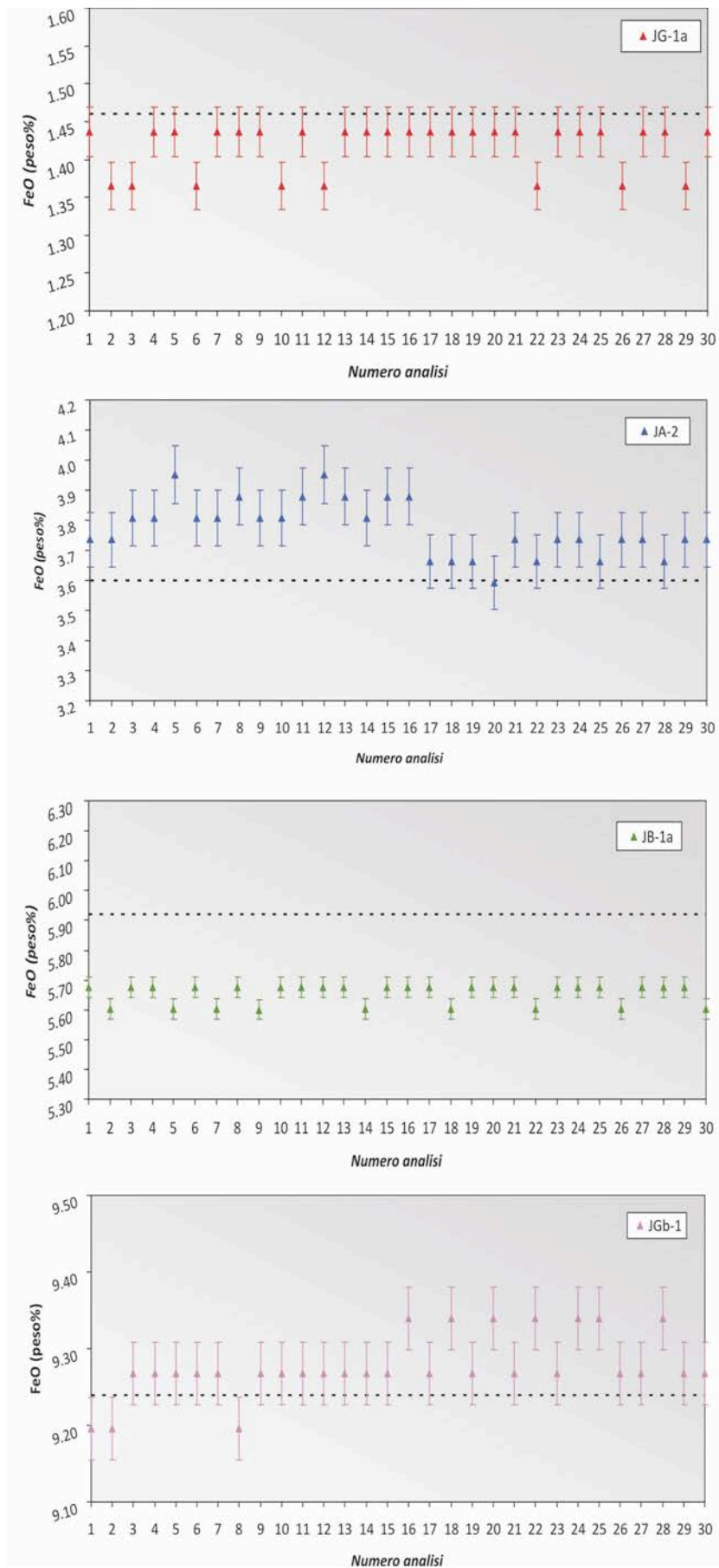


Figura 4. Rappresentazione delle 30 misure e delle deviazioni standard effettuate sui 4 standard internazionali. Il contenuto in FeO di ciascun standard è indicato da una linea tratteggiata in nero.

Inoltre, rappresentando (**Figura 5**) il contenuto di FeO misurato negli standard internazionali vs. FeO vero, si osserva che la correlazione è pressoché lineare ($R^2 \cong 1$). Ciò conferma che l'accuratezza delle analisi effettuate e, quindi, della metodologia applicata è molto elevata.

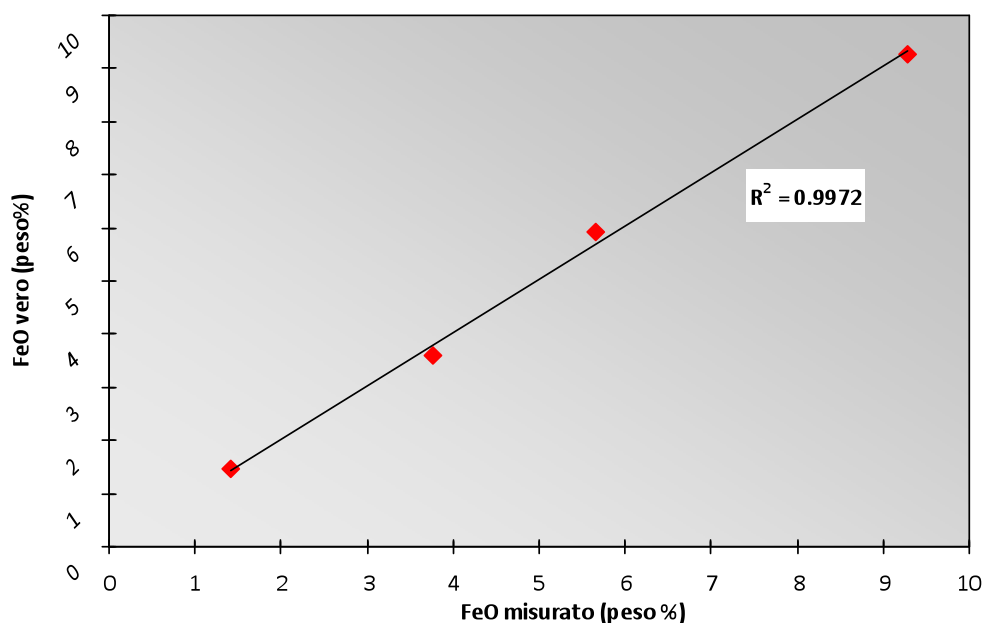


Figura 5. La relazione lineare tra FeO misurato vs. FeO vero evidenzia l'accuratezza delle misure effettuate.

Conclusioni

La calibrazione della metodologia per la determinazione del FeO, dopo una prima fase di studio teorico, è stata finalizzata alla stima della sua attendibilità attraverso la valutazione quantitativa di errori casuali e/o sistematici che potessero inficiarne la precisione e l'accuratezza.

I test di validazione, eseguiti mantenendo le stesse condizioni di analisi, hanno consentito di mettere a punto tale tecnica presso il laboratorio dell'Osservatorio Etneo dell'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, sezione di Catania per la determinazione del contenuto in FeO in rocce prevalentemente di origine vulcanica, appartenenti all'attività del Monte Etna e di Stromboli.

La valutazione della precisione (paragrafo 3.1), effettuata su 4 standard internazionali e stimata come coefficiente di variazione (CV%), è molto buona e varia da 0.4 a 2.1%. In particolare se si considerano i due standard internazionali JB-1a e JGb-1 i cui contenuti di FeO sono simili a quelli delle rocce di Etna e Stromboli, la precisione migliora ulteriormente, avendosi $CV \cong 1\%$.

La valutazione dell'accuratezza (paragrafo 3.2), effettuata sugli stessi standard e stimata come errore di accuratezza ($E_{acc}\%$), è buona, ma piuttosto variabile (tra 0.4 e 4.8%).

Considerando dunque i risultati ottenuti in termini di precisione e accuratezza, la tecnica di titolazione volumetrica con permanganato di potassio messa a punto per la determinazione del FeO è da ritenere affidabile per analizzare i campioni di rocce magmatiche con contenuto in FeO variabile dall'1 al 9% e, in particolare, i campioni di vulcaniti di Etna e Stromboli che costituiscono le rocce più frequentemente analizzate presso il laboratorio dell'Osservatorio Etneo, sia per attività di ricerca che di monitoraggio.

Bibliografia

- Amonette, J. E., and Scott A., D. (1991). *Determination of ferrous iron in non-refractory silicate minerals. I. An improved semi-micro oxidimetric method*. Chem. Geol. 92, 329–338.
- Andrade S., Hypolito S. Horstpeter H.G.J. Ulbrich, Marinês L. Silva (2002). *Iron(II) oxide determination in rocks and minerals*. Chemical Geology 182 2002 85–89.
- Bandoli, G., Dolmella, A., Natile, G., (1999). *Chimica di base*. EdiSES.
- Barneby, O. L., (1915). *Permanganate determination of iron in the presence of fluorides: the analysis of silicates and carbonates for their ferrous iron content*. American Chemical Society Journal, v. 37, no. 6, p. 1481-1496.
- Cooke, J. P., Jr., (1867). *A method of determining the amount of protoxyd of iron in silicates not soluble in the ordinary mineral acids*. American Journal of Science, ser. 2, v. 44, p. 347-350.
- Govindaraju, K., (1994). *Compilation of working values and sample description for 383 geostandards*. Geostandards Newsletter, Special Issue. Vol. XVIII.
- Hillebrand, W. F., Lundell, G. E. F., Bright, H. A., and Hoffman, J. 1., (1953). *Applied inorganic analysis*. 2d ed. New York, John Wiley and Sons, Inc., 1034 p.
- Ippoliti, P., Zeggio Luly, C., Mascioli, A., (1986). *Analisi chimica quantitativa*. Signorelli Editore.
- Loreti, M., (2006). *Teoria degli Errori e Fondamenti di Statistica – Introduzione alla fisica sperimentale*. Università degli Studi di Padova. Edizione fuori commercio.
- Jenkins, R., (1984). *X-ray fluorescence spectrometry*. Anal. Chem., 1994, 56 (9), pp 1099A–1106A
DOI: 10.1021/ac00273a772.
- Knop, J., (1924). *Diphenylamine as indicator in the titration of iron with dichromate solution*. American Chemical Society Journal, v.46, no. 2, p. 263-269.
- Kolthoff, I. M., and Belcher, R. (1957). *Volumetric analysis: titration methods and oxidation-reduction reactions*. New York, Interscience Publishers, 714 p.
- Peters, A., (1968). *Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Eisen (II) oxid in Mineralen und Gesteinen*. Neues Jahrb. Mineral. Monatsh 3/4, 119–125.
- Pratt, J. H., (1894). *On the determination of ferrous iron in silicates*. American Journal of Science, ser. 8, v. 48, no. 284, p. 149-151.
- Taylor, J. R., (1999). *Introduzione all'analisi degli errori. Lo studio delle incertezze nelle misure fisiche*. 2/ed. Zanichelli Editore.
- Whipple, E. R., (1974). *A study of Wilson's determination of ferrous iron in silicates*. Chem. Geol. 14, 223–238.
- Wilson, A., D., (1955). *Determination of ferrous iron in rocks and minerals*. Bull. Geol. Surv. G. B. 9, 56–58.
- Yokoyama, T., and Nakamura, E., (2002). *Precise determination of ferrous iron in silicate rocks*. Geoch. Cosmoch. Ac., Vol. 66, No. 6, pp. 1085–1093, 2002.

Ringraziamenti

Un sincero grazie alla dott.ssa Rosanna Corsaro per aver seguito attentamente il lavoro in ogni aspetto, alla dott.ssa Lucia Miraglia per gli utili consigli nel corso della messa a punto della tecnica e al dott. Massimo Pompilio le cui revisioni hanno reso la trattazione più completa ed esauriente. Grazie anche a Lucia Messina per la disponibilità e l'aiuto pratico in alcune fasi della metodologia.

Appendice 1

N° Analisi	Campioni (peso%)			
	JG-1a (FeO% = 1.46)	JA-2 (FeO%= 3.60)	JB-1a (FeO% = 5.92)	JGb-1 (FeO% = 9.24)
1	1.44	3.74	5.68	9.20
2	1.36	3.74	5.60	9.20
3	1.36	3.81	5.68	9.27
4	1.44	3.81	5.68	9.27
5	1.44	3.95	5.60	9.27
6	1.36	3.81	5.68	9.27
7	1.44	3.81	5.60	9.27
8	1.44	3.88	5.68	9.20
9	1.44	3.81	5.60	9.27
10	1.36	3.81	5.68	9.27
11	1.44	3.88	5.68	9.27
12	1.36	3.95	5.68	9.27
13	1.44	3.88	5.68	9.27
14	1.44	3.81	5.60	9.27
15	1.44	3.88	5.68	9.27
16	1.44	3.88	5.68	9.34
17	1.44	3.66	5.68	9.27
18	1.44	3.66	5.60	9.34
19	1.44	3.66	5.68	9.27
20	1.44	3.59	5.68	9.34
21	1.44	3.74	5.68	9.27
22	1.36	3.66	5.60	9.34
23	1.44	3.74	5.68	9.27
24	1.44	3.74	5.68	9.34
25	1.44	3.66	5.68	9.34
26	1.36	3.74	5.60	9.27
27	1.44	3.74	5.68	9.27
28	1.44	3.66	5.68	9.34
29	1.36	3.74	5.68	9.27
30	1.44	3.74	5.60	9.27

Appendice 2

N° Analisi	Campioni (peso%)			
	BN04	BN10	STR270207	STR030907
1	6.75	7.62	5.89	6.11
2	6.82	7.62	5.82	6.03
3	6.75	7.69	5.82	6.03
4	6.75	7.69	5.82	6.11
5	6.75	7.76	5.96	6.18
6	6.75	7.83	5.82	6.03
7	6.68	7.76	5.82	6.11
8	6.72	7.76	5.89	6.11
9	6.68	7.83	5.82	6.11
10	6.75	7.76	5.82	6.03
11	6.72	7.76	5.82	6.11
12	6.65	7.76	5.75	6.03
13	6.72	7.76	5.89	6.11
14	6.75	7.83	5.89	6.18
15	6.82	7.83	5.89	6.11
16	6.75	7.76	5.75	6.11
17	6.61	7.90	5.82	6.18
18	6.61	7.83	5.82	6.18
19	6.54	7.83	5.82	6.18
20	6.54	7.90	5.82	6.11
21	6.75	7.83	5.82	6.03
22	6.61	7.83	5.89	6.18
23	6.68	7.83	5.82	6.11
24	6.68	7.76	5.89	6.18
25	6.61	7.83	5.82	6.11
26	6.68	7.90	5.82	6.18
27	6.65	7.76	5.82	6.11
28	6.65	7.83	5.82	6.03
29	6.54	7.97	5.89	6.18
30	6.54	7.76	5.89	6.11
31	6.54	7.83	5.82	6.11
32	6.65	7.76	5.89	6.18
33	6.75	7.83	5.89	6.18
34	6.61	7.76	5.82	6.03
35	6.68	7.83	5.82	6.18
36	6.68	7.83	5.82	6.03
37	6.75	7.90	5.89	6.03
38	6.61	7.83	5.89	6.11
39	6.68	7.83	5.89	6.11
40	6.68	7.83	5.89	6.18

Coordinamento editoriale e impaginazione

Centro Editoriale Nazionale | INGV

Progetto grafico e redazionale

Daniela Riposati | Laboratorio Grafica e Immagini | INGV

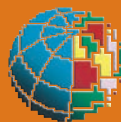
© 2012 INGV Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia

Via di Vigna Murata, 605

00143 Roma

Tel. +39 06518601 Fax +39 065041181

<http://www.ingv.it>



Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia