

SEBASTIANO SCIUTI *

SU ALCUNI METODI NUCLEARI DI ANALISI STRUMENTALE DI INTERESSE NEL CAMPO DELLA GEOCHIMICA

RIASSUNTO. — Si fornisce una rapida panoramica sui vari metodi nucleari di analisi e misura non distruttive. Successivamente si danno informazioni particolareggiate sul metodo di analisi di fluorescenza X radioisotopica sia nei suoi aspetti strumentali sia per quanto concerne la sensibilità del metodo. Infine si descrivono numerose applicazioni di questa tecnica nei più svariati campi di impiego.

ABSTRACT. — A general survey on NDT nuclear methods is preliminarily given. A particular description of the radioisotopic XRF method from the point of view of instrumentation employed and MDL limits is exposed. Finally several applications in different fields are described, concerning the XRF technique.

1. Premessa

Il dosaggio di elementi chimici presenti in rocce e matrici di vario tipo sia in percentuali elevate sia a livello di tracce ($\leq 10 \mu\text{g/g}$) è convenientemente eseguibile mediante sistemi di analisi strumentale di tipo nucleare. Essi infatti sono spesso preferibili ai sistemi tradizionali per diverse ragioni tra le quali principalmente:

- 1) la rapidità e semplicità di impiego;
- 2) il basso costo dell'analisi;
- 3) la possibilità di eseguire analisi in campagna mediante apparecchi portatili;
- 4) sensibilità spinte ($\sim 1 \text{ ng/g}$) con l'ausilio di semplici e rapidi metodi di prearricchimento.

Le considerazioni fatte e quelle che seguono si riferiscono soltanto a strumentazioni di basso costo (da un minimo di circa 2,5 milioni ad un massimo di circa 40 milioni, secondo le prestazioni ed il grado di sofisticazione richieste) pertanto sono esclusi impianti nucleari quali reattori nucleari o grosse macchine acceleratrici che, pur consentendo di effettuare analisi estremamente spinte ($\sim 0,001 \text{ ng/g}$), sono reperibili soltanto presso pochi laboratori specializzati.

* Facoltà di Ingegneria dell'Università di Roma.

2. Panorama sintetico sulle tecniche nucleari di analisi e di ispezione (1)

Le apparecchiature nucleari impiegate in analisi di tipo strumentale hanno ricevuto in questi ultimi anni un grande impulso a causa dello sviluppo tecnologico eccezionalmente rapido (SCIUTI, 1973). A questo proposito ricordiamo:

- la miniaturizzazione della strumentazione elettronica sempre più completa grazie all'impiego di circuiti integrati;
- lo sviluppo dei calcolatori in linea;
- la larga disponibilità di scelta di sorgenti di radiazione nucleare essenzialmente a livello di radioisotopi;
- gli sviluppi dei rivelatori proporzionali di particelle caratterizzati da sensibilità, risoluzioni energetiche e stabilità sempre migliori.

Tutti questi fattori consentono oggi di progettare attrezzature di analisi con ottime prestazioni ed aventi dimensioni di ingombro e pesi così ridotti da permettere la realizzazione di sistemi mobili o addirittura portatili. Questa possibilità ha decisamente aperto nuove prospettive nel campo delle analisi non distruttive. Infatti oggi è possibile impiegare questi sistemi anche « in loco » sia presso impianti industriali sia in campagna per prospezioni di vario tipo e scopo. Altra interes-

TABELLA 1

Elementi di scelta che intervengono nella progettazione di Sistemi di Analisi Strumentale (SAS)

- 1) Tipo di interazione tra particella eccitatrice e materia.
- 2) Sorgenti di particelle.
- 3) Tipo di radiazione da analizzare.
- 4) Sistemi di rivelazione e di analisi dei dati.
- 5) Tempi caratteristici dei processi di analisi.

sante caratteristica offerta da questi sistemi è quella di richiedere un tempo di misura in diversi casi così breve da consentire un'analisi « in linea ».

I suddetti vantaggi, unitamente ai costi di acquisto e di esercizio relativamente bassi, sono ottenibili grazie al fatto che le esigenze delle analisi di tipo industriale ben si accordano con le prestazioni offerte dai sistemi portatili, prestazioni ovviamente minori di quelle ottenibili con più grandi sistemi di analisi fissi o mobili.

Il raggiungimento delle migliori prestazioni richiede una accurata ottimizzazione. È opportuno esaminare caso per caso le varie esigenze di analisi ed operare le opportune scelte sui numerosi parametri che determinano od influenzano il tipo di analisi prescelto.

I requisiti su menzionati sono in linea di massima ottenibili operando una opportuna scelta dei parametri che caratterizzano i Sistemi di Analisi Strumentale (SAS), secondo l'elenco riportato nella Tabella 1.

TABELLA 2

Interazioni usate in SAS mobili o portatili

Interazione con	Reazione prescelta	Radiazione analizzata	Tempi operativi di: irraggiamento (t_i) attesa (t_a) conteggio (t_c)
nuclei (RN)	Cattura radiativa (n, γ) indotta da neutroni termici	righe γ emesse dal nucleo composto	$t_a=0$; $t=t_i=t_c$
		righe γ emesse a seguito del decadimento del n.c.	$t=t_i + t_a + t_c$
	reazioni ($n, 2n$), (n, p), (n, α) indotte da neutroni veloci	righe γ emesse dal prodotto di decadimento	$t=t_i + t_a + t_c$
	diffusione inelastica di neutroni veloci	righe γ emesse dal nucleo eccitato	$t_a=0$; $t_i=t_c$
	assorbimento di neutroni termici	neutroni	$t_a=0$; $t_i=t_c$
atomi (XRF)	Effetto fotoelettrico su elettroni degli strati K e L	raggi X di fluorescenza (spettri di righe K e L)	$t_a=0$; $t_i=t_c$
	ionizzazione interessante gli strati K e L.		

TABELLA 3

Sorgenti di particelle per SAS mobili o portatili

Tipo di reazione indotta	Sorgenti impiegabili	Osservazioni
RN	Radioattive: $^{241}\text{Am}-\text{Be}$; $^{244}\text{Cm}-\text{Be}$; $^{238}\text{Pu}-\text{Be}$	produzione di neutroni veloci ($E \sim 5$ MeV) tramite reazione $^9\text{Be}(\alpha, n)^{12}\text{C}$
	^{252}Cf	produzione di neutroni di fissione ($E \sim 2$ MeV)
	Acceleratori compatti del tipo sealed-off tube	produzione di neutroni veloci ($E=14$ MeV) tramite reazione $^3\text{H}(d, n)^4\text{He}$
XRF	Radioattive: $^3\text{H}-\text{Zr}$; $^{147}\text{Pm}-\text{Al}$; $^{85}\text{Kr}-\text{C}$	produzione di radiazione X di frenamento
	^{238}Pu ; ^{241}Am	produzione di righe X e γ
	Tubi a raggi X miniaturizzati (intervallo di energia utilizzato: $\sim 2 \square 100$ KeV)	radiazione X di frenamento e righe X caratteristiche

TABELLA 4

Rivelatori nucleari e sistemi elettronici di analisi per SAS mobili o portatili

Radiazione in esame	Rivelatore e sistema di analisi	Osservazioni
raggi γ	Scintillatore NaI(Tl), monocanale, scaler	per analisi di routine
	Stato solido coassiale Ge(Li), multicanale, registratore	per analisi su matrici complesse
neutroni	Contatore proporzionale a BF_3 , discriminatore, scaler o rate-meter	per misure di trasmissione neutronica (t.n.)
	Scintillatori a $\text{Li}^6 + \text{ZnS}(\text{Ag})$ con elettronica (discriminatore, ecc.)	per misure di t.n.
raggi X	Scintillatori come sopra con lastra fotografica o intensificatore di immagini	per radiografia neutronica
	Contatori proporzionali a gas (Ar-metano, Xe-metano, Kr-metano), monocanale, scaler e/o rate-meter	per analisi di routine
	Stato solido planare sottile a Si(Li), e Ge(Li), multicanale, registratore	per analisi su matrici complesse

Nelle successive Tabelle 2, 3 e 4 sono presentati nei loro dettagli alcuni di questi parametri di scelte.

Dall'esame delle tabelle relative ai SAS si nota che l'unico tipo di interazione nucleare proponibile per sistemi non fissi è quello dovuto alle reazioni indotte da neutroni termici o veloci. È bene chiarire inoltre che i metodi basati sull'interazione particella-atomo, riportati nelle tabelle, possono trovar posto in questo contesto in quanto si avvalgono essenzialmente di sorgenti radioisotopiche ed impiegano tecniche di analisi di tipo nucleare.

La consultazione delle tabelle precedenti risulta utile per risolvere in via ottimale problemi di analisi di vario tipo, scegliendo, tra i vari parametri elencati, quelli che consentono di ottenere le prestazioni richieste.

Schematizziamo tutti i possibili problemi di analisi in quattro categorie e cioè:

- 1) analisi elementale in matrici liquide ed in depositi solidi sottili;
- 2) analisi elementale in matrici solide;
- 3) analisi di tipo radiografico di oggetti non adatti all'esame con raggi X;
- 4) controllo di grandezze varie con metodi nucleari particolari.

Le misure che rientrano nella categoria 1) vengono oggi generalmente effettuate con semplici analisi di fluorescenza X (XRF) che risulta applicabile alla categoria 2) nei casi più semplici, cioè per matrice solida omogenea. Generalmente le misure del tipo 2) richiedono l'impiego di reazioni nucleari come la cattura radiativa di neutroni termici, l'assorbimento neutronico, le reazioni indotte da neutroni veloci.

Per quanto concerne l'impiego di neutroni per le analisi di tipo 2) è bene subito chiarire che, avendo escluso l'impiego di grossi impianti, le sorgenti neutroniche proposte sono costituite (Tab. 3) o da piccole macchine acceleratrici del tipo a tubo sigillato ($\sim 10^{10}$ neutroni veloci/s) o da radioisotopi (per es. 100 μg di Cf^{252} pari a $\sim 2 \cdot 10^8$ neutroni veloci/s). Ne segue che il flusso di neutroni termici che investe il campione è relativamente modesto ($10^3 - 10^7$ neutroni $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) e le analisi sono limitate ad elementi con sezioni d'urto di cattura elevate e che (analisi per attivazione) danno origine a prodotti di attivazione caratterizzati da tempi di decadimento relativamente brevi (≤ 20 minuti). In ogni caso le sensibilità raggiungibili (FRAZZOLI e MANCINI, 1973; MANCINI, 1975) non scendono al di sotto del $\mu\text{g/g}$. Ne segue che con le limitazioni indicate le analisi neutroniche risultano preferibili alle analisi XRF soltanto per il dosaggio di pochi elementi.

Gli esami radiografici di cui al punto 3) sono, come noto, effettuati impiegando neutroni al posto dei raggi X. In genere sono consigliabili due sistemi di neutroniografia: il primo impiega come sorgente neutronica un piccolo generatore del tipo a tubo sigillato (CESAREO et Al., 1972 a), il secondo impiega una sorgente di Cf^{252} (CESAREO et Al., 1976 a).

Le radiografie possono essere effettuate avvalendosi sia di un'integrazione temporale su lastra fotografica, con tempi da 1 minuto a 1 ora, sia elettronicamente con intensificatore di immagini e registrazione televisiva con tempi di integrazione dell'ordine delle decine di secondi. In quest'ultimo caso è quindi possibile ottenere radiografie neutroniche di oggetti in lento movimento.

Per quanto riguarda i problemi relativi al punto 4) è bene segnalare il notevole interesse che da qualche anno a questa parte sta suscitando l'impiego di traccianti non radioattivi (CESAREO et Al., 1975 b) nello studio o nel controllo di diverse grandezze in impianti o dispositivi di vario tipo. Questi traccianti vengono dosati con metodi strumentali di tipo nucleare.

Sono qualificati ad essere impiegati come traccianti non radioattivi molti elementi raggruppabili nelle seguenti tre categorie:

- qualsiasi elemento preesistente nella matrice da esaminare (autotracciante) purchè la sua concentrazione vari in modo significativo al variare del fenomeno in esame;
- il boro, il litio, l'indio, etc. per quanto riguarda il loro impiego come eterotraccianti nel caso che sia conveniente utilizzare il dosaggio del tracciante mediante assorbimento neutronico;
- un elemento qualsiasi, possibilmente ad alto numero atomico, per quanto riguarda l'impiego di eterotraccianti dosabili mediante la fluorescenza X (XRF). Si vede pertanto che il metodo più semplice è quello che impiega, se ciò è consentito, un autotracciante dosabile mediante analisi XRF.

Dopo questa rapida panoramica vogliamo passare a descrivere dettagliatamente la tecnica di analisi XRF ed i suoi svariati impieghi perchè riteniamo che essa

maggiormente soddisfatti alle esigenze delle ricerche di geochimica nell'ipotesi che vengano impiegate strumentazioni di costo relativamente modesto.

3. Il metodo di fluorescenza X (XRF)

3.1. Premessa

Fino a pochi anni or sono le analisi mediante la fluorescenza X venivano effettuate con sistemi dispersivi in lunghezza d'onda utilizzando spettrometri a cristallo. Oggi le analisi vengono attuate mediante sistemi dispersivi in energia cioè utiliz-

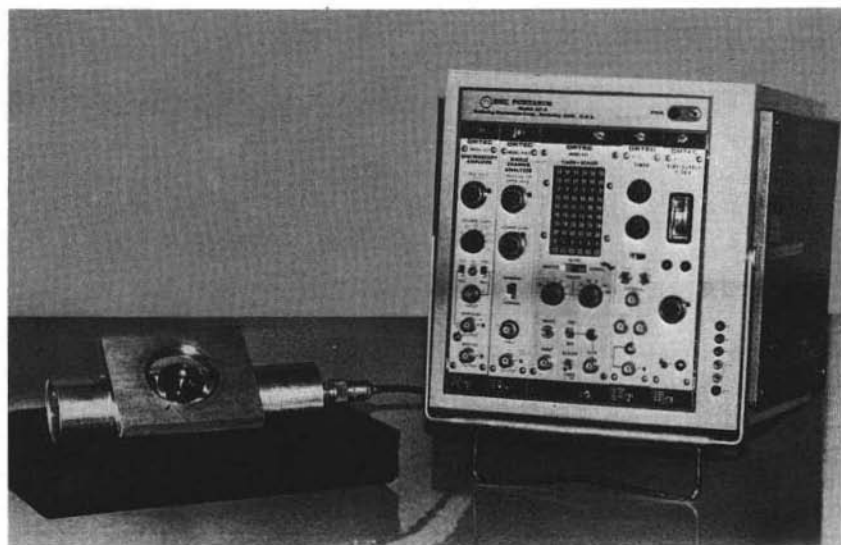


Fig. 1. — Sistema di analisi XRF portatile.

zando i contatori proporzionali della spettroscopia nucleare (a stato solido o a gas) (CESAREO et Al., 1975 b). Fino a ieri l'eccitazione delle righe veniva fatta utilizzando lo spettro di frenamento di un tubo a raggi X piuttosto ingombrante. Ora le righe X vengono eccitate mediante piccole sorgenti radioattive (vedi Tabelle 3 e 5). L'immediata conseguenza di queste innovazioni è che l'intera attrezzatura risulta di dimensioni e pesi molto ridotti così da consentire la realizzazione di sistemi mobili facilmente trasportabili. Con questi dispositivi la risoluzione di riga è dell'ordine del 2% a 6 keV. Adottando rivelatori proporzionali a gas si possono realizzare infine apparecchiature portatili, del tipo illustrato in fig. 1, se ci si può accontentare di risoluzioni energetiche più modeste. Come si vede dalle figg. 1 e 2 b la testa di misura, costituita da una sorgente radioisotopica eccitatrice, dal contatore e dal preamplificatore è collegata mediante lungo cavo ad un complesso elettronico di tipo NIM costituito da un amplificatore, discriminatore monocanale opportunamente modificato e da un timer-scaler.

La tecnica XRF radioisotopica presenta, nel complesso, le seguenti caratteristiche:

- è una tecnica non distruttiva;
- consente di analizzare campioni delle più diverse varietà (solidi, liquidi e gas) e delle più diverse forme, senza richiedere particolari procedimenti di preparazione salvo nei casi in cui si richiedano sensibilità spinte (vedi paragrafo 3.6);

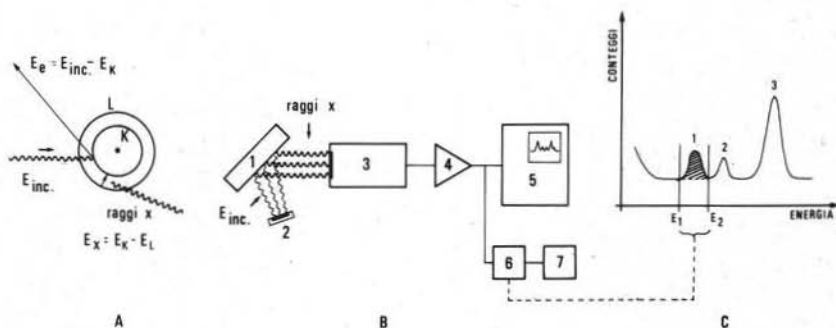


Fig. 2. — Schema di principio della eccitazione, rivelazione ed analisi di fluorescenza X.

- consente l'analisi contemporanea di un gran numero di elementi in tempi di misura relativamente brevi (10^{-3} sec.);
- ha un campo di utilizzazione estremamente ampio (da concentrazioni del 100 % fino a concentrazioni di circa 0,1 parti per milione in peso e fino a circa 1 parte per bilione se si impiegano semplici processi di prearricchimento);
- è una tecnica di analisi superficiale in quanto esplora spessori dell'ordine delle decine di micron.

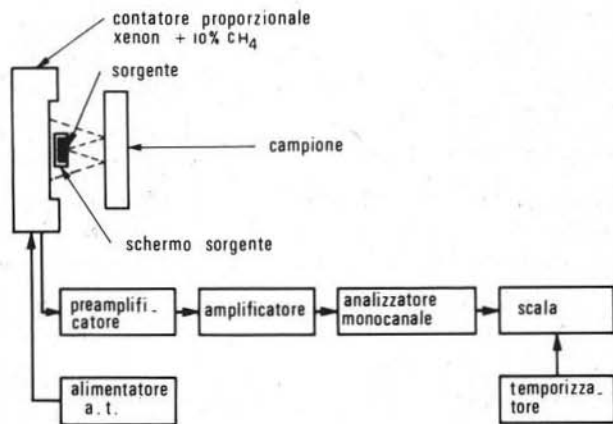


Fig. 3. — Disposizione a « geometria centrale » della sorgente radioisotopica e del contatore.

3.2. *Eccitazione della fluorescenza X per mezzo di radiazione X o γ emessa da sorgenti radioisotopiche*

Nella tecnica XRF da noi realizzata si irraggia con sorgenti X o γ di opportuna energia il campione che si vuole analizzare. Gli atomi che costituiscono l'oggetto hanno quindi una ben determinata probabilità di assorbire per effetto fotoelettrico il fotone incidente con l'espulsione di un elettrone di un'orbita profonda. La lacuna che si crea nella struttura atomica viene colmata da un altro elettrone di un'orbita più esterna e si può avere la contemporanea emissione di radiazione X la cui energia è caratteristica dell'elemento eccitato (fig. 2 A). I raggi X emessi dal campione irraggiato vengono rivelati da un contatore proporzionale, trasformati in impulsi di tensione ed opportunamente amplificati (fig. 2 B). Gli impulsi vengono quindi inviati in un analizzatore di ampiezza multicanale; a seguito di questa analisi gli impulsi dovuti ai raggi X di ciascun elemento si distribuiscono secondo « righe » che sono correlate ai vari elementi presenti nel campione e la cui area è in prima approssimazione proporzionale alla concentrazione dell'elemento (fig. 2 C).

In una versione più semplice, quando la misura riguarda la concentrazione di un solo elemento o di più elementi le cui energie siano ben risolte dal contatore impiegato, essa può essere eseguita vantaggiosamente selezionando gli impulsi in uscita dall'amplificatore con un analizzatore monocanale la cui finestra è stata preventivamente centrata (fig. 2 C) sulla riga di interesse (per es. $\Delta E = E_2 - E_1$) ed inviandone gli impulsi in uscita ad una scala di conteggio.

Ogni applicazione specifica richiede di solito una preventiva scelta della sorgente radioisotopica e del contatore al fine di realizzare una apparecchiatura « ad hoc » le cui dimensioni sono determinate dal sistema rivelatore-analizzatore e cioè: contatore proporzionale a gas-analizzatore monocanale, oppure rivelatore a semiconduttore-analizzatore multicanale.

Una sorgente radioisotopica può essere convenientemente impiegata per la eccitazione della fluorescenza X qualora emetta possibilmente una sola riga X oppure γ di di bassa energia, di preminente intensità, in modo che possa eccitare la fluorescenza X con una sezione d'urto sufficientemente elevata. Inoltre è opportuno che il radioisotopo abbia una vita media sufficientemente lunga rispetto ai tempi di impiego.

Nella Tabella 5 sono mostrate le sorgenti radioisotopiche che emettono radiazioni X oppure γ di energia conveniente; oltre a queste sono mostrate nella Tabella 3 alcune sorgenti di frenamento che emettono uno spettro X continuo.

Per quanto riguarda la protezione sanitaria va osservato che le sorgenti impiegate sono rigorosamente sigillate, per cui non vi è alcun pericolo di contaminazione, ed opportunamente schermate in modo da assorbire totalmente la radiazione β o α primaria.

È anche importante rilevare che l'intensità X o γ delle sorgenti impiegate è così modesta da non costituire alcun problema dal punto di vista dello schermaggio dell'impianto e degli eventuali danni da radiazione.

Particolarmente determinante risulta la scelta del sistema costituito dalla sorgente radioisotopica e dal contatore, cioè la così detta «testa di misura». Per prima cosa è opportuno realizzare la migliore efficienza geometrica impiegando una geometria la più compatta possibile come per esempio quella (dell'ordine del 10%) indicata in fig. 3. Una geometria semplice e compatta è resa possibile dalle ridotte dimensioni delle sorgenti radioisotopiche che possono pertanto essere di bassa intensità relativa (10^7 - 10^8 fotoni/s) anche grazie al fatto che il rivelatore è scelto in modo

TABELLA 5

Radioisotopi impiegati nella fluorescenza X, emettitori X e γ

Isotopo e Tempo di dimezzamento	Radiazione emessa	Efficienza pratica di emissione (fot/disint)	Attività tipica
^{241}Am 470 anni	raggi γ da 59 keV	0,35	1-100 mCi
	raggi γ da 25 keV	0,02	
	raggi X_L del Np (14-17 keV)	- (*)	
^{109}Cd 1,3 anni	raggi X_K dell'Ag (22-25 keV)	0,8	1-10 mCi
	raggi γ da 88 keV	0,04	
^{57}Co 270 giorni	raggi γ da 136 keV	0,10	1-10 mCi
	raggi γ da 122 keV	0,88	
	raggi γ da 14 keV	- (*)	
	raggi X_K del Ferro (6, 4 keV)	- (*)	
^{55}Fe 2,7 anni	raggi X_K del Mn (5, 9 keV)	0,15(*)	1-50 mCi
^{153}Gd 236 giorni	raggi γ da 103 keV	0,2	1-10 mCi
	raggi γ da 97 keV	0,2	
	raggi X_K da 42 keV	- (*)	
^{238}Pu 86,4 anni	raggi X_L dell'U (13,5-16,8 keV)	0,2	1-100 mCi

(*) L'emissione dipende fortemente dall'autoassorbimento della sorgente.

da presentare un'efficienza prossima al 100%. Generalmente si verifica che per analizzare elementi in concentrazioni dell'ordine delle decine di parti per milione in peso, l'intensità di conteggio è tale da richiedere per una buona accuratezza statistica tempi di misura dell'ordine della decina di secondi. Nel caso dei rivelatori per raggi X a semiconduttore i tempi di conteggio saranno generalmente maggiori, dato che per tali rivelatori si hanno efficienze geometriche più modeste.

Da un punto di vista operativo conviene distinguere le analisi di tipo qualitativo o semiquantitativo, dalle analisi di tipo quantitativo. Nel primo caso si richiede essenzialmente di determinare la presenza del maggior numero possibile di elementi contenuti nel campione in esame. In questo caso è necessario impiegare, oltre ad un analizzatore multicanale, un contatore avente la migliore risoluzione energetica possibile, cioè un rivelatore a semiconduttore a Si(Li) od a Ge(Li), i quali hanno risoluzioni dell'ordine di 150 eV e 6 KeV.

Un'analisi quantitativa richiede invece la determinazione del contenuto di uno o più elementi in un campione. In questo caso occorre disporre di un certo numero di « standards » al fine di tracciare curve di taratura. Se gli elementi da analizzare sono pochi e le righe X sono abbastanza distanziate tra di loro, è possibile impiegare la strumentazione più semplice già descritta.

Al fine di ottimizzare l'eccitazione dei livelli K o L in un dato elemento è conveniente utilizzare quando è possibile una radiazione monocromatica di energia di poco superiore all'energia corrispondente alla discontinuità della curva dell'assorbimento fotoelettrico $\mu_f(K,L)$. Nella fig. 4 è riportato a titolo di esempio la curva

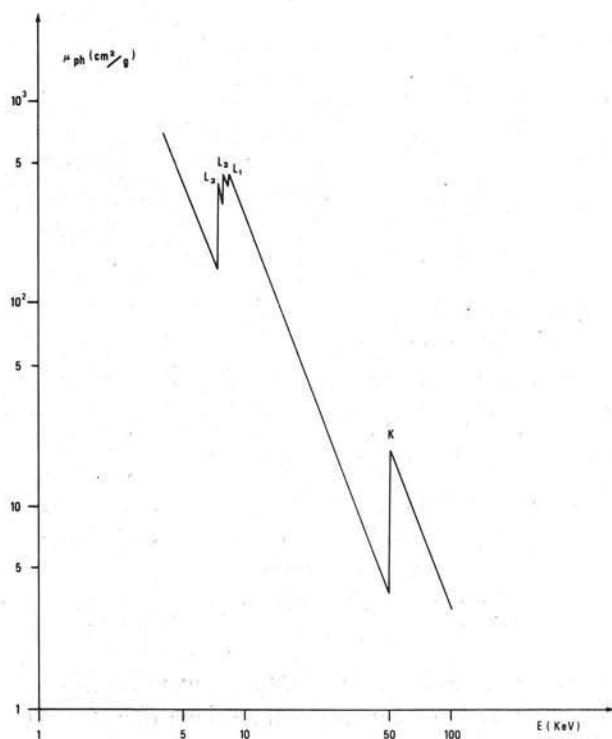


Fig. 4. — Curva relativa al coefficiente di assorbimento fotoelettrico del gadolinio in funzione dell'energia.

di assorbimento fotoelettrico del gadolinio da cui si deduce che per ottimizzare l'eccitazione del livello K conviene impiegare la sorgente più prossima a 50 KeV, cioè quella di Am^{241} mentre per ottimizzare l'eccitazione del livello L è più adatta la sorgente di Pu^{238} (Tabella 5).

Tra le sorgenti di riga, le più comunemente impiegate sono appunto quelle di Pu^{238} e di Am^{241} . Con la prima si possono convenientemente eccitare i livelli X_K di elementi fino ad un numero atomico $Z \sim 38$ (stronzio), nonché i livelli X_L degli elementi da $Z = 55$ a $Z = 82$.

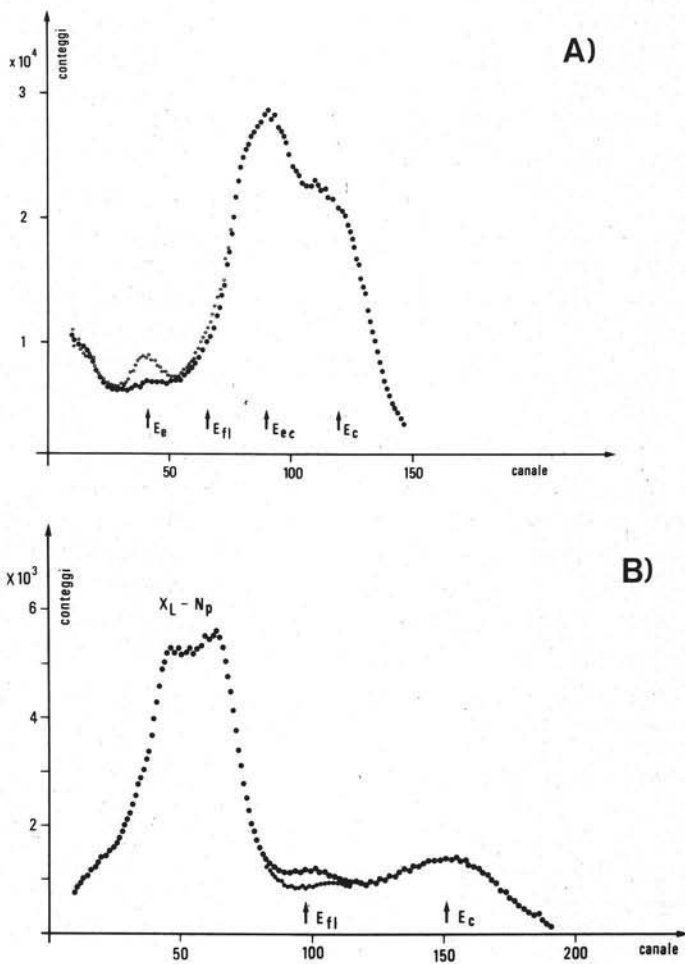


Fig. 5. — A) Spettro X di una soluzione di 500 ppm di Iodio. Sorgente radioisotopica di Am^{241} (che emette righe γ da 60 keV); contatore proporzionale a kripton.

E_c : picco a 48 keV dovuto all'effetto Compton nel campione della radiazione primaria;

E_{ec} : effetto di fuga nel kripton della radiazione dovuta all'effetto Compton ($E_{ec} = E - 14,5$ keV);

E_{e1} : picco dovuto ai raggi X dello Iodio (28 keV);

E_e : effetto di fuga nel kripton della radiazione X dello Iodio ($E_e = 28$ keV $- 14,5$ keV).

B) Spettro X di una soluzione di 5000 ppm di Iodio. Sorgente radioisotopica di Am^{241} ; contatore proporzionale a xenon.

Con la sorgente di Am^{241} è invece possibile eccitare le righe X_K degli elementi intermedi e di buona parte degli elementi che fanno parte delle terre rare, complessivamente quindi da $Z = 37$ a $Z = 68$. Per gli elementi leggeri e cioè dallo zolfo ($Z = 16$) al ferro ($Z = 26$) si impiega spesso una sorgente di frenamento costituita da trizio (H^3) inglobato in ceramica od in zirconio (Tabella 3) (spettro X continuo da ~ 3 a 10 keV). Meno usate sono invece le altre sorgenti di frenamento (Pm/Al, etc.).

È opportuno inoltre notare che nel campo di impiego della sorgente di Am^{241} le righe X di fluorescenza dovute al campione da analizzare possono, a loro volta, eccitare la fluorescenza X di elementi quali xenon e kripton, contenuti in contatori proporzionali a gas, iodio negli scintillatori e germanio nei rivelatori a semiconduttori: A causa delle dimensioni ridotte dei contatori, la fuoriuscita dei raggi X di tali elementi determina nello spettro osservato la presenza dei « picchi di fuga » caratterizzati dalle energie $E_e = E_{r1} - E_x$ dove E_{r1} è l'energia della radiazione di fluorescenza primaria ed $E_x = 9,9, 12,6, 28,4$ e $29,6$ keV per germanio, kripton, iodio e xenon rispettivamente. Mentre in generale la presenza di tali picchi di fuga complica l'analisi di uno spettro, è possibile talvolta sfruttarla convenientemente come nell'esempio riportato in fig. 5 (a, b).

3.3. Campioni spessi e campioni sottili

Supponiamo che sul campione da analizzare incidano N_0 fotoni/secondo prodotti da una sorgente eccitatrice monoriga di energia E_1 . Si indichi con N_j il numero di fotoni di fluorescenza emessi al secondo dovuti all'elemento j -esimo della matrice che supponiamo contenere n diversi elementi. Il numero di impulsi rivelati dal contatore e dovuti a questi N_j raggi X di fluorescenza è dato da $n_j = N_j K \epsilon(E_2)$ ove K è l'efficienza geometrica e $\epsilon(E_2)$ è l'efficienza del rivelatore per i raggi di X di fluorescenza di energia E_2 . Supporremo di adottare la geometria « centrale » di fig. 3 e di dosare soltanto elementi in traccia cioè aventi concentrazioni c_j così basse che si possa scrivere $c_j \mu_j \ll \sum_1^n \mu_i c_i$ ove $\mu_i(E_1)$ è il coefficiente di assorbimento totale dell'elemento i -esimo all'energia E_1 (in cm^2/g). Sotto tutte queste ipotesi si vede (CESAREO et AL., 1975 b) che con buona approssimazione il numero di impulsi al secondo registrato dal contatore è dato da:

$$(1) \quad n_j \approx N_0 K \epsilon \frac{\omega_j \mu_{fj}(E_1) c_j}{\mu(E_1) + \mu(E_2)} \left(1 - e^{-m \{ \mu(E_1) + \mu(E_2) \}} \right) \quad \text{impulsi/s,}$$

ove:

- N_0 = numero di fotoni/s di energia E_1 incidenti sul campione;
- ω_j = rendimento di fluorescenza dell'elemento j -esimo relativo allo strato K o L;
- μ_{fj} = coefficiente di assorbimento per effetto fotoelettrico (strato K o L) relativo all'elemento j -esimo;
- c_j = concentrazione dell'elemento j -esimo;
- E_1, E_2 = energia eccitatrice ed energia della radiazione K (o L) emessa dall'elemento j -esimo;
- m = massa per unità di superficie del campione in esame.

Ciò premesso si può osservare che l'analisi XRF si può ricondurre essenzialmente ad uno dei seguenti due casi: campione di spessore *infinito*, cioè per $m[\mu(E_1) + \mu(E_2)] \gg 1$ e campione di spessore *sottile* cioè per $m[\mu(E_1) + \mu(E_2)] \ll 1$.

Per i campioni di spessore infinito la (1) diventa:

$$(1') \quad n_j^\infty \approx N_0 K \epsilon \frac{\omega_j \mu_{fj} c_j}{\mu(E_1) + \mu(E_2)} \quad \text{impulsi/s}$$

mentre per campioni sottili la (1) si riduce a:

$$(1'') \quad n_j^s \approx N_0 K \epsilon \omega_j \mu_{fj} c_j m$$

La condizione « campione sottile » viene soddisfatta nella pratica quando si analizzano filtri aerosol, soluzioni depositate su filtri, deposizioni sottili, etc..

Dall'esame della (1'') si possono trarre le seguenti importanti osservazioni valide appunto per matrici sottili:

- i conteggi di fluorescenza n_j^s relativi nell'elemento j -esimo da dosare sono indipendenti dalla presenza di altri elementi dosabili, nonchè dalla loro concentrazione;
- i conteggi di fluorescenza n_j^s sono linearmente proporzionali alla massa per unità di superficie del solo elemento j -esimo ($mc_j = m_j$);
- è possibile valutare in modo assoluto la concentrazione di più elementi presenti in tracce nel campione da analizzare impiegando solamente alcuni campioni tarati (« standards ») di uno qualunque degli elementi considerati. Dalle misure eseguite con tali standards si può ricavare infatti il prodotto $N_0 K$ e quindi, essendo noti per tutti gli elementi $\omega_j(E)$ e $\mu_{fj}(E)$, è possibile calcolare la concentrazione di qualsiasi altro degli n elementi, purchè si conosca l'efficienza all'energia corrispondente.

Da queste osservazioni e dal confronto con la (1') valida per campioni spessi risulta pertanto che le matrici sottili sono di gran lunga le preferibili. Ciò è ancora più evidente se si considerano le limitazioni introdotte dai conteggi indesiderati dovuti al *fondo*. Esso è dovuto a due cause distinte: una è relativa alle righe di fluorescenza prodotte da altri elementi ed aventi energia contigua a quella della riga X dell'elemento da dosare, l'altra è dovuta ai processi di retrodiffusione relativa alla riga eccitatrice di energia E_1 . Mentre il fondo dovuto alla prima causa è generalmente di piccola entità (a meno che l'elemento interferente sia maggioritario) specialmente se si impiegano rivelatori ad elevata risoluzione energetica (contatori a stato solido), quello dovuto ai processi di retrodiffusione è fortemente limitante in quanto vi partecipa tutta la matrice nel suo complesso. Questi processi, dovuti

all'effetto Compton ed alla diffusione coerente (effetto Rayleigh), dipendono fortemente dallo spessore della matrice e si può dimostrare (CESAREO et Al., 1975 b) che vi è un notevole vantaggio ad analizzare campioni sottili piuttosto che campioni spessi. Ciò è intuitivamente chiaro in quanto nella matrice spessa la retrodiffusione Compton e coerente risulta essere indipendente dalla massa m del campione e quindi cresce con N_0 , mentre per spessori sottili il fondo cresce linearmente anche con m che, per definizione di campione sottile, risulta essere estremamente piccola.

3.4. Considerazioni sui limiti di misura

Dalle (1') e (1'') risulta che i conteggi di fluorescenza dipendono linearmente da N_0 e cioè in definitiva dalla intensità della sorgente radioisotopica eccitatrice. Ma è facile verificare che nel caso di campioni spessi un aumento della intensità al di sopra del valore di circa 10^7 fotoni/s, tipico delle normali sorgenti radioisotopiche, va generalmente evitato perchè la frequenza di conteggio di fondo, dovuta alla diffusione nella matrice, è di già prossima a saturare l'elettronica. Ad esempio per quanto concerne la sorgente di Pu^{238} la quasi totalità dei fotoni che pervengono sul contatore sono dovuti a diffusione elastica e Compton delle righe eccitrici nella matrice spessa. Per esempio posto $N_0 = 10^7$ fotoni/s e $K = 0,1$ si ha un fondo (1) nel contatore di $n_{sc} = 10^5$ impulsi/s nel caso che si analizzi una matrice spessa costituita da una soluzione acquosa. Tale numero di conteggi rappresenta un valore limite da non raggiungere in quanto le perdite dei conteggi dovute al tempo morto della strumentazione aumentano grandemente e la risoluzione energetica peggiora. Nel caso di una sorgente radioisotopica di Am^{241} , la quasi totalità dei fotoni che pervengono sul contatore è dovuta al solo effetto Compton nella matrice. Nell'ipotesi che si abbia $N_0 = 10^7$ fotoni/s, $K = 10^{-1}$ si ha un fondo di $n_{sc} = 5 \cdot 10^5$ fotoni/s, sempre in un campione spesso acquoso.

Si può quindi concludere che, nel caso di campioni spessi, l'intensità della radiazione di fondo è così elevata da sconsigliare l'impiego di sorgenti di intensità tali da aversi $N_0 > 10^6$ fotoni/s. Ne consegue quindi che per l'analisi di campioni spessi è perfettamente inutile utilizzare sorgenti di elevate intensità quali per esempio i tubi a raggi X.

Assai diversa è la situazione nel caso di campioni sottili. Si dimostra infatti che per valori tipici di m dell'ordine di 10 mg/cm^2 e nelle ipotesi precedenti ($N_0 = 10^7 \text{ s}^{-1}$, $K = 10^{-1}$) il fondo vale soltanto $n_{sc} = 10^3$ conteggi/s che come ordine di grandezza è valido sia per la sorgente di Pu^{238} che per la sorgente di Am^{241} . Risulta quindi chiaro che nel caso di campioni sottili, potendosi convenientemente aumentare N_0 di circa un ordine di grandezza, può essere utile impiegare sorgenti più intense quali per esempio i su citati tubi a raggi X.

(1) Con n_{sc} indichiamo il numero di impulsi per unità di tempo relativi ai processi di diffusione elastica e Compton dovuti alla riga X o γ eccitatrice.

3.5. Minima quantità rivelabile

Nell'ipotesi di eccitare la radiazione X di un elemento di numero atomico Z con una riga monocromatica di energia E_1 , si può esprimere il contributo al fondo generato dalla diffusione elastica ed inelastica dell'intervallo di energia che contiene la riga di fluorescenza X dell'elemento come il prodotto $n_{sc}\alpha$, dove α è un opportuno parametro ovviamente < 1 .

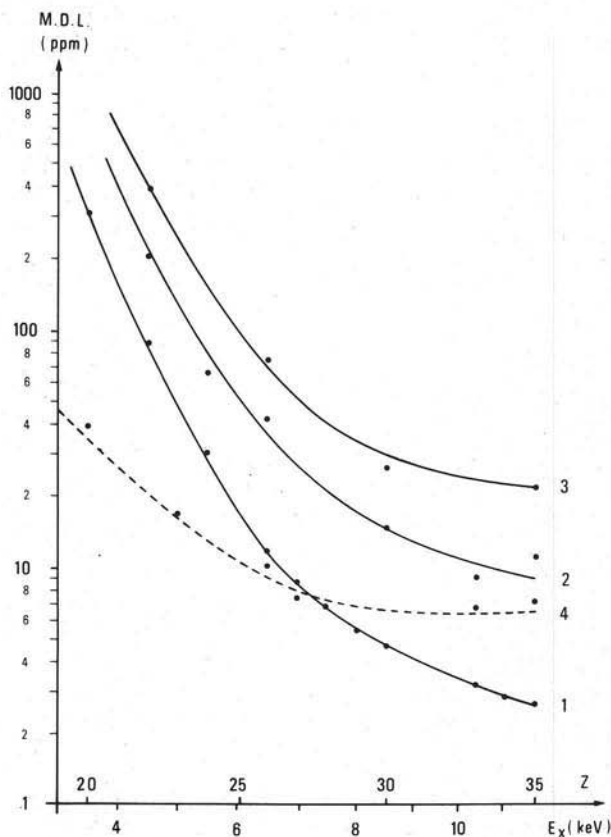


Fig. 6. — Curve relative alla minima quantità osservabile in funzione del numero atomico Z (in ppm) con una sorgente radioisotopica di Pu^{239} da 10 mCi ed un contatore proporzionale al xenon: 1) curva relativa a matrice acquosa; 2) curva relativa a matrice silicea; 3) curva relativa a matrice calcarea; 4) curva relativa a soluzioni depositate su filtri (campioni sottili).

È opportuno definire la minima quantità rivelabile M.D.L. (in parti per milione in peso), grandezza che si introduce abitualmente in tutte le analisi di tipo strumentale. Essa può venire definita come il rapporto tra b volte ($b = 1, 2, 3$) la deviazione standard dei conteggi di fondo nell'intervallo di energia sopra considerato ed i conteggi di fluorescenza relativi all'elemento da dosare.

Si dimostra (CESAREO et Al., 1975 b) che le MDL per campioni spessi e per campioni sottili sono proporzionali rispettivamente a $\{\mu(E_1) + \mu(E_2)/(\omega_r\mu_r)\}$ ed a $1/(\omega_r\mu_r)$. Dal confronto risulta che nella regione $Z < \sim 25$ la MDL per campioni

sottili è di gran lunga migliore di quella relativa ai campioni spessi. Per $Z > 30$ risulta che in entrambi i casi la MDL cessa di diminuire rapidamente al crescere di Z perchè le righe X di fluorescenza si avvicinano sempre di più all'intervallo di energia altamente disturbato dalla presenza dei picchi di retrodiffusione; cioè il parametro α cresce avvicinandosi a valori prossimi all'unità.

Nella fig. 6 sono mostrate a titolo di esempio le curve (CESAREO et Al., 1975 b) relative alla minima quantità rivelabile con una sorgente radioisotopica di Pu^{238} e per diversi elementi in matrici spesse e sottili. I valori sperimentali estrapolati

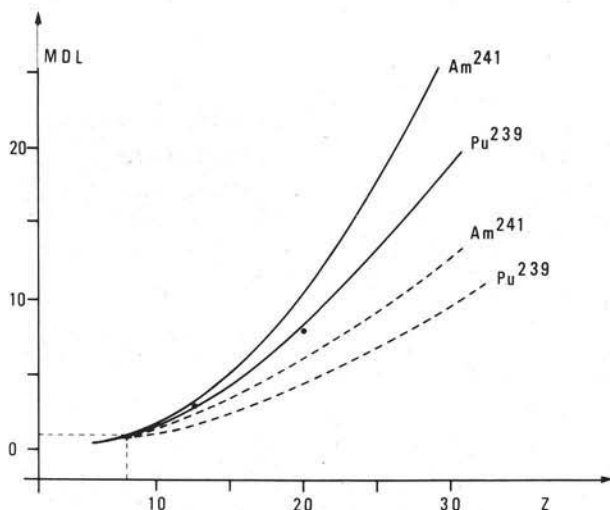


Fig. 7. — Curva della minima quantità rivelabile in funzione del numero atomico Z normalizzata al valore $\text{MDL} = 1$ per una matrice acquosa. Le curve continue si riferiscono ad elementi in soluzione, le curve tratteggiate a soluzioni depositate su filtro.

ad assorbimento nullo della finestra di ingresso del contatore sono stati ottenuti con una sorgente radioisotopica di 10 mCi ed un contatore proporzionale a xenon. Cambiando sorgente (diversa energia E_1) cambiano ovviamente le curve favorendo, per quanto riguarda la MDL, un altro gruppo di elementi. Per quanto riguarda la composizione della matrice è utile valutare la MDL per un elemento j -esimo, in funzione dell'elemento maggioritario Z che la caratterizza.

Nella fig. 7 sono mostrate le curve delle MDL in funzione del numero atomico Z dell'elemento maggioritario. Le curve sono normalizzate al valore $\text{MDL} = 1$ per una matrice acquosa ($Z \approx 8$) e si riferiscono al dosaggio dello zinco e dello iodio.

Come già detto precedentemente il valore $N_0 = 10^7$ fotoni/s non è un valore limite per i campioni sottili. Infatti ad un ulteriore aumento di N_0 corrisponde un miglioramento della minima quantità rivelabile dell'elemento da dosare. In tale caso, qualora possibile, conviene utilizzare un tubo a raggi X opportunamente scelto ottenendo sensibilità migliori di quelle che si hanno con le comuni sorgenti radio-

isotopiche, specie nella zona degli elementi leggeri. Nella Tabella 6 sono messe a confronto le minime quantità rivelabili ottenute eccitando elementi in tracce depositati su filtro con sorgenti radioisotopiche e con tubi a raggi X in condizioni ottimali. Inoltre è bene avere presente, a titolo di confronto, l'impiego di fasci di particelle pesanti come protoni e particelle α per eccitare la fluorescenza X. I vantaggi di principio derivanti dall'impiego di queste particelle sono notevoli, primo tra tutti l'assenza di radiazioni di fondo tipica delle sorgenti X e γ . In questi casi occorrono sorgenti di eccitazione assai complesse (acceleratori Van de Graaf, ciclotroni, etc.) e viene richiesta una particolare preparazione del campione. L'impiego

TABELLA 6

Confronto tra le M.D.L. in analisi di raggi X indotti da sorgenti radioisotopiche, da tubi a raggi X e da protoni da 3 MeV, nel caso di deposito su filtro (tempo di misura: 10²S)

Elemento	M.D.L. (in ng/cm) corrispondente a 3 deviazioni standard dal fondo		
	radioisotopi	Eccitazione con tubo a raggi X	protoni (3 MeV)
Calcio	300	20	200
Vanadio	150	20	10
Ferro	90	20	5
Zinco	60	40	3
Selenio	60	20	3
Bromo	60	20	5
Zirconio	90	20	10
Oro	90	40	15
Piombo	90	40	15

di queste particelle ha avuto in questi ultimi anni un largo impulso, limitatamente a campioni sottili, presso laboratori di ricerca di fisica nucleare. Nell'ultima colonna della Tab. 6 sono riportati i risultati ottenuti con protoni da 3 MeV (VALKOVIC et Al., 1974; PERRY, 1973).

3.6. Metodi di prearricchimento

Quando l'analisi XRF riguarda campioni solidi o liquidi la cui integrità non interessa è sempre possibile trovare il modo per ricondurli ad una forma che soddisfi la condizione ottimale richiesta per le matrici sottili. Se le MDL debbono essere ulteriormente migliorate, si può procedere con adatti sistemi di prearricchimento su matrice sottile (CESAREO et Al., 1976 b). L'esempio più semplice è fornito dal caso di liquidi complessi (per es. sangue) dei quali si vuole analizzare gli elementi contenuti nella frazione pesante. In questo caso basterà versare alcune gocce di liquido su carta da filtro e far evaporare la frazione leggera. Questo filtro costituirà un campione sottile con un fattore di arricchimento della frazione pesante dell'ordine di 5 (vedi oltre).

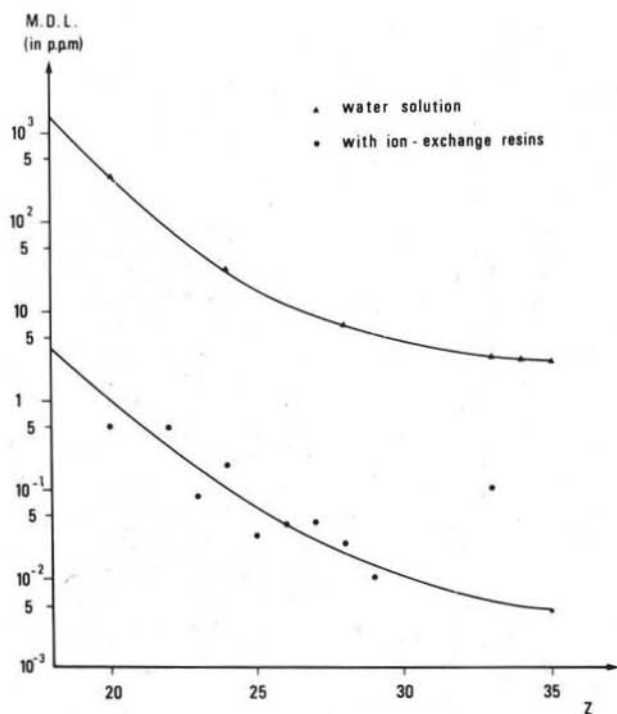


Fig. 8. — Confronto tra le MDL relative ad analisi XRF senza prearricchimento (curva superiore) e con prearricchimento su resine (curva inferiore).

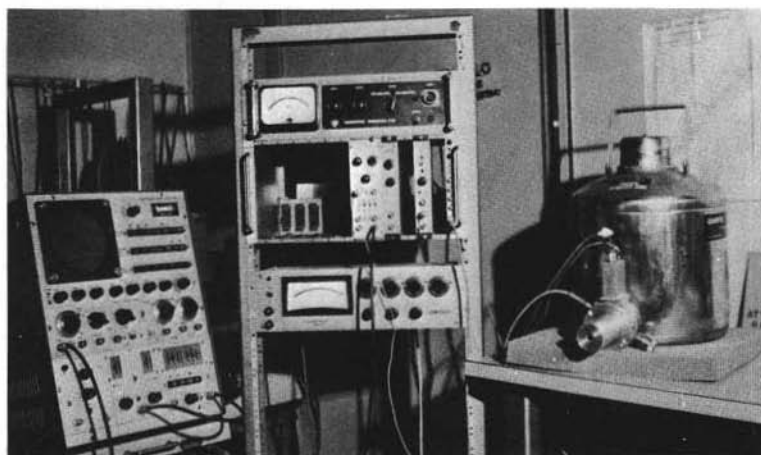


Fig. 9. — Apparecchiatura di analisi XRF caratterizzata da un rivelatore a Si(Li) e da un analizzatore multicanale.

Volendo ottenere fattori di prearricchimento $\geq 10^3$ si impiegano infine le resine scambiatrici. Per esempio si introducono 500 ml di una soluzione ionica da analizzare in un recipiente che contenga 0,5 g di resina mista (o solo anionica o solo

cationica in relazione a ciò che si vuole trattenere), si agita per circa 5 minuti ed infine si recupera la resina così trattata. Dopo opportuno essiccamento la resina che, data la sua bassa densità, realizza la condizione di spessore sottile, viene direttamente analizzata con il sistema XRF più adatto. Gli elementi chimici trattenuti dalla resina, analizzata secondo una conveniente geometria, saranno presenti in concentrazioni alcune migliaia di volte maggiori di quelle contenute in un egual volume della soluzione iniziale. Nella fig. 8 sono graficate due curve in cui, operando a parità di volume, si riportano le MDL relative a soluzioni contenenti un dato elemento del numero atomico (curva superiore) e le MDL in funzione di Z relative al processo di prearricchimento (0,5 g di resine miste del tipo Ion Exchanger V della Merk) sopra descritto (curva inferiore).

Maggiori amplificazioni delle concentrazioni si possono ottenere operando scelte ottimali su: a) il tipo di resina in relazione alle caratteristiche fisico-chimiche degli elementi da dosare; b) il pH della soluzione; c) il tempo relativo al processo di scambio di una prescelta quantità di soluzione.

È evidente che il prearricchimento su resine si può utilmente applicare anche all'analisi per attivazione neutronica.

4. Applicazioni della tecnica XRF radioisotopica

La varietà di impieghi della tecnica XRF si allarga sempre più e copre un gran numero di campi, tra i quali:

Metallurgia: analisi qualitativa e quantitativa di leghe (RHODES, 1968; KAMPBELL, 1972).

Industria: controllo di qualità, controllo in linea di processi di vario tipo (di arricchimento, di usura, etc.), analisi dello zolfo e del piombo nei derivati del petrolio, etc. (CESAREO et Al., 1973 c).

Ecologia: analisi di filtri aerosol, analisi degli elementi in tracce nelle acque, analisi del mercurio negli alimenti, etc.

Ricerche geochimiche e minerarie (RHODES, 1965; BRUNNER et Al., 1972; BURKHAUTER, 1969; KUTZENDORF et Al., 1970).

Scienze forensi: identificazione di falsi (in dipinti, leghe di vario tipo, monete, banconote, etc.), accertamento di carte di credito marcate, analisi di vernici, di vetri, di residui di polvere da sparo, di capelli, etc. (MATHIESEN, 1972; PATE, 1973).

Medicina e biologia: dosaggio oligoelementi nel sangue, nei capelli etc., impiego di traccianti non radioattivi per la determinazione della vita media di alcune componenti del sangue, valutazione del contenuto di iodio nella tiroide, determinazione di parametri emodinamici etc. (ONG et Al., 1973; WOLDSETH, 1973; REUTER et Al., 1974; KAUFMAN et Al., 1974; CESAREO, DEL PRINCIPE, 1974; FLINT et Al., 1975; FRAZZOLI et Al., 1975).

Archeologia ed arte: determinazione qualitativa e semiquantitativa degli elementi chimici presenti in affreschi e dipinti (CESAREO et Al., 1972 b; CESAREO et Al., 1975), analisi quantitativa di leghe di rame, argento, oro, etc. (CESAREO et Al., 1973 a; CESAREO, VON HASE, 1973).

Nel seguito verranno descritte quelle fra le numerose applicazioni della tecnica XRF, sviluppate nel nostro Laboratorio, che possono direttamente od indirettamente interessare la geochimica. Per comodità classificheremo queste applicazioni in tre categorie:

- 1) applicazioni statiche;
- 2) applicazioni dinamiche;
- 3) applicazioni che si avvalgono di tecniche di prearricchimento.

4.1. Applicazioni statiche della tecnica XRF

4.1.1. Applicazioni industriali

Questo è il campo in cui la tecnica XRF ha trovato il maggior numero di applicazioni. A titolo di esempio citiamo la messa a punto di una apparecchiatura

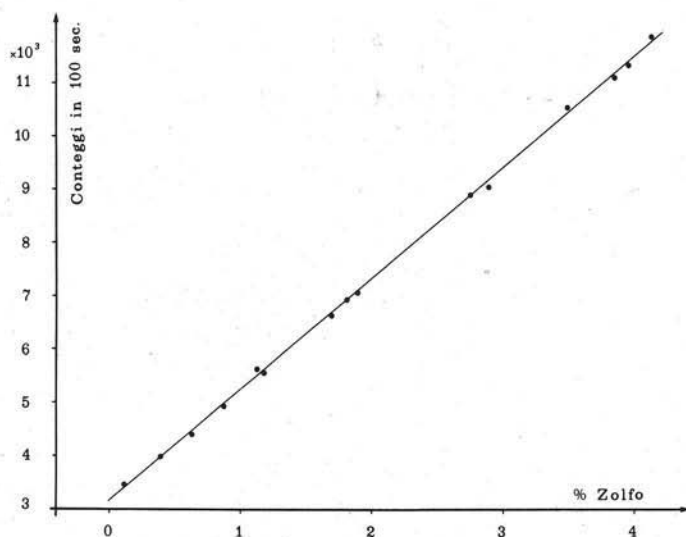


Fig. 10. — Retta di calibrazione dello zolfo in idrocarburi. Sorgente eccitatrice: H^3/Ti ; contatore proporzionale a xenon; tempo di misura: 100 s.

portatile per l'analisi dello zolfo presente in natura nei prodotti petroliferi, e del piombo che viene aggiunto alle benzine (CESAREO et Al., 1973 c).

Lo zolfo ed il piombo sono, come è noto, due tra i più dannosi contaminanti dell'aria. Per questo motivo la quantità di zolfo nei prodotti petroliferi (gasolii,

oli combustibili, oli minerali, etc.) non deve superare per legge il 3 % in peso, mentre si è cercato negli ultimi tempi di ridurre la quantità di piombo come additivo alle benzine.

L'apparecchiatura XRF utilizzata si avvale di un contatore proporzionale a gas (xenon + 10 % CH₄) con una sottile finestra di berillio (50 μm), di una sorgente radioisotopica di ³H/Ti da 2 Ci per l'analisi dello zolfo e di ²³⁸Pu da 0,5 mCi per l'analisi del piombo; le due sorgenti sono disposte in geometria centrale.

Nella fig. 10 è mostrata la retta di calibrazione dello zolfo negli idrocarburi. Essa è stata ottenuta avvalendosi di differenti tipi di idrocarburi con contenuto noto di zolfo. La minima concentrazione misurabile, pari ad una deviazione standard dei conteggi del fondo, risulta essere di 250 ppm di zolfo, in un tempo di misura di 100 s.

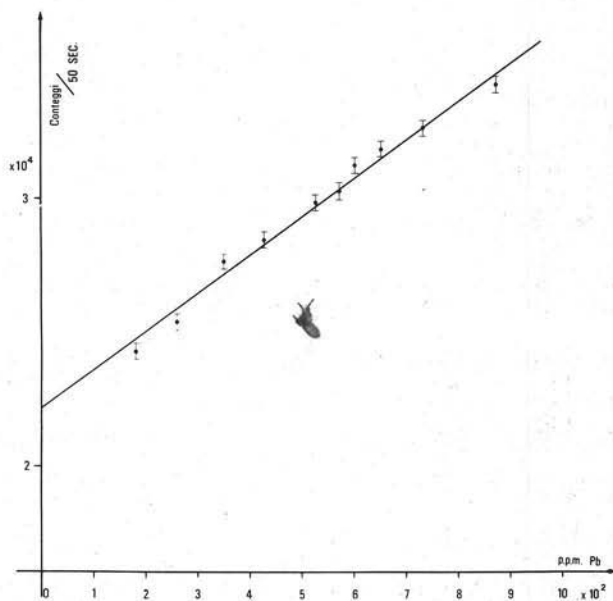


Fig. 11. — Retta di calibrazione del piombo nelle benzine. Sorgente eccitatrice: Pu²³⁸ da 0,5 mCi. Contatore proporzionale a xenon. Tempo di misura: 50 s.

Nella fig. 11 è mostrata la retta di calibrazione del piombo nelle benzine, per concentrazioni di piombo variabili tra 200 e 900 ppm. La minima concentrazione misurabile risulta essere di 8 ppm in 100 s di misura.

4.1.2. Applicazioni forensi

La capacità della tecnica XRF di fornire analisi rapide e non distruttive di molti elementi contemporaneamente, anche nel caso di piccoli frammenti, la rendono particolarmente attraente nel campo forense.

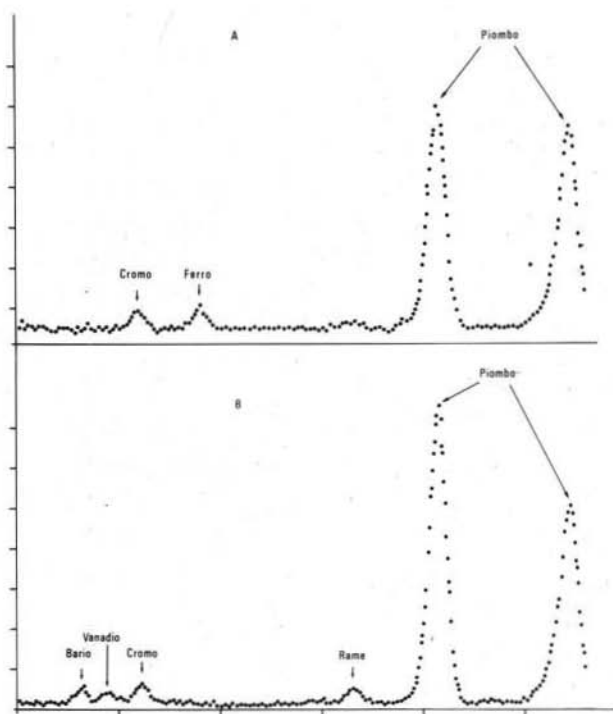


Fig. 12. — Risultato di una perizia giudiziaria su due campioni di vernice apparentemente uguali: A - vernice reperita sul luogo del reato; B - vernice reperita nell'abitazione dell'indiziato.

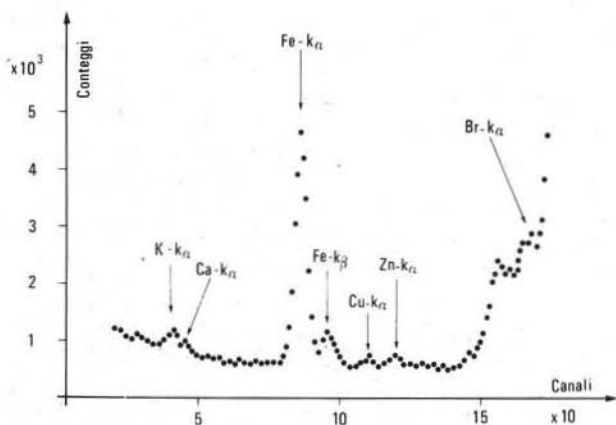


Fig. 13. — Spettro XRF di un campione di $\approx 0,5$ ml di sangue depositato su filtro. Sorgente eccitatrice: Pu^{238} da 10 mCi. Contatore: Si(Li) avente 3 mm di spessore ed una risoluzione di 250 eV a keV. Tempo di misura: 10^4 s.

Tra gli oggetti di normale interesse forense vi sono vetri, carte, vernici, terre, residui di proiettili, campioni biologici, etc..

Nella fig. 12 è mostrato, a titolo di esempio, il risultato di una perizia giudi-

ziaria su due vernici apparentemente simili, l'una delle quali trovata sul luogo del reato, l'altra nell'abitazione di un indiziato. La chiara diversità degli spettri XRF valse in questo caso a scagionare l'imputato.

4.1.3. Applicazioni di interesse medico

Negli ultimi tempi la tecnica della fluorescenza X ha trovato numerose applicazioni in medicina, grazie ai progressi nei campi dei rivelatori, dei tubi a raggi X e delle sorgenti radioisotopiche.

Per esempio con l'impiego di sorgenti radioisotopiche appropriate, di un rivelatore a semiconduttore e di un analizzatore multicanale, è possibile realizzare un sistema di analisi XRF capace di dosare simultaneamente un gran numero di elementi di interesse medico nel sangue, nel siero, nei tessuti, nei capelli, nelle unghie ed in altri campioni biologici con minime quantità rivelabili che, per depositi su filtro, possono arrivare a 0,1 ppm.

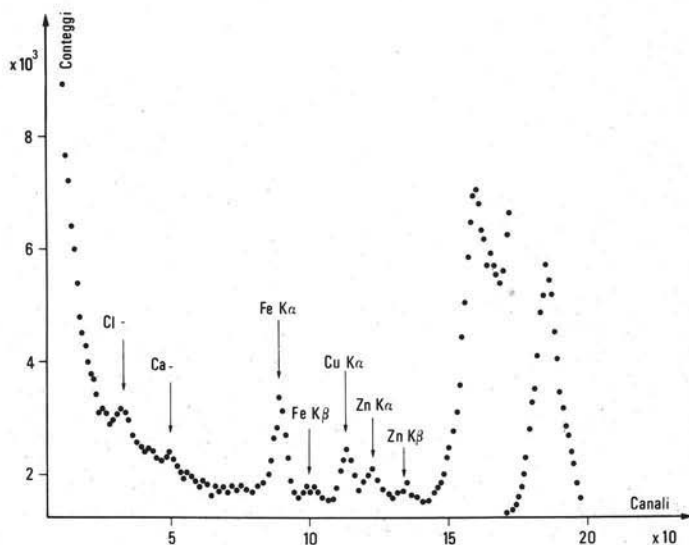


Fig. 14. — Spettro XRF di un campione di $\approx 0,5$ ml di siero depositato su filtro. Sorgente eccitatrice: Pu^{238} da 10 mCi. Contatore: Si(Li). Tempo di misura: 10^4 s.

Nelle figg. 13 e 14 sono mostrati gli spettri X, da noi ottenuti con il dispositivo di fig. 9, relativi a campioni di 0,5 ml di sangue e di siero depositati su filtro. È possibile identificare nel campione di sangue la presenza di potassio, calcio, ferro, rame, zinco e bromo e nel siero sanguigno la presenza di cloro, calcio, ferro, rame e zinco.

Essendo stata misurata la concentrazione di ferro in questo campione di siero, è possibile ricavare la minima quantità rivelabile che è per esempio di 0,1 ppm per lo zinco e di circa 0,2 ppm per il ferro e per il rame, a livello di una deviazione

standard dal fondo. Tali limiti sono, come già detto, ulteriormente riducibili impiegando sorgenti radioisotopiche più intense.

4.1.4. Applicazioni di interesse artistico nel campo delle leghe antiche

L'attività in questo campo si è orientata verso le analisi quantitative degli elementi presenti in leghe a base di rame, oro e argento. È stato eseguito un notevole numero di analisi su oggetti bronzei di epoca preislamica, medioevale e rinascimentale. In queste analisi, ove si era interessati alla determinazione degli elementi maggioritari quali rame, zinco, stagno e piombo, è particolarmente adatta la ver-

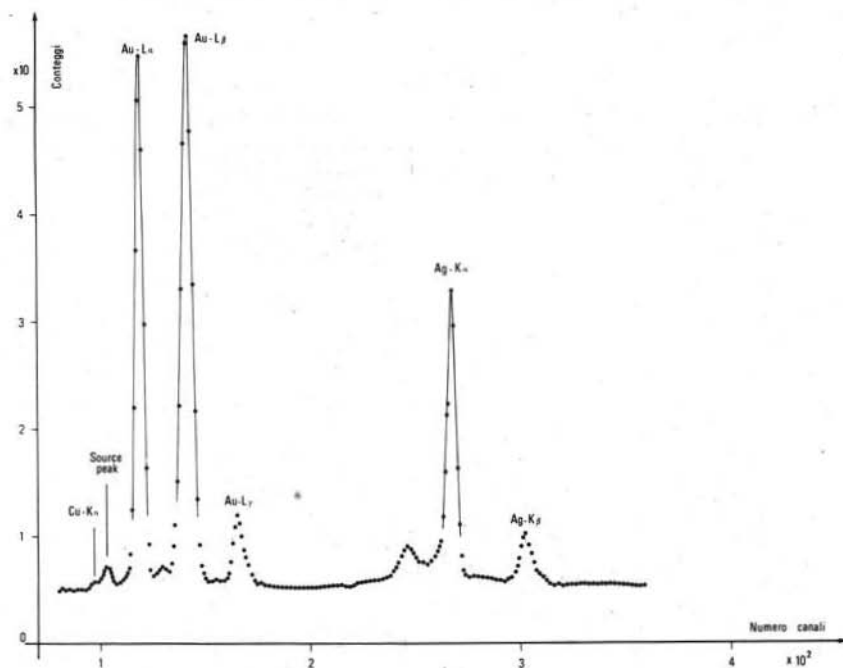


Fig. 15. — Spettro di fluorescenza X di un frammento proveniente dal pettorale N. 57368 della Walters Art Gallery di Baltimora. Sorgente eccitatrice: $\text{Pm}^{147}/\text{Al}$ da 1 Ci. Contatore: $\text{Si}(\text{Li})$. Tempo di misura: $\sim 10^3$ s.

sione portatile di fig. 1. L'analizzatore monocanale, che è stato modificato « ad hoc », è caratterizzato da una larghezza di finestra ΔE costante e da una soglia E_i variabile a scatti in posizioni diverse prefissabili a piacere. In questo modo è possibile selezionare le soglie E_i relative alle posizioni energetiche di picchi X del rame, del piombo e dello stagno (CESAREO et Al., 1973 a; FRAZZOLI, VLAD-BORRELLI, 1973). In definitiva, per un bronzo costituito di rame, stagno e piombo, l'analisi con il monocanale richiede tre misure, ciascuna delle quali fornisce un conteggio proporzionale rispettivamente al contenuto di rame, di piombo e di stagno presenti nella lega. Tale proporzionalità può venire espressa qualitativamente servendosi di « standard » di taratura aventi un contenuto noto nei tre elementi di interesse. Le tarature danno

luogo, per lo stagno e per il piombo, ad un nomogramma di calibrazione e per il rame a delle rette di calibrazione.

La minima quantità rivelabile, per l'analisi di leghe a base di rame è di circa 0,3-0,5 % per lo stagno e per il piombo, e di circa 1-3 % per quanto concerne lo zinco ed il rame. I tempi di misura richiesti sono di qualche decina di secondi per elemento da analizzare, mentre la superficie di lega analizzata è, come già accennato, dell'ordine del cm^2 .

È importante notare che lo spessore di lega analizzata con la tecnica XRF è dell'ordine delle decine di μm fino ad un massimo di circa un centinaio di μm a seconda della composizione della lega. Si tratta in ogni caso di un'analisi superficiale e non di volume; tale analisi risentirà quindi di ogni fenomeno di disomogeneità ed in particolare di eventuali arricchimenti superficiali, particolarmente rilevanti nelle leghe a base di rame, e dovuta all'azione degli agenti esterni che danno origine alla cosiddetta patina. Pertanto, se necessario, si deve asportare un conveniente strato superficiale in corrispondenza della zona di misura, tenendo peraltro presente che l'analisi della superficie patinata dà spesso informazioni sul tipo di arricchimento superficiale e consente di rivelare elementi inquinanti caratteristici oppure ancora di evidenziare elementi estranei impiegati per simulare la patina stessa, a scopo doloso. Con questi criteri sono stati analizzati numerosi oggetti (antichi, come inizialmente detto). È stata in genere constatata una correlazione tra tipo di oggetto e composizione della lega ed una differenziazione tra le tecnologie delle diverse epoche.

Con un metodo del tutto identico a quello impiegato per l'analisi di leghe a base di rame, e con la stessa apparecchiatura portatile, sono stati analizzati circa 50 oggetti d'oro etruschi del VII secolo a.C., provenienti da varie località dell'Etruria, Cerveteri, Tarquinia, Palestrina (CESAREO, VON HASE, 1973).

Nel caso in cui interessi dosare oltre alle componenti maggioritarie anche gli elementi in tracce, l'analisi XRF delle leghe artistiche va effettuata con apparecchiature che garantiscano una migliore risoluzione energetica quali quelle dotate di un rivelatore a semiconduttore per raggi X. Un esempio di analisi di quest'ultimo tipo, che può inoltre essere effettuata su frammenti di lega di peso dell'ordine dei mg, è presentato nella figura 15.

4.2. Applicazioni dinamiche della tecnica XRF

Sono state sviluppate misure relative a processi di trasferimento di massa. Per esempio, nel trattamento dei minerali, un tipico processo di arricchimento è quello della flottazione, tecnica che viene impiegata per separare il minerale di interesse dalla ganga alla quale si accompagna all'atto dell'estrazione dalla miniera. Si tratta con opportuni reagenti e schiumogeni una sospensione acquosa contenente la ganga; tale sospensione viene quindi agitata a notevole velocità in un'opportuna cella, e viene immessa contemporaneamente aria. Il minerale da separare sale in superficie trascinato dalle bolle e può quindi essere facilmente asportato. Si ha nell'interno

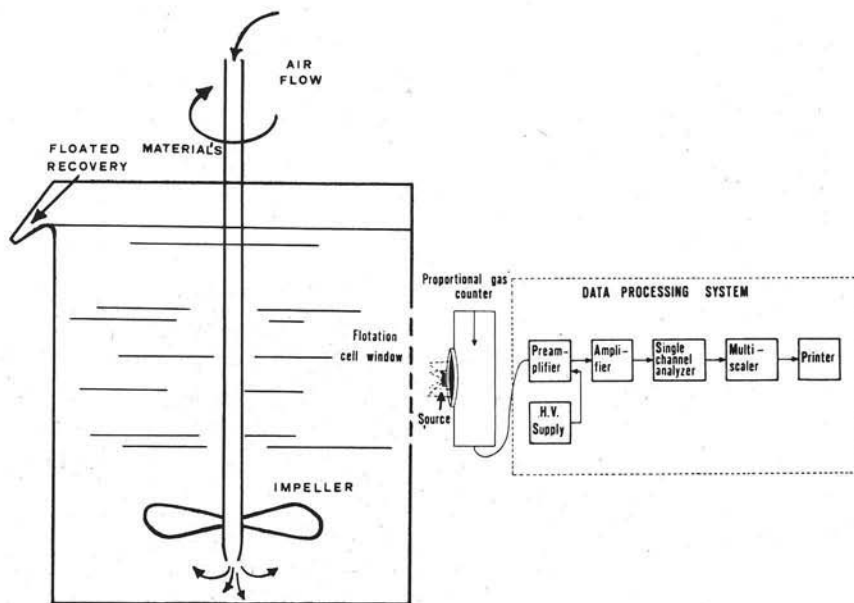


Fig. 16. — Schema del dispositivo sperimentale impiegato nello studio del processo di flottazione.

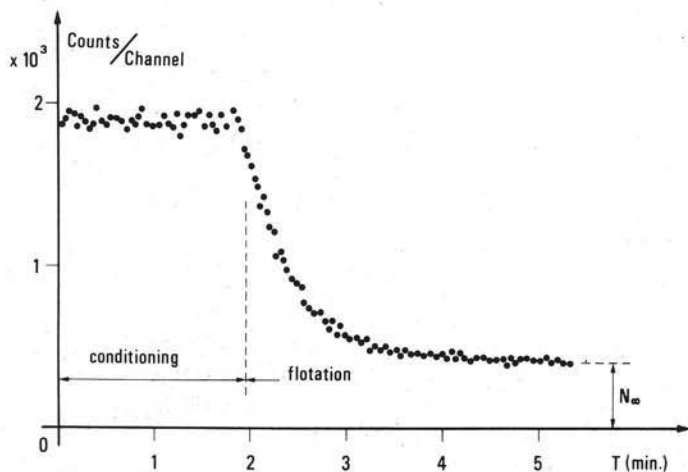


Fig. 17. — Tipica curva di flottazione ottenuta nel caso dell'ematite (Fe_2O_3).

della cella di flottazione un processo di graduale impoverimento nel minerale. Impiegando la tecnica della fluorescenza X per dosare in continuo il minerale in esame è possibile seguire il processo di impoverimento (CESAREO et Al., 1973 b). A questo scopo, per il monitoraggio in tempo reale del processo di flottazione, è stata messa a punto una semplice apparecchiatura (fig. 16). La testa di misura del sistema XRF, in geometria centrale e posta alla base della cella di flottazione, consente

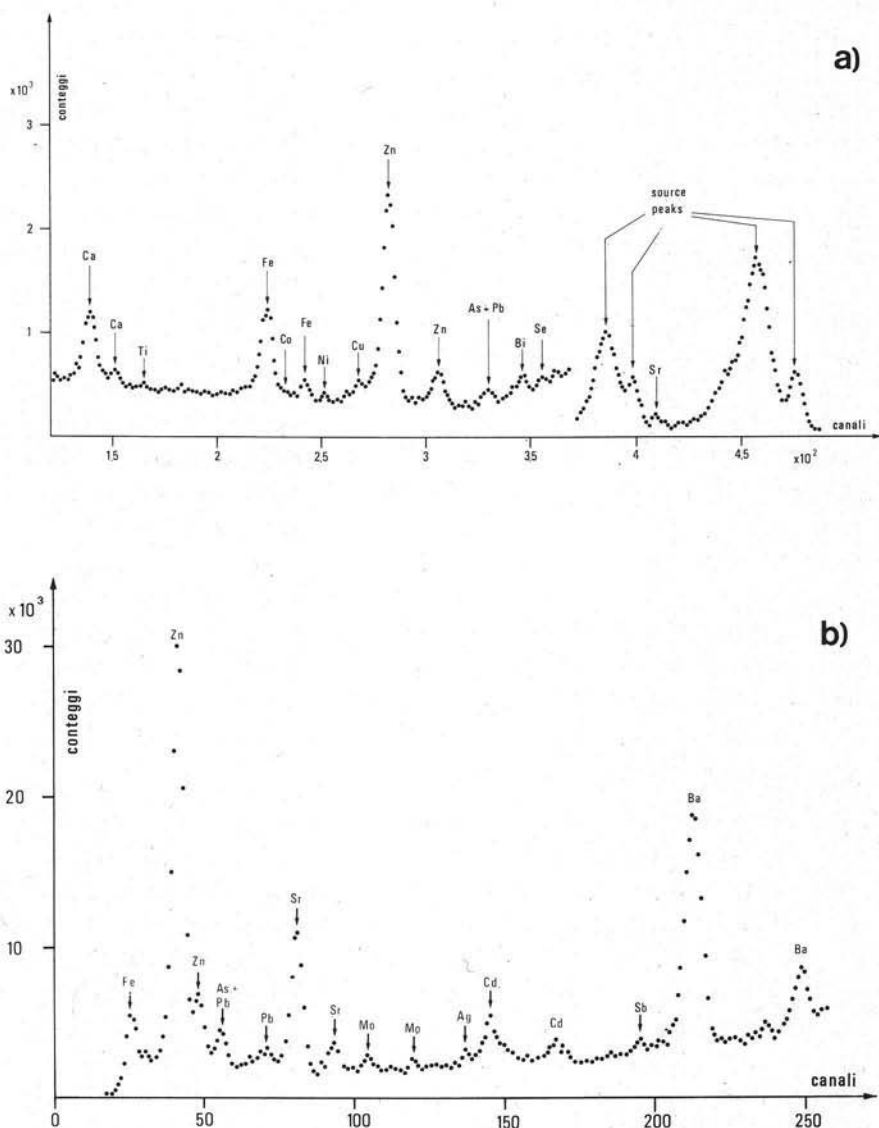


Fig. 18. — Analisi XRF su resina di un campione di acqua potabile eseguita con contatori a Si(Li), curva a) e Ge(Li), curva b).

di dosare l'elemento caratterizzante il minerale agendo dall'esterno attraverso una finestra praticata sulla cella di misura e ricoperta da un foglio di mylar (0,1 mm di spessore). Nell'intervallo di concentrazioni di interesse per la flottazione, le curve di calibrazione XRF, conteggi dell'elemento caratterizzante il minerale in funzione della sua concentrazione, risultano lineari e pertanto la frequenza dei conteggi in funzione del tempo è direttamente rappresentativa dell'evoluzione del processo

considerato. Per seguire in tempo reale il processo di flottazione gli impulsi, selezionati per mezzo di un analizzatore monocanale, vengono contati in intervalli di tempo successivi, di durata prestabilita, da un « multiscaler ».

Una tipica curva di flottazione, relativa all'ematite (Fe_2O_3) è mostrata nella figura 17. Come si può osservare il processo è rapido, avendo una durata complessiva di qualche minuto. Ovviamente si parte da una concentrazione costante di ferro, prima che inizi il processo, e si arriva ad una concentrazione finale ugualmente costante all'esaurimento di esso. Indicando con N_∞ la concentrazione di ferro residua che si registra quando il processo è ultimato si vede che la curva $N(t) - N_\infty$ è un semplice esponenziale. È in tal modo possibile determinare una costante di tempo che dipende dai parametri operativi, quali il flusso di aria immessa, la velocità della girante, la granulometria delle particelle del minerale etc..

In conclusione la tecnica XRF applicata alla flottazione consente di controllare in modo praticamente continuo l'andamento della concentrazione di un elemento caratteristico di un dato minerale senza effettuare alcun prelievo; ciò è possibile in quanto le singole misure, della durata di pochi secondi, vengono eseguite in modo automatico ad intervalli opportunamente scelti (per esempio di 10^{-2} s) in modo da fornire un numero di punti rappresentativi sufficientemente grande.

Un'altra applicazione della tecnica XRF nel campo industriale riguarda lo studio del trasferimento di massa durante processi di attrito tra due metalli non lubrificati, nella fase iniziale del processo stesso (CAPONE et Al., 1973).

4.3. Applicazioni che si avvalgono di tecniche di prearricchimento

Queste tecniche sono attualmente applicate da noi in diversi problemi, tutti di tipo statico, riguardanti essenzialmente la medicina e l'ecologia. Nella maggior parte dei casi sono impiegate resine di diverso tipo scelte in relazione al particolare tipo di liquido da analizzare. A titolo di esempio nella figura 18 è riportato lo spettro XRF dell'acqua potabile di Roma prelevata da un rubinetto del laboratorio (CESAREO, GIGANTE, comunicazione privata). L'analisi è stata effettuata con rivelatori a semiconduttore per raggi X avvalendosi di un sistema di misura del tipo illustrato in fig. 9. Per ottenere le migliori condizioni di analisi la regione degli elementi in traccia fino al Br è stata analizzata con un semiconduttore a Si(Li) ed una sorgente di Pu^{238} da 10 mCi mentre quella relativa agli elementi intermedi è stata analizzata con un Ge(Li) ed una sorgente di Am^{241} da 50 mCi. Il sistema di prearricchimento usato (Ion exchange resins loaded Papers della REUE ANGEL) ha consentito di porre in luce la presenza di elementi fino a circa 10^{-9} g/g.

BIBLIOGRAFIA

- BRUNNER G., DAHN E., KRUGER G. (1972) - *Bestimmung des Sn-Gehaltes von Erztrüben mit Hilfe der RF-Anregung durch eine Radionuklid R-Quelle*. Isotopenpraxis, 8, 300.
- BURKHANTER P.G. (1969) - *Detection limit for silver by X-ray fluorescence*. Int. Journal of Appl. Radiation and Isotopes, 20, 353.
- COOPER J.A. (1973) - *Trace elements of environmental samples by radio-isotope X-ray fluorescence*. Trans. Amer. Nuclear Soc., 17, 103.
- COOPER J.A., NELSON H.L., WOGMAN N.A., PERKINS R.W. (1975) - *Feasibility study of in situ sediment analysis by X-ray fluorescence*. Nuclear Technology, 26, 224.
- CAPONE D., CAPONE E., FRAZZOLI F.V., SALMI M., MIGLIACCIO M. (1973) - *Sull'impiego della tecnica di fluorescenza X radioisotopica nel rilievo del trasferimento di massa durante l'usura*. Tribologia e lubrificazione, 8, 157-166.
- CESAREO R., FRAZZOLI F.V., MANCINI C., SCIUTI S., STORELLI L. (1972 a) - *A compact neutron radiography facility employing a sealed-off tube*. Kerntechnik, 14, 561-565.
- CESAREO R., FRAZZOLI F.V., MANCINI C., MARABELLI M., MORA G., ROTONDI P., SCIUTI S., URBANI G. (1972 b) - *Non destructive analysis of chemical elements in paintings and enamels*. Archaeometry, 14, 65.
- CESAREO R., HASE VON F.W. (1973) - *Non destructive radioisotope XRF analysis of early etruscan gold objects*. Kerntechnik, 15, 565.
- CESAREO R., MARABELLI M., SCIUTI S. (1973 a) - *Non destructive analysis of ancient bronzes*. Studies in Conservation, 18, 64.
- CESAREO R., FRAZZOLI F.V., BELTRANI M.G. (1973 b) - *Application of radio-isotope XRFA to the study of mineral floatability in Symp. on Nucl. Techn. in the basic Metal industries*. Helsinki, 1-4 august 1972, IAEA Vienna.
- CESAREO R., FRAZZOLI F.V., MANCINI C., STORELLI L. (1973 c) - *Alcune recenti applicazioni industriali della tecnica di analisi XRF radioisotopica*. Stato e Prospettive delle Applicazioni Industriali delle Radiazioni Nucleari. CNEN, Serie Simposi, pp. 239-250.
- CESAREO R., DEL PRINCIPE D. (1974) - *Analysis of iron in blood using radioisotopic-excited X-ray fluorescence*. Med. Phys., 1, 163.
- CESAREO R., MARABELLI M., MORA L. (1975 a) - *Analisi XRF di un dipinto di L. Lotto durante il processo di restauro*. In corso di stampa su « Atti del Congresso int. di applicazioni dei metodi nucleari nel campo delle opere d'arte », Roma-Venezia, 24-29 maggio 1973, Accademia dei Lincei.
- CESAREO R., FRAZZOLI F.V., SCIUTI S. (1975 b) - *Limiti di impiego ed applicazioni della fluorescenza X indotta da sorgenti radioisotopiche*. Notiziario CNEN, 21, 37.
- CESAREO R., FRAZZOLI F.V., MANCINI C., SCIUTI S., STORELLI L. (1976 a) - *²⁵²Cf Applications at Engineering Faculty*. Relazione da essere presentata all'« International Symposium on Californium - 252 Utilization ».
- CESAREO R., GIGANTE G., SCIUTI S. (1976 b) - *XRF Analysis Improvement by a simple and fast Pre-enrichment Method*. In corso di pubblicazione su « International Journal of Applied Radiation and Isotopes ».
- FLINT R.W., LAWSON C.D., STANDILL S. (1975) - *The application of trace element analyses by X-ray fluorescence to human blood serum*. J. Lab. Clin. Med. Jan., p. 155.
- FRAZZOLI F.V., MANCINI C. (1973) - *A simple apparatus for boron, lithium concentration measurements by neutron absorption*. Kerntechnik, 15, 136.
- FRAZZOLI F.V., VLAD BORRELLI L. (1973) - *Indagne XRF su frammenti di statue bronzee sottoposte a corrosione marina*. Lavoro presentato al Congresso Internazionale sulle Applicazioni dei Metodi Nucleari nel campo delle Opere d'Arte (Roma-Venezia, 24-29 maggio 1973) ed in corso di stampa sugli Atti del Congresso a cura dell'Accademia dei Lincei.
- FRAZZOLI F.V., MAGRINI A., PAVONI P., VITALE L. (1975) - *Ottimizzazione della tecnica della fluorescenza X radioisotopica per l'osservazione « in vivo » del contenuto di iodio in tiroide umana*. In corso di stampa su Atti della II Riunione Scientifica Plenaria della Sibpa.

- JAKLEVIC J.M., GOULDING F.S., JARRETT B.V., MENG J.D. (1973) - *Applications of X-ray fluorescence techniques to measure elemental composition of particles in the atmosphere.* LBL Report, 1743.
- KAMPBELL W. J., MARR III H.E. (1972) - *Identification and analysis of Cu-base alloys by XRF spectrography.* RI 7635. Bureau of Mines Rep. of Investigations, US Dept. of the Interior.
- KAUFMAN L., NELSON J., PRICE D., SHAMES D.M., WILSON C. J. (1974) - *Some applications of Si(Li) detectors to clinical problems.* IEEE Trans. Nuclear Science, 1974, 402.
- KUNZENDORF H. et Al. (1970) - *Determinazione di terre rare nelle rocce mediante analisi di fluorescenza X.* Nuclear Inst. and Methods, 87, 197.
- MANCINI C. (1975) - *Determinazione del vanadio negli olii combustibili mediante attivazione neutronica con sorgente di ^{252}Cf .* La Rivista dei Combustibili, 29, fasc. III.
- MATHIESEN J.M. (1972) - *Quantitative analysis of forensic samples.* Finnigan Corp. Appl. Tips N. Q/M 27.
- MATHIESEN J.M., WOOD W. G. (1973) - *Energy dispersive X-ray applications in forensic science.* Finnigan Corp. Appl. Tips N. Q/M 29.
- ONG P. S., LUND P. K., LITTON C. E., MITCHELL B. A. (1973) - *An energy dispersive system for the analysis of trace elements in human blood serum.* Advances in X-ray Analysis, 16, 124, Plenum Press, New York.
- PATE B. D. (1973) - *Applications of X-ray fluorescence to forensic science.* Trans. of. Amer. Nuclear Soc., 17, 107.
- PERRY S.K. (1973) - *A comparative study of alpha and X-ray induced X-ray emission.* Nucl. Instr. & Methods, 108, 389.
- REUTER H. W., RAYNOLDS W. L. (1974) - *Metal analysis in biological material by energy dispersive X-ray fluorescence Spectroscopy; Protein-Metal Interactions.* M. Friedman Ed., in Adv. in Experim. Med. and Biol., Vol. 48, p. 621, Plenum Press, N. York.
- RHODES J.R. (1974) - *Energy dispersive X-ray spectrometry for multi-element pollution analysis.* IEEE Trans. on Nuclear Science; NS-21, 608.
- RHODES J.R., FURUTA T. (1968) - *Application of a portable radioisotope XRF spectrometer to analysis of minerals and alloys.* Advances in X-ray Analysis, Vol. 11, 249, Plenum Press, New York.
- RHODES J. R., AHIER T. G., BOYCE I. S. (1965) - *Determination of Sn in Sn ores by radioisotope XRF.* Radiochemical Methodes of Analysis, vol. II, IAEA, Vienna, p. 431, 1965.
- SCIUTI S. (1973) - *Recenti impieghi delle radiazioni nucleari in sistemi mobili o portatili di analsi strumentale e di controllo in linea.* Atti del XVIII Congresso Nucleare di Roma, 26 marzo 1973.
- VALKOVIC V., LIEBERT R. B., TABEL T., LARSON H. T., MILYANIC D., WHEELER R. M., PHILLIPS G. C. (1974) - *Trace element analysis using proton-induced X-ray emission spectroscopy.* Nucl. Instr. & Methods, 114, 573.
- WOLDSETH R. (1973) - *Trace analysis in blood, serum and tissue by X-ray energy spectroscopy.* Semiconductor detectors in Medicine, S. Francisco, 8-9 March 1973, USAEC CONF-730321, p. 11.