

La tecnica della fluorescenza a raggi X in dispersione di energia (EDXRF) per lo studio e la salvaguardia dei beni culturali

di Roberto Cesareo, Alfredo Castellano, Giovanni Buccolieri,
Stefano Quarta

La tecnica della fluorescenza a raggi X in dispersione di energia (EDXRF) rappresenta una delle più importanti metodiche di analisi non distruttiva per lo studio degli elementi presenti in un campione. La commercializzazione di nuovi sistemi di rivelazione e produzione di generatori di raggi X di dimensioni contenute ha permesso, negli ultimi anni, di consolidare l'EDXRF come una delle poche tecniche analitiche che permettono analisi non distruttive *in situ*. Sono queste infatti le caratteristiche che consentono alla tecnica notevoli applicazioni nel campo dei beni culturali dove sia la non distruzione del campione sia la possibilità di eseguire misure *in situ* risultano requisiti indispensabili.

7.1 Produzione di Raggi X

Si definiscono convenzionalmente raggi X quelle radiazioni elettromagnetiche di energia compresa tra 0,12 e 120 keV. Nella Tab. 7.1 è mostrato l'intero spettro elettromagnetico nonché le lunghezze d'onda e le energie pertinenti alle varie partizioni convenzionali dello stesso.

Tabella 7.1 Lo spettro elettromagnetico

Regione dello spettro	Lunghezza d'onda (Ångstrom)	Frequenza (Hz)	Energia (eV)
Radio	$> 10^9$	$< 3 \times 10^9$	$< 10^{-5}$
Microonde	10^8 - 10^6	3×10^9 - 3×10^{12}	10^{-5} -0,01
Infrarosso	10^6 -7000	3×10^{12} - $4,3 \times 10^{14}$	0,01-2
Visibile	7000-4000	$4,3 \times 10^{14}$ - $7,5 \times 10^{14}$	2-3
Ultravioletto	4000-100	$7,5 \times 10^{14}$ - 3×10^{16}	$3 \cdot 10^2$
Raggi X	100-0,1	3×10^{16} - 3×10^{19}	10^2 - 10^5
Raggi Gamma	$< 0,1$	$> 3 \times 10^{19}$	$> 10^5$

La tecnica della fluorescenza a raggi X in dispersione di energia (EDXRF) per lo studio e la salvaguardia dei beni culturali

di Roberto Cesaro, Alfredo Castellano, Giovanni Buccolieri,
Stefano Quarta

La tecnica della fluorescenza a raggi X in dispersione di energia (EDXRF) rappresenta una delle più importanti metodiche di analisi non distruttiva per lo studio degli elementi presenti in un campione. La commercializzazione di nuovi sistemi di rivelazione e produzione di generatori di raggi X di dimensioni contenute ha permesso, negli ultimi anni, di consolidare l'EDXRF come una delle poche tecniche analitiche che consentono analisi non distruttive *in situ*. Sono queste infatti le caratteristiche che consentono alla tecnica notevoli applicazioni nel campo dei beni culturali dove sia la non distruzione del campione sia la possibilità di eseguire misure *in situ* risultano requisiti indispensabili.

7.1 Produzione di Raggi X

Si definiscono convenzionalmente raggi X quelle radiazioni elettromagnetiche di energia compresa tra 0,12 e 120 keV. Nella Tab. 7.1 è mostrato l'intero spettro elettromagnetico nonché le lunghezze d'onda e le energie pertinenti alle varie porzioni convenzionali dello stesso.

Tabella 7.1 Lo spettro elettromagnetico

Regione dello spettro	Lunghezza d'onda (Ångstrom)	Frequenza (Hz)	Energia (eV)
Radio	$> 10^9$	$< 3 \times 10^9$	$< 10^{-5}$
Microonde	10^9-10^6	$3 \times 10^9-3 \times 10^{12}$	$10^{-5}-0,01$
Infrarosso	10^6-7000	$3 \times 10^{12}-4,3 \times 10^{14}$	0,01-2
Visibile	7000-4000	$4,3 \times 10^{14}-7,5 \times 10^{16}$	2-3
Ultravioletto	4000-100	$7,5 \times 10^{16}-3 \times 10^{16}$	$3-10^2$
Raggi X	100-0,1	$3 \times 10^{16}-3 \times 10^{19}$	10^2-10^5
Raggi Gamma	$< 0,1$	$> 3 \times 10^{19}$	$> 10^5$

I raggi X sono il risultato dell'interazione, in un tubo nel quale è stato realizzato un alto vuoto, tra materia ed elettroni accelerati da opportune differenze di potenziale, con perdita di energia da parte di questi ultimi.

I meccanismi attraverso i quali l'elettrone nell'impatto con l'anodo perde energia si possono riassumere nei seguenti punti (Johns 1980):

1. l'elettrone eccita un atomo della sostanza colpita spostando un elettrone esterno (orbitale ottico). L'atomo torna poi allo stato fondamentale con emissione di radiazione nel visibile (perdita di energia di qualche eV);
2. l'elettrone ionizza l'atomo rimuovendo un elettrone esterno (perdita di energia di centinaia di eV);
3. l'elettrone collide con un elettrone interno della sostanza colpita (*shell K* o *L*) con relativa espulsione di quest'ultimo (con energia cinetica E_C). Se $W_{K,L}$ indica l'energia di legame dell'elettrone all'orbita *K* o *L*, l'energia richiesta per il processo è $E_C + W_{K,L}$. Un elettrone più esterno va a sostituire quello espulso con emissione della radiazione caratteristica della sostanza colpita;
4. l'elettrone collide con il nucleo atomico: in questo caso l'elettrone orbita parzialmente intorno al nucleo e perde energia per decelerazione (*bremsstrahlung*).

Nella produzione di raggi X i fenomeni dominanti sono il 3 e il 4. Il primo, che si verifica solo se l'energia dell'elettrone accelerato è maggiore (uguale) dell'energia di legame dell'elettrone atomico, porta alla produzione di fotoni caratteristici della sostanza colpita mentre, il secondo, determina la produzione di fotoni di varie energie (spettro continuo) con energia massima pari alla massima energia degli elettroni incidenti sull'anodo. La Fig. 7.1 riporta una rappresentazione schematica dell'atomo di tungsteno con le diverse orbite elettroniche (*shells*) e relativo diagramma dei livelli energetici. Nella Fig. 7.2 è riportato un tipico spettro ottenuto con un tubo a raggi X con anodo di tungsteno e con una tensione di 80 kV: si possono osservare i picchi relativi alla radiazione $K_{\alpha 1}$ ($E = 57,9$ keV), $K_{\alpha 2}$ ($E = 59,3$ keV) e $L_{\alpha} - L_{\beta}$ (rispettivamente $E = 8,4$ e $9,8$ keV) del tungsteno.

Gli effetti prodotti dall'interazione elettrone-materia sintetizzati nei precedenti punti 1, 2 e 3 si verificano anche se gli elettroni incidenti su una determinata sostanza vengono sostituiti da un fascio di fotoni. Fotoni di adeguata energia possono, dunque, determinare eccitazione o dare luogo alla rimozione di elettroni ove abbiano energie sufficienti a vincere l'energia di legame che tiene l'elettrone legato al suo nucleo. In corrispondenza dell'energia per la quale avviene l'asportazione dell'elettrone dalla sua orbita atomica, si hanno delle brusche variazioni nell'assorbimento, da parte dell'atomo, del fascio dei fotoni incidenti.

In Fig. 7.3 è riportato a titolo esemplificativo il grafico dell'andamento del coefficiente di assorbimento di massa del piombo in funzione dell'energia: è possibile osservare le brusche variazioni del coefficiente di assorbimento di massa per effetto fotoelettrico in corrispondenza dell'asportazione degli elettroni dalle rispettive orbite di appartenenza.

Figura 7.1 Rappresentazione schematica dell'atomo di tungsteno

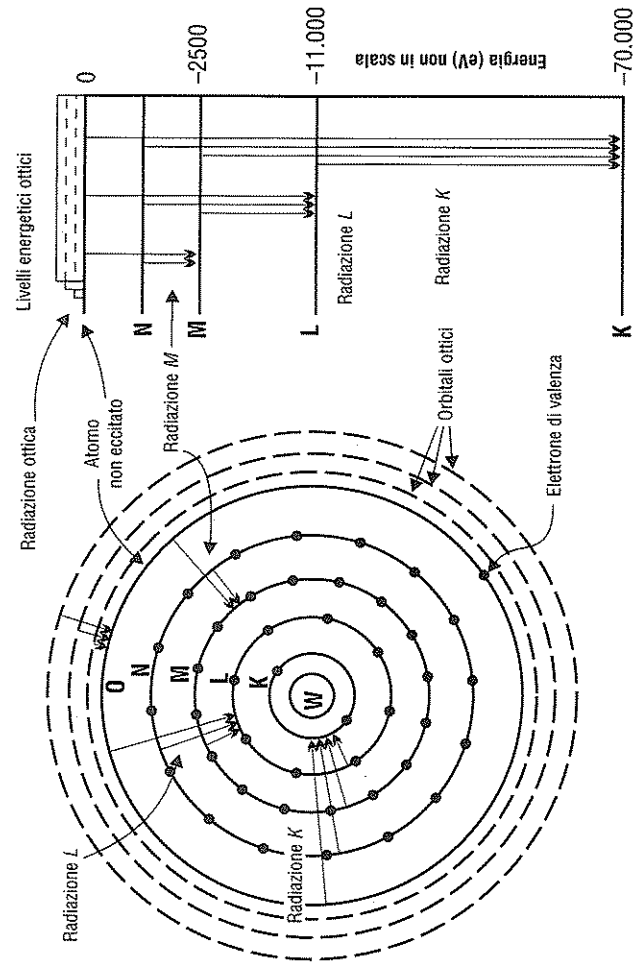


Figura 7.2 Spettro dei raggi X prodotti da un tubo RX con anodo di tungsteno a 80 kV

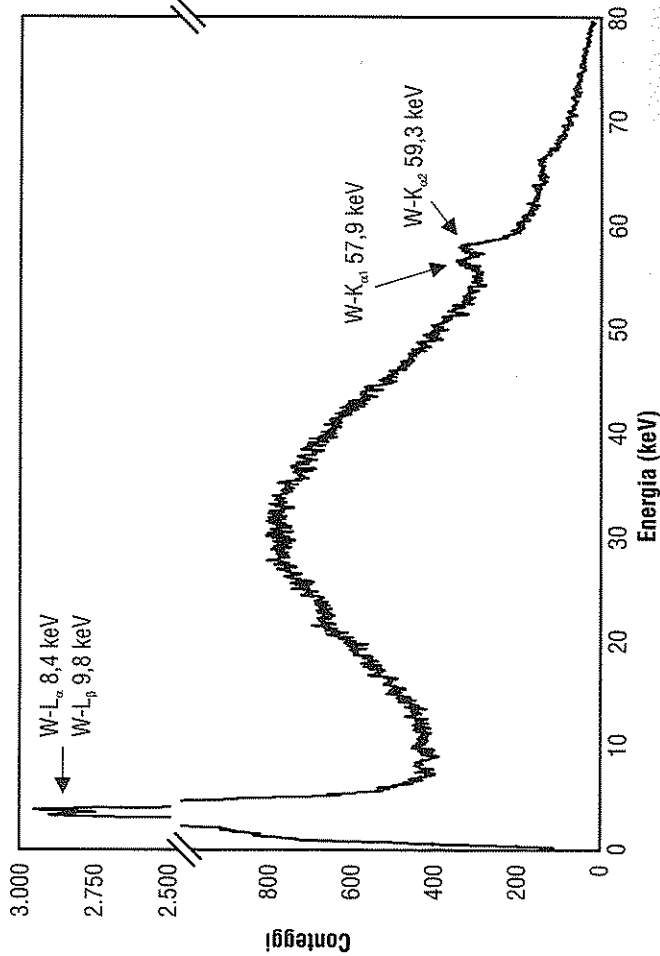
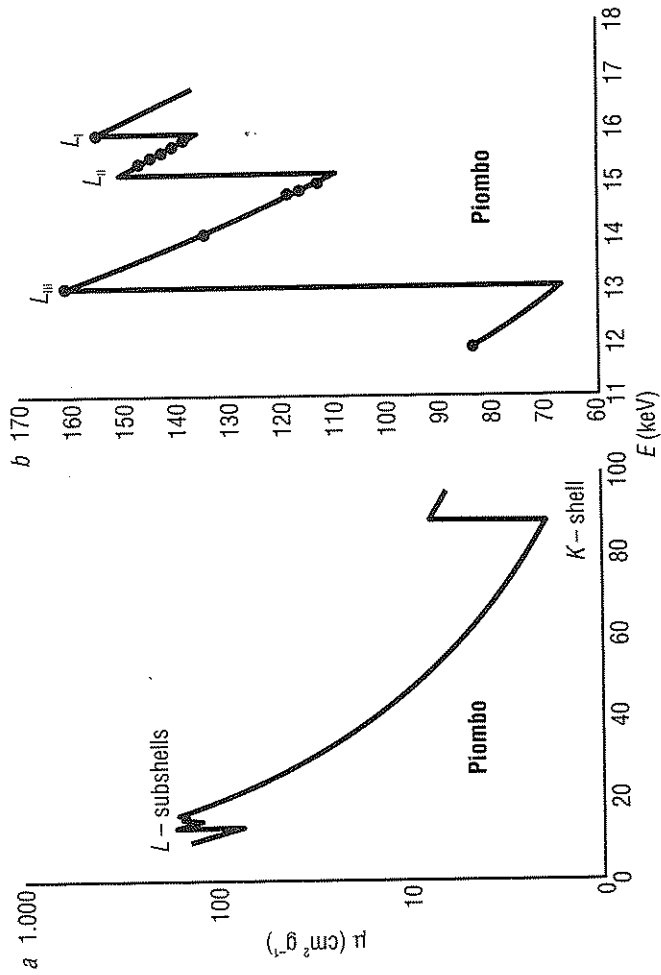


Figura 7.3 Andamento del coefficiente di assorbimento di massa del piombo in funzione dell'energia del fascio incidente



Come si evince dalla Fig. 7.3, le discontinuità di assorbimento indicano le energie necessarie ad asportare elettroni di una certa orbita.

La scelta di appropriati valori di tensione del tubo a raggi X determina le energie del fascio dei fotoni prodotti incidenti sul campione e quindi le probabilità che si verifichino tali processi di assorbimento.

7.1.1 Schema a blocchi dell'apparecchiatura per l'analisi in fluorescenza X

Le precedenti evidenze sperimentali circa gli effetti prodotti dall'interazione della radiazione elettromagnetica con la materia, permettono la costruzione di apparecchiature in grado di identificare gli elementi presenti in campioni di ignota composizione attraverso l'analisi dello spettro di emissione elettromagnetico prodotto dai raggi X incidenti sul campione in studio.

Schematicamente (vedi Fig. 7.4), un'apparecchiatura per l'analisi degli elementi è composta da un tubo a raggi X, da un rivelatore di radiazione X e da un sistema per la registrazione e la catalogazione dei fotoni prodotti dal campione (analizzatore di spettro).

I raggi X prodotti dal tubo a raggi X, se di opportuna energia, interagiscono con gli elementi costituenti il campione e determinano l'asportazione di elettroni.

Figura 7.4 Schema esemplificativo dell'apparecchiatura per l'analisi in fluorescenza X

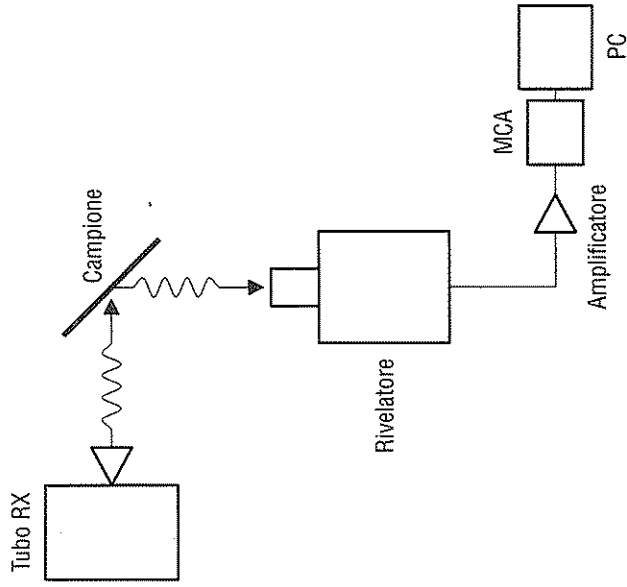


Tabella 7.2 Energie caratteristiche di alcuni elementi di maggior interesse nel campo dei beni culturali

Elemento	$K_{\beta 2}$	$K_{\beta 1}$	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$L_{\beta 2}$	$L_{\beta 1}$	$L_{\alpha 1}$	$L_{\alpha 2}$
S				2,306				
Cl				2,621				
K				3,310				
Ca				3,688				
Ti				4,504				
Fe				6,390				
Ni	8,328	8,264	7,477	7,460			0,866	0,849
Cu	8,976	8,904	8,047	8,027			0,948	0,928
As	11,863	11,725	10,543	10,507			1,317	1,282
Sr	16,083	15,834	14,164	14,097			1,806	1,805
Ag	25,454	24,942	22,162	21,988	3,348	3,151	2,984	2,978
Cd	26,641	26,093	23,172	22,982	3,528	3,316	3,133	3,127
Au	80,165	77,968	68,794	66,980	11,582	11,439	9,711	9,625
Hg	82,526	80,258	70,821	68,894	11,923	11,823	9,987	9,896
Pb	87,343	84,922	74,957	72,794	12,620	12,611	10,549	10,448

Il successivo riassetto dell'atomo attraverso transizioni di elettroni da orbite più esterne verso quelle più interne determina l'emissione di fotoni con energie ben definite caratteristiche dell'atomo che le ha prodotte e quindi identificative dell'atomo stesso. Nella Tab. 7.2 (posta alla pagina precedente) sono indicate le energie (espresse in keV) caratteristiche di alcuni elementi di maggiore interesse nel campo dei beni culturali.

7.2 Applicazioni in situ della tecnica della fluorescenza a raggi X in dispersione di energia EDXRF per la salvaguardia e lo studio dei beni culturali

La conoscenza degli elementi presenti in forma maggioritaria, minoritaria o in tracce nei materiali costituenti gli oggetti del patrimonio culturale è, spesso, rilevante ai fini dell'individuazione dei siti di provenienza o di scambi commerciali di cui sono stati oggetto i reperti indagati.

La tecnica della fluorescenza a raggi X, già da tempo ben consolidata per la determinazione di elementi relativamente pesanti (con numero atomico maggiore di 20) presenti nelle leghe di bronzi, monete, utensili metallici, monili ecc., ha trovato recentemente notevoli applicazioni anche per la determinazione di elementi leggeri quali zolfo e cloro (Castellano, Dell'Atti, Buccolieri e Cesareo 1999) la cui presenza è spesso correlata all'inquinamento atmosferico.

7.2.1 La strumentazione

La Fig. 7.5 mostra la foto dello strumento portatile EDXRF: il sistema usa un tubo a raggi X come sorgente eccitatrice. In particolare si tratta di un tubo con anodo di palladio, raffreddato ad aria.

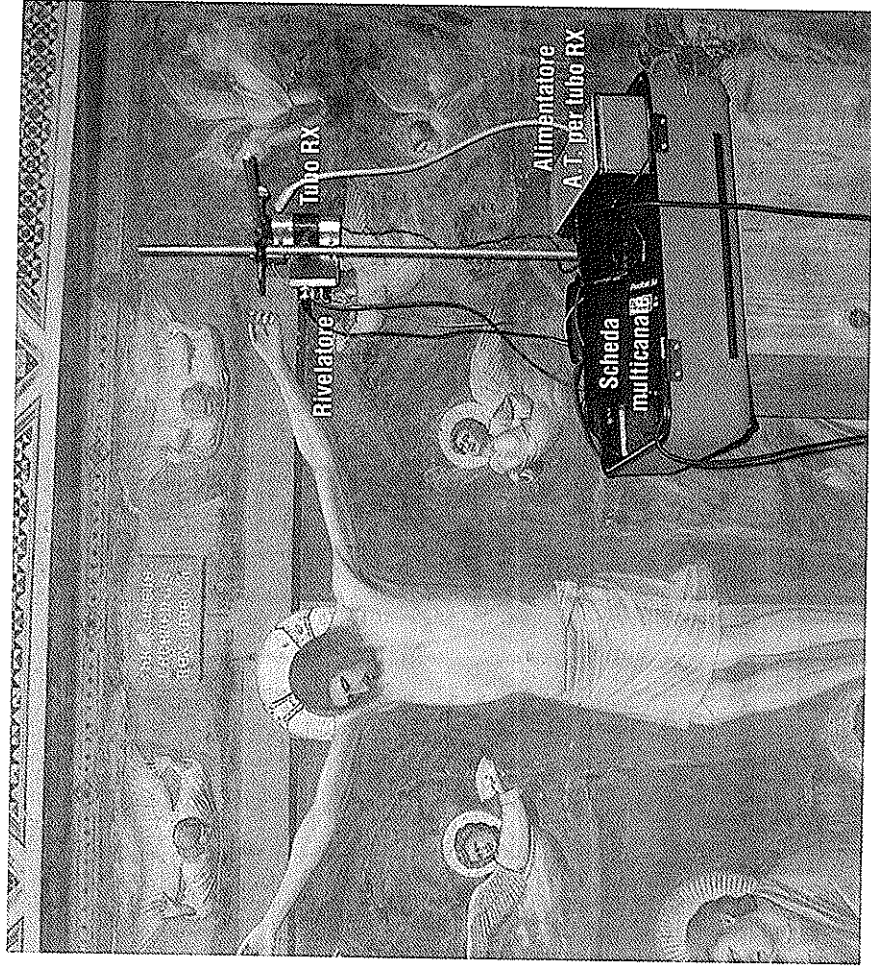
È impiegata una tensione all'anodo di 4,5 kV sufficiente a eccitare le righe L del palladio ($Pd - L_{\alpha} = 2,84$ keV, $Pd - L_{\beta_1} = 2,99$ keV e $L_{\beta_2} = 3,17$ keV con un valore medio di 2,96 keV). In questa configurazione è possibile determinare elementi leggeri come zolfo e cloro. Per elementi pesanti è possibile utilizzare potenziali anodici più elevati con i quali possono essere evidenziati attraverso le righe K o L tutti gli elementi della tavola periodica.

Il rivelatore usato è un Si-PIN (risoluzione 190 eV a 5,9 keV) raffreddato termoelettromagneticamente. Completa il sistema di misura di misura una scheda multicanale interfacciata con un computer portatile.

7.2.2 Alcune significative applicazioni nel settore dei Beni Culturali

Per la determinazione quantitativa del cloro e dello zolfo vengono preventivamente realizzate delle curve di taratura utilizzando dei campioni contenenti NaCl e $CaSO_4$ in $CaCO_3$ in diverse percentuali in peso.

Figura 7.5 Foto della strumentazione usata per l'esecuzione di analisi EDXRF



La minima quantità rivelabile è pari a 1,1 per cento in peso per NaCl e 0,4 per cento in peso per $CaSO_4$ (Castellano, Dell'Atti, Buccolieri, Cesareo 1999; Cesareo, Cappio, Stara, Castellano, Buccolieri, Marabelli, Giovagnoli, Gorghiniani, Gigante 2000).

In Fig. 7.6 è riportato un tipico spettro di fluorescenza ottenuto nel corso di alcune analisi laddove sono evidenti i picchi relativi alle radiazioni $S-K_{\alpha}$, $Cl-K_{\alpha}$ e $Ca-K_{\alpha}$.

Valutazioni di questi inquinanti sono state eseguite su alcuni affreschi di Piero Della Francesca all'interno della basilica di San Francesco ad Arezzo (Fig. 7.7).

Gli affreschi citati erano sottoposti a processi di desolfatazione perché i composti dello zolfo sono ritenuti tra i principali indiziati del degrado delle superfici pittoriche. La tecnica dell'EDXRF, applicata *in situ*, ha permesso interessanti valutazioni sull'inquinamento pregresso e sulle operazioni di «pulitura» e restauro.

Figura 7.6 Spettro di fluorescenza esemplificativo

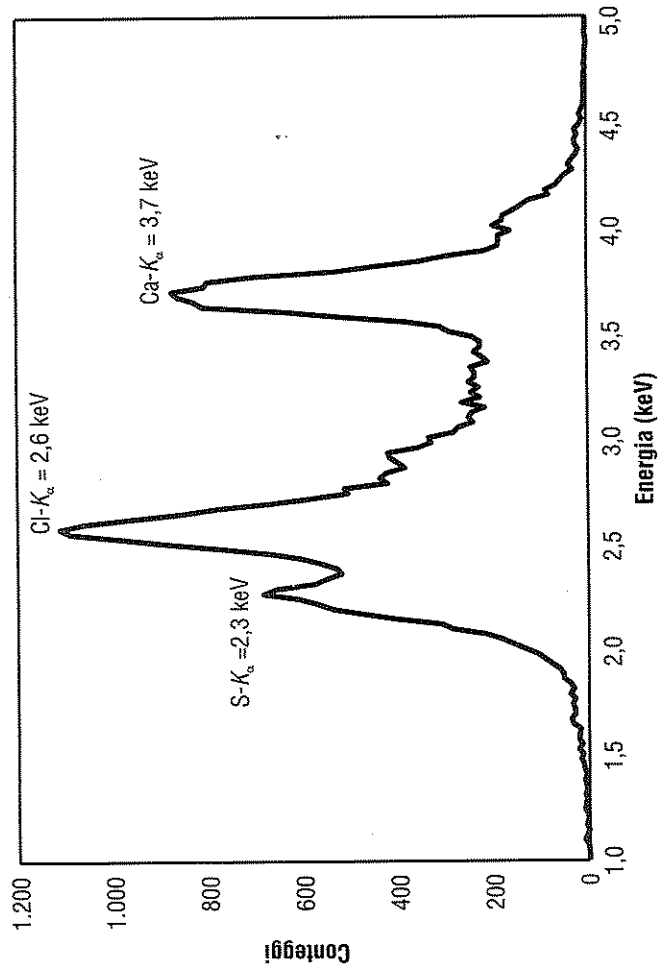
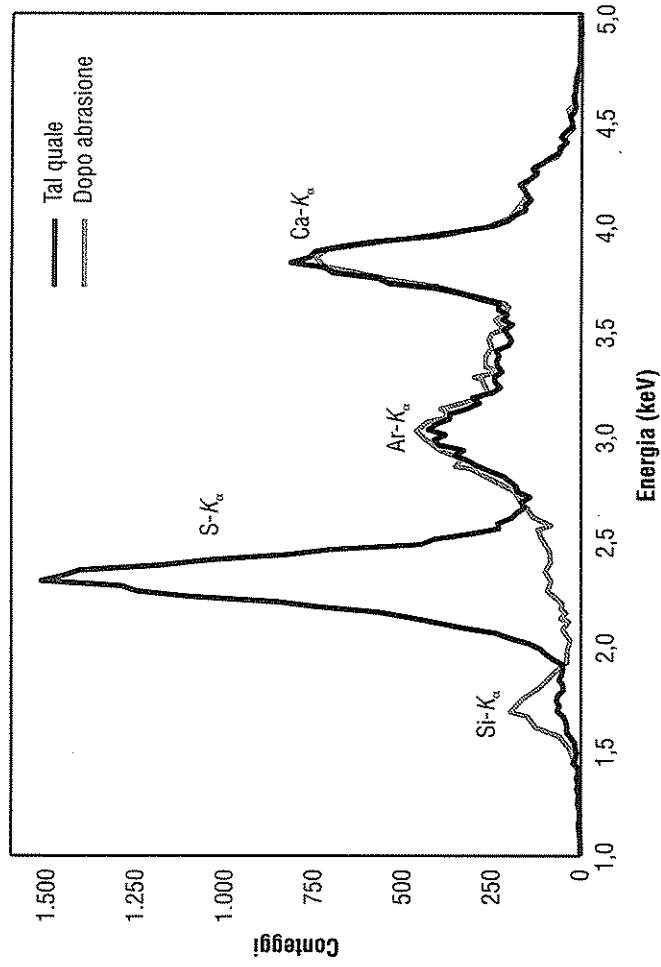


Figura 7.7 Foto di una misura su un affresco di Piero della Francesca



Figura 7.8 Spettro ottenuto nella Basilica di San Clemente a Roma



In Fig. 7.8 viene riportato uno spettro relativo a misure eseguite su alcuni affreschi nella scuola di Mitra nella Basilica Inferiore di San Clemente a Roma. Lo spettro riportato è relativo a uno stesso punto di misura, prima (curva continua) e dopo aver asportato la polvere che ricopriva l'affresco (curva tratteggiata).

Le risultanze sperimentali, in generale, hanno dimostrato che la presenza dei composti dello zolfo è confinata alla sola superficie con spessori dell'ordine di 10-20 μm o meno.

La stessa tecnica è stata impiegata per analizzare gli affreschi di Giotto della Cappella degli Scrovegni. In particolare sono state eseguite circa 500 misure su 250 aree diverse.

Gli scopi delle misure erano molteplici e, in ordine di importanza, sono di seguito elencati:

- accertare e determinare la presenza di zolfo sulla superficie degli affreschi;
- in caso di presenza di zolfo, stabilire se con opportuni trattamenti chimici esso diminuiva, o addirittura scompariva completamente;
- accertare e determinare l'eventuale presenza di cloro sulla superficie degli affreschi;
- stabilire la presenza e le aree di precedenti restauri;
- studiare la composizione chimica dei pigmenti impiegati da Giotto.

Le misure eseguite hanno permesso di poter affermare quanto segue.

1. Lo zolfo è stato individuato in tutte le aree analizzate della Cappella degli Scrovegni, a un livello di concentrazione variabile tra frazioni di percentuali e oltre il 10 per cento, a seconda dell'area analizzata e del colore sottostante allo strato di zolfo. Per esempio, sul colore azzurro (azzurrite) la quantità di zolfo si è rivelata assai inferiore che non nel caso di altri pigmenti in generale, e di pigmenti chiari in particolare. Questo può essere dovuto o a una minore «capacità» del colore azzurro di assorbire zolfo, oppure anche al fatto che lo zolfo si possa mescolare al lapislazzulo (che contiene rame) provocando un'attenuazione maggiore della radiazione X emessa dallo zolfo. La minore quantità di zolfo si è riscontrata in corrispondenza dell'azzurrite data a secco, mentre i valori più elevati sono stati riscontrati sulle aree bianche a base di carbonati di calcio.
2. Si è potuto verificare che un opportuno trattamento della superficie con impacchi a base di carta giapponese e carbonato di ammonio o di resina anionica era in grado di fare diminuire fortemente il contenuto di zolfo superficiale, e che la diminuzione era legata al tempo di trattamento (Fig. 7.9).
3. Il cloro non è stato trovato in alcuna area analizzata, tranne che in una sul soffitto.

Figura 7.9 Analisi EDXRF di punti di misura contigui applicando diversi trattamenti desolfatanti

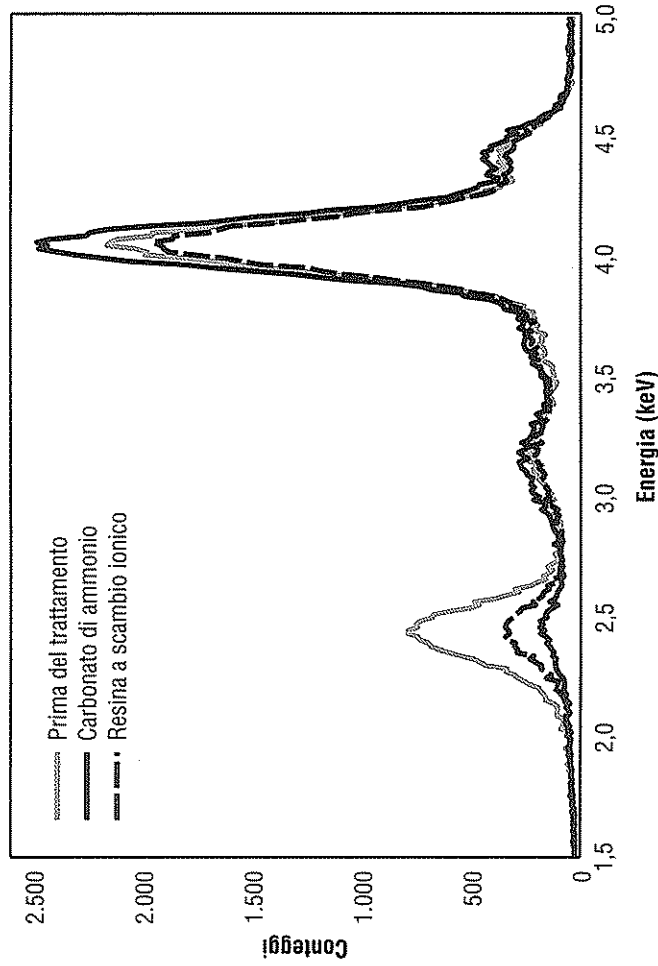


Tabella 7.3 Composizioni elementari dei principali colori usati

Colore	Informazioni ottenute dall'analisi degli spettri X
Rosso	Tutte le aree analizzate mostrano uno spettro X simile, caratterizzato dalla presenza di Ca e Fe. Nella parete rossa nella scena <i>Strage degli Innocenti</i> si nota la presenza di elevate quantità di ferro e tracce di mercurio.
Arancione	Le aree di questo colore mostrano anch'esse, come quelle rosse, la presenza di elevate quantità di Ca e Fe.
Giallo	Anche le aree con questo colore mostrano la presenza di elevati valori di Ca e di Fe.
Azzurro (azzurrite)	In queste zone, oltre al Ca e Fe è evidente il Cu. Nella scena <i>Fuga in Egitto</i> sono evidenti tracce di Pb.
Blu	Le aree di colore blu, o azzurro scuro, mostrano degli spettri X con piccole quantità di Ca, grandi quantità di Cu e medie quantità di Pb.
Viola scuro	Le aree di questo colore mostrano, dagli spettri X, la presenza di Ca e Fe.
Verde chiaro	Negli spettri X delle aree di questo colore si nota la presenza di elevate quantità di Ca, elevate quantità di Cu, e medie quantità di Fe. Il verde chiaro delle scene <i>Resurrezione di Lazzaro</i> e <i>Fuga in Egitto</i> è caratterizzato dall'assenza di Cu.
Verde	Nel colore verde si nota la presenza di Ca e Fe. Nei verdi della scena <i>Battesimo di Cristo</i> si osserva anche la presenza di Cu e Pb.
Verde scuro	In questo colore si nota la presenza di quantità rilevanti di Ca, Fe e Cu.

to, chiaramente manipolata in epoca precedente; si può quindi affermare che il cloro non è generalmente presente nell'affresco di Giotto e non si è depositato in tempi successivi.

4. Sono state identificate come zone di precedenti restauri quelle in cui sono stati trovati elementi quali il titanio.

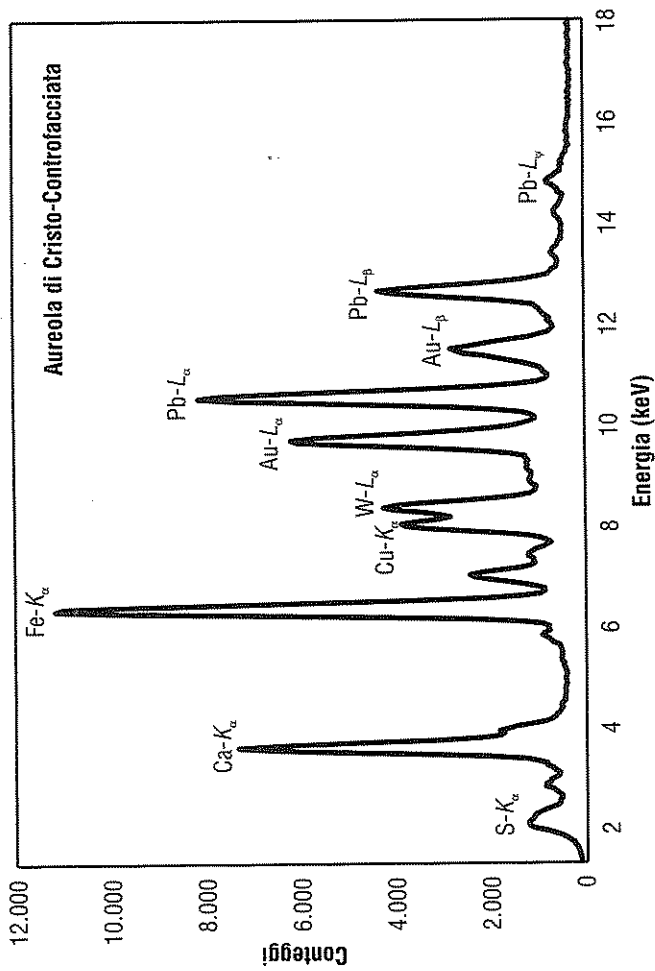
Le misure hanno permesso inoltre di studiare la composizione dei pigmenti impiegati da Giotto. Nella Tab. 7.3 sono indicate le composizioni elementari dei principali colori usati. È stata inoltre condotta un'indagine sistematica in circa 30 aureole, sia su quelle d'oro, sia su quelle che appaiono scure.

Nella Fig. 7.10 è riportato uno spettro esemplificativo di analisi di un'aureola (l'Aureola di Cristo nella controfacciata).

Dall'analisi degli spettri X e, in particolare, dai rapporti dei picchi si è potuto dedurre che Giotto ha realizzato le aureole in almeno tre modi diversi:

1. sopra l'intonaco dipingeva, quando richiesto, uno strato di azzurrite; sopra di

Figura 7.10 Spettro di fluorescenza di un'aureola (Aureola di Cristo nella controfacciata)



questo uno strato di biacca e un collante a base di rame, sul quale veniva applicata una lamina d'oro;

2. sopra l'intonaco dipingeva l'eventuale strato di azzurrite; sopra di questo applicava una lamina di stagno e, su uno strato di colla, la lamina d'oro;
3. sopra l'intonaco e l'azzurrite dipingeva uno strato di biacca e, sopra di questo, incollava una lamina di stagno. L'oro, in questo caso, non era evidenziato; era caduto oppure era sostituito, in origine, con un pigmento color oro, oppure con una lamina d'argento presente, allo stato attuale, solo a livello di tracce.

Dagli esempi riportati si evince come la tecnica EDXRF eseguita con sistemi portatili, sia, nel campo dello studio delle tecniche realizzative e del monitoraggio ambientale, una delle metodiche analitiche più interessanti.

I vantaggi offerti dai sistemi EDXRF portatili si possono riassumere nei seguenti punti.

1. non distruttività del campione analizzato e nessun pretrattamento del campione prima della misura;
2. buona sensibilità;
3. limitati tempi di misura (generalmente si lavora con tempi di 200 secondi per acquisizione);

4. capacità di analizzare più elementi contemporaneamente;
5. costo per singola analisi molto contenuto;
6. possibilità di analisi *in situ*.

Appendice. Emissione di Raggi X indotta da fotoni

Con riferimento alla Fig. 7.11, si consideri un campione piano costituito da un elemento a , colpito ortogonalmente da un fascio di fotoni di energia E_1 . Nello spessore δx , posto a una profondità x (misurata in g/cm^2), si avrà produzione di:

- fotoni di fluorescenza;
- fotoni Compton;
- fotoni diffusi elasticamente.

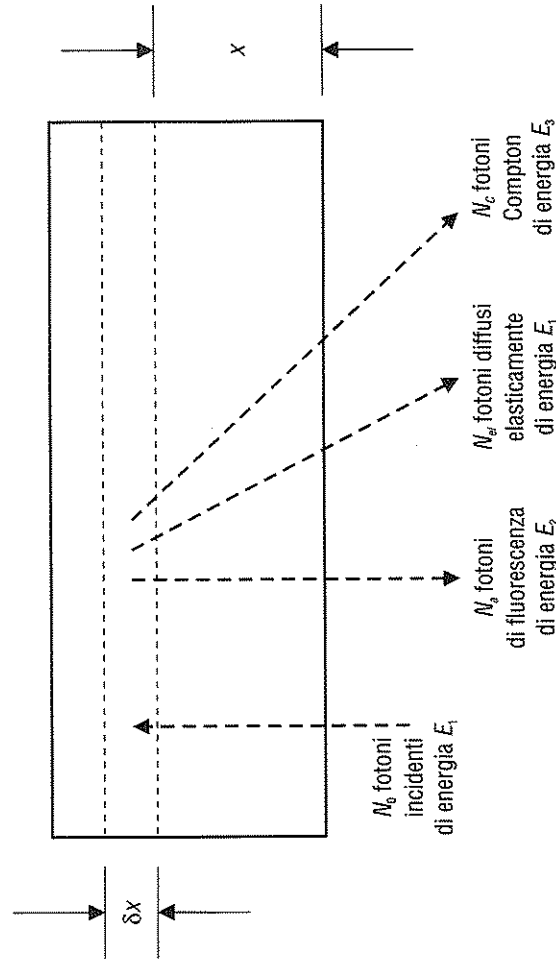
Il flusso di fotoni di fluorescenza ($\text{fot s}^{-1} \text{cm}^{-2}$) a 180° dal fascio incidente è dato dalla seguente relazione (Cesareo 1984; Castellano *et al.* 1996):

$$\delta N_a = N_0 k \mu_{ph,a} \omega_a (1 - \epsilon_a) \delta x e^{-\mu_1(E_1)x} e^{-\mu_2(E_2)x} \quad (1)$$

in cui:

N_0 indica il flusso di fotoni incidenti

Figura 7.11 Flusso di fotoni incidenti di energia E_1 , che produce in uno strato δx a una profondità x fotoni di fluorescenza, fotoni Compton e fotoni diffusi elasticamente



k rappresenta il fattore che tiene conto della geometria del sistema e dell'efficienza intrinseca del rivelatore per la radiazione di fluorescenza di energia E_2

ω_a è il rendimento di fluorescenza

ε_a è il salto di fluorescenza

μ_1 è il coefficiente di assorbimento di massa per l'energia E_1 (cm^2/g)

μ_2 è il coefficiente di assorbimento di massa per l'energia E_2 (cm^2/g)

$\mu_{ph,a}$ è la probabilità di un evento di fluorescenza per l'elemento a in corrispondenza del flusso incidente di energia E_1

m è la massa del campione per unità di superficie (g/cm^2)

Per un elemento a , presente in concentrazione c_a (percentuale in peso) in una matrice costituita da n elementi, il flusso di fotoni di fluorescenza è dato da:

$$N_a = N_0 k \omega_a \mu_{ph,a} (1 - \varepsilon_a) c_a C m \quad \text{fot/s} \quad (2)$$

dove:

$$C = \frac{1 - e^{-m[\mu_1(E_1) + \mu_1(E_2)]}}{[\mu_1(E_1) + \mu_1(E_2)] m}$$

Degli effetti di assorbimento di radiazione da parte della matrice si tiene conto nel coefficiente totale di attenuazione μ , che si ottiene sommando i contributi di assorbimento degli n elementi presenti nella matrice:

$$\mu_1(E_1) + \mu_1(E_2) = \sum_1^n [\mu_1(E_1) + \mu_1(E_2)] c_i$$

dove l' i -esimo elemento della matrice ha concentrazione c_i e coefficienti di attenuazione $\mu_i(E_1)$ e $\mu_i(E_2)$ rispettivamente in corrispondenza del fascio incidente e uscente.

I flussi di fotoni diffusi elasticamente e per effetto Compton sono dati rispettivamente dalle relazioni (3) e (4):

$$N_{el} = \frac{N_0 k \mu_{el}}{2 \mu_1(E_1)} (1 - e^{-2\mu_1(E_1)m}) \quad \text{fot/s} \quad (3)$$

$$N_C = \frac{N_0 k \mu_C}{\mu_1(E_1) + \mu_1(E_3)} (1 - e^{-[\mu_1(E_1) + \mu_1(E_3)]m}) \quad \text{fot/s} \quad (4)$$

Nelle analisi di un qualsivoglia campione, si distinguono due casi limite legati allo spessore del campione.

1. Campione di spessore infinito

In pratica questa condizione si verifica quando

$$m[\mu_1(E_1) + \mu_1(E_2)] \gg 1$$

In questo caso le equazioni 2, 3 e 4 si semplificano nelle seguenti:

$$N_a = \frac{N_0 k \omega_a \mu_{ph,a} (1 - \varepsilon_a) c_a}{[\mu_1(E_1) + \mu_1(E_2)]} \quad \text{fot/s} \quad (2.a)$$

$$N_{el} = \frac{N_0 k \mu_{el}}{2 \mu_1(E_1)} \quad \text{fot/s} \quad (3.a)$$

$$N_C = \frac{N_0 k \mu_C}{\mu_1(E_1) + \mu_1(E_3)} \quad \text{fot/s} \quad (4.a)$$

Analisi di leghe metalliche, materiali lapidei e analisi di affreschi rappresentano esempi reali di campioni di spessore infinito.

2. Campione di spessore infinitamente sottile

In pratica questa condizione si verifica quando:

$$m[\mu_1(E_1) + \mu_1(E_2)] \ll 1$$

Anche in questo caso le equazioni 2, 3 e 4 si semplificano nella forma:

$$N_a = N_0 k \omega_a \mu_{ph,a} (1 - \varepsilon_a) c_a m_a, \quad m_a = m c_a \quad \text{fot/s} \quad (2.b)$$

$$N_{el} = N_0 k \mu_{el} m \quad \text{fot/s} \quad (3.b)$$

$$N_C = N_0 k \mu_C m \quad \text{fot/s} \quad (4.b)$$

Un caso particolarmente importante di campioni sottili si realizza depositando una soluzione su filtro (Cesareo, Castellano e Mendoza Cuevas 1998).

In entrambi i casi per aumentare il numero di fotoni di fluorescenza N_a prodotti da un dato elemento a è necessario aumentare N_0 e/o $\mu_{ph,a}$. Il primo è legato alla geometria e ottica del sistema e alle condizioni operative imposte alla sorgente eccitatrice. In generale un aumento della corrente del tubo produce un aumento di N_0 . Valori eccessivamente alti di N_0 portano a un abbassamento del rapporto segnale-rumore con conseguente peggioramento della statistica di conteggio. N_0 va quindi scelto cercando di ottimizzare il rapporto segnale-rumore con tempi di analisi contenuti.

Per aumentare $\mu_{ph,a}$ si impiegano radiazioni eccitatrici di energia quanto più possibile vicina (maggiore) all'energia di soglia di fluorescenza dell'elemento a .

La scelta di un'appropriata riga eccitatrice può essere determinante sulla precisione dei risultati finali.

Come radiazioni eccitatrici si possono utilizzare sorgenti radioisotopiche, radiazione di sincrotrone, radiazioni di *Bremsstrahlung* ottenuta da tubi a raggi X.

Parte quarta

Tecniche diagnostiche

Bibliografia

- Buccolieri G., Castellano A., Cesareo R., Marabelli M., «A portable apparatus for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of sulfur and chlorine in frescoes and stone monuments», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 155, 1999.
- Castellano A. *et alii*, «Portable systems for energy dispersive X-ray fluorescence analysis of works of art», *Trace and Microprobe techniques*, 14 (4), 1996.
- Castellano A., Cesareo R., «A portable instrument for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of sulphur», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 129, 1997.
- Castellano A., Dell'Atti A., Cesareo R., Buccolieri G., «Una nuova apparecchiatura portatile per l'analisi quantitativa di elementi leggeri mediante fluorescenza a Raggi X. Applicazioni ai beni culturali», *Atti del IV Convegno Nazionale di Chimica Ambientale*, Mantova 17-20 giugno 1998.
- Castellano A., Dell'Atti A., Buccolieri G., Cesareo R., «*In-situ* EDXRF analysis of stone degradation of the altars of Santa Croce church in Lecce», *6th International Conference on Non-Destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage*, Roma 17-20 maggio 1999.
- Cesareo R., Castellano A., Mendoza Cuevas A., «Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis of Thin and Intermediate Environmental Samples», *X-Ray Spectrometry*, vol. 27, 1998.
- Cesareo R., Castellano A., Gigante G.E., voce «Portable Systems for Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence», in Robert A. Meyers, *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*, New York, Elsevier, 2000.
- Cesareo R., *Tecniche nucleari di analisi in medicina*, Roma, La Goliardica-Editrice Universitaria di Roma, 1984.
- Cesareo R., Cappio C., Stara G., Castellano A., Buccolieri G., Marabelli M., Giognoli A.M., Gorghinian A., Gigante G., «A portable EDXRF apparatus for the analysis of sulphur and chlorine in frescoes and stony monuments», *Journal of Trace & Microprobe Techniques*, 18 (1), 2000.
- Johns H.E., *The physics of radiology*, Thomas, 1980.