

*Indagini
Non Distruttive*

Analisi di Fluorescenza a Raggi X
(XRF)



Astrik Gorghinian

FASI DELL'INDAGINE

- **Ispezione:** per esempio per mezzo di radiazione elettromagnetica
- **Valutazione:** comparazione con un modello



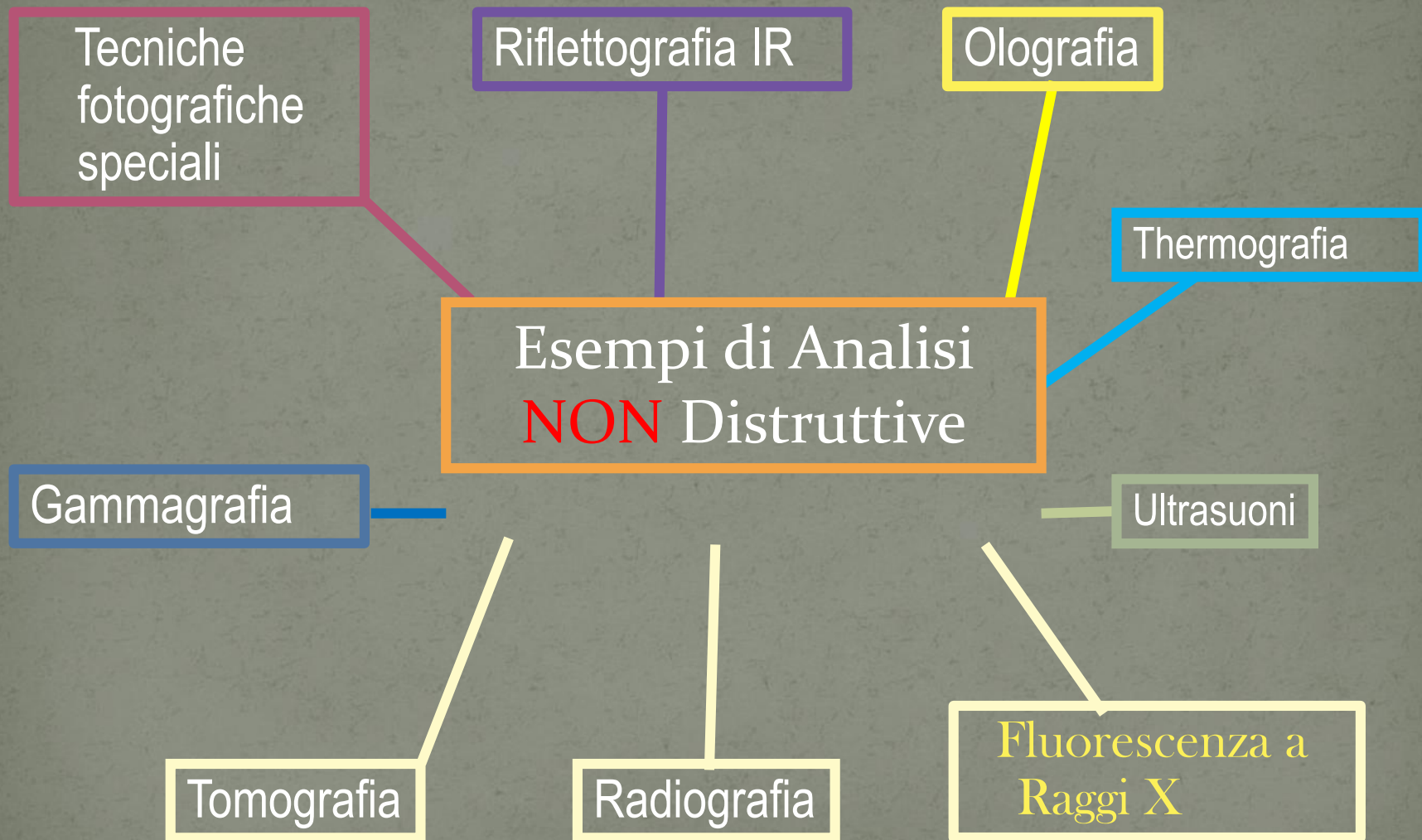
Diagnostica: metodi d'ispezione

➤ NON DISTRUTTIVO

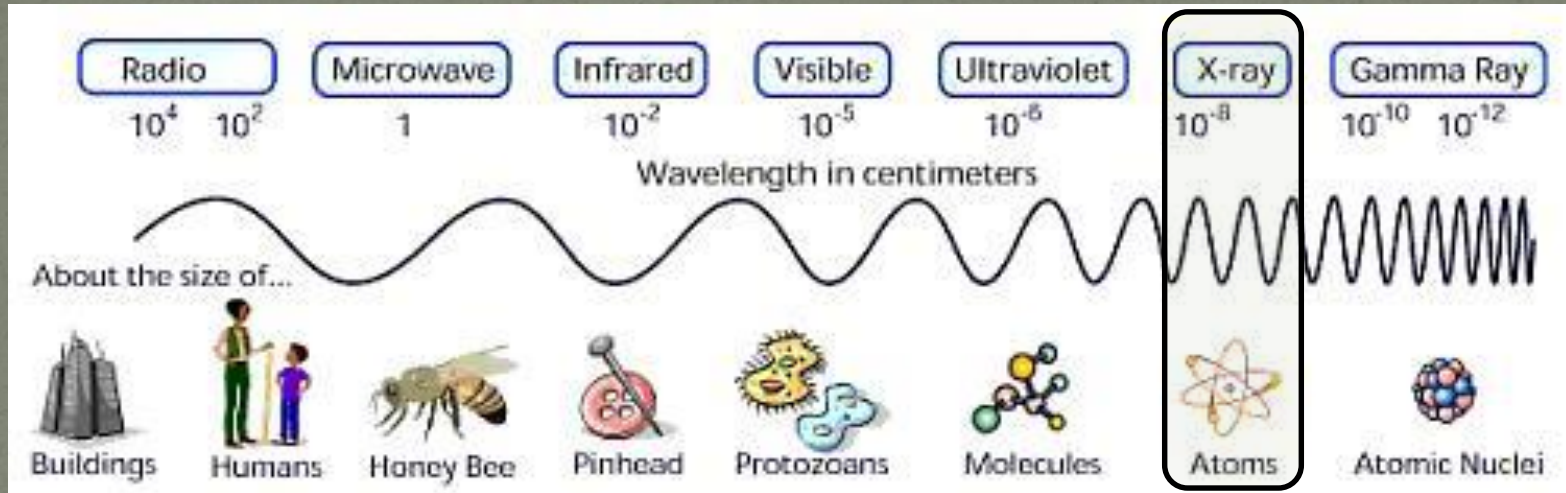
Analisi *che non comporta*
ALCUNA alterazione
dell'oggetto

➤ NON INVASIVO

Analisi condotta su un
campione
rappresentativo, i prelievi
sono dell'ordine del
micro grammo



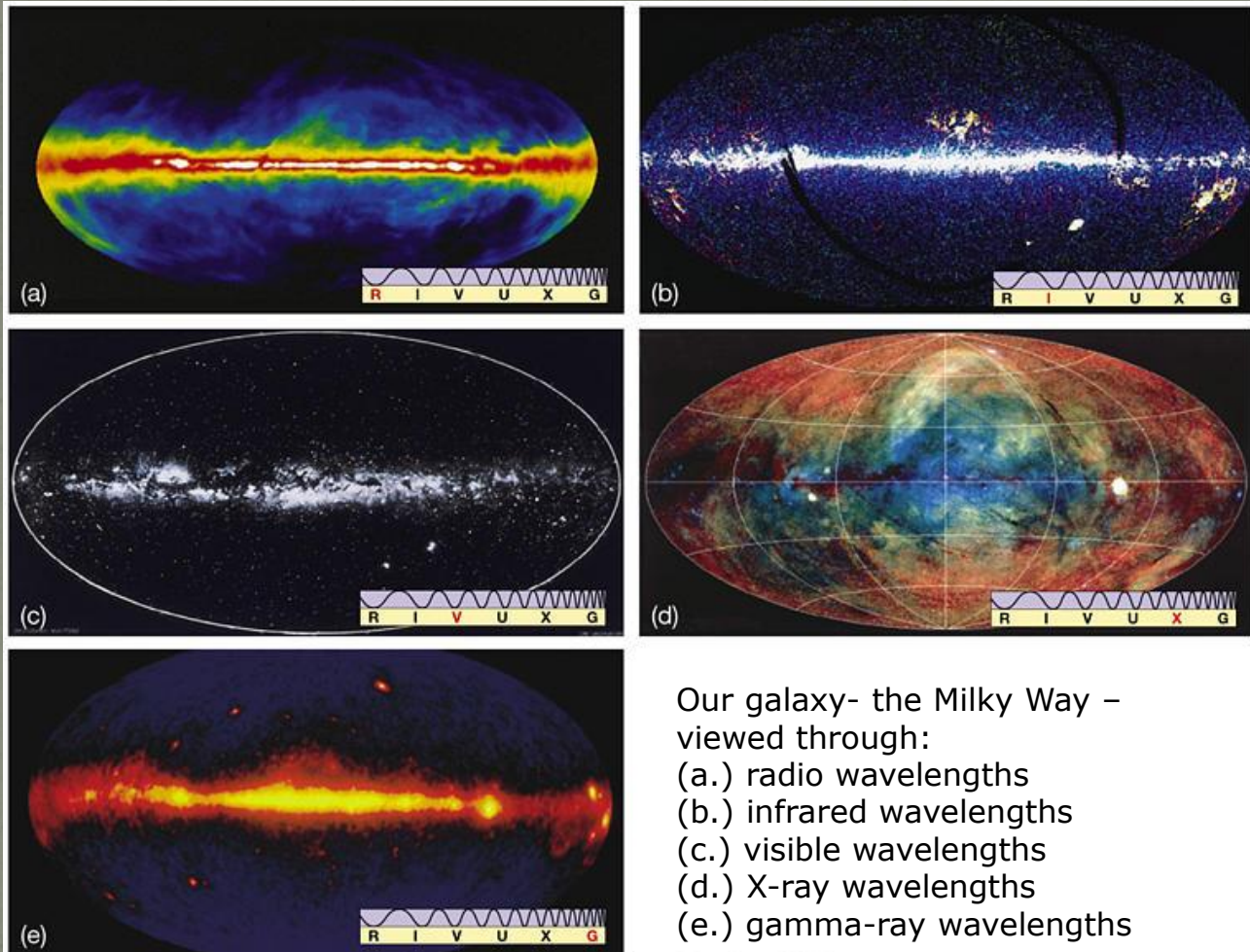
Spettro Elettromagnetico



Region	Wavelength (Angstroms)	Wavelength (centimeters)	Frequency (Hz)	Energy (eV)
Radio	> 10 ⁹	> 10	< 3 x 10 ⁹	< 10 ⁻⁵
Microwave	10 ⁹ - 10 ⁶	10 - 0.01	3 x 10 ⁹ - 3 x 10 ¹²	10 ⁻⁵ - 0.01
Infrared	10 ⁶ - 7000	0.01 - 7 x 10 ⁻⁵	3 x 10 ¹² - 4.3 x 10 ¹⁴	0.01 - 2
Visible	7000 - 4000	7 x 10 ⁻⁵ - 4 x 10 ⁻⁵	4.3 x 10 ¹⁴ - 7.5 x 10 ¹⁴	2 - 3
Ultraviolet	4000 - 10	4 x 10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁷	7.5 x 10 ¹⁴ - 3 x 10 ¹⁷	3 - 10 ³
X-Rays	10 - 0.1	10 ⁻⁷ - 10 ⁻⁹	3 x 10 ¹⁷ - 3 x 10 ¹⁹	10 ³ - 10 ⁵
Gamma Rays	< 0.1	< 10 ⁻⁹	> 3 x 10 ¹⁹	> 10 ⁵

Pluri-lunghezze d'onda **La Via Lattea**

<https://kaiserscience.wordpress.com/physics/electromagnetism/light-is-an-em-field/>



Our galaxy- the Milky Way –
viewed through:
(a.) radio wavelengths
(b.) infrared wavelengths
(c.) visible wavelengths
(d.) X-ray wavelengths
(e.) gamma-ray wavelengths

Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

X-Rays applied to Cultural Heritage Artworks

NON Destructive Diagnostics

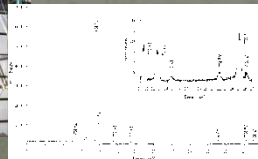
Radiography



Tomography

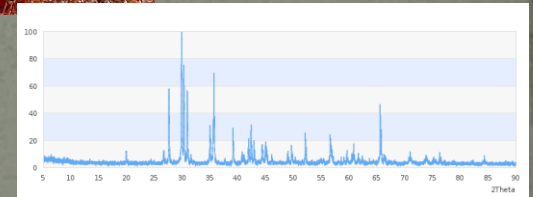


X-Ray Fluorescence

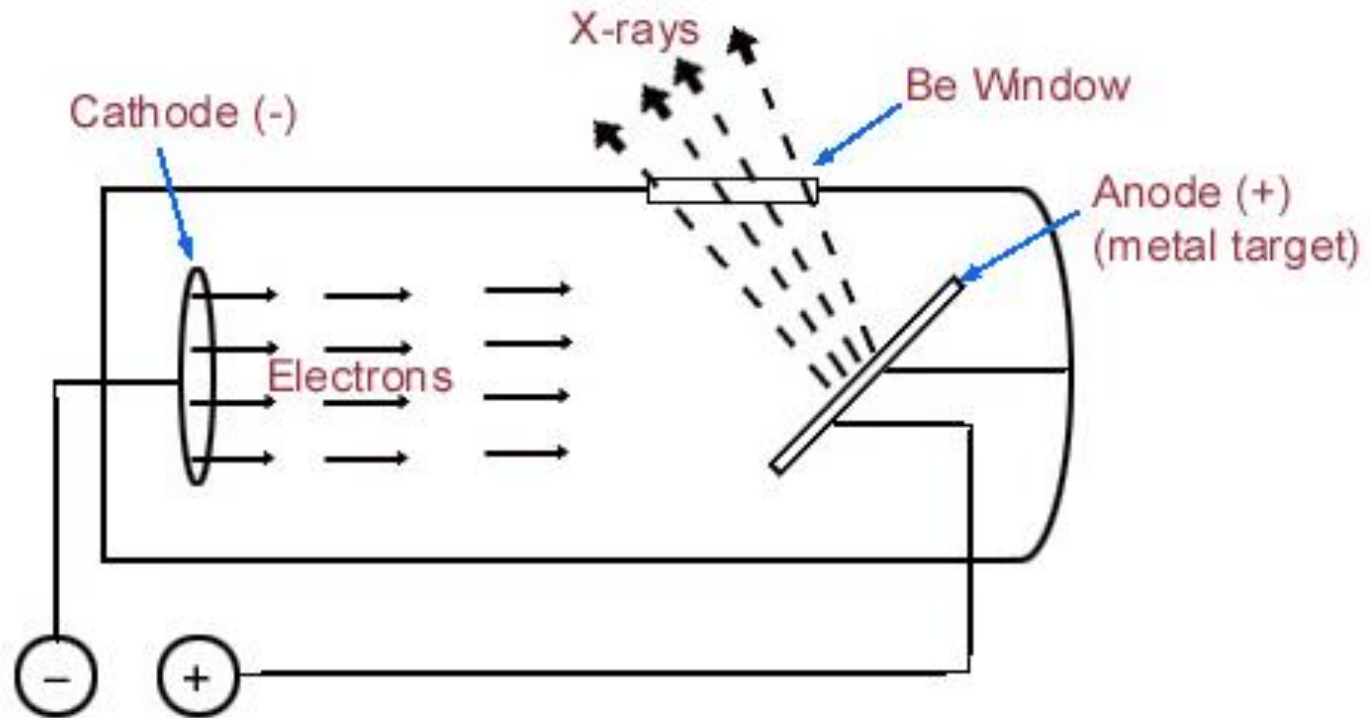


NON Invasive Diagnostics

Diffraction



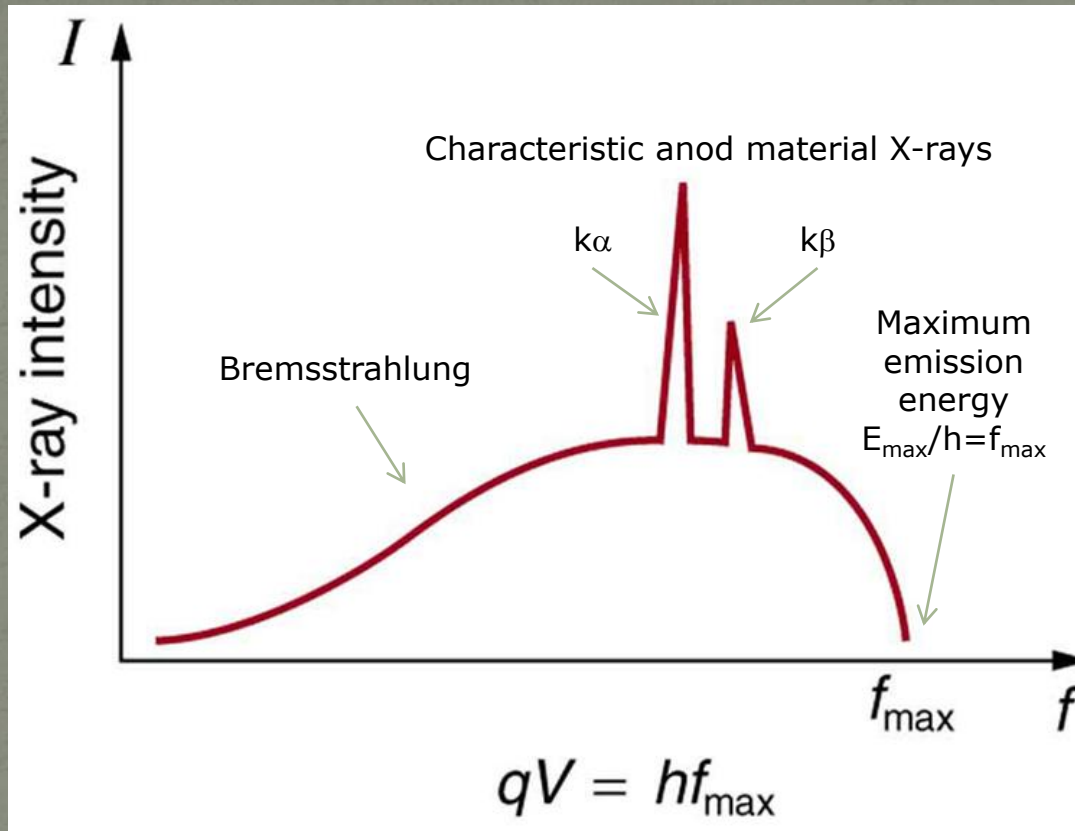
Schema di un tubo a raggi X



voltage 1-60 kV

Current: some hundreds of μA

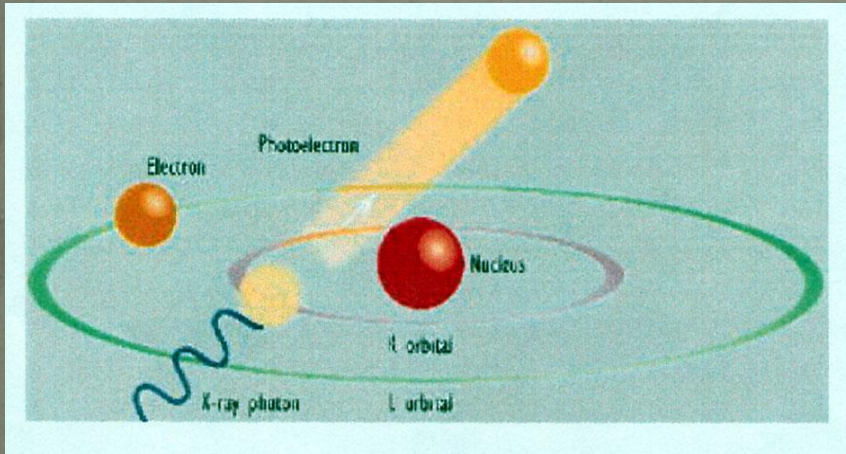
Spettro di un tubo a raggi X



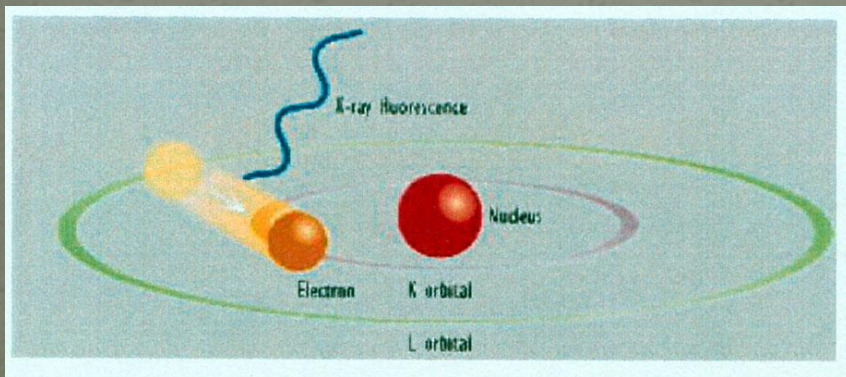
Spettro ottenuto quando elettroni energetici colpiscono un materiale.
La parte continua dello spettro corrisponde all'emissione detta di bremsstrahlung,
mentre i picchi corrispondono alle linee caratteristiche del materiale dell'anodo.
Entrambi sono processi atomici che producono fotoni energetici noti come raggi X.

FLUORESCENZA A Raggi X

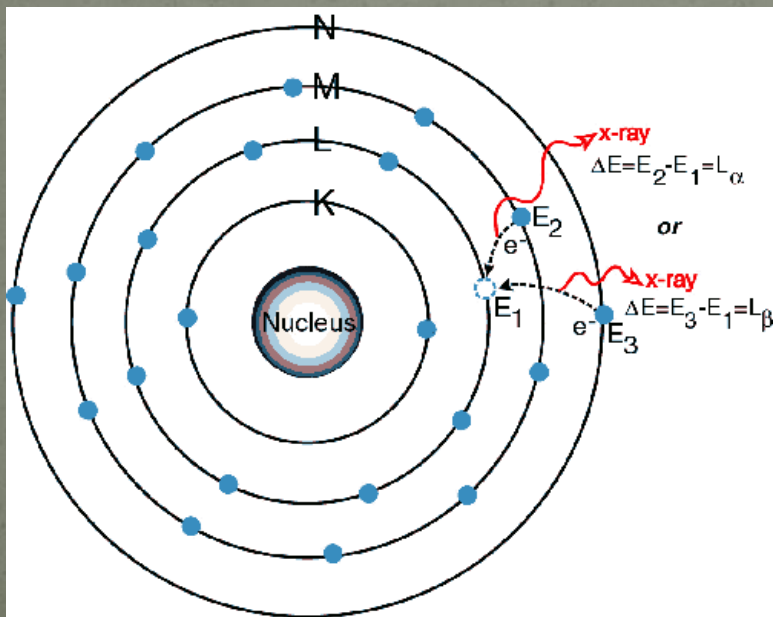
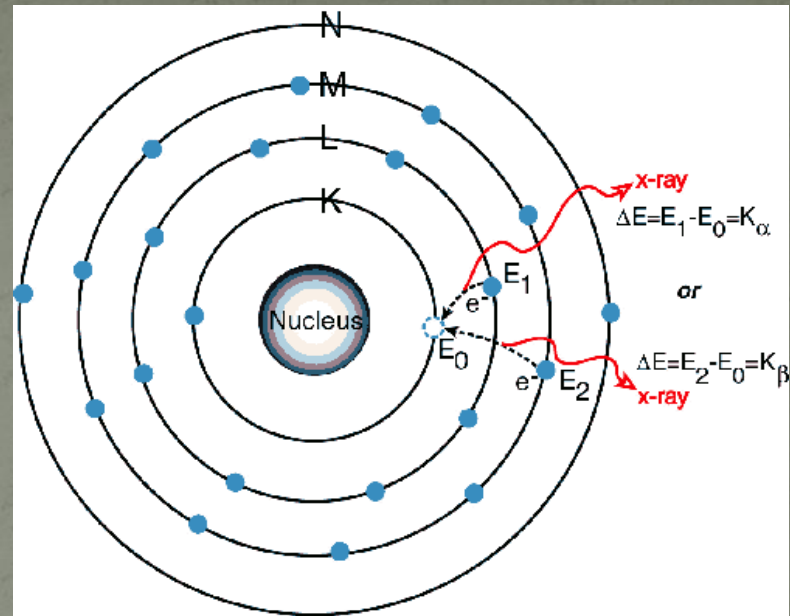
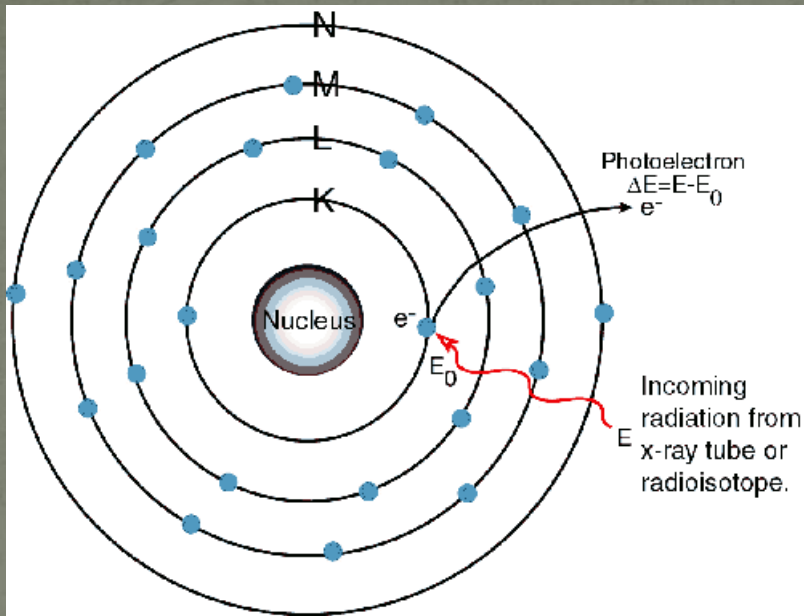
(XRF)



Un fascio di RX che investe un campione, trasferisce una parte della sua energia agli e^- delle orbite più interne in quantità note e caratteristiche dell'atomo a cui appartengono, producendo l'espulsione di un e^- (effetto fotoelettrico)



Nell'atomo eccitato si induce una transizione elettronica con conseguente emissione di radiazione RX di energia ed intensità legate all'**abbondanza** ed al **tipo** di **elemento** presente nel campione investito.



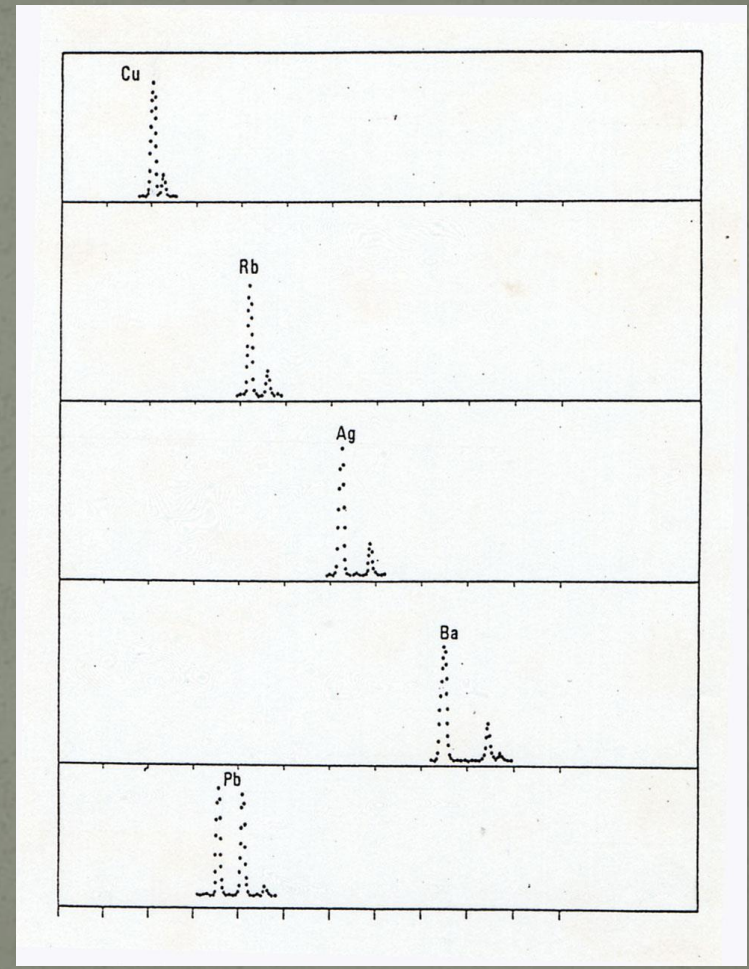
Z	kα keV	kβ keV	Lα keV	Lβ keV
Cu	8.04	8.90	0.93	0.95
Ag	22.01	24.94	2.98	3.15
Pb	74.22	84.92	10.55	12.61

Spettro XRF

Il risultato dell'indagine è un grafico noto come **Spettro XRF**: in questo diagramma il **numero** dei fotoni caratteristici Raggi X emessi dall'elemento sono riportati in funzione dell'**energia**.

Fotoni emessi (Conteggi)

Z	k α keV	k β keV	L α keV	L β keV
Cu	8.04	8.90	0.93	0.95
Ag	22.01	24.94	2.98	3.15
Pb	74.22	84.92	10.55	12.61

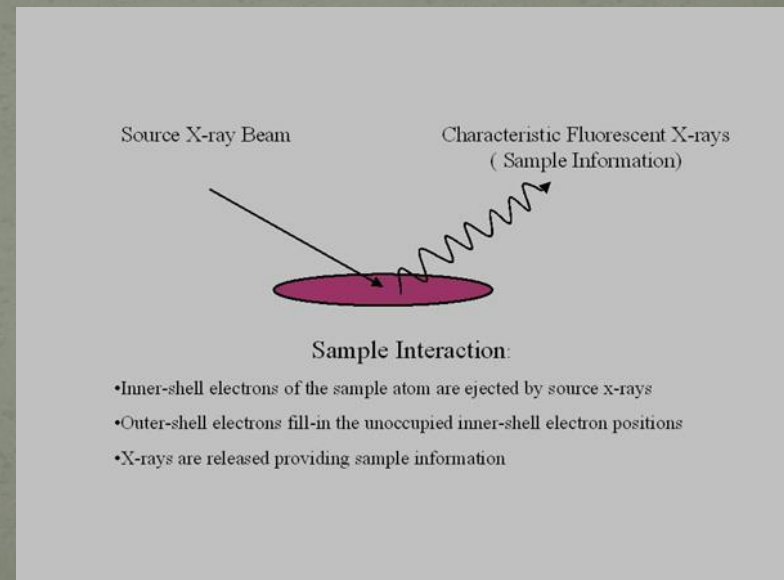


XRF

Energia dei fotoni (keV)

Misure XRF

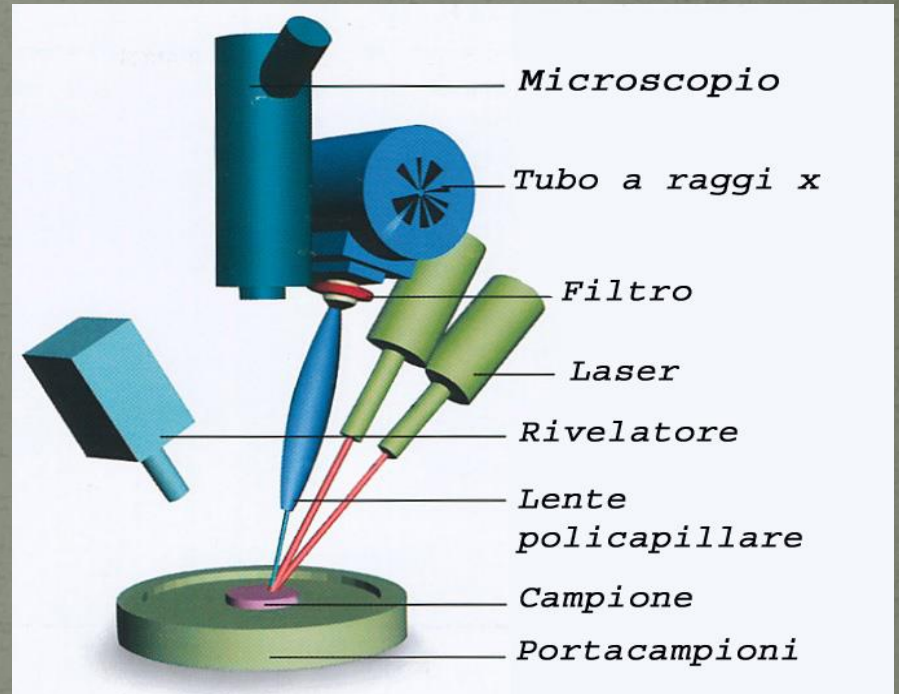
- Le misure sono eseguite in tempi brevi (qualche centinaio di secondi)
- Le informazioni sono relative ad **uno strato superficiale** del campione (da frazioni di qualche mm per i metalli a qualche cm per i legni)
- L' **area** investigata ha le stesse dimensioni dello "spot" del fascio :a seconda dell'esigenze, questo parametro può essere ridotto da **qualche cm²** a **frazioni di mm²**.



Spettrometro XRF ai LNF



Unisantis XMF 104



Geometria della misura

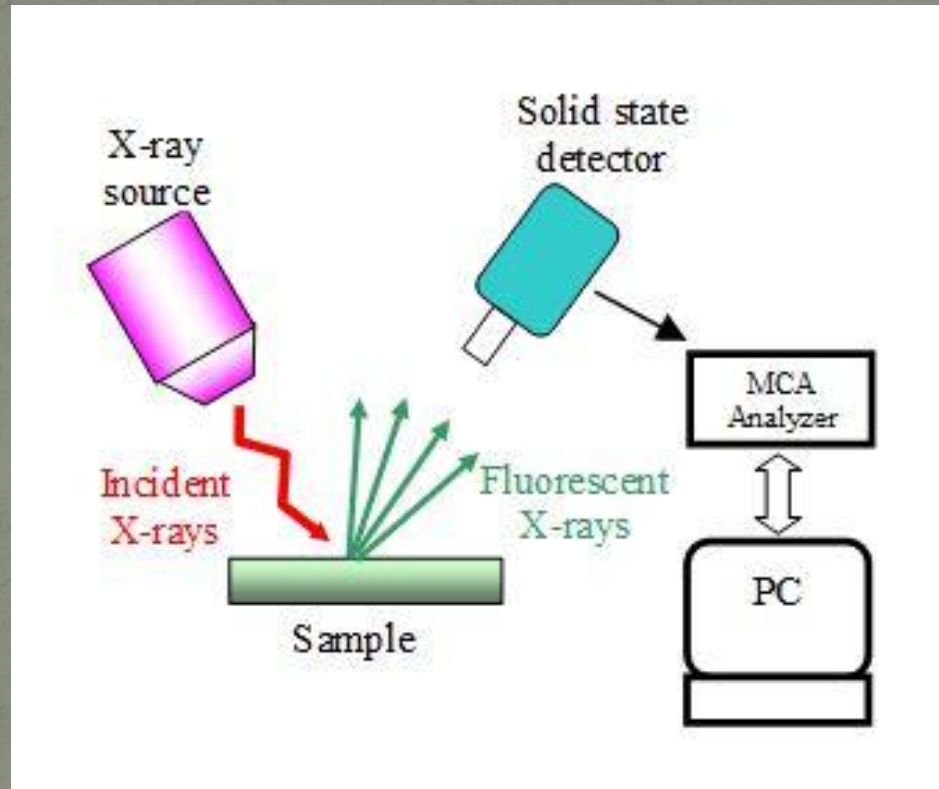
Informazioni (XRF)

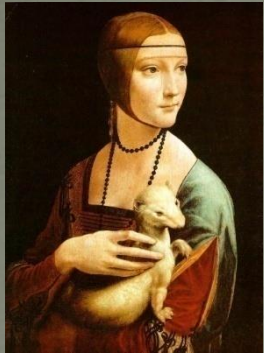
- Identificazione Qualitative degli elementi chimici presenti nel campione con peso percentuale < qualche per cento
- Determinazione Quantitative degli elementi chimici presenti nel campione \pm qualche percentuale d'errore

Apparato strumentale

- Tubo a Raggi X (energia ≤ 60 keV)
- Campione
- Rivelatore a semiconduzione Si(Pin) raffreddato Peltier
- Amplificatore di segnale
- Analizzatore multicanale MCA (convertitore analogico/digitale)
- Sistema di acquisizione ed elaborazione dati

Apparato sperimentale





Dipinti



Metalli



Ceramica

Applicazione XRF

Pietre e gemme



Smalti e vetri

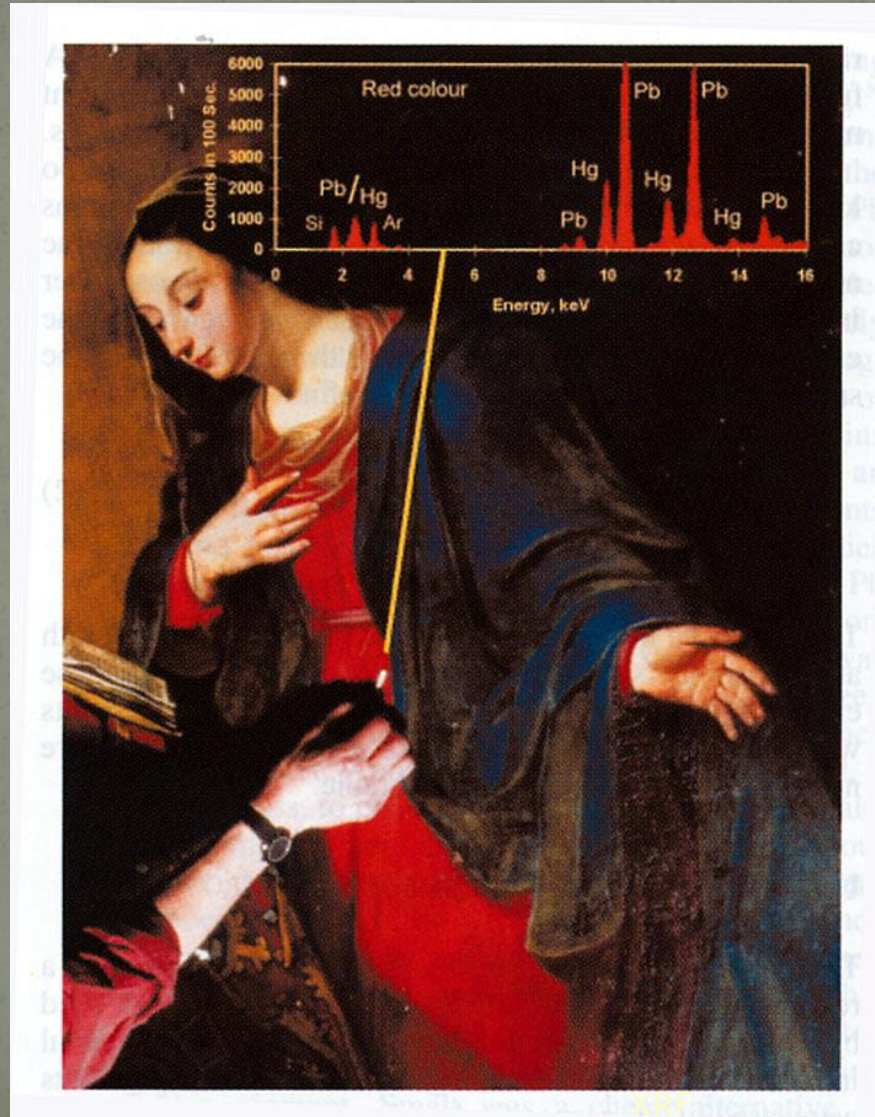


XRF dipinti

*Analisi
Qualitativa*

Vermilione:
Cinabaro HgS

Biacca:
imprimitura

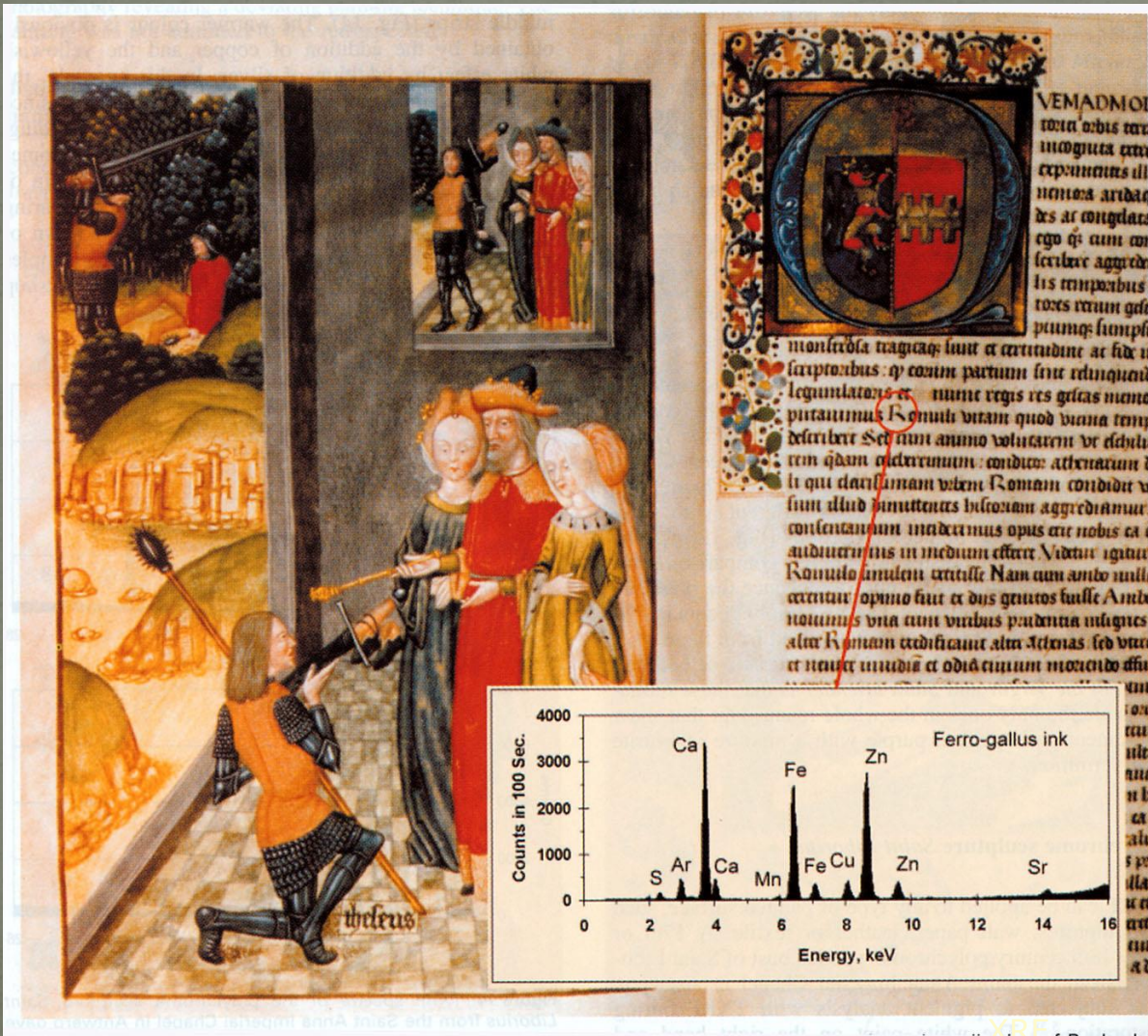


Van den Heuvel
Annunciazione
Saint Nicholas
Church , Ghent

XRF inchiostro

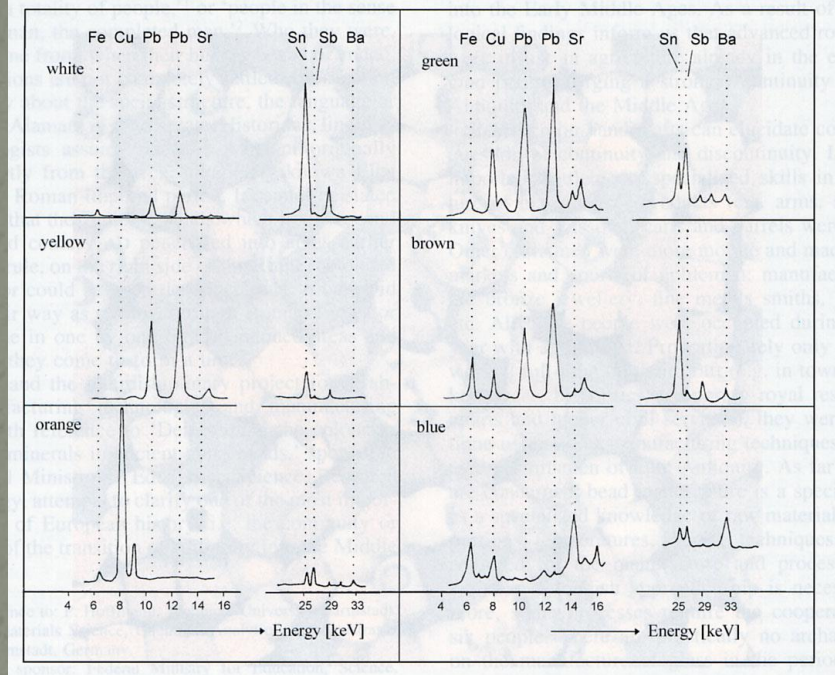
Collezione
Raffaello de
Mercatellis

Manoscritto n.109
Libreria Universitaria,
Ghent



Analisi Qualitativa
Inchiostro Ferro-gallio
Sali di Fe+Zn in acido
gallico

XRF VETRO



perline
Tombe Merovinge

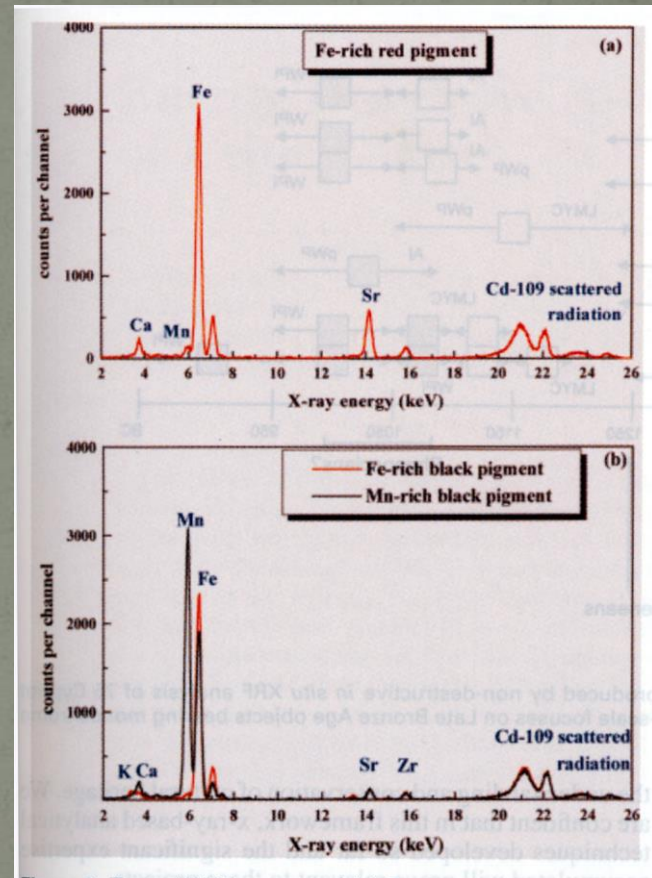
Analisi Qualitativa
Elements cromofori

XRF

XRF terracotta



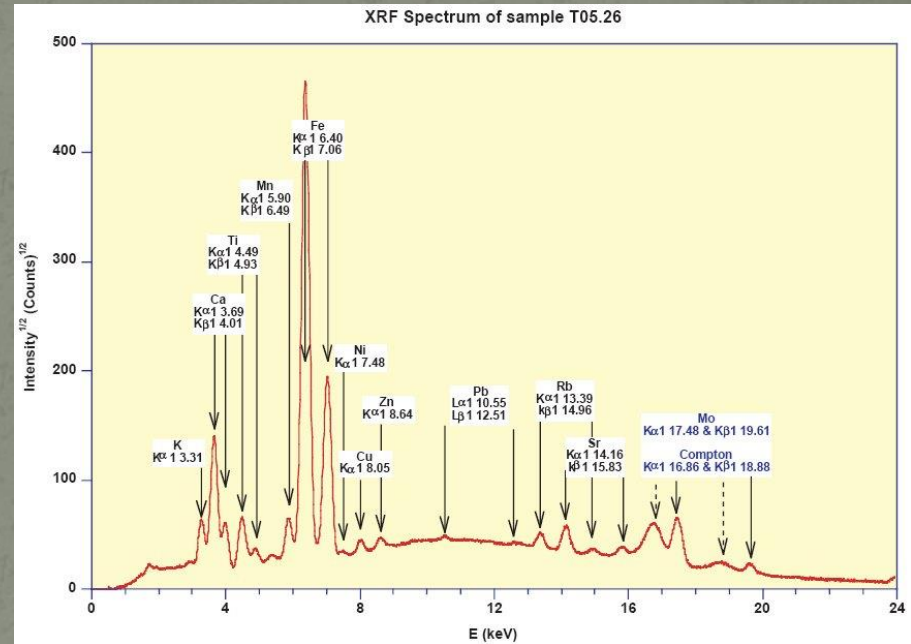
Terracotta ciproarcaica
Museo di Nicosia



XRF ceramica



Ceramica a vernice nera
Lavinium (Pratica di Mare)

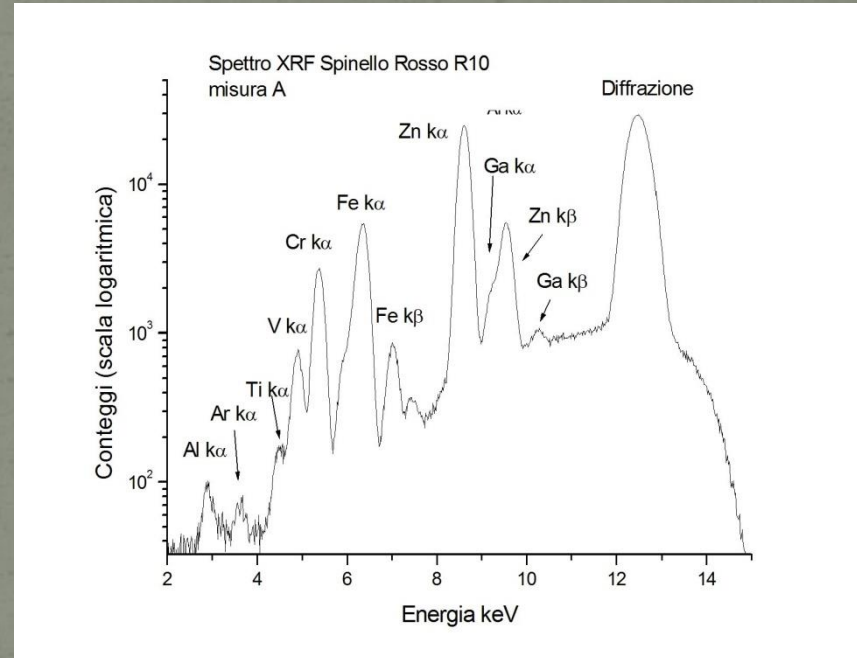


Analisi Quantitativa
Determinazione della concentrazione degli elementi

XRF gemme



Spinello
rosso
 $MgAl_2O_4$



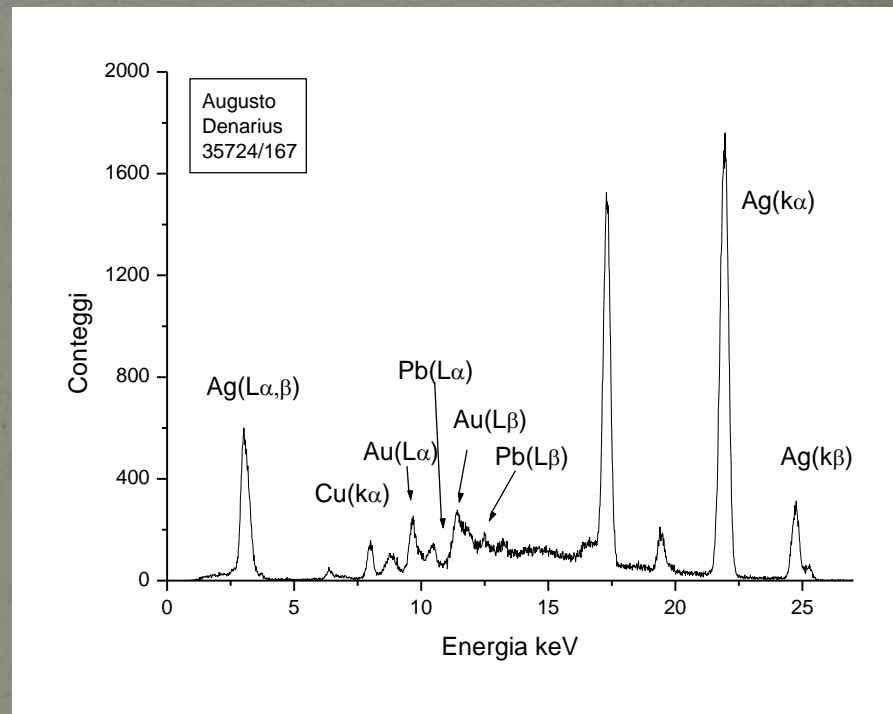
Analisi Quantitativa
Determinazione degli elementi in tracce

XRF metalli : monete

Denarius
Brundisium/Roma
29-27 BC
35724/167 – 3.67 g



Museo Archeologico Nazionale di Firenze
Monetiere



*Analisi Quantitativa
della lega*

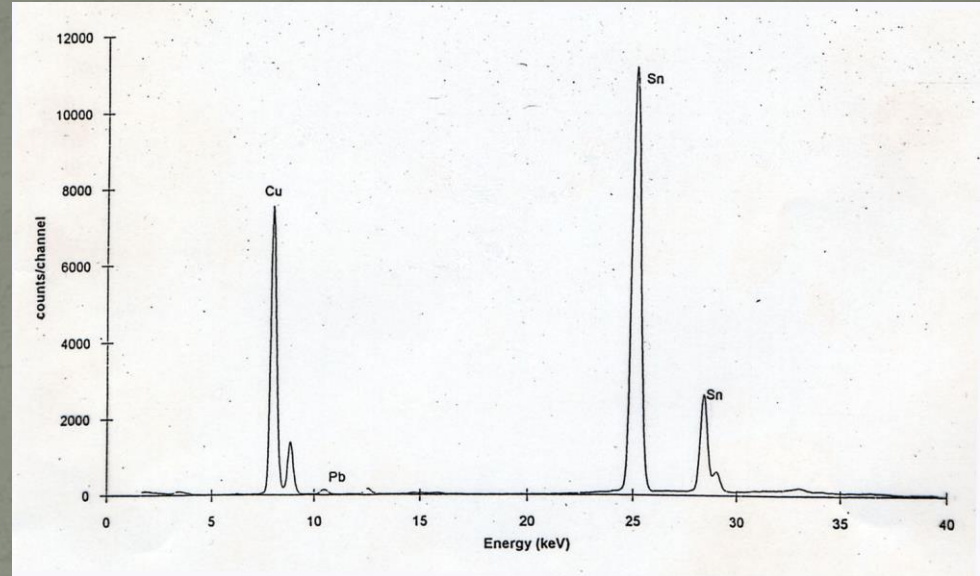
XRF metalli: statue

Leghe di diversa composizione

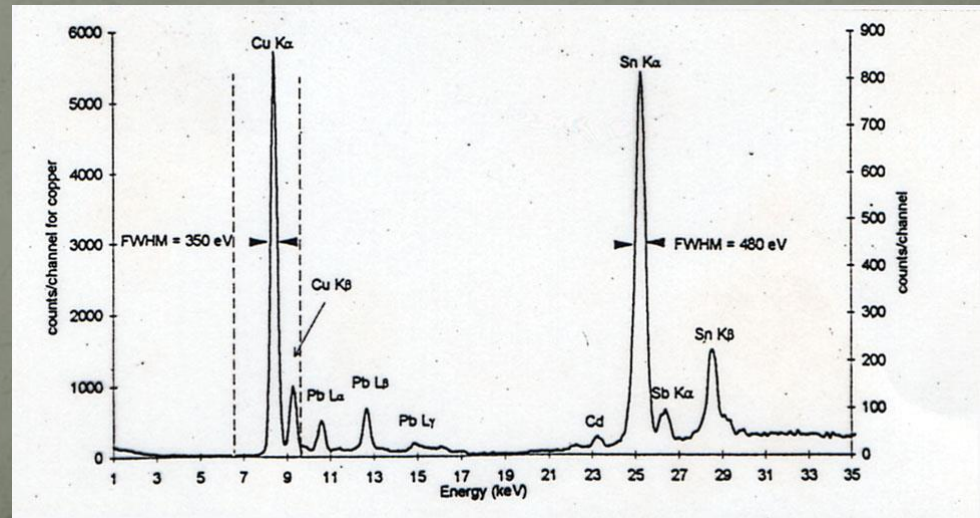
Analisi Quantitativa
della lega

Spettro tipico di un
bronzo nuragico

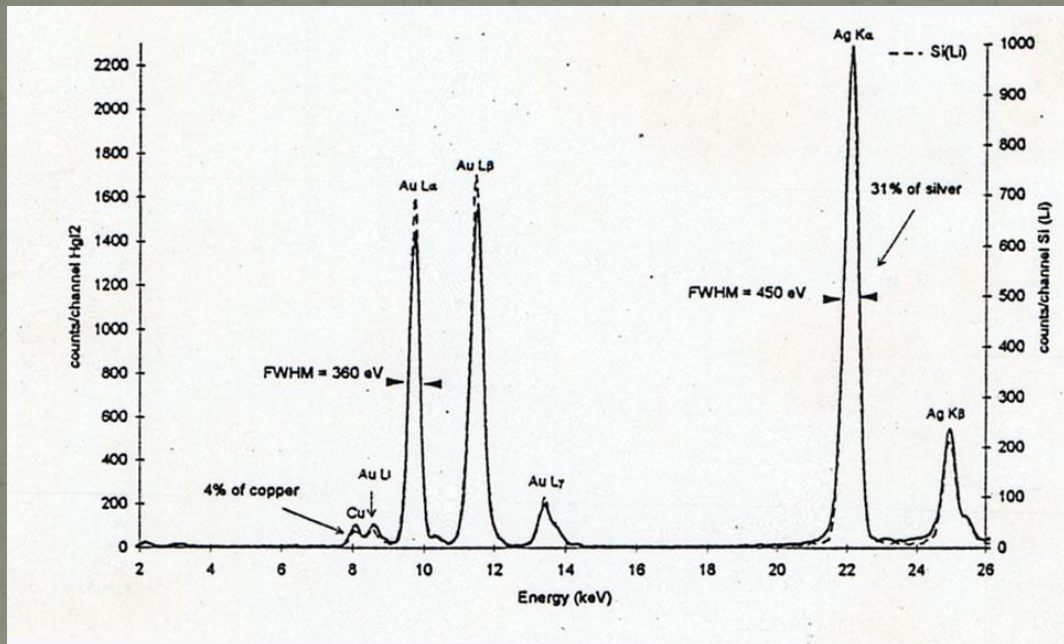
(Pb <1%)



Spettro di un oggetto
di bronzo rinvenuto
nell'Isola di Vivara
(Na)



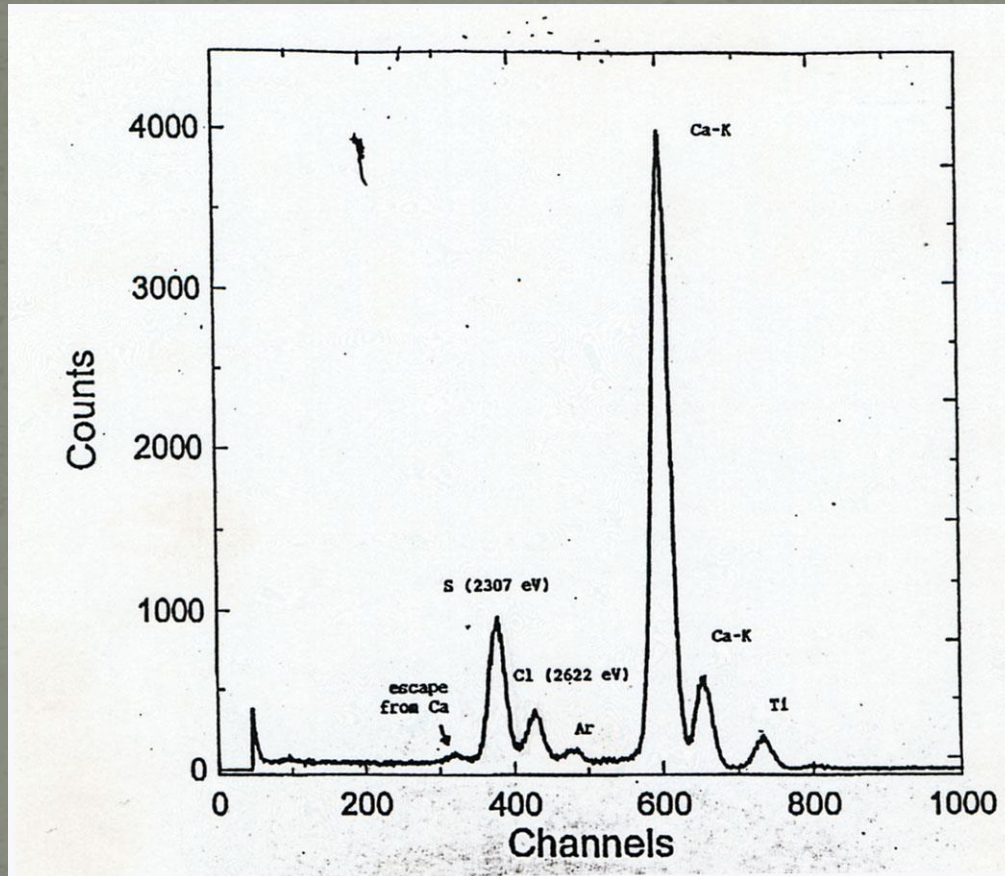
XRF metalli: gioielli



*Analisi Qualitativa
della lega*

gioielli etruschi (Collezione Castellani)
Museo Nazionale di Villa Giulia

XRF inquinamento: affreschi



Analisi Qualitativa

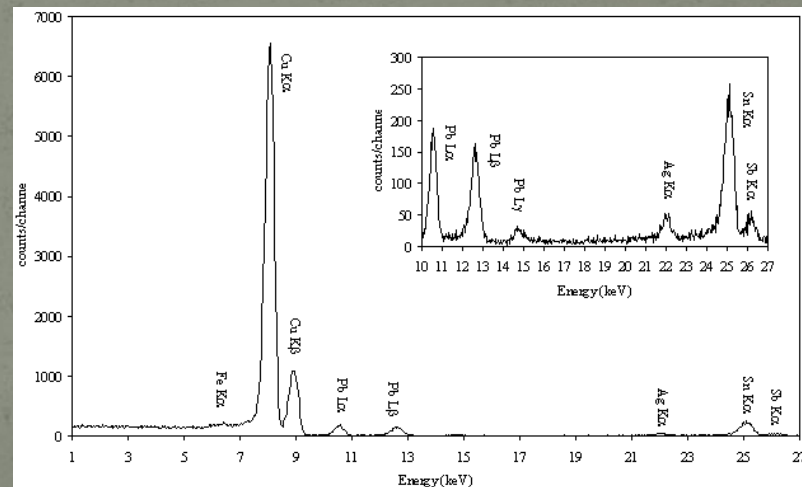
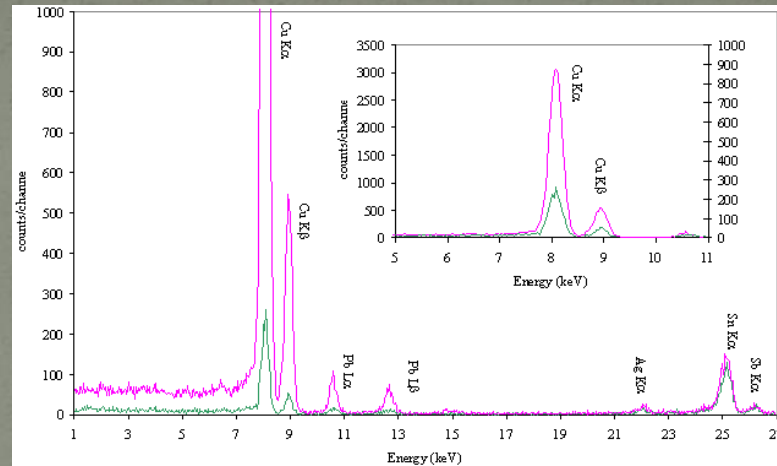
Studio della
deposizione di S e
Cl su affreschi,
Causati
dall'inquinamento
atmosferico

Rivelazioni fino a
0.1% di S o Cl

XRF corrosione e patina: bronzi



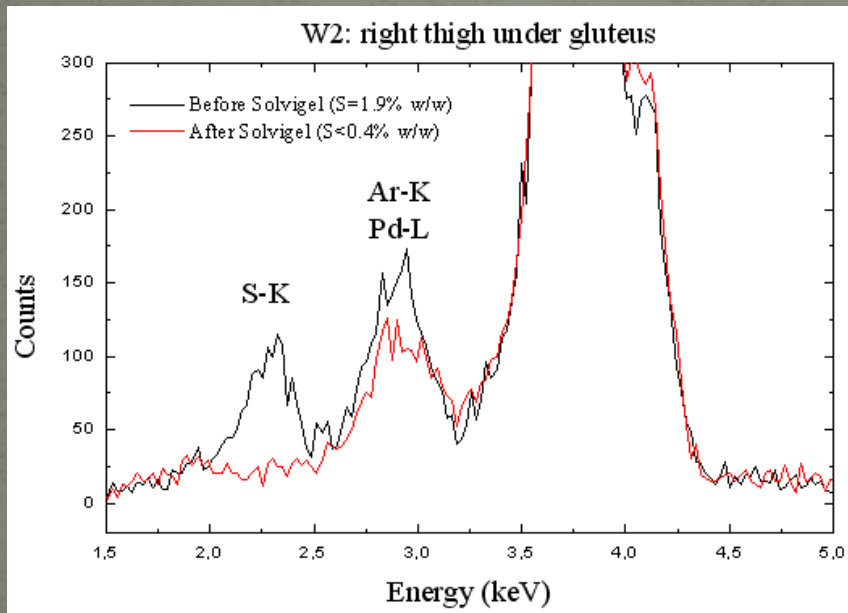
Cellini – *Perseus*
Piazza della Signoria, Firenze



Analisi Qualitativa
Studio di Patine

XRF restauro/conservazione: marmo

Efficienza dei solventi a rimuovere lo zolfo



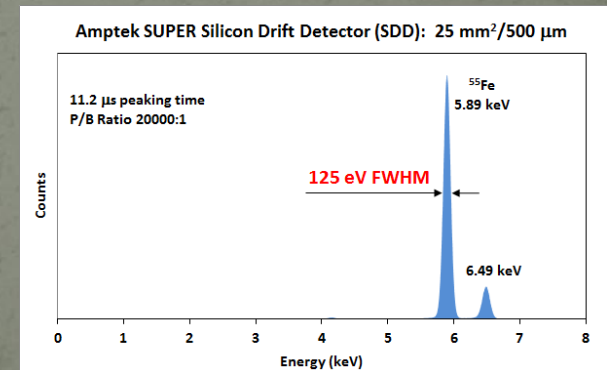
Analisi Quantitativa
Studio di pulizia di superfici

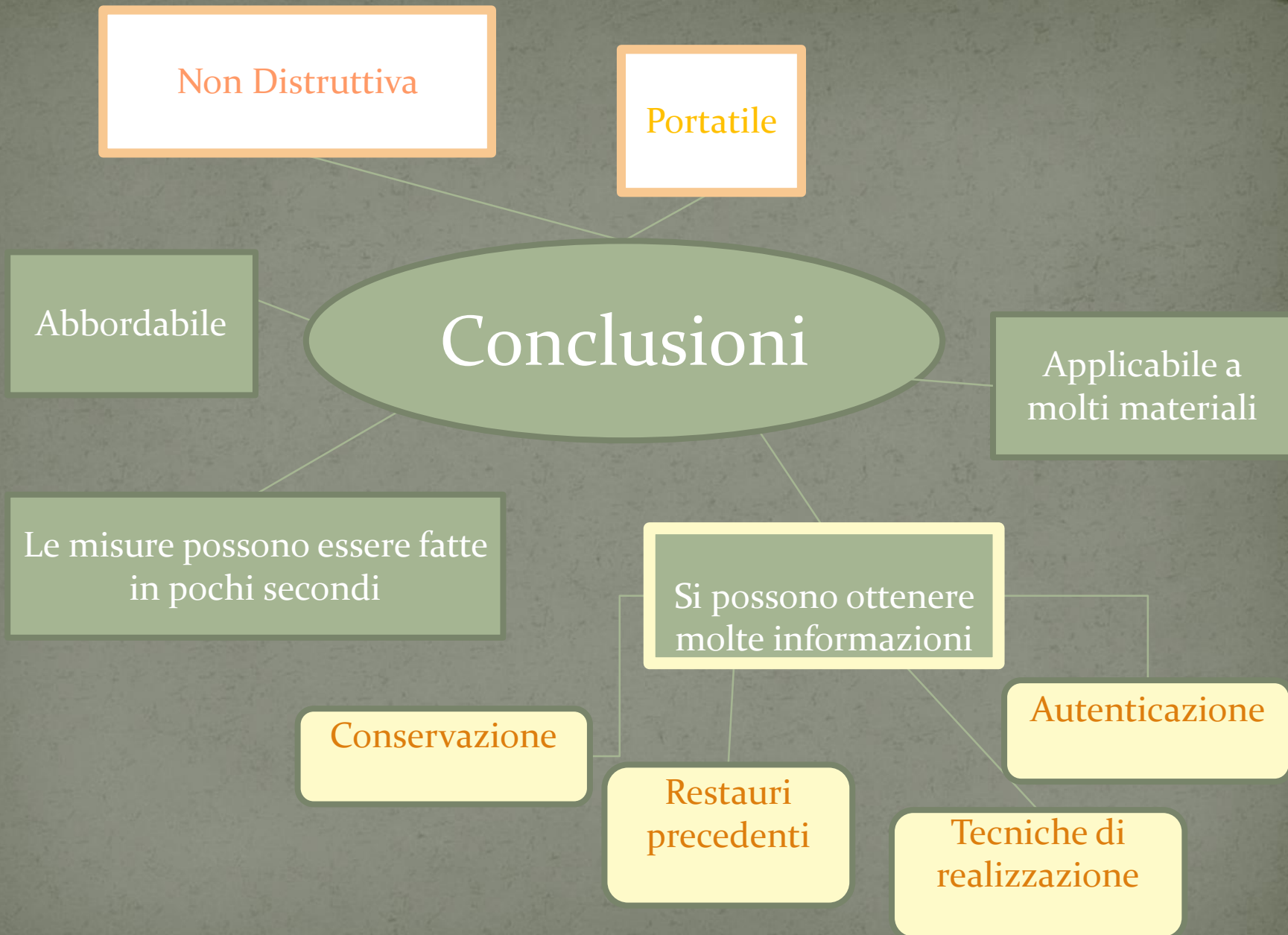


Michelangelo
Davide
Galleria dell'Accademia, Firenze

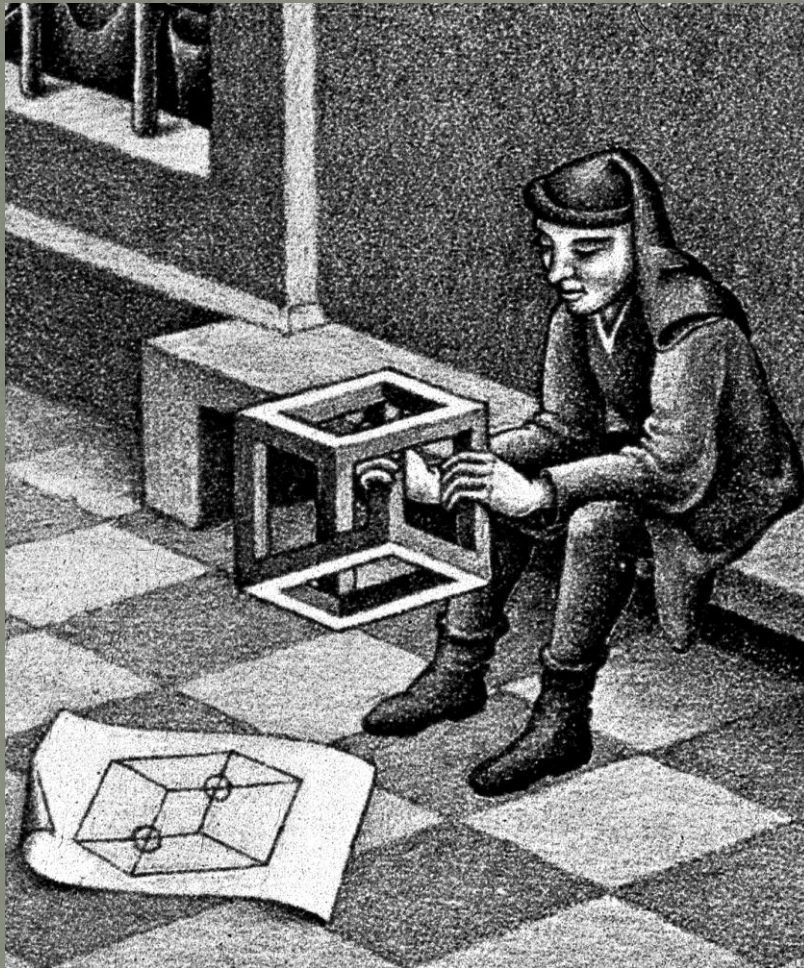
XRF Limiti

- Non sono rivelabili Elementi Chimici Leggeri (sostanze organiche)
- Analisi di superficie: per studiare in profondità si devono adottare altre tecniche
- Risoluzione del rivelatore (>100 eV)





Grazie per la vostra **attenzione**



http://padlet.com/astrikgorghinian/XRF_en

http://padlet.com/astrikgorghinian/XRF_it

M.C. Escher
Cubo Impossibile
(Necker's Cube)

Bibliografia

- <https://kaiserscience.wordpress.com/physics/electromagnetism/light-is-an-em-field/>
- <https://courses.candelalearning.com/colphysics/chapter/29-3-photon-energies-and-the-electromagnetic-spectrum/>
- P. Craddock, *Science Investigation of copies, fakes and forgeries*, 2009 Elsevier
- <http://xdb.lbl.gov/>
- Kate Seymour , *Standard non-destructive techniques used to document and examine artworks employed within the conservation field*, 2010 International Symposium on Cultural Heritage Conservation: Non-destructive testing technology application (Taiwan), December 6th and 7th 2010